

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OTOMOTİV UYGULAMALARI İÇİN YÜZEY ÖZELLİKLERİ
İYİLEŞTİRİLEN POLİPROPİLEN KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI ve
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Neslihan Ergün

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2017

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OTOMOTİV UYGULAMALARI İÇİN YÜZEY ÖZELLİKLERİ
İYİLEŞTİRİLEN POLİPROPİLEN KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI ve
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Neslihan Ergün
115101014**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı


**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM
İkinci Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ÖKSÜZ**

HAZİRAN 2017

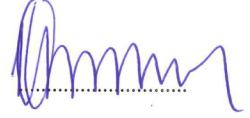


YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 115101014 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Neslihan ERGÜN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**OTOMOTİV UYGULAMALARI İÇİN YÜZEY ÖZELLİKLERİ İYİLEŞTİRİLEN POLİPROPİLEN KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU.**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM**
Yalova Üniversitesi



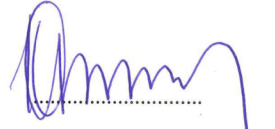
İkinci Danışmanı : **Prof. Dr. Mustafa ÖKSÜZ**
Yalova Üniversitesi



Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM**
Yalova Üniversitesi



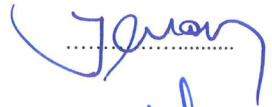
Prof. Dr. Mustafa ÖKSÜZ
Yalova Üniversitesi




Doç. Dr. Halil DEMİRER
Marmara Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. İlyas KARTAL
Marmara Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. M. Arif KAYA
Yalova Üniversitesi



Teslim Tarihi : 25 Mayıs 2017
Savunma Tarihi : 19 Haziran 2017



Aileme,

ÖNSÖZ

Öncelikle Yalova Üniversitesi'ne bana verdiği imkanlardan dolayı teşekkür ederim.

İkinci danışmanım Prof. Dr. Mustafa ÖKSÜZ'e tez süresince yoğunluğuna rağmen desteğini hiç esirgememesi ve gösterdiği sabır ve sağ duyu ve katkılarından dolayı teşekkürlerimi arz ederim.

Tez danışmanım Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM'a özellikle bu tez konusunu belirlememde önemli katkıları bulunduğu ve böyle bir tez konusu ile kendisiyle çalışma imkanı sunmasından ötürü teşekkürlerimi arz ederim.

Bilgi ve tecrübelerini paylaşmaktan çekinmeyen ve destek olan Yrd. Doç. Dr. İdris KARAGÖZ'e teşekkürü bir borç bilirim.

Deney çalışmaları aşamasında desteklerini esirgemeyen Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde görev alan Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ ile Ezgi BİÇER'e ayrı ayrı çok teşekkür ederim. Bu vesile ile Kocaeli Üniversitesi'ne katkılarından dolayı ayrıca teşekkür ederim.

Yalova Üniversitesi'nde görev alan Dr. Mustafa İLHAN, Dr.Nurcan KAYA, Özgür CEYLAN'a yoğunluklarına rağmen desteklerinden dolayı teşekkürlerimi bildiririm. Alfa Polimer firmasına ve Arge Takım Lideri Süreyya KÜPÇÜ ve çalışma arkadaşı Ümit BAYSAL'a tez çalışmam boyunca sağladıkları katkı ve gösterdikleri ilgi için teşekkürü bir borç bilirim.

Ravago Petrokimya firmasına ve yetkilisi Dr. Yakup ÜÇER'e , ARGE Koordinatörü Leonardo Bellomo'ya ve çalışma arkadaşları Ar-Ge Mühendisi Neslihan SÖNMEZAY ve teknisyen Deniz Hanım'a değerli katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Emaş Plastik firmasına ve firma çalışanı Timur ÖZTÜRK'e, Elastron Kimya firması ve firma çalışanı Sunay SERBEST'e çok teşekkür ederim. Marmara Üniversitesine sağladığı olanaklar açısından teşekkür ederim.Marmara Üniversitesinde görev alan Prof. Dr. Münir Taşdemir'e desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne ve birim yöneticisi Ali KÜÇÜKEFE'ye tez çalışmamın projelendirilmesi imkanı verdikleri için bu kapsamda 2014/YL/057 nolu tez projesini hayata geçirmem için gerekli bütçeyi sağladıklarından dolayı çok teşekkür ederim.

Haziran 2017

Neslihan Ergün
Kimya Mühendisi



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
2. POLİMERLER	3
2.1 Polipropilen	5
2.2 Polipropilenin Yapısı.....	5
2.3 Polipropilen Türlerinin Sınıflandırılması	6
2.4 Polipropilenin Üretim Prosesi	7
2.5 Kristallik ve Morfoloji	7
2.5.1 Polipropilenin stereokimyasal özellikleri.....	8
2.5.1.1 İzotaktik polipropilen	10
2.5.1.2 Sindiyotaktik polipropilen.....	11
2.5.1.3 Ataktik polipropilen	11
2.5.2 İzotaktik polipropilen genel bilgiler.....	12
2.5.3 Polipropilende kristalliliğin etkisi	14
2.5.4 Polipropilen Genel Özellikler	15
2.5.5 Polipropilenin Avantaj ve Dezavantajları	18
2.6 Polipropilen Kompozitler ve Performansı.....	18
2.7 Polipropilenin Uygulama Alanları	19
3. POLİMER KARIŞIMLAR	21
3.1 Tanım	21
3.2 Polimer Karışımlarının (Kompaund) Hazırlanması	22
3.3 Polipropilen Karışımların Avantajları	23
4. OTOMOTİV UYGULAMALARINDA POLİPROPİLENİN FONKSİYONELLİĞİ.....	25
4.1 Otomotivde Tipik Polipropilen Uygulamaları	25
4.1.1 PP Kompaundların Kullanıldığı Oto İç Uygulamaları.....	27
4.1.2 PP Kompaundların Kullanıldığı Oto Dış Uygulamaları	28
4.1.3 PP Kompaundların Kullanıldığı Kaporta Altı Parçalar.....	28
4.2 Otomotiv Uygulamalarında Yüzey Estetiği ve Polipropilen.....	28
4.3 Çizilme Direnci	29
4.4 Çizik Karakteristiğinin Belirlenmesi.....	30
4.4.1 Ana Matris Olarak Polipropilenin Tipi	34
4.4.2 Dolgular	35
4.4.3 Kaydırıcı Katkılar	36

4.4.4 Elastomerler	38
4.5 Çizik Önleme Karışımları Üzerine Yapılan Çalışmalar	42
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	45
5.1 Malzemeler	45
5.1.1 Polipropilen Homopolimer(PPH).....	45
5.1.2 Polipropilen Kopolimer (PP-C).....	45
5.1.3 PP Homopolimer ve PP Kopolimer Karışımı (PPH+PPC)	46
5.1.4 Stiren-Etilen-Bütülen-Stiren Triblok Kopolimer (SEBS).....	46
5.1.5 Etilen-Okten Kopolimer	46
5.1.6 Talk.....	47
5.1.7 Vollastonit (Wollastonite)	47
5.1.8 Silikon	47
5.1.9 Diğer Katkılar.....	47
5.2 Makine ve Ekipmanlar	47
5.2.1 Ekstrüzyon Makinesi.....	47
5.2.2 Enjeksiyon Makinesi	48
5.3 Karakterizasyon Belirleme ve Kullanılan Test Yöntemleri	49
5.3.1 Fiziksel Özellik Karakterizasyonu	49
5.3.1.1 Yoğunluk Testi	49
5.3.1.2 Kül Tayini	49
5.3.1.3 Shore-D Sertlik Testi.....	49
5.3.1.4 Erime Akış İndisi (MFI) Testi.....	50
5.3.2 Morfolojik Karakterizasyon	50
5.3.2.1 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) Analizi	50
5.3.3 Termal Karakterizasyon	50
5.3.3.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Testi	50
5.3.3.2 Isıl Deformasyon Sıcaklığı (HDT) Testi	51
5.3.4 Mekaniksel Karakterizasyon	51
5.3.5 Tribolojik Karakterizasyon	51
5.3.5.1 Çizik Testi	51
5.3.5.2 Çizik Görünürlüğü (Scratch Visibility) Testi.....	53
5.3.5.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleme Analizi	53
5.4 Test Numunelerinin Hazırlanması.....	55
6. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME	57
6.1 FT-IR Test Sonuçları	57
6.2 HDT Test Sonuçları.....	58
6.3 DSC Test Sonuçları	60
6.4 Fiziksel Test Sonuçları	66
6.5 Mekaniksel Test Sonuçları	70
6.6 Çizik Görünürlüğü Test Sonucu	79
6.7 SEM Görüntüleme Analizleri.....	80
6.7.1 Çizik Oluşumu İncelemeleri.....	80
6.7.2 Çizik Sertliği Ölçümü İçin Çizik Genişliği İncelemeleri	88
7. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	97
KAYNAKLAR.....	99
EKLER.....	103

KISALTMALAR

ABS	: Akrilonitril-bütadien-stiren (acrylonitrile-butadiene-styrene)
aPP	: Ataktik Polipropilen (atactic polypropylene)
ASA	: Akrilonitril-stiren-akrilat (acrylonitrile-styrene-acrylate) kopolimeri
ASTM	: Amerikan Test Etme ve Malzemeler Kuruluşu (American Society for Testing and Materials)
LTEC	: Lineer Genleşme Katsayısı (Linear Thermal Expansion Coefficient)
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimetry) Test Cihazı
EBR	: Etilen Bütülen Elastomer (Ethylene Butylene Rubber)
EPDM	: Etilen Propilen Dien Terpolimer (Ethylene Propylene Diene Terpolymer)
EPR	: Etilen propilen elastomer (ethylene propylene rubber)
FT-IR	: Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared/Atomic Transform)
HDPE	: Yüksek Yoğunluklu Polietilen (High Density Polyethylene)
HDT	: Isıl Deformasyon Sıcaklığı (Heat Deflection Temperature)
HECO	: Heterofazik Polipropilen Kopolimer (Heterophasic Polypropylene Copolymer)
HIPP	: Yüksek Darbe Dayanıklı Polipropilen (High Impact Polypropylene)
HIPS	: Yüksek İzotaktik Polistiren (High impact polystyrene)
Hscratch	: Çizik Sertliği (Scratch Hardness)
iPP	: İzotaktik Polipropilen (Isotactic polypropylene)
ISO	: Uluslararası Standardizasyon Kuruluşu (International Organization for Standardization)
LDPE	: Düşük Yoğunluklu Polietilen (Low Density Polyethylene)
Lscratch	: Çizik Uzunluğu (Scratch Length)
MFI	: Eriyik Akış İndeksi (Melt Flow Index)
OPP	: Yönlendirilmiş Polipropilen (Oriented Polypropylene)
PA	: Poliamid (Polyamide)
PBT	: Polibütülen tereftalat (Polybutylene Terephthalate)
PC	: Polikarbonat (Polycarbonate)
PDMS	: Poly (Dimethyl Siloxane)
PE	: Polietilen (Polyethylene)
PET	: Polietilen (terefitalat) (Polyethylene terephthalate)

PMMA	: Polimetilmetakrilat (Polymethylmethacrylate)
POE	: Poli(oksietilen) (Poly Oxyethylene)
PP	: Polipropilen (Polypropylene)
PPC	: Polipropilen Kopolimer (Copolymer Polypropylene)
PPH	: Polipropilen Homopolimer(Homopolymer Polypropylene)
PP-PMF	: Mineral Dolgulu ve Pigmente Polipropilen (Pigmented mineral-filled polypropylene)
PS	: Polistiren (Polystyrene)
PTFE	: Poli(tetrafloroetilen) (Polytetrafluoroethylene)
PUR	: Poliüretan Resin (Polyurethane Resin)
PVC	: Poli(vinilklorür)
S	: Sample (Numune)
SEBS	: Stiren-Etilen-Bütülen-Stiren Triblok Kopolimer (Styrene-Ethylene-Buthylene-Styrene Triblock Copolymer)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscopy)
Tg	: Camı Geçiş Sıcaklığı (Glass Transition Temprature)
Te	: Erime Noktası Sıcaklığı (Melting Point Temprature)
TPO	: Termoplastik Elastomer-Olefin (Thermoplastic elastomer-olfein)
UHMWPE	: Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen (Ultra High Moleculer Weight Polyethylene)
Woll	: Vollastonit (Wollastonite)
CIE	: Uluslararası Aydınlatma Komisyonu(International Commission on Illumination)
ΔE	: Renk farkı
L2	: Test öncesi açıklık, koyuluk
L1	: Test sonrası açıklık, koyuluk

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Polimerlerin sınıflandırılması [3]	3
Çizelge 2.2 : Homopolimer PP ve Kopolimer PP' nin çeşitli özelliklerinin karşılaştırması [17]	6
Çizelge 2.3 : Bazı polimerlerle ilgili genel karşılaştırmalar [14]	16
Çizelge 2.4 : Bazı termoplastik malzemelerin mekanik ve fiziksel özellikleri [24]..	17
Çizelge 2.5 : PP'nin erime ve camsı geçiş sıcaklıkları [2]	17
Çizelge 3.1 : Hammaddeye göre çeşitli katkı kullanılarak hazırlanan bazı polimer karışımlar [28].....	23
Çizelge 4.1 : Otomotivde kullanılan plastik tipleri ve miktarları [29]	25
Çizelge 4.2 : Çizik değerlendirmede kullanılan çeşitli tekniklerin karşılaştırılması [41].....	33
Çizelge 4.3 : Firmalara göre otomotiv iç aksanlarında kullanılan çizik test metodları [41].....	34
Çizelge 4.4 : Bazı Elastomerlerin adları, kısa gösterimleri ve polimerinin adı[46] ..	39
Çizelge 5.1 : Homopolimer polipropilen teknik özellikleri [54]	45
Çizelge 5.2 : Kopolimer polipropilen teknik özellikleri[55]	46
Çizelge 5.3 : Lineer stiren etilen bütülen stiren tri blok kopolimeri[56].....	46
Çizelge 5.4 : Karışım bileşenleri reçetesi	56
Çizelge 6.1 : HDT test sonuçları	60
Çizelge 6.2 : DSC test sonuçları ve elde edilen %Xc değerleri.....	62
Çizelge 6.3 : Shore-D sertlik ölçüm sonuçları.....	66
Çizelge 6.4 : Fiziksel testler ölçüm sonuçları	69
Çizelge 6.5 : Bazı numuneler için elde edilen test değerleri	96



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Homopolimerin zincir yapısı [4].....	4
Şekil 2.2.	Kopolimerler, a) Gelişigüzel(random) kopolimerler, b) Seçenekli(alternatif) kopolimerler, c) Blok kopolimerler, d) Aşı(graft) kopolimerler[4].	4
Şekil 2.3.	Polipropilenin Yapısında Atomların Gösterimi [2,16].	6
Şekil 2.4.	Kısmi kristalin polimerlerde “saçaklı misel” yapısı [2].....	8
Şekil 2.5.	İzotaktik, sindiyotaktik ve ataktik polimerlerin gösterimi. a)İzotaktik polimerler, b) Sindiyotaktik polimerler, c) Ataktik polimerler [4].....	9
Şekil 2.6.	İzotaktik polipropilen [22].	10
Şekil 2.7.	Sindiyotaktik polipropilen [22].....	11
Şekil 2.8.	Ataktik polipropilen [22].	11
Şekil 2.9.	Natta’ya göre izotaktik polipropilen makromolekülünün yapısı [12]. .	12
Şekil 2.10.	Kristallilenmiş polipropilenin siferulit yapısının SEM görüntüsü [23].	13
Şekil 2.11.	Te ve Tg [16].	15
Şekil 4.1.	PP kompaundların mekanik özellikleri [35].	27
Şekil 4.2.	Oto iç aksanları olarak iç kapı paneli ve gösterge paneli [36].....	27
Şekil 4.3.	Oto dış aksamı olarak tampon gövdesi (BMW firmasına ait) [37].....	28
Şekil 4.4.	PP/Elastomer/Talk Çizik Önleme Performansı Değerlendirmesi (ASTM D7027-05) [34].	29
Şekil 4.5.	Çizik prosesinin şematize hali [41].....	30
Şekil 4.6.	PP blok kopolimerin SEM yüzey görüntüsü [40].	32
Şekil 4.7.	Dolgunun rijitleştirme etkisi [35].	35
Şekil 4.8.	Trisiloksanın yapısı [39].	37
Şekil 4.9.	Poli(dimetilsiloksan)ın yapısı [39].....	37
Şekil 4.10.	Çizilme prosesine kaydırıcı ajanların etki karşılaştırması [39].	38
Şekil 4.11.	Metalosen elastomerin eklenmesiyle, darbe mukavemetinin gelişimi [35].....	40
Şekil 4.12.	Çizik önleme performansına kaydırıcı ajanın etkisi. a) PP/ Elastomer/ Talk, b) PP/ Elastomer/ Talk + kaydırıcı ajan [35].....	41
Şekil 4.13.	SEBS ’li PP/Etilenik elastomer [35].	42
Şekil 5.1.	Kullanılan ekstrüzyon makinesi, COPERION ZSK 26 MC model.....	48
Şekil 5.2.	Kullanılan enjeksiyon kalıplama makinası-HAITIAN MA 2000 model.	49
Şekil 5.3.	Kullanılan FT-IR cihazı-Perkin Elmer, Spectrum 100 model.	50
Şekil 5.4.	HDT Test Cihazı-CEAST HDT Model.	51
Şekil 5.5.	Kullanılan 413 P-II ERICHSEN scratch hardness test cihazı.	52
Şekil 5.6.	Kullanılan çizik test cihazı kullanım detayı.....	52
Şekil 5.7.	Çizik plakasından SEM test numunesinin hazırlanması.	53
Şekil 5.8.	SEM analizi için numune hazırlama ünitesi.	54
Şekil 5.9.	JEOL-SEM ve Au-Pd kaplama cihazı.	54
Şekil 6.1.	Numune S-2 FT-IR diyagramı.	58

Şekil 6.2.	Referans numunelere ait DSC diyagramları.	63
Şekil 6.3.	Talk ve Vollaştonit kullanılan numunelere ait DSC diyagramları.....	65
Şekil 6.4.	Numunelerin % kopma-uzama değerleri.	71
Şekil 6.5.	Numunelerin çekme mukavemeti değerleri.	71
Şekil 6.6.	Numunelerin akma mukavemeti değerleri.....	72
Şekil 6.7.	Elastik modül değerleri.	73
Şekil 6.8.	Numunelerin Izod darbe mukavemeti, çentikli (25 °C’de) test sonuçları.	74
Şekil 6.9.	Numunelerin Izod darbe mukavemeti, çentikli (-25 °C’de) test sonuçları.	75
Şekil 6.10.	Izod darbe mukavemeti, çentikli (25 °C’de) Elastik modül karşılaştırması 76	76
Şekil 6.11.	Izod darbe mukavemeti, çentikli (-25 °C’de) Elastik modül karşılaştırması 77	77
Şekil 6.12.	Çizik görünürlüğü test sonuçları.	79
Şekil 6.13.	Referans numunelere ait çizik SEM görüntüleri.	82
Şekil 6.14.	Numunelere ait SEM görüntülemesi (çizik deformasyon oluşum örnekleri).....	87
Şekil 6.15.	PPH, PPC ve PPH+PPC referansların SEM görüntüleri.	89
Şekil 6.16.	PPH temelli SEM görüntüleri.	91
Şekil 6.17.	PPC temelli numunelerin SEM görüntüsü.	93
Şekil 6.18.	PPC+PPH temelli numunelerin SEM görüntüleri.....	94
Şekil 6.19.	Çizik genişliği ölçüm sonuçları.	95
Şekil 6.20.	Çizik sertliği sonuçları.	95

OTOMOTİV UYGULAMALARI İÇİN YÜZEY ÖZELLİKLERİ İYİLEŞTİRİLEN POLİPROPİLEN KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Modern otomotiv iç ve dış parçalarında yüzey estetiği günden güne önem kazanmaktadır. Günümüzde lüks araçlar dışında orta sınıf araçlarda da aranan bir özellik haline gelmiştir. Polipropilen (PP) malzemeler ucuz olmaları, hafif ve kolay işlenebilmeleri, geri dönüştürülerek tekrar kullanılabilirliklerinin yanı sıra dolgu ve katkılarla güçlendirilmiş tribolojik özellikleri bakımından da otomotivde iç ve dış aksamaların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, otomotivin özellikle iç aksamalarında (gösterge panelleri, iç kapı panelleri vb.) kaliteli yüzey özellikleri geliştirmek amacıyla polipropilen kompaundlar hazırlanmıştır. Kompaundlar hazırlanırken homojen karışım elde etmek için çift vidalı ekstrüderde eriyik karışım metodu kullanılmıştır. Hazır yüzey kalitesine etkilerini tespit etmek amacıyla kompaundlardan alınan numunelere fiziksel, termal, mekanik, morfolojik ve tribolojik testler uygulanmıştır.

Sonuçlar, çizilme direncine etki eden ana faktörler kristalizasyon, polimer ve dolgu arasında ki etkileşim, ana matris içinde dispersiyonun etkinliği, sertlik/darbe dayanımı dengesi, slip ajanla yüzey modifikasyonu yönünden karşılaştırıldı. Bu kapsamda geliştirilen PP kompaundlarda çizilme direncine neden olan termal, mekanik, morfolojik ve tribolojik etkilerin incelenmesi ve yüzey estetiği performans karşılaştırmaları yapıldı.

Kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak, 650-4000 cm^{-1} aralığında numuneler morfolojik olarak incelendi. Yapılan incelemeler sonunda silikon katkısı içeren PDMS poli(dimetilsiloksan) karakteristik piklerine sahip olduğu görülmüştür.

Tüm numunelerin fiziksel karakterizasyonunda; yoğunluk ölçümü ISO 1183 standardına göre gerçekleştirildi. Yoğunluk Shore D testi standardına göre D tipi durametre ile yapıldı. Matris malzemesi olarak kullanılan polipropilen kopolimerin polipropilen homopolimere göre daha yüksek erime akış indisi (MFI) değerleri tespit edildi.

Evrensel test cihazları yardımıyla mekaniksel karakterizasyon yapılmıştır. Gerilim-gerinim sonuçlarından, elastik modülü ve % kopma uzaması ile çekme mukavemeti değerleri hesaplanmıştır. Farklı ana matris ve farklı oranlarda dolgu ve katkıların mekanik özellikleri nasıl etkilediği tespit edilmiştir.

DSC cihazı yardımıyla tüm örneklerin ısıl karakterizasyonu yapılmıştır. Yüzde kristallilik değerleri dolgu olarak talk içeren kompozitlerde vollastonite içerenlere oranla daha yüksek olduğu saptandı. Ana matrisi polipropilen homopolimer olan numunelerden diğer PP tiplerine kıyasla daha yüksek ısıl deformasyon testi (HDT) elde edildi. Talk miktarı arttığında HDT değerinin de arttığı ortaya çıktı. Elastomer

olarak SEBS (stiren-etilen-bütülen-stiren triblok kopolimer) kullanılan ve dolgu olarak vollastonit içeren kompozitlerin kristallik oranının daha yüksek olduğu tespit edildi. Çizik testleri için VW'in kullandığı test metodu Erichsen 430 II P çizik test cihazında 15 N yük altında gerçekleştirildi. Paralel çapraz kesik (cross hatch cutter) çizik metodu kullanılarak, çizik cihazıyla 90 derece açı ile 2 mm mesafe ile 20 yatay 20 dikey çizik prosesi uygulandı. Cihazda uç olarak 1 mm'lik ISO 1518-1 tipi kullanıldı.

Test numunelerinin çizik genişliklerini test etmek üzere çizik noktaları(bölgeleri) oluşturuldu. Çizik bölgelerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizlerinde her bir numune için 10 farklı noktadan görüntü 500µm boyutunda alındı. SEM görüntülemeleri ile çizik genişliği ortalaması hesaplandı. Çizik bölgeleri oluşturulan numunelerin çizik koruması (direnci) ile çizik görünürlükleri hesaplandı.

Çizik genişliği arttıkça çizik korumasının azaldığı belirlendi. Kullanılan ana matrisin homo veya kopolimer olmasına göre çizik oluşumunu önemli ölçüde etkilediği, ana matrisi polipropilen kopolimer olan karışımların polipropilen homopolimer olanlara kıyasla daha iyi çizik koruması sağladığı ortaya çıkmıştır.

Özellikle bu karışımlarda vollastonit, SEBS ve silikon katkılarının birlikte kullanılmasının çizik oluşumunun önlenmesine önemli katkı sağladığı bulunmuş diğer taraftan talk dolgusu içeren karışımların çizik oluşumunu arttırdığı tespit edilmiştir. Renk değişimine bağlı ölçülen çizik görünürlüğü testleri sonucunda, kopolimer polipropilen kullanılan yapılara eklenen vollastonitin talka oranla SEBS ile birlikte kullanıldığında çizik görünürlüğünü arttırdığı belirlenmiştir.

Tribolojik özelliklerden çizik karakteristiğini belirleme çalışmaları kapsamında, SEM ile bazı numunelerde çizik oluşumları incelendi. Bu incelemeler 100 µm boyutunda gerçekleştirilerek numunelerde hasar, balık sırtı ve kesilme oluşumları saptandı. Talk kullanılan karışımlarda çizik oluşumu son aşamasına kadar kesilmeye gelmekte vollastonit kullanılan yapılarda çizik oluşumu ikinci aşama olan balık sırtında kalmaktadır.

Çizik direncini tespit etmek amacıyla spektrofotometre ile saptanan çizik görünürlüğü sonuçları ile SEM ile çizik genişliği ölçümü sonucu bulunan çizik koruması sonuçları aynı numunler için karşılaştırıldığında iki yöntem arasında herhangi birbiriyle ilgili bir bağlantıya rastlanmamıştır.

PREPARATION OF POLYPROPYLENE COMPOSITES BEING CURED THEIR SURFACE CHARACTERISTICS FOR AUTOMOTIVE APPLICATION AND IT'S CHARACTERIZATION

SUMMARY

The surface aesthetics at interior and exterior parts of modern automotive become more important day by day. As a matter of fact, nowadays, along with the high-quality ones, it is also a characteristic looked for for middle-class vehicles, too. Polypropylene (PP) material is widely used in the manufacture of interior and exterior components in automotive industry in terms of its tribological properties fortified by line-filling and tempers as well as its being cheap, lightweight, easily handled, and recycled.

In this study, polypropylene compounds were prepared in order to improve quality surface properties of automotive interior parts (dash panels, inner door panels, etc.). When preparing the compounds, melt mixing method is used in a twin screw extruder to obtain a homogeneous mixture. Physical, thermal, mechanical, morphological and tribological tests were applied to the samples taken from the compounds in order to determine their effect on the quality of the finished surface.

The results show that the main factors affecting scratch resistance are the crystallization, the interaction between the polymer and the filler, the activity of the dispersion in the main matrix, hardness / impact resistance balance, and the surface modification with the slip agent. In this context, thermal, mechanical, morphological and tribological effects that cause scratch resistance in developed PP composites were examined, and surface aesthetic performance was compared.

Samples were examined morphologically at $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ using fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). At the end of the investigations, PDMS containing silicon additive was found to have poly (dimethylsiloxane characteristic peaks).

In the physical characterization of all samples, density measurement was carried out according to ISO 1183 standard. Density was measured with a D-type durameter according to the Shore D test standard. Compared to the polypropylene homopolymer, higher melt flow index (MFI) values of the polypropylene copolymer used as the matrix material were determined. Mechanical characterization was performed with test equipment. From the tensile-strain results, the elastic modulus and % tensile strength and tensile strength values were calculated. How different matrix and different proportions affect the mechanical properties of fillers and additives has been determined.

All specimens were thermally characterized by DSC. Percent crystallinity values were found to be higher in talc-containing composites than fillers containing wollastonite as a filler. Heat deflection temperature test (HDT) was obtained from samples whose main matrix was polypropylene homopolymer compared to other PP types. When the amount of talc increased, the HDT value also increased. It was found that the crystallinity of composites containing wollastonite as filler using SEBS (styrene-ethylene-butylene-styrene triblock copolymer) as elastomer was higher. The test method used for the scratch tests was carried out under load of 15 N in the Erichsen 430 II P scratch tester. Using a cross hatch cutter scratch method, 20 horizontal and 20 vertical scratches were applied at a distance of 2 mm with a 90 degree angle with a scratch device. In the device, a 1 mm ISO 1518-1 type was used as the end.

Scratch points (zones) were created to test the scratch widths of the test samples. In the scanning electron microscopy (SEM) analyzes of the scratch areas, images from 10 different points for each sample were taken in a size of 500 μm . Scale width averages were calculated with SEM images. The scratched resistance and scratch visibilities of the samples formed with the scratch zones were calculated. As scratch width increases, scratch protection decreases. It has been found that blends with the main matrix polypropylene copolymer, which significantly affected the scratch formation compared to the homogeneous or copolymers used, provided better scratch protection than polypropylene homopolymers.

In particular, it has been found that the use of wollastonite, SEBS and silicon admixtures in these mixtures contributes significantly to the prevention of scratch formation, and, on the other hand, it has been found that mixtures containing talc filler increase scratch formation. As a result of the measured scratch visibility tests due to color change, it was determined that wollastonite added to the construct using polypropylene copolymer increased scratch appearance when used with SEBS compared to talc. Within the scope of the studies to determine the scratch characteristics from the tribological properties, the scratches on some samples were examined by SEM. These investigations were carried out in 100 μm size, and damage to the samples, fish back and cut formation were detected. In the talc used, the scratch formation is cut to the last stage, while the scratch formation in the wollastonite structures remains in the second stage, the fish scale. When comparing the results of scratch visibility detected with a spectrophotometer to determine the scratch resistance and the scratch-protected results of the scratch width measurement with SEM for the same specimens, no link between the two methods was found.

1. GİRİŞ

Polimer ve kompozit malzemeler günümüzde artan bir oranla otomotiv, beyaz eşya, ambalaj, tarım, inşaat, ev eşyası vb. sektörlerde kullanılmaktadır. Özellikle otomotiv endüstrisinde metallere göre hafif ve ucuz olmaları, kolay işlenebilmeleri, farklı katkı ve dolgu malzemeleriyle mekanik, termal vb özelliklerinin arttırılabilmesi gibi amaçlarla yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Maliyet verimliliği, CO₂ emisyonu bakımından otomotiv ana ve yan sanayii üreticileri hem polimeri hem de metali dengeli bir şekilde kullanmaktadır. Polimer teknolojisinde ki yeni gelişmelerle yakın gelecekte polimerler pek çok sektörde olduğu gibi bu sektörde de dengeleri değiştirecektir. Polimer malzemeler olarak otomotiv sektöründe yaygın olarak kullanılan PP, poliüretan ve poliamid gibi türleri araç hafifletme uygulamaları açısından güvenlik ve performanstan ödün vermeden araç üretiminde tasarım değişkeni olarak kullanılmaktadır. Polimerler hemen hemen bir aracın tüm bileşenlerinde kullanılan diğer malzeme gruplarıyla rekabet etmekte bu da sektörün polimer talebinin artmasına yol açmaktadır. Yüksek performanslı, yüksek dayanımlı polimerler geliştirmek ve yeni uygulama alanları keşfetmek için otomobil ana ve yan sanayii önemli AR-GE çalışmalarını sürdürmektedir. Otomotiv sektörü bugün çok rekabetçi bir endüstridir. Günden güne talebin arttığı bu sektörde, sektörün beklentilerini daha fazla konfor, estetik görünüm, güvenlik, yakıt verimliliği, geri dönüşüm, maliyet avantajı gibi faktörler önemli yer tutmaktadır. Genel olarak otomotiv endüstrisi incelendiğinde polimer ve kompozit malzeme kullanımında en hızlı artan polimer malzeme türünün polipropilen ve polipropilenden hazırlanan karışımlar (kompaundlar) görülmektedir. Özellikle polipropilenin fiziksel, mekanik, kimyasal açıdan geniş kullanım alanı sağlaması, geri dönüştürülebilir olması ve bunlarla birlikte fiyat uygunluğu açısından sektörde kullanımını günden güne arttırmaktadır. Polipropilen fonksiyonel bir polimer yapısına sahip olduğundan çeşitli dolgu ve katkılarla daha dayanıklı, daha iyi ısı özellikler sağlayan, yüzey kalitesini iyileştiren kompozitler şeklinde otomotiv sektöründe kullanım alanı bulmaktadır.

1.1 Tezin Amacı

Otomotiv iç aksanlarında, yüzeylerin çok fazla deformasyona uğraması en sık karşılaşılan problemlerden biridir. Bu problemin temelinde, malzemelerin çizilme direncinin etkili olduğu, düşük çizilme direncine sahip malzemelerde bu sorunla daha sık karşılaşıldığı daha önce konuyla ilgili yapılan çalışmalarda ifade edilmiştir [1]. Yüzeyde çizik oluşumu deformasyona yol açmakta ve parçaların kullanım ömrünü sınırlamaktadır. Parçanın kullanım ömrünü arttırmak, yüzey kalitesini geliştirmek amacıyla polipropilen malzemelere farklı oranlarda katkı ve dolgu maddeleri katılmaktadır.

Bu çalışmada, otomotiv sanayinde araç iç aksanlarında daha kaliteli yüzeylerin elde edilmesi, çizilme direncinin yükseltilmesi, parçaların fonksiyonelliğinin arttırılması ve estetik görünüm kazandırılması amacıyla farklı oranlarda polipropilen kompaundların hazırlanması ve endüstriyel olarak uygulanabilirliğinin geliştirilmesi amaçlanmaktadır.

2. POLİMERLER

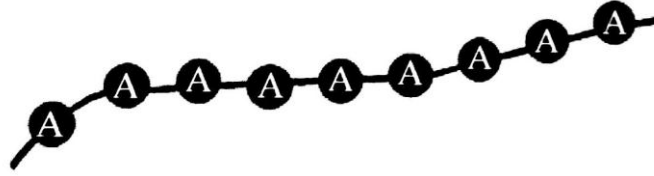
Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların veya günümüzde polimer bilimcilerin değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür [2]. Polimerler çeşitli özelliklere sahip oldukları için geniş bir sınıflandırma yapılmaktadır. Buna göre polimerlerin sınıflandırması Çizelge 2.1’de yer almaktadır.

Çizelge 2.1 : Polimerlerin sınıflandırılması [3].

1. Kaynağına Göre	1.a Doğal Polimerler 1.b Sentetik Polimerler
2. Yapılarına Göre	2.a Organik Polimerler 2.b İnorganik Polimerler
3. Makromolekül Şekline Göre	3.a Düz Zincir 3.b Dallenmiş Zincir 3.c Çapraz Bağlı Zincir
4. Isısal Davranışlarına Göre	4.a Termoplastikler 4.b Termosetler
5. Uzaydaki Yapılarına Göre	5.a İzotaktik Polimerler 5.b Sindiotaktik Polimerler 5.c Ataktik Polimerler
6. Makromoleküldeki Tekrarlayan Üniteye Göre	6.a Poliolefinler 6.b Poliesterler 6.c Poliamidler 6.d Poliüretanlar 6.e Polikarbonatlar vb
7. Sentez Yöntemine Göre	7.a Kondenzasyon (Basamaklı) 7.b Katılma
8. Monomer Çeşitlerine Göre	8.a Homopolimerler 8.b Kopolimerler

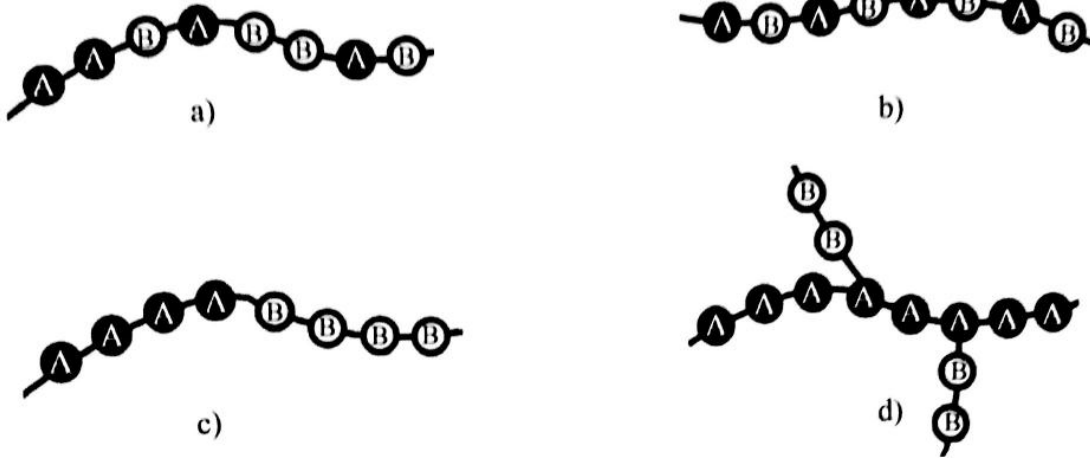
Monomerlerin çeşidine göre polimerlerin sınıflandırılması:

Homopolimer ve kopolimer olarak monomer bileşimine göre polimerler iki gruba ayrılır. Homopolimerler; polietilen (PE), PP, polistiren (PS), poli(metilmetakrilat) PMMA vb gibi tek bir monomerden meydana gelen plastiklerdir. Homopolimerler de polimer zinciri boyunca tekrar eden birim(mer) aynıdır. Bir mer Şekil 2.1'dekine benzer bir yapı gösterir.



Şekil 2.1. Homopolimerin zincir yapısı [4].

Kopolimerlerde ise polimer zinciri boyunca tekrarlanan birim türü birden fazladır. Etilen-vinilasetat (EVA), stiren-metil metakrilat, akrilonitril-butadien-stiren (ABS), gibi iki veya daha fazla monomerden oluşan polimerlere kopolimer denir. Kopolimerlerin özellikleri homopolimerden farklıdır. Monomerlerin polimer zincirinde diziliş şekline göre kopolimerler: 1- Gelişigüzel (Random) Kopolimerler, 2- Seçenekli (Alternatif) Kopolimerler, 3- Blok Kopolimerler, 4- Aşı (Graft) Kopolimerler olmak üzere Şekil 2.2'de dört grup olarak belirtilmektedir.



Şekil 2.2. Kopolimerler, a) Gelişigüzel(random) kopolimerler, b) Seçenekli(alternatif) kopolimerler, c) Blok kopolimerler, d) Aşı(graft) kopolimerler[4].

2.1 Polipropilen

Polipropilen, sanayide öneme sahip ilk stereo regular polimerdir [5]. PP ilk olarak 1950'li yıllarda, Giulio Natta ve Karl Ziegler adlı araştırmacılar tarafından keşfedilerek, polipropilenin ticari üretimi başladı [6-12].

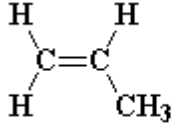
İlk olarak İtalya 'da Giulio Natta, izotaktik polipropileni (i-PP) polimerize etmek için bir stereokimyasal proses kullandı. Polipropilenin bu türü yüksek kristallik derecesi içerip, düşük yoğunluklu polietilen (LDPE)'ne göre daha iyi mekaniksel özelliklere sahipti. Yine izotaktik PP üretiminde kullanılan benzer bir proses Almanya'da Karl Ziegler tarafından etileni polimerize etmek için gerçekleştirildi. Bu yolla üretilen polietilen–yüksek yoğunluklu polietilen daha az sahip ve bundan dolayı LDPE 'ye göre daha yüksek kristallik derecesine sahip. Söz konusu prosesleri geliştiren araştırmacılar Ziegler ve Natta, 1963 yılında bu gelişmeyle birlikte Nobel Ödülü aldılar [12, 13]. Proses, hem iPP hem de yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) polimerizasyonunda kullanıldı, bu prosesin katalizörleri Ziegler-Natta katalizörleri olarak adlandırıldı [13].

Polipropilenin farklı stereokimyasal formları Ziegler-Natta polimerizasyon sistemini içerebilir ve yarı kristal ve amorf olmak üzere iki farklı yapıda olabilir. Bunlar arasındaki fark taksisiteleridir. Kristal yapıları izotaktik ve sindiyotaktik formlarda iken amorf yapı ise ataktik formdadır. İzotaktik yapıda olan polipropilen, aynı yapıda olan polietilen (PE) türlerine göre daha iyi özelliklere sahiptir. İzotaktik polipropilen, olimer pazarında çok çabuk yer bulmuştur. 1980'li yıllarda PE ve poli(vinilklorür)PVC'den sonra üçüncü çok kullanılan polimerdir. Günümüzde kullanımı diğer polimerlere kıyasla daha hızlı artmaktadır. PP genelde Ziegler-Natta kullanılarak üretilirken son zamanlarda, Metalosen Katalizörlerle de üretildiği görülmektedir [14].

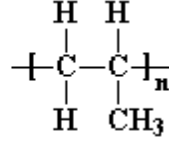
2.2 Polipropilenin Yapısı

Polipropilen termoplastik bir malzemedir, çok uzun polimer molekülü ya da zinciri içeren monomer birimleri propilen molekülerinin polimerizasyonu ile üretilir. Polipropilen, karbon ve hidrojen olmak üzere iki elementten oluşur, atomik yapısı $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ şeklindedir [5,15]. Şekil 2.3'de PP'nin yapısı gösterilmektedir. Ziegler-Natta katalizörleri olarak bilinen TiCl_3 katalizörü etkisinde, aradaki çift bağ

açılarak açık kalan uçlara CH₃ ve H radikallerinin bağlanması sonucu polimer oluşur. Oluşan zincirin sonuna, H radikali bağlandığı zaman zincirin oluşumu sona erer [15].



Propilen monomer



Polipropilen

Şekil 2.3. Polipropilenin Yapısında Atomların Gösterimi [2,16].

2.3 Polipropilen Türlerinin Sınıflandırılması

PP, homopolimer ve kopolimer olarak monomer çeşidine göre iki gruba ayrılır. PP Homopolimer, PP kopolimere göre daha fazla kullanılmaktadır. PP Homopolimer, iki fazlı bir sistemdir çünkü hem kristal hem de kristal olmayan bölgeler içerir. Kristal olmayan ya da amorf bölgeler, hem izotaktik PP hem de ataktik PP'nin bileşimleridir. Amorf bölgelerde ki izotaktik PP, kristallenebilir ve dolanmayı sağlayan sınırdaki zamanla ağır ağır kristallenecektir [15]. 1911 yılında olefin ve diolefinlerden elde edilen ve kauçuksu özellikler gösteren maddeler ilk kopolimerlerdir. Çizelge 2.2'de PP homopolimerin ve PP kopolimerin çeşitli özelliklerinin karşılaştırması yer almaktadır.

Çizelge 2.2 : PP Homopolimer ve PP Kopolimerinin Çeşitli Özelliklerinin Karşılaştırması [17].

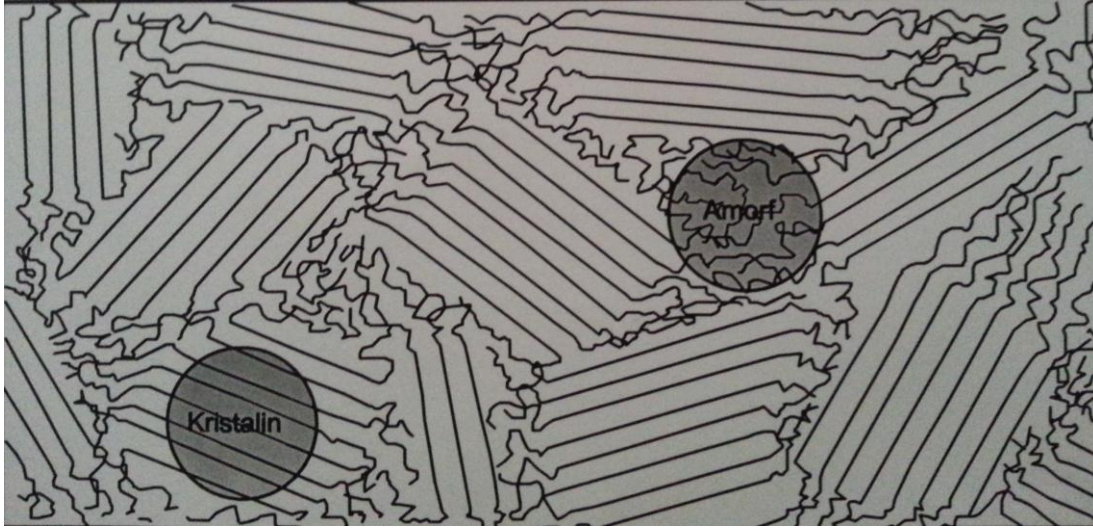
	Birim	Homopolimer	Kopolimer
Yoğunluk	kg/m ³	905	905
Gerilme Direnci	MPa	33	25
Çekme Modülü	GPa	1.4	1.0
Kopma Uzması	%	150	300
Sertlik	Shore A	90	80
Çentikli İzod Darbe Mukavemeti	kJ/m ²	0.07	0.1
Isıl Eğilme Sıcaklığı (HDT)	0.45 MPa / °C	105	100
HDT	1.80 MPa / °C	65	60
Oksijen İndeks	%	17	17

2.4 Polipropilenin Üretim Prosesi

Monomer petrol sanayiinden, PE ile aynı yoldan, propan ve propilenin bir karışımıyla verimli hale gelen Craking Proses ile elde edilir. Bu iki kompaund sonra distilasyonla ayrılır [14]. Polipropilen, stereoregüler polimerler arasında ilk üretilen polimerdir. PP, propilenin kontrol edilen ısı ve basınç altında, organometalik ve stereospesifik katalizörlerle (Ziegler-Natta) polimerizasyonu ile elde edilir. Uygulanan polimerizasyon prosesine ve kullanılan katalizör sistemine bağlı olarak üretilen polimerin moleküler yapısı üç farklı tipte stereokimyasal konfigürasyon gösterir; bunlar izotaktik, sindiyotaktik ve ataktik konfigürasyonlardır. Kullanım alanı en yaygın ticari polimer olan izotaktik polipropilende metilen gruplarının tümü, polimer iskeletinin aynı tarafında bulunur. Dolayısıyla kristal oluşumuna olanak veren bir yapı meydana gelir. Daha sonra geliştirilen katalizör teknolojileri izotaktik olmayan yapıların oluşumunu en aza indirecek yöndedir. Böylece izotaktik dışındaki (sindiyotaktik ve ataktik) fraksiyonların, elde edilen üründen ayrılması için gerekli bazı üretim kademelerinin kaldırılması hedeflenmektedir [7, 18].

2.5 Kristallik ve Morfoloji

Ticari olarak geniş kullanım alanı bulan PP malzemeler; kristallenebilen polimer zincirleri üreten katalizle üretilenlerdir. Bunlar yarı kristal katı halinde bir üründen fiziksel, mekaniksel ve termal özellikler sağlarlar. Polipropilenin bir diğer formu yarı kristal polipropilenin yan ürünü olarak çok düşük hacimlerde üretilen, çok zayıf mekaniksel ve termal özelliklere sahip, yumuşak, yapışkan özellikte bir malzemedir. Belirtilen bu iki ürün sırasıyla izotaktik (kristallenebilen) PP, (i-PP) ile ve ataktik (kristallenemeyen) PP ise (a-PP) olarak isimlendirilir. Yarı kristal polipropilen hem kristal hem de amorf fazlar içeren, bir termoplastik malzemedir. Şekil 2.4'de kristalin ve amorf polimerin yapısı (saçaklı misel yapısı) şematik olarak gösterilmiştir. Her bir fazın ilgili miktarı, örneğin elyaflara, filmlere ve çeşitli diğer geometrik şekillere ekstrüzyonla, termoform ya da kalıplamayla üretimi esnasında polimer zincirinin yapısal ve stereokimyasal karakteristiklerine ve resinin son ürüne çevrimine bağlıdır [1]. Kristal ve amorf bileşenler bir polimeri, polimerin moleküler ağırlığında olduğu kadar polimeri oluşturan çeşitli fraksiyonları etkiler.



Şekil 2.4. Kısmi kristalin polimerlerde “saçaklı misel” yapısı [2].

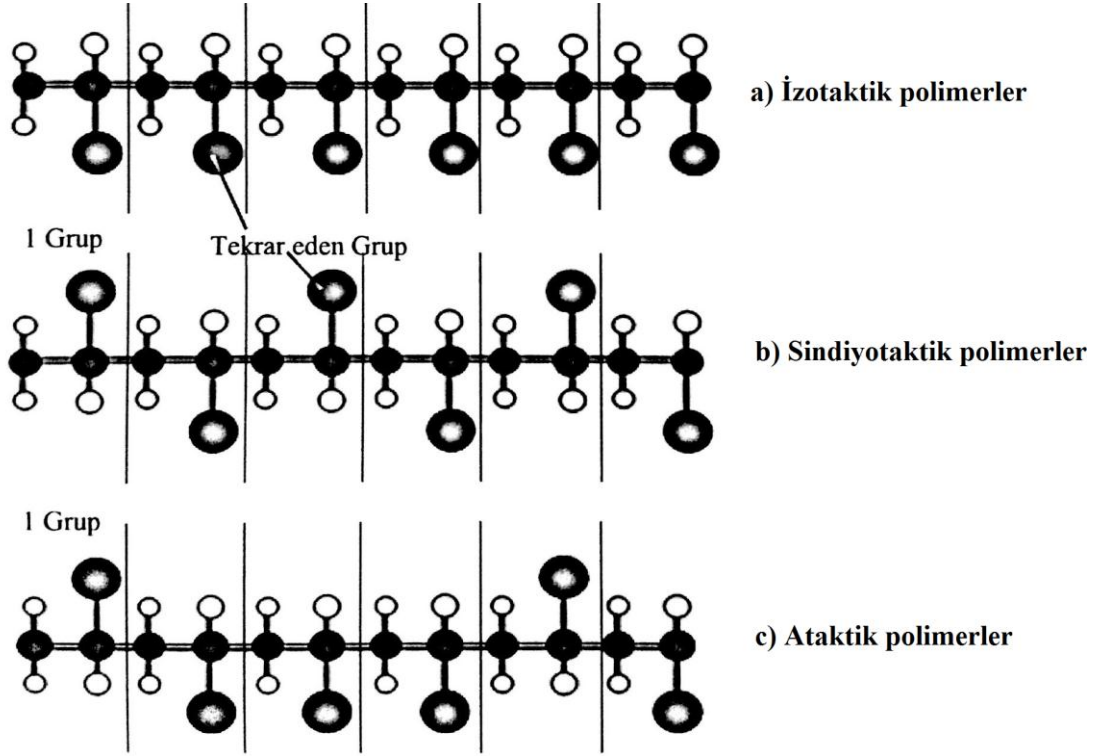
Gerçekte, polimerin kristallliği malzemenin kristal olduğu bölgelerle ifade edilir. Kristal içeriğinin tanımı kristal ve kristal olmayan parçaların bir arada olduğu önceliğinde temellendirilir. Pek çok polimerin X ışınları örnekleri incelendiğinde hem keskin bantlar hem de yayılmış bantlar içerdiği görülür. Keskin bantlar kristal bölgeleri temsil ederken, yaygın bantlar ise amorf bölgeleri ifade etmektedir. Yarı kristal bir polimer olan PP 'nin kristallik derecesi ve kristal yapısının farklı tiplerinde ki değişiklikler; stereokimyasal yapısına, kristalizasyon şartlarına ve katkıların varlığına bağlı olarak mümkündür. Polipropilen, kristallik derecelerinde farklılık olan üç farklı taktisite forma sahiptir.

Polipropilen, katı fazlı karakteristikleri içerir çünkü propilen monomer asimetric şekildedir. Bu olefinik türü, karbonlardan birine eklenen metil grubuna sahip etilen monomerinden farklılaşır. Propilen monomerin söz konusu asimetric doğasının, birkaç sebebi vardır. Simetric etilen monomerli olmayan polimer zinciri içinde birlikte bağlanmasıyla olabilir ve PP zincirinde, stereokimyasal izomerler ve yapısal izomere yol açmasıdır[1].

2.5.1 Polipropilenin stereokimyasal özellikleri

Stereokimyasal izomerlik, PP 'de mümkündür. Çünkü propilen monomerleri, uzaysal yönelimde bulunabilen metil gruplarında ki gibi bağlanabilir. Metil grupları zincirlerde aynı yönde sıralanmışsa, “izotaktik” olarak adlandırılır, eğer simetric yönelimde katı durumda ki farklı birim hücre kristal tiplerini oluşturan metil grupları tekrarlanıyorsa, simetric tekrar ediyordur. Zincirde rastgele sıralanan metil grupları

çok az ya da hiç simetri oluşturmuyorsa bu tip polimer “ataktik” polipropilen olarak adlandırılır [1]. Şekil 2.5 'de ataktik, izotaktik ve sindiyotaktik yapı verilmiştir.



Şekil 2.5. İzotaktik, sindiyotaktik ve ataktik polimerlerin gösterimi. a) İzotaktik polimerler, b) Sindiyotaktik polimerler, c) Ataktik polimerler [4].

Ticari olarak kullanılan polipropilen, genellikle yüksek izotaktik içerikli anlamına gelen yüksek taksisiteye sahip malzeme olarak kullanılır. Yüksek taksisiteli PP malzemeler; katı fazda istenen fiziksel, mekaniksel ve termal özelliklere sahiptir. Ataktik malzeme yumuşak, yapışkan, sakızimsı bir malzeme olup, yapıştırıcı özelliğın önemli olduğu uygulamalarda tercih edilir. Stereospesifik polimerizasyonda, katalizör varlığında alfa birimleri polimer zincirinin bir yanında bulunmakta ve karbon atomlarındaki birimleri de aynı konfigürasyondadırlar. Bu halde alfa birimleri simetrik ve düzenli olarak polimer zincirinin her iki yanında bulunmaktadırlar.

İzotaktik polimerin kristallerinde komşu alfa birimlerinin etkileşimi, zincirin konformasyonunun düzlemsel zigzag formdan ayrılmasını sağlamaktadır. Bu formda, izotaktik polipropilen makromolekülleri üç birimli sarmal konformasyonla nitelendirilirler (120 °C). Sindiyotaktik polimerlerin zincirleri zigzag benzeri bir konformasyona sahiptir. Konformasyon birimleri gelişi güzel dağılırsa bu tür uzaysal dağılıma ataktik yapı denir [8]. Bu durum, stereokimyasal izomerlerden sonuçlanan

üç farklı taktik formun oluşumuna yol açar. Benzer metil grup, PP'ye özel karakteristik özellikler vermektedir. Eğer grup, PE'de olduğu gibi hidrojen için değiştirilirse, ya da bir PVC'de gibi bir klorid ile değiştirilirse, özellikleri genel anlamda farklılaşır.

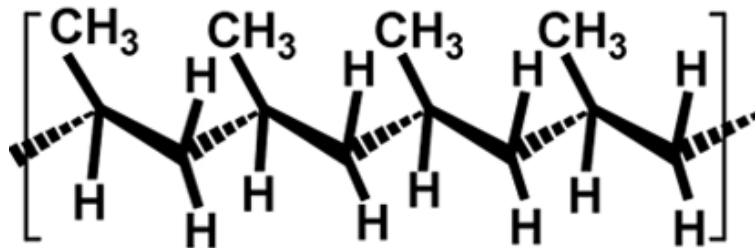
İzotaktik formda benzer metil gruplarının hepsi aynı konformasyonda ve polimer gövdesinde hepsi aynı yönde dizilmişlerdir. Bu düzenli konfigürasyona bağlı olarak, izotaktik PP üç taktik form arasında, en yüksek kristalizasyona sahiptir. PP 'nin söz konusu tipi mekanik, fiziksel ve termal özelliklerinden dolayı, çok yaygın kullanılmaktadır.

Sindiyotaktik PP'de, en yakının da ki benzer metil grupların karşı yöneliminde bitişik benzer metil gruplar oryante olur. Bazı özellikler izotaktik PP ile karşılaştırıldığında farklılık gösterir (örneğin düşük kristallik ve sertlik gibi). Sindiyotaktik PP, izotaktik forma göre daha iyi darbe dayanımı ve duruluğa sahiptir.

Atatik formda, benzer metil gruplar, rastgele omurganın karşı yönlerinde konfigüre olur. Düzensiz konfigürasyonlara bağlı olarak, top top düzensiz sarmal yapı oluştururlar. Bu yapı, düşük kristallığe (% 5-10) sahip böylece yumuşak, ortam sıcaklığında, esnek, alifatik ve aromatik hidrokarbonlarda kolay çözünebilir. Ataktik PP 'nin yaygın kullanım alanları yapışkan özelliğinden ve amorf doğasından kaynaklanmaktadır [19-21].

2.5.1.1 İzotaktik polipropilen

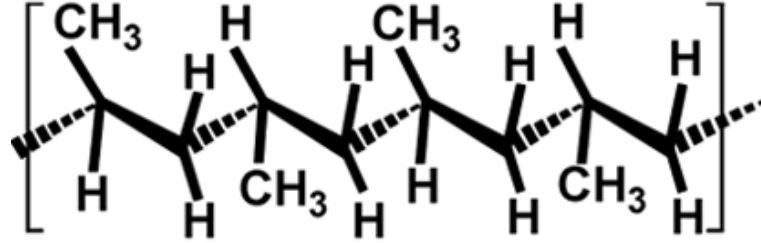
Tüm CH₃ grupları üç boyutlu düzeyde tek tarafa sıralanır. Alt düzlemde H atomları bulunur. Kristal yapıda bir polimerdir [15]. Şekil 2.6'da izotaktik PP'nin yapısı yer almaktadır.



Şekil 2.6. İzotaktik polipropilen [22].

2.5.1.2 Sindiyotaktik polipropilen

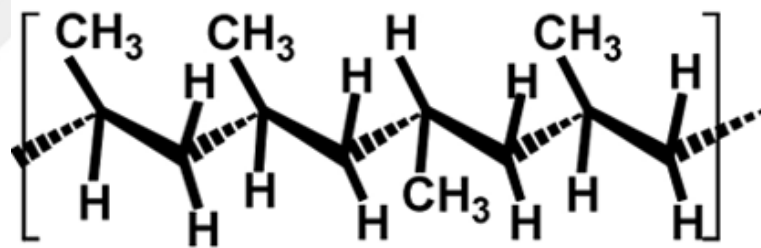
CH₃ grupları üç boyutlu düzeyde bir üst düzlemde bir alt düzlemde yer alır. Aralarda ise H grupları bulunur. Bu da kristal yapıda bir polimerdir. Şekil 2.7’de sindiyotaktik polipropilenin yapısı yer almaktadır.



Şekil 2.7. Sindiyotaktik polipropilen [22].

2.5.1.3 Ataktik polipropilen

CH₃ grupları üç boyutlu düzeyde her iki tarafta da gelişigüzel yerleşmiştir [5]. Amorf yapıda bir polimerdir. Heptan ve hekzan da çözünür. Şekil 2.8’de ataktik polipropilen yapısı yer almaktadır.

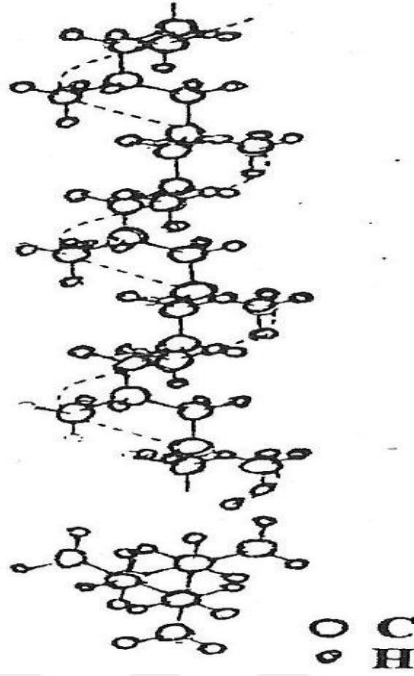


Şekil 2.8. Ataktik polipropilen [22].

Polimerizasyon sırasında Ziegler-Natta katalizörlerinin aktivitesine bağlı olarak bu üç tür polimer de oluşur. Ortalama bir değer verilecek olursa % 93 civarında izotaktik polimer, % 5.5 civarında sindiyotaktik polimer ve % 1.5 civarında da ataktik polimer oluşur. Ataktik polimer slurry faz üretiminde kullanılan heptan ve hekzan da çözünüp polimerden ayrıldığı için son ürünlerdeki miktarı % 0.5’den azdır. Bu nedenle slurry faz prosesler termoplastik (blok kopolimer) üretimi için daha uygundur. Saf izotaktik polimer ticari olarak mevcut değildir [15].

2.5.2 İzotaktik polipropilen genel bilgiler

Kullanım alanı en yaygın ticari polimer olan izotaktik polipropilende, kristal oluşumuna olanak veren bir yapı meydana gelir [18]. Şekil 2.9'da Natta'ya göre polipropilenin makromolekülünün yapısı yer almaktadır.

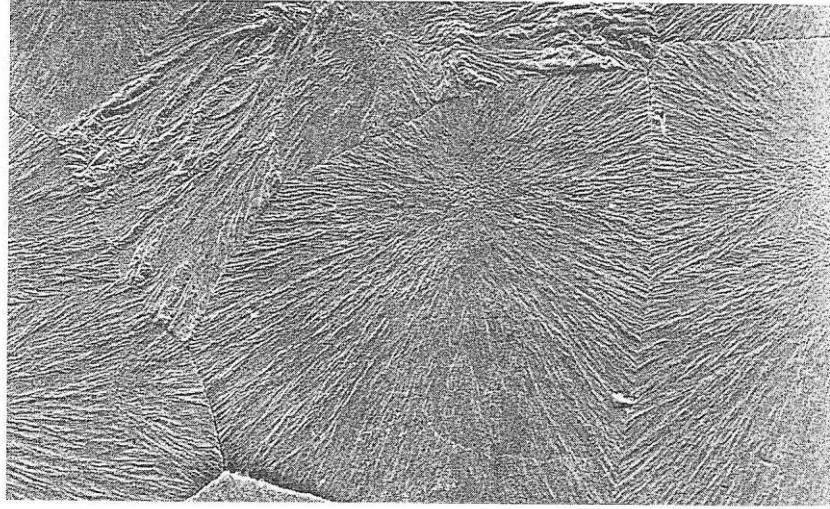


Şekil 2.9. Natta'ya göre izotaktik polipropilen makromolekülünün yapısı [12].

Ticari polipropilenlerin çoğu % 95-98 izotaktik içeriğe sahiptir [7]. Tüm termoplastiklerde özellikler, molar kütlede etkilenmektedir. Polimer zincirinin molar kütlesi arttığında, segmentleri düzenlemek ve düzgün sıralamak daha zordur, bu nedenle kristalizasyon hızı azalır. İzotaktik polipropilende doğal olarak kristal yapı ve kristalizasyon davranışlarının sadece moleküler ağırlığa ve moleküler ağırlık yönelimine bağımlı olmayacağı beklenmektedir. Çekirdeklenme ve soğutma hızı ayrıca son morfolojik yapıdan etkilenir. Şartlara bağlı olarak farklı formlar yan yana yer aldığı gibi bir polimorfik form, bir diğerini de değiştirebilir. İzotaktik PP, dört en iyi bilinen kristal yapı ya da polimorflarda kristallenebilir: monoklinik (α) form, heksagonal (β) form, the triklinik (γ) form ve söndürülmüş formdur. Bazı raporlar bir (δ) formun varlığını da belirtmektedir. Bu kristal yapılar arasında monoklinik (monoclinic) α form bugüne kadar en sık karşılaşılan formdur.

Polipropilen kristallerinin morfolojisi belirgin olarak üç farklı seviyede sınıflandırılabilir. İlk seviye, yukarıda bahsedilen birim hücredir (α , β , γ ve δ formları). İkinci seviyede, ince tabakalı ölçekte morfoloji ve morfolojinin üçüncü

seviyesi ise sferulitik ölçüdedir. İnce tabakalı ölçekler genellikle küresel dizilişlerde, genel bir orijinden büyür. İzotaktik polipropilen boyut, parlaklık ve çift kırılımla sınıflandırılan sferulitik çeşitliliği gösterir. Şekil 2.10'de kristallenmiş polipropilenin sferulit yapısının SEM görüntüsü yer almaktadır. Mikroskopik boyutlardaki bu oluşumlarda polipropilenin bazı mekanik özellikleri ve davranışları açıklanabilmektedir. Şekilde polipropilenin küresel şekilli kristal toplulukları (agrelatlar) içerdiği belirlenmiştir. Bu agrelatlara siferulit denilmektedir. Kristallenme ve siferulit büyüklüğü arttıkça, malzeme daha kırılğan hale gelmektedir [23, 27].



Şekil 2.10. Kristallenmiş polipropilenin siferulit yapısının SEM görüntüsü [23].

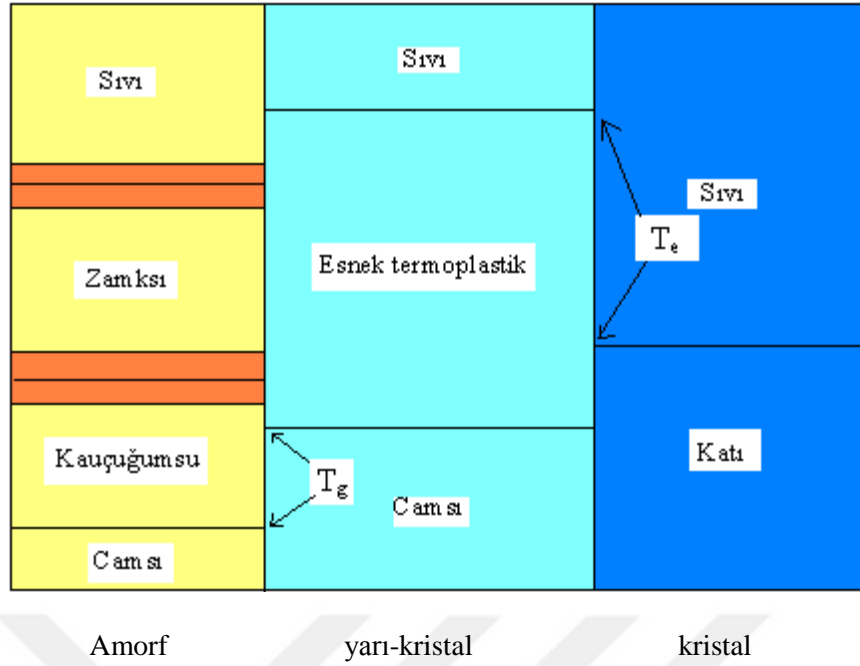
Radikal ince tabakalarda ki sferulitik negatif çift kırılım sonuçları baskındır, teğetsel ince tabakalarda ise pozitif çift kırılım baskındır. Karışık çift kırımlarda ne radyal ne de teğetsel sferulitler baskındır. Kristalizasyon sıcaklığı arttığından ve teğetsel ince tabaka ön erimeden geçtiği için çift kırılım pozitiften negatife değişir. Çalışmalar, Metalosen katalizörle hazırlanan izotaktik PP'nin alfa ve gamma fazlarını oluşturmaya eğilimli olduğunu göstermektedir. Bunun sebebi, izotaktik PP örneklerinin metalosen katalizörlerle hazırlanmasıdır. Hasarlı bileşim ve hasarların molekülüçi yönelimi rastgeledir, oysa izotaktik PP için heterojen Ziegler-Natta katalizörü içermektedir. α -PP yapı izotaktik polipropilen zinciri, hem sol hem de sağ tarafa tutunmuş sarmal konformasyonlar göstermektedir. α -PP yapı monoklinik birim hücrelerden oluşur. Kristaller helezonlarının temel eksenlerine dik olan bir yönde ince tabaka şeklinde bir tabaka oluştururlar. Diğer ince tabaka küresel şekilde oluşabilir, çapraz çizgili ortaya çıkan mikroyapıda, α -PP erime noktası (T_e) 160 °C

civarındadır. (β) kristal formu izotaktik PP 'nin daha düşük kristal yoğunluk ve daha düşük erime noktasında alfa formdan oluşur. Beta form metastable olup alfa form ile karşılaştırıldığında ve ısıtıldığı zaman, alfa yapısı gerginlik altında yer alan 100 °C civarında yeniden düzenlenecektir. Diğer taraftan, β -PP erime noktası α -PP nin erime noktası olan, (Te) 12-14 °C'den daha düşük olup, 146-148 °C'dir.

İzotaktik PP'nin (γ) formu, nadir olarak standart proses şartları altında oluşur. Kristal form olarak büyüme yöneliminde kırıldığına, söz konusu formu alfa kristal madde artırmaktadır. Paralel çizgilerin kesiştiği bir alan yapısında, gamma kristalleri oluşur; alfa formuna benzerdir, fakat bu kristal yapı eş zamanlı olarak 2 yönelim de büyür. Bundan dolayı ortaya çıkan yapı, alfa yapıda ki görünümüne göre daha standarttır [10].

2.5.3 Polipropilende kristalliliğin etkisi

Kristalliliğin farklı dereceleri polimerin direkt olarak çoğu özelliğini etkilemektedir. PP'nin durumunda yarı kristal bir polimer, genellikle daha yüksek dayanıma ve amorf polimerlere kıyasla daha yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir. Diğer taraftan, amorf polimerler daha şeffaf ve genel olarak daha iyi yumuşaklığa sahiptir. İlk olarak, söz edilmesi gereken, kristalliliğin direkt olarak erime noktası (Te) ve camı geçiş (Tg) durumunu etkilemesidir. Şekil 2.11'de Te ve Tg grafiği yer almaktadır. Polimerin erime noktası kristalliliğin miktarı ile değişir. Mükemmel izotaktik polipropilenin teorik olarak erime noktası, Te'si 171 °C'dir. % 30 kristalliliğe sahip sindiyotaktik PP'nin, Te'si ise 130 °C'ye düşmektedir. Polimerin erimesi, bozunmanın başladığını ifade eder daha yüksek derecede ki kristallilik daha yüksek düzenli polimer yapısında gözlenir ve daha fazla enerji ise bozulmasına yol açar ve mevcut durumunu değiştirir. Her durumda, kristallilik Te'i etkileyen tek özellik değildir.



Şekil 2.11. T_e ve T_g [16].

Yarı kristal polimerlerde, kristalliliği güçlendirmek veya yapıyı pekiştirmek eğiliminde olduğu için fiziksel çapraz bağlantıların varlığı kabul edilir. PP'nin kristalliliğine bağlı olarak, mekanik özellikleri daha güçlüdür. Kristalliliğin artışı, sertliği artırır, fakat akma mukavemeti ve eğilme mukavemetini azaltır. Şekillendirici boyutu aynı zamanda mekanik özellikleri etkiler. Yüksek boyutlu şekillendiriciler, daha yüksek kristalizasyon sıcaklıklarında elde edilir. Ancak yorulma kırılması testleri, kırılan bölge etrafında daha küçük boyutlarda daha fazla zarar gözlemlenirken, daha yüksek boyutta ki sferulitlerde daha az madde hasarı oluşur. Daha yüksek kristalizasyon sıcaklıklarında, ince tabaka kalınlığı ayrıca artar, amorf bölgeleri bağlama ve bunun yanında çatlak yayılımını daha da kolaylaştırır [2].

2.5.4 Polipropilen Genel Özellikler

Son yıllarda polipropilen, en hızlı gelişen ve önemli polimerlerden biri olup yoğun miktarda üretilmektedir [5]. Polipropilen yarı şeffaf beyaz katı bir maddedir. Düşük sıcaklıklarda organik çözücülerde çözünmez. Yüksek sıcaklıklarda çözücülerde yumuşar. Birçok bükülmeden sonra dahi sertliğini korur. Antioksidan katılmadığı zaman ısı ve ışığın etkisiyle bozulur. Kolay şekilde renklendirilemez iyi bir elektriksel dirence sahiptir. Düşük su absorpsiyonu ve geçirgenliği vardır. $-9,4$ °C'nin altında kırılındır. Mantarlara ve bakterilere karşı dayanıklıdır. 60 °C'ye kadar kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdır.

Klor nitrik asit ve diğer kuvvetli oksitliyeciler tarafından etkilenir. Yakılabilir fakat yavaş yanar. Zehirsiz olup, gıda tüzüğüne uyar. Uygun şekilde modifiye edildiğinde iyi bir ısı dayanımına sahiptir. Darbe dayanımı yüksektir. Kimyasallara karşı yüksek mukavemet gösterir. İyi elektriksel yalıtıma, yüksek mekanik mukavemete sahiptir. Nem çekme oranı düşüktür. İşlenmesi kolay olup ayrıca ucuzdur [3].

Genellikle PP uygulamaları, PE uygulamaları ile karşılaştırılır. PP uygulamaları, enjeksiyon kalıplama ile üretildiğinde; diğer polimerlerle PP'yi karşılaştırmak yararlıdır. Örneğin PS ve selüloz asetat, PP kadar serttir. Çizelge 2.3'de, bazı polimerlerle ilgili genel karşılaştırmalar yer almaktadır.

Çizelge 2.3 : Bazı polimerlerle ilgili genel karşılaştırmalar [14].

Polimer	Kalıp Açıklığı	Sıcaklık Direnci	Sertlik
Polipropilen (homopolimer)	opak	A	G
Polipropilen (kopolimer)	opak	B	F
Polietilen (yüksek yoğunluk)	opak	D	F
Polistiren	açık, net, berrak	E	H
HIPS	opak	F	G
ABS	opak	C	A
Selüloz Asetat	açık, net, berrak	G	C

Bir bileşim elde etmek için düşük yoğunluk, kimyasal koruma ve yüksek yumuşama noktası tercih edildiğinde, polimer seçiminde PP sıklıkla karşımıza çıkmaktadır. PP ayrıca akıcılığı ve bozunma direnci üstünlükleri ve uygun şekilde stabilize olması bakımından zayıf filmlerin yapımında kullanılır [14]. Çizelge 2.4'de bazı termoplastik malzemelerin mekanik ve fiziksel özellikleri yer almaktadır.

Çizelge 2.4 : Bazı Termoplastik Malzemelerin Mekanik ve Fiziksel Özellikleri [24].

Malzeme özellikleri	Polietilen	Politetratken	PA 6.6	Polipropilen
Yoğunluk (g/cm ³)	0.95	0.92	1.14	0.90
Elastik modülü (MPa)	1000	22	700	1400
Çekme dayanımı (MPa)	30	14-34	70	35
Kopma uzama (%)	10-1200	100-650	300	10-500
Termal iletkenlik	0.48	0.33	0.25	0.12
Isıl genişleme kats.	60-110	100-220	70-120	80-100
Ergime sıcaklığı (°C)	--	--	260	175

Polipropilen izotaktik bir yapıya sahip ve yüksek kristallilik özellikli streoregular yapıda olduğunda, 160-170 °C sıcaklıkta erir ve yüksek yoğunluklu polietilene göre daha yüksek ve polistirene göre ise yakın bir elastik modüle sahiptir. Homopolimerler camsı geçiş bölgesinin olduğu 0 °C civarında, zayıf darbe dayanımı dezavantajını taşır. Bu homopolimerler kopolimerizasyonu ile geliştirilir [11]. ASTM standartlarına göre: Polipropilen (T_g= 5 °C), polietilene (T_g= -20 °C) göre daha yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahiptir [25]. Ataktik polipropilenin camsı geçiş sıcaklığı, -20 °C'dir [13]. Çizelge 2.5 de polipropilenin erime ve camsı geçiş sıcaklıkları yer almaktadır [2]. Genel olarak PP gibi α -olefinleri ne radikal ne de iyonik katalizörlerle polimerize edilebilirler. Ataktik polipropilen, Lewis asid ya da organometalik bileşimlerin kullanımıyla üretildiğinde, ürün bir dallı, ortam sıcaklığında kauçuğumsu polimerdir. (T_g=-20 °C). Önemli ticari uygulamaları bulunmamaktadır [13]. En hafif temel plastik iPP, ana form şeklinde satılır. Yüksek mukavemetli ve yüksek sertlik, darbeye karşı direnç, yüksek T_g'li sterilize sağlar. İyi elektriksel özelliklere, kimyasal inertlik, nem direnci özelliklerine sahiptir [10].

Çizelge 2.5 : PP'nin erime ve camsı geçiş sıcaklıkları [2].

Polipropilen	Te (°C)	Tg (°C)
Ataktik	75	-20
İzotaktik	160	-10

2.5.5 Polipropilenin Avantaj ve Dezavantajları

İyi kimyasal koruma, iyi yorulma dayanımı, HDPE'ye göre daha iyi sıcaklık koruması, HDPE'ye göre daha düşük yoğunluk, iyi ölçüsel kararlılık, yüksek HDT avantajlarına sahiptir. Oksidatif parçalanma bakır gibi malzemelerle temasını hızlandırmaktadır. Yüksek alıp çekmesi ve termal genleşme, yüksek sürünme-kayma ve zayıf UV koruma, PP'nin negatif özellikleri arasındadır [17]. PP kristallenebilen bir polimerdir. Özellik olarak polietilene benzer özellikler taşır. Polipropilenin polietilenden üstünlüğü, daha dayanıklı bir polimer olmasıdır. Buna karşılık PP homopolimer, soğukta kullanım sırasında dayanıksızdır. Polipropilen polietilene nazaran çizilmeye ve sürtünmeye daha dayanıklıdır. Polietilenin bir başka üstünlüğü ise daha yüksek sıcaklıkta erimesi daha düşük yoğunluklu olması ve boyutlarını daha iyi koruyabilmesidir. Polipropilenin dezavantajı dokunuşunun sert olmasıdır. Polipropilenin en büyük dezavantajı ise soğukta kırılma olan yapısıdır. PP'nin diğer bir dezavantajı; termooksidatif bozunmada metil gruplarının hassas olmasıdır [13]. Polipropilenin özgül ağırlığı güncel ticari kullanımda olan tüm plastik malzemelere nazaran daha düşüktür. Aynı kalıba döküldüğünde propilen malzemeler daha hafiftir. Polipropilene ait diğer bazı özellikler aşağıda yer almaktadır.

- MFI değeri arttıkça çekme dayanımı artar. Bununla birlikte uzama ve darbe dayanımı azalır.
- Polipropilen sıcaklıkla genleşmesi ve soğudukça büzülmesi polietilenlere nazaran çok küçüktür. Bundan dolayı deforme olurlar ve çatırlar.
- Polipropilen 120 °C'de akmaya başlar. Polipropilenin su direncinin ise iyi olması neticesinde ürün buharla sterilize edilmeye uygundur. 120 °C altındaki sıcaklıklarda uzun süre hizmet verir.
- Polipropilen oldukça iyi kimyasal dirence sahiptir. Konsantre sülfürik asit, nitrik asit, potasyum dikromat, kerosen ve karbon tetraklorür haricinde tüm kimyasallara karşı dirençlidir [15].

2.6 Polipropilen Kompozitler ve Performansı

Polipropilene özelliklerini değiştirmek için örneğin, dolgu olarak talk, camelyaf ya da kalsiyum karbonat gibi farklı katkıları eklenebilir. Söz konusu katkıları uygun matrise bağlı olduğunda, özellikle dolgularla PP'nin sertliği ve dayanıklılığını artırılabilir. Bundan dolayı takviyelendirici dolgular olarak sınıflandırılırlar. İkinci

olarak sertliği temel olarak geliştiren ve izotropik şartlarda kalıp çekmesini azaltanlar dikkat çekmektedir [20]. Polipropilenin soğuğa dayanıklılığını iyileştirmek için farklı monomerlerle kopolimerleri hazırlanmaktadır. PP'e değişik dolgu tipleri katılarak hazırlanan kompaundlar mühendislik plastiği olarak kullanılabilir [3]. Polipropilen kristalin bir malzeme olmasına rağmen iyi bir görünüme sahiptir. 1.0 mm'ye kadar parlak bir görünüm taşır. 1 mm'yi aşan enjeksiyon kalıplamalarda iç kısma doğru yetersiz soğutma meydana gelebilir. İç kısma doğru küresel kristaller oluşur, gelen ışık dağılır ve görünümü etkilenir. Bunu engellemek için ftalik anhidrit veya karboksilik radikallere sahip katkı maddeleri polipropilene katılmalıdır [15].

2.7 Polipropilenin Uygulama Alanları

PP'nin diğer kullanım alanları incelendiğinde; mutfak eşyaları, bavul yapımı, otomotiv bileşenleri, bulaşık makineleri bileşenleri vb dir. PP'nin düşük sıcaklıkta zayıf olan darbe dayanımı özelliği; etanla kopolimerizasyonla ve olefinik termoplastik elastomerlerle karıştırmayla iyileştirilebilir ve bu amaçla araç tamponlarında ve kayak botu yapımında kullanılabilir [14, 20]. PP, halatlar, halı, enjeksiyon kalıp uygulama aletleri, küçük ev eşyaları ve elektronik alanlarındaki eşyalar, PP jeotekstil gömlekleri tek kullanımlık çocuk bezleri ve hastane önlük filmler gibi çeşitli uygulamalarda kullanılır. Tek kullanımlık gıda kapları ve otomobilde bileşen olarak plastik uygulamaları ile elyaf halı, mobilya kumaş gibi uygulamalar ve iplerdir [10]. Kovalar, kaseler, sandık, oyuncak, tıbbi parçalar, davul, pil kutuları, şişe kapakları, paketleme vb OPP filmler (örneğin cips, bisküvi, vb), spor giyim elyaflarda uygulama sahası bulmaktadır. İzotaktik polipropilen özellikle, otomobil ve uygulama parçaları, halat, halat, dokuma, halı ve filmlerde kullanılmaktadır [19]. Ataktik PP, izotaktik PP üretiminde yan ürün olarak oluşur, ucuz olduğundan; asfaltta ve yapıştırıcılarda takviye malzemesi olarak kullanılır [10].



3. POLİMER KARIŞIMLAR

3.1 Tanım

Polimerik malzemelerden üretilen malzemeler pek çok özellikleriyle giderek daha çok ilgi çekmektedir. Ancak bir malzemenin bazı özelliklerinin bir polimere, diğer bazı özelliklerinin ise başka bir polimere benzemesini isteyebiliriz. Böyle durumlarda yeni monomerlerden polimerizasyon veya kopolimerizasyon tekniği ile yeni bir malzemenin üretilmesi gerekmektedir. Bu yöntemlere başka bir seçenek de, mevcut farklı iki polimerin belli oranlarda karıştırılması ile istenilen özelliklerde yeni bir malzeme üretilmesidir. Bu şekilde üretilen yeni polimerik malzemeler; polimer karışımları olarak adlandırılmaktadır. Polimer karışımları amaca uygun özelliklerde polimerik malzemeler hazırlamak, var olan ürünün özelliklerini geliştirmek ve maliyeti düşürmek amacıyla üretilirler.

Polimer karışımı, kovalent bağ ile bağlı olmayan iki ya da daha fazla polimerin ya da kopolimerin fiziksel bir karışımıdır. Karışım polimerleri konsepti, yeni değildir; kauçuk sanayii, yıllardır bunu kullandı. Polimer karışımı, en az iki makromoleküler türünün (polimer veya kopolimer) karıştırılması ile meydana gelir. Bu her iki makromolekül karışır (miscible) veya karışmaz (immiscible) durumda olabilir. Bu terimler termodinamik anlamda açıklanır. Termodinamik inceleme ile karışım seviyeleri tespit edilir. Moleküler ağırlıkları birbirine çok yakın iki farklı polimer veya kopolimerin karışımı homojen polimer karışım, üç makromoleküller türünün karıştırılması ile meydana gelen polimer karışımı ise üçlü polimer karışım olarak isimlendirilir [26]. Başka bir tanım ile karışım yani kompaund; ana hammaddenin ısı dayanımı, darbe dayanımı, sertlik gibi faktörlerini içine çeşitli katkıları katarak artırarak müşteriye istediği özellikte hammadde oluşturulmasına denir. Kompaund sonrasında müşteriye gönderilen hammadde artık saf bir malzeme değil, katkıları ile özellikler güçlendirilmiş kompozit bir malzemedir. Müşteri bu malzemeyi kompaund üreticisinden alarak hammadde olarak kullanır [28]. Günümüzde polimerik malzemeler ile geniş sıcaklık aralığında üstün mekanik özellik ve hafiflik için uygun

bir bileşim sağlamak mümkündür. Mükemmel bir karışımın örneği, sert plastik matrisi içerisinde az miktarda kauçuksu malzemenin dağıtılması ile (genellikle kauçuk oranı % 5-20 arasındadır) sert plastiğin sağlamlaştırılması gerçekleştirilir. Hazırlanan plastik karışımın karakterizasyonu kırılmaya karşı dayanım ile belirlenir [26].

Bir polimer karışımı hazırlamak için iki farklı polimer veya kopolimer seçilir. Elde edilen mamule polimer karışımı denir. Bu polimer karışımı kendi arasında iki gruba ayrılır. Karışır (miscible) ve karışmaz (immiscible) polimer karışımlarıdır. Burada karışmaz gruba ikinci bir işlem uygulanarak yani, bu iki farklı polimer grubunu uyumlu hale getirmek için uyumlaştırıcı (compatibilizer) üçüncü bileşen olarak katılır. Uyumlaştırma (compatibilization); kimyasal ve fiziksel yöntemlerin herhangi biriyle karışımı oluşturan bileşenlerin morfolojisi veya fazlar arası modifikasyonunu değiştirme işlemidir [26].

3.2 Polimer Karışımlarının (Kompaund) Hazırlanması

Plastiklerden son ürünlerin eldesi için, istenilen özelliklere göre çeşitli katkı maddelerinin, son üründe polimer maddeye katılması gerekmektedir. Katkı maddelerinin birbiri ile etkileşebilme olasılığı, bu konudaki belirsizliği daha da artırmaktadır. Katkı maddelerinin polimerlere katılmalarında, dört yöntemden söz edilebilir. Bunlar;

- Polimerleşmeden önce veya polimerleşme sırasında katkıların monomere katılması,
- Elde edilen polimerin üretimini takiben pazarlanabilir şekle sokulması aşamasında (granülasyon, aglomerasyon) katkıların polimere eklenmesi,
- Katkıların polimere ayrı bir üretim aşamasında eklenmesi(kompaundlama),
- Katkı maddelerinin polimere, son ürün üretimi için gerçekleştirilen işlemler sırasında (ekstrüzyon, enjeksiyon, şişirme, kalıplama vs.) katılması şeklinde ifade edilebilir.

Bu dört yöntem içinde “kompaundlama“ yani katkıların polimerlere ayrı bir üretim aşamasında eklenmesi işlemi çok yaygın olarak uygulanan temel bir yöntemdir. Daha çok son ürün üretimiyle uğraşan plastik işleyicileri tarafından değişik aşamalarda uygulanabilmektedir. Elde edilen ürüne göre bu yöntemin değişik tipleri bulunmaktadır; Toz hali, pasta halinde üretim, aglomerat halinde ve son olarak en

yaygın olarak kullanılan granül üretimi şeklindedir [27]. Çizelge 3.1’de hammaddeye göre çeşitli katkı kullanılarak hazırlanan bazı polimer karışımlar listelenmektedir.

Çizelge 3.1 : Hammaddede göre çeşitli katkı kullanılarak hazırlanan bazı polimer karışımlar [28].

POLİMER	LUBRİCANT	DİSPERSİYON AJANI	ANTİSTATİK AJAN	KALIP AYIRICI AJAN	ANTİOKİDANT
PP	LIBWAX C Zn STEARAT Ca STEARAT PE WAX LUTAMID P98	LIBAID T-2 PE WAX	LIBSTAT 95	LIBWAX C Zn STEARAT LUTAMID P98	RICHFOS168 RICHNOX 1010 RICHNOX 1076
PE	LIBWAX C Zn STEARAT Ca STEARAT PE WAX LUTAMID P98	LIBAID T-2 PE WAX	LIBSTAT 95	LIBWAX C Zn STEARAT LUTAMID P98	RICHFOS 168 RICHNOX 1010 RICHNOX 1076
EVA	Zn STEARAT Ca STEARAT PE WAX LUTAMID P98	EVA AID 11	LIBSTAT 95	LIBWAX C Zn STEARAT LUTAMID P98	RICHFOS 168 RICHNOX 1010 RICHNOX 1076
PS / HIPS	Zn STEARAT LIBNOL G 1011 LUTAMID P98	PE WAX	LIBSTAT 95	LIBWAX C Zn STEARAT LUTAMID P98	RICHFOS 168 RICHNOX 1010 RICHNOX 1076
SAN	LIBWAX C LIBNOL G 4011 LUTAMID P98		LIBSTAT 95	LIBWAX C LUTAMID P98	RICHFOS 168 RICHNOX 1010 RICHNOX 1076
ABS	LIBWAX C LIBNOL G 7481 Zn STEARAT Ca STEARAT LUTAMID P98	PE WAX	LIBSTAT 95	LIBWAX C Zn STEARAT LUTAMID P98	RICHFOS 168 RICHNOX 1010
TPU		LIBNOL G 4011	LIBSTAT 95	LIBWAX C LIBWAX NM LIBNOL G 7011	RICHFOS 168 RICHNOX 1010 RICHNOX 1076
PMMA	LIBNOL G 6011				
PA 6 / 66	LIBWAX C Zn STEARAT Ca STEARAT PE WAX	LIBAID T-2 LIBWAX C PE WAX		LIBWAX C Zn STEARAT PE WAX	RICHNOX 1098
PC	LIBNOL G 7481				RICHFOS168
PBT	LIBNOL G 7481	LIBNOL G 4011	LIBSTAT 95	LIBNOL G 7481	RICHFOS168
PET	LIBNOL G 4011	LIBNOL G 4011	LIBSTAT 95	LIBNOL G 7481 LIBWAX C LIBNOL G 4011	RICHFOS168

3.3 Polipropilen Karışımların Avantajları

Geniş mekanik özellik aralığı, kimyasal mukavemet, elektriksel mukavemet, yorgunluğa karşı mukavemet, alev geciktiricilik, canlı menteşe, fiyat performans oranı, geniş ürün yelpazesi, talk dolgulu, cam elyaf takviyeli, alev geciktiricilik,

geniş renk yelpazesi söz konusudur. Dikkat edilmesi gereken noktalar: Isıyla yaşlanma mukavemeti, düşük sıcaklıklarda darbe mukavemeti, UV dayanıklılığı şeklinde ifade edilebilir. Bu özellikleri geliştirmek suretiyle PP karışımlar, metaller, ABS ve Naylon 6 yerine kullanılabilir [3]. PP karışımlar, spesifik olarak ekonomik olması ve geri dönüşüm gibi ekolojik avantajlara sahiptir [5].



4. OTOMOTİV UYGULAMALARINDA POLİPROPİLENİN FONKSİYONELLİĞİ

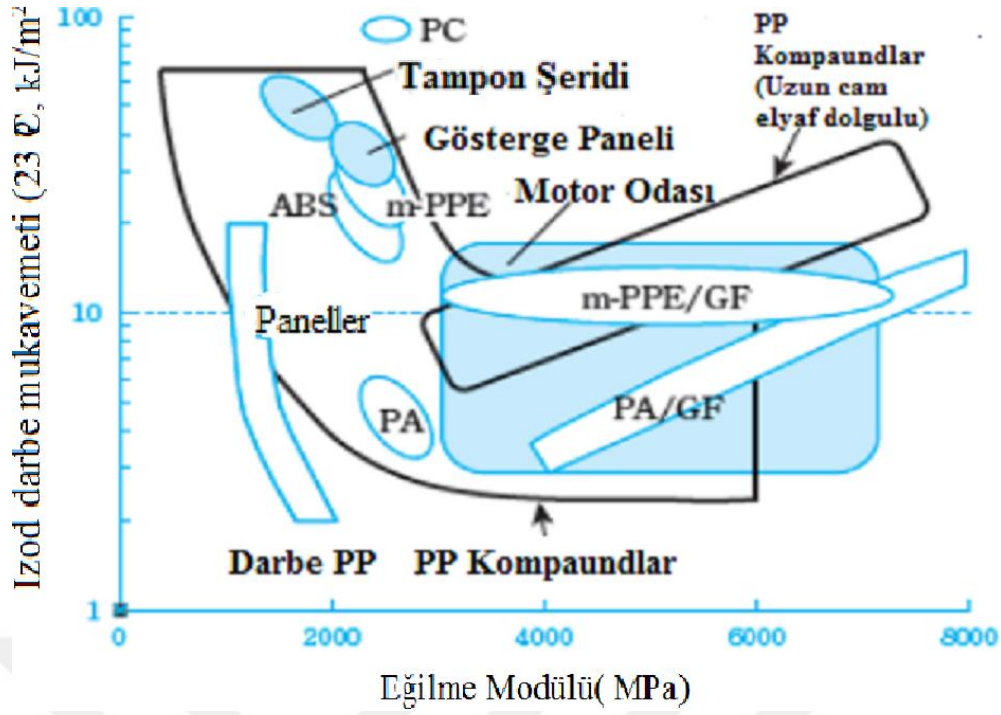
4.1 Otomotivde Tipik Polipropilen Uygulamaları

Otomotiv sektöründe PP, otomotiv iç mekanlar için bir monomateryal (tek tip malzeme) çözüm olarak kullanılmaktadır. Monomateryal gösterge panellerinin kullanımı giderek artmakta, ayrıca tek parça tamponlar, kaplama ve dış aksamlarda PP 'den imal edilmektedir. Bu tür uygulamalar için geliştirilmiş polipropilen, doğrusal termal genişleme ve özgül ağırlığı, yüksek kimyasal direnç ve hava koşullarına uyum, işlenebilirlik ve darbe/esneme dengesi nedeniyle tercih edilmektedir. Ayrıca bazı uygulamalarda boyama ihtiyacı azaltılmış ya da boyama ihtiyacını ortadan kaldıran özellikleri iyileştirilmiş PP geliştirilmektedir [17]. Aşağıda, Çizelge 4.1'de otomotivde kullanılan plastik tipleri ve miktarları belirtilmektedir.

Çizelge 4.1 : Otomotivde kullanılan plastik tipleri ve miktarları [29].

	Temel Plastik Tipleri	Ortalama Araç Ağırlığı (kg)
Tamponlar	PP, ABS, PC	10.0
Koltuklar	PUR, PP, PVC, ABS, PS	113.0
Gösterge paneli	PP, ABS, PA, PC	15.0
Yakıt sistemleri	PE, PA, PP	7.0
Gövde (gövde panellerini içerir)	PP, PPE	6.0
Kaput bileşenleri altı	PA, PP, PBT	9.0
İç aksamlar	PP, ABS, PET, POM, PVC	20.0
Elektriksel bileşenler	PP, PE, PBT, PA, PVC	7.0
Dış aksamlar	ABS, PA, PBT, ASA, PP	4.0
Hafifletme	PP, PC, ABS, PMMA, UP	5.0
Döşemeler	PVC, PUR, PP, PE	8.0
Diğer depo türü parçalar	PP, PE, PA	1.0
TOPLAM		105.0

Polipropilen, özellikle darbelere karşı ve termal özelliklerinin artırılmasıyla son yıllarda otomobillerin iç ve dış panellerinin yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalar sonunda 1997 başından itibaren bu tip parçaların tamamıyla polipropilenden yapılması kesinlik kazanmıştır [30]. Maliyet azaltması, prosesleme avantajları ve spesifik yoğunluğu ile polipropilen, otomotiv sektöründe en yaygın kullanılan ticari polimer tiplerinden biridir, uzun süredir çeşitli otomotiv uygulamalarında kullanılmaktadır [1, 31, 32]. Maliyet avantajı sağlamalarından dolayı, talk dolgulu PP ve PP/TPO sistemlerin kullanımında git gide artış görülmektedir [33]. PP genellikle otomotiv uygulamalarında kullanılan ABS ve PC gibi diğer mühendislik malzemelerine göre ekonomik olması, renklendirilebilmesi, kimyasallara karşı dayanıklı olması ve UV kararlılığı gibi özellikleri nedeniyle tercih edilen bir malzeme olmaktadır. Bunun yanısıra farklı katkı ve dolgu maddeleri ve kaydırıcı ajanların PP ile kullanımı araştırmacılara yeni PP kompozitlerin geliştirilmesi çalışmalarına imkan sunmaktadır [1]. Geri dönüştürülebilir olması, renklendirici kullanımıyla ek boyama prosesi gerektirmediği için boyama için oluşacak ikincil maliyeti ortadan kaldırır. Bunlardan farklı olarak PP'nin çizilmeye karşı dirençli olması, boyutsal kararlılığının iyi olması, yüksek akış özelliği göstermesi, araçta hafiflik sağlamasından dolayı düşük emisyon oluşturması, düşük kabarma, orta-yüksek darbe direnci, düşük parlaklık, ses sönümleme, oto-akışkan, yağ ve sabun çözeltilerinde leke koruması özelliklerinden [1, 34]. Şekil 4.1'de PP kompaundların mekaniksel özellikleri olarak sertlik/darbe dengesi açısından E-Modül ve Izod darbe mukavemeti (23 °C, kJ/m²) grafiği yer almaktadır.



Şekil 4.1. PP kompaundların mekanik özellikleri [35].

4.1.1 PP Kompaundların Kullanıldığı Oto İç Uygulamaları

Kompaundlarda genellikle aranan özellikler; yüksek çizilme direnci, düşük emisyon, düşük koku, orta ve yüksek darbe dayanımı, iyi ölçüsel kararlılık, yüksek akış, düşük parlaklık, ses sönümleme, oto leke direnci, sıvı, yağ ve sabun çözeltilerine dayanıklılık şeklinde ifade edilebilir. Kullanım alanları açısından yapılmış uygulamalar incelendiğinde, gösterge paneli, panel taşıyıcı, sütun kaplama, kapı cepleri, kapı panelleri, konsollar, koltukların kompaundlar kullanılarak üretildiği görülmektedir. Şekil 4.2’de otomotiv uygulamalarında kullanılan ve PP kompaundlarla üretilen gösterge panelleri ve oto iç kapı panelleri örnek olarak verilmiştir.



Şekil 4.2. Oto iç aksanları olarak iç kapı paneli ve gösterge paneli [36].

4.1.2 PP Kompaundların Kullanıldığı Oto Dış Uygulamaları

PP kompaundların oto dış uygulamaları olarak kullanıldığı durumlarfa genellikle PP kompaundlardan; iyi akış, iyi işlenebilirlik, kusursuz yüzey, iyi boyanabilirlik, iyi ölçüsel kararlılık, mükemmel UV koruması, yüksek düşük sıcaklıkta darbe dayanımı gibi özellikler beklenmektedir. Kullanım alanları açısından yapılmış uygulamalar incelendiğinde, tampon, uçak fren tamponu, yan kenarlıklar, gövde paneli, tekerlek ve kemer gömlekleri şeklinde uygulamaları mevcuttur. Aşağıda Şekil 4.3’de, oto dış parçası olarak PP karışımdan yapılmış tampon görseli bulunmaktadır.



Şekil 4.3. Oto dış aksamı olarak tampon gövdesi (BMW firmasına ait) [37].

4.1.3 PP Kompaundların Kullanıldığı Kaporta Altı Parçalar

PP kompaundların kaporta altı parçalar olarak kullanıldığı yerlerde ya da ürünlerde; sertlik/darbe dayanımı dengesi, düşük sıcaklıkta yüksek darbe özellikleri, yüksek HDT, düşük büzülme, hafif malzeme, düşük emisyon, çizilme direnci, düşük titreşim, boyama kolaylığı, iyi işlenebilirlik gibi özellikler istenmektedir. Yapılmış uygulamalar incelendiğinde; ısıtma-havalandırma kliması, akü, akü kapakları, elektronik parçalar, havalandırma kanalları, sıçrama kakanları, basınç kapları, su depoları, motor kapakları gibi yerlerde kullanıldığı görülmektedir [1, 33].

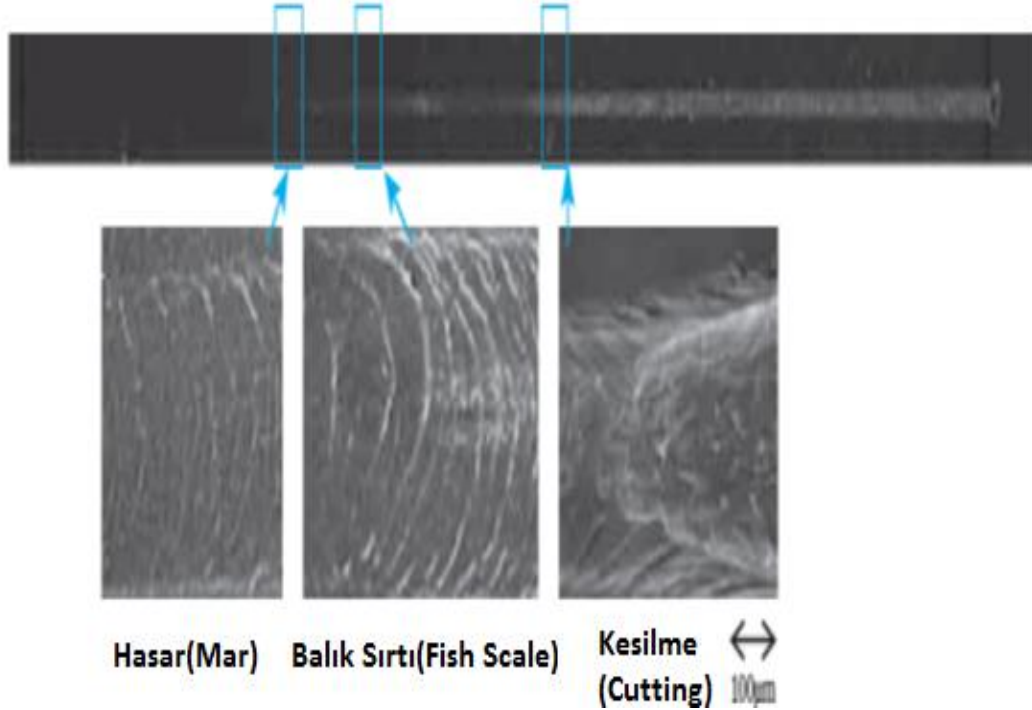
4.2 Otomotiv Uygulamalarında Yüzey Estetiği ve Polipropilen

Özellikle otomotiv sektöründe kullanıcılar ve üreticiler açısından istenenler çizilmeye ve darbeye karşı direnç, daha iyi yüzey deformasyon dayanımı, iyi bir yüzey estetik görünümü temel karakteristik özelliklerindedir. Bundan dolayı otomotiv uygulamalarında istenen parça sertliğini elde etmek için mineral dolguların birleşimi ile kalıplaşmış yüzey özelliklerini etkileyen çeşitli katkılar geliştirmeye ihtiyaç duyulmaktadır. Yüzey görünümü problemlerinde, TPO tipi malzemeler ile ABS gibi mühendislik termoplastiklerin yerini alan benzer özellikler geliştirilmektedir. TPO’da ki gerilme beyazlaması (stress whitening) sonuçları,

işlem görmemiş talk kullanımı ile ortaya çıkmaktadır. Çizik ve yüzey deformasyon korunması için reaktif grup içeren yeni nesil modifiye talkların gelişimi, yeni araştırmalara olanak sağlamaktadır [1].

4.3 Çizilme Direnci

Plastik malzemelerin çizilmesi, dış sürtünme kuvvetiyle yüzeyin deformasyona uğraması ve sonrasında hasarlı bölgede beyazlama sonucu gerçekleşmektedir. Parçada çizilme hasar derecesi; hıza, kuvvete ve hasarlı nesnenin geometrisine, tanecik tipi ve derinliğe, ortam sıcaklığına ve nemliliğe ve malzeme özelliklerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir [38]. Şekil 4.4’de polipropilen/elastomer/talk içeren bir numunenin çizik önleme davranışı ASTM D7027-05 standardına göre yer almaktadır. Şekil 4.4’de bazı çizik oluşum karakteristikleri verilmiştir. Şekilde gösterilen çizik (scratch): polimerik malzemenin yüzeyini kesen, keskin bir objenin, sürtünmeden kaynaklı verdiği bir hasar tipi, aşınma (abrasion), sürtme (rubbing), kazıma (scraping) ya da aşınmanın (erosion) mekaniksel etki odaklı bir olaydır. Hasar (mar): Parlaklık ya da görünümü değiştiren beyazlama etkisi (stressing effect) gibi bir işarete neden olan malzeme yüzeyinin sıkıştırılmasıyla gerçekleşen sürtünme odaklı zarardır [39, 40].

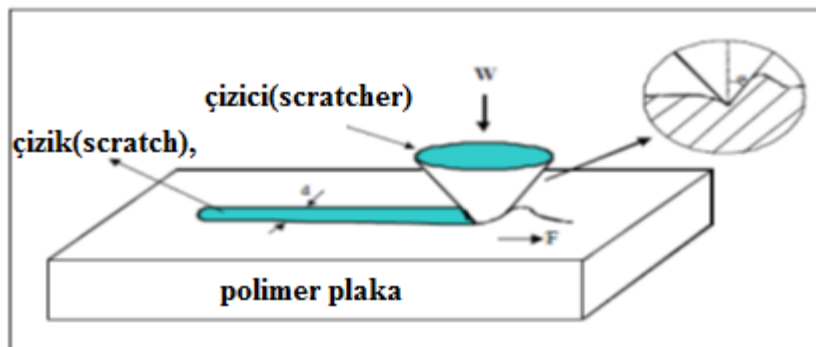


Şekil 4.4. PP/Elastomer/Talk Çizik Önleme Performansı Değerlendirmesi (ASTM D7027-05) [34].

Gerilme beyazlaması (stress whitening): Beyaz bölge gerilme beyazlamasını gösterir. Bu çizik görünürliğünde temel katkı sağlayan faktördür [41]. Çizilme prosesi, kontrollü kuvvetin olduğu ve öngörülen hızda yüzeyi boyunca ilerleyen ve bir diğer malzeme yüzeyinde çukurda ki sert tipe uygulanan kaydırma hareketidir, mekaniksel deformasyon prosesi olarak tanımlanabilir. Aşınma terimi, tribolojinin bir alt disiplindir, çizilme başlı başına bir yol olarak düşünülebilir, yüksek aşınma karakteristiğiyle tek aşındırıcı sertliktir. Aşınma olayının tipik mekanizması; mikroçizik, mikrokese ve mikroçatlak ile karakterize edilebilir. Son birkaç yılda elektronik, optik, ev ürünleri ve uzun vadeli estetiğin önem arz ettiği otomotiv uygulamalarında yaygın kullanımı ile polimerlerin çizilme performansında kayda değer gelişimler elde edilmiştir. Seramik ve metallerde olmadığı kadar polimerler, düşük yük altında; yüzey deformasyonuna ve hasarına özellikle yatkın malzemelerdir. Polimerik malzemelerin geniş çeşidinde gözlemlenen deformasyon balık sırtı (fish scale), parabolik boşluklar ve malzeme yarıkları vb çeşitli çizilmelere sebep olmaktadır. Yapılan incelemelerin çoğunluğu, sadece ticari ya da mühendislik polimerleri olarak polietilen, polipropilen, polistiren, polikarbonat, epoksi vb. için yapıldı, oysa yeni geliştirilen yüksek performanslı polimerlerin bugünkü çizilme davranışı incelemeleri yeterli değildir [42, 43].

4.4 Çizik Karakteristiğinin Belirlenmesi

Sert bir cisim bir yüzeye temas kurduğunda ve yüzeyde çapraz hareket ettirildiğinde, bir çizik oluşu (groove) meydana gelir. Şekil 4.5’de çizik prosesinin şematize hali gösterilmektedir. Bu proses çizilme olarak adlandırılır.

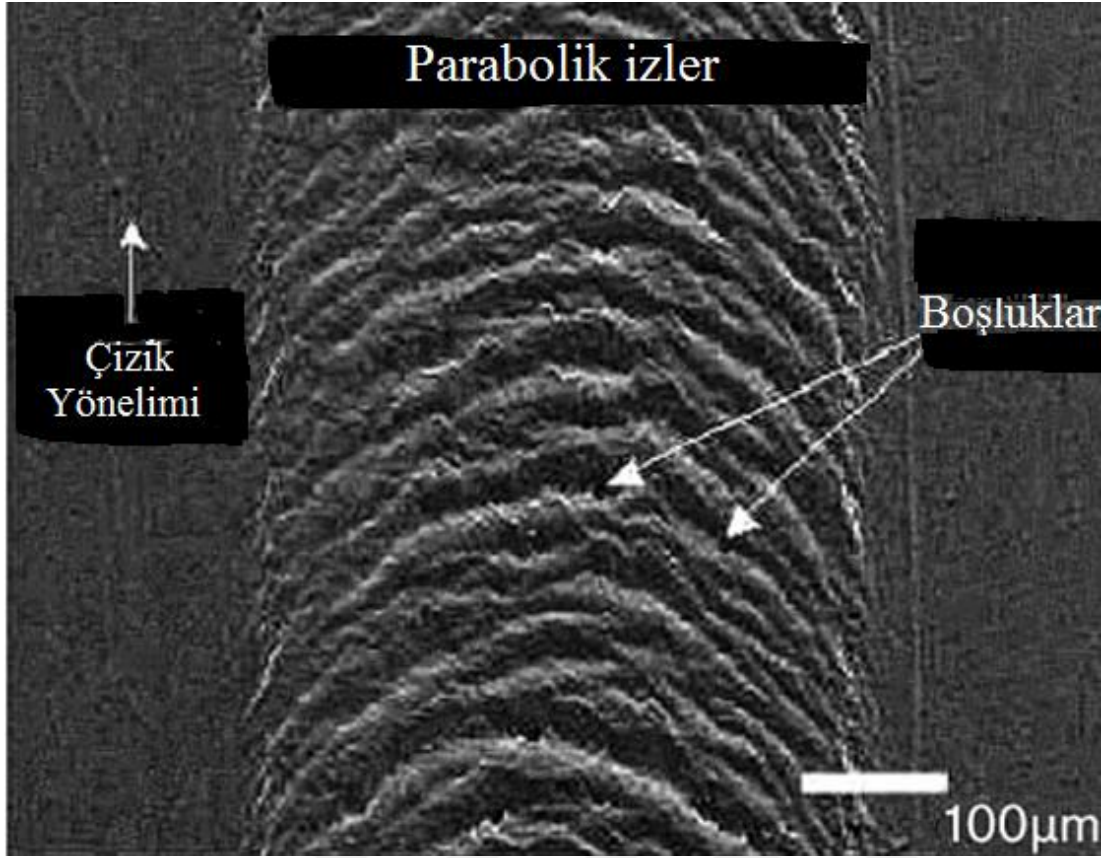


Şekil 4.5. Çizik prosesinin şematize hali [41].

Çizik, bağıl harekette etkileşim yüzeylerin bilim ve teknolojisi tribolojinin bir parçası olarak tanımlanır. Proses, sürtünme, aşınma(wear) ve yağlama(lubrication)

çalışmasını kapsar. Çizik ile sıklıkla bağlantıda olan iki kavram, sürtünme ve sertliktir. Çok çeşitli çizik makineleri dizayn edilmiştir. Bunlardan en genel olanları şöyle adlandırılmaktadır: A) tek yönde(single-stylus) çizik testi, B) multiple-stylus (çok yönde) çizik testi, C) pendulum sclerometer(sarkaç sertlik ölçer) testi, D) pin-on-disc (dairesele aşınma sürtünme) testi, E) nanoçizik (nanoscratch) testtir [41].

Geniş araştırma çalışmaları sonucu polimer çizilmesinin objektif test metodolojisi gelişimi ortaya çıkarılmıştır. Bu, polimerlerin çizilme testi için ASTM ve ISO standardı kurulmasına yol açtı. Önerilen çizik yük testi, polimer çizik davranışının sistematik temel çalışma ve değerlendirmesinde olumlu sonuçlar vermektedir. Polimerlerin çizilme deformasyonu, kompleks mekanik bir prosesin etkisiyle oluşan bir deformasyondur. Polimerlerin deformasyonuna sebep olan çizik, kompleks bir mekanik prosestir. Lineer olmayan malzeme karakteristiği ve kompleks çizilme mekaniği nedeniyle, polimerin çizilme davranışı hakkında temel bilgi edinmek, son derece zor hale gelmektedir. Genel olarak polimerlerde bulunan hasarın iki temel tipi vardır. Bunlar; yumuşak hasar(ütüleme) ve kırılğan hasar(boşluklu ve boşluksuz), malzeme karakteristiklerine ve uygulanan stres durumu ve büyüklüğüne bağlıdır. Çeşitli çizilme kaynaklı hasar özellikleri balık sırtı (fish scale), parabolik boşluklar (parabolic voids) ve malzeme yarıkları (material plow) polimer malzeme tiplerinde geniş olarak gözlenir. Geçmişten günümüze yapılan çeşitli çalışmalarda polimer çizilme davranışında yüzey sürtünmesinin etkisi araştırılıp, yüzey sürtünmesinin polimer çizilme direncinde ki katkılarının rolü derinlemesine incelenmiştir. Yapılan araştırmalar neticesinde, bir deformasyon ve polimer çizik-hasar (scratch-mar) haritası oluşturulmuştur. Araştırma çalışmalarında; çizilme davranışları üzerinde test etme hızı ve sıcaklık etkisine yönlenildiği belirtilmektedir. Aşağıda, Şekil 4.6'da PP blok kopolimerin SEM yüzey görüntüsünde çizik yönelimi ve çizikten dolayı oluşan boşluklar bulunmaktadır.



Şekil 4.6. PP blok kopolimerin SEM yüzey görüntüsü [40].

Blok kopolimer, iyi darbe dayanımı sağlamasına rağmen yüksek darbe dayanıklı polipropilen(HIPP) kadar iyi çizik direnci sağlayamaz [40]. Belirtilen araştırma çalışmaları özellikle çizilme hasarı özelliğinin oluşumuna neden olan parametrelerde değerli bilgiler vermekte, bundan dolayı malzeme özellikleri ve çizik hasar mekanizması arasında korelasyon kurularak daha iyi bir tanımlama ve önceden öngörülerle proses gelişim evrelerinin ASTM ve ISO standartlarına göre değerlendirmeleri yapılmıştır [43]. PP, çizik direnci özelliğini sağlamak için en çok kullanılan polimer malzemelerden biridir. Hasarsız yüzey garantisinde, PP gibi standart polimerlerin mekanik özellikleri dolgu ve takviye malzemelerle geliştirilerek kullanılır [33]. Çizilme ve yüzey deformasyon koruması otomotiv ve diğer uygulama parçaları için temel bir faktörlerdendir. Çizik görüntüsünü etkileyen birçok faktör mevcuttur. Bunlar; polimerin tipi, güçlendirici mineralin tipi, mineral dolgusu seviyesi, darbe mukavemet artırıcı eklenmesi, yüzey morfolojisi vb dir. Dolgunsuz polipropilenler doğal yapısı itibarıyla, ABS 'e göre iyi çizilme direncine sahiptir. Talk eklenmesiyle PP'nin sertliği artarken, çizilme direncinde artış tespit edilmektedir. Çizilme direnci performansını arttırmada, malzeme ve teknoloji bilgisi

önem kazanmaktadır [1]. Çizilme direnci yeni katkı teknolojileri ile geliştirilebilir (kaplama, mineral dolgu ve diğer katkı teknolojileridir [40]. Kopolimer PP, homopolimer PP'ye göre daha geniş çizik genişliği sunar. Çizik görünürlüğünün tespitinde ilk kez Kody ve Martin çalışma yaparak, yüzeylerin reflaktivitesini ölçmek için reflaktive optik mikroskopta (Nikon Optiphot) polarize ışığı kullandı. Sonra ki çalışmalar; Rangarajan ve arkadaşları ile yapıldı. Üçüncü çalışma ise Wang ve arkadaşları tarafından ASTRA 1200S kullanılarak geliştirildi. Bu çalışmada çizik görünürlüğünün gerilme beyazlamasına (stress whitening) bağlı olduğu bulundu ve talkın eklenmesiyle ve normal yükte çizik görünürlüğünün arttığı tespit edildi. Wong ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, çizik görünürlüğünü azaltmak için gerilme beyazlamasının azaltılması gerektiği önerildi. Partikül–matriks ara yüzeyi güçlendirilerek, partikül boyutu azaltılarak gerçekleştirilmesi gerektiği sonucunu ortaya çıkardılar. Çizilme direnci farklı cihazlarla ölçülebilmektedir. Multi-Finger Test (çoklu parmak testi) bunlar içinde en popüler olan test metodudur. Çizelge 4.2'de çizik değerlendirmesinde kullanılan çeşitli test metodları yer almaktadır.

Çizelge 4.2 : Çizik değerlendirmede kullanılan çeşitli tekniklerin karşılaştırılması [41].

Teknik	Kullanım Amacı	Avantajları	Dezavantajları
Light/laser Interferometre	Çizik derinliği ve genişliği, enine kesit ölçümü	Hızlı, temassız tarama	2D taramalı
Stylus Profilometre	Çizik derinliği ve genişliği, enine kesit ölçümü	Hızlı	2D taramalı, numuneyi deforme eder, düşük çöz.
Dijital Görüntüleme Analiz Cihazı	Gri seviye profili, stres beyazlaması	Hızlı, düşük değer	Sadece belli değerler
Optik Mikroskop	Çizik yüzey özellikleri, çizik genişliği	Hızlı, düşük değer	Yüzey taramalı, düşük büyütme, subjektif
Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)	Çizik yüzey özellikleri, çizik genişliği	Yüksek büyütme	Yüzey taramalı, subjektif
3D Laser profilometre	Çizik derinliği ve genişliği, reflektivite, 3D görüntüleme	3D taramalı, temassız taramalı, yüksek çözünürlük	Yüksek fiyat
Lazer Taramalı Konfokal Mikroskopu(LSCM)	Çizik derinliği ve genişliği, reflektivite, 3D görüntüleme, subsurface görüntüleme	3D taramalı, temassız taramalı, yüksek çözünürlük	Yüksek Fiyat
Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM)	Çizik derinliği ve genişliği, 3D görüntüleme	3D taramalı, nanoboyutta çözünürlük	Yüksek fiyat, ağır
VIEEW	Gerilme beyazlaması, çizik genişliği	Kolay işlem, hızlı	Yüksek fiyat

SEM mikrogramları cihazı hasar-çizik (mar-scratch) geçişini görüntülememizi ve yüzey zarar mekanizmaları arasındaki farkları belirlemeyi sağlamaktadır. Yapılan deney çalışmalarında polipropilen kopolimer (PPC)'nin polipropilen homopolimer (PPH) 'e göre daha çok çizik zararına sebep olduğu bulundu. Talkın eklenmesi, hem homopolimer hem de kopolimerde belirli derecede çizik genişliği ve derinliğini değiştirmedeği belirlendi. Homopolimerin çizik genişliği talk dolgululu homopolimere göre daha azdır. Dolgusuz polimerlerle karşılaştırıldığında, talkın eklenmesi mekaniksel özellikleri arttırmaktadır. Bu talk dolgululu homopolimerde geniş çizik sertliğine neden olması ile açıklanır. Otomotiv sektöründe üretici bazı firmaların oto iç parçalarında çizik direncini belirlemede kullandıkları testler, aşağıda Çizelge 4.3'de yer almaktadır.

Çizelge 4.3 : Firmalara göre otomotiv iç aksanlarında kullanılan çizik test metodları [41].

Firma	Test Adı	Açıklama
VOLVO	VCS 1024,31139	Çizik koruma Erichsen Pen-organik malzemeler
GM	GMW 14688	Çizik hasar koruma
FORD	FLTM BI 161-01	Otomotiv kaplamaları için hasar koruma Hesaplaması
BMW	AA-0546	Universal Çizici Test Cihazı
VW-Audi	PV 3952	-

Çizik genişliği kolaylıkla ölçülebilir ancak çizik derinliğinin ölçümü ise daha zordur. Pahalı ve sofistike cihazlarla derinlik ölçülebilmektedir. Çizik görünürlüğü çoğu uygulamalarda estetik yönünden çok önem kazanmaktadır. İnsan gözüne göre olan bir kavram laboratuvarında cihazla test edilemediğinden polimerlerin yüzey zararını araştırmada yeni metodolojiler araştırmaya açık bir konudur [41].

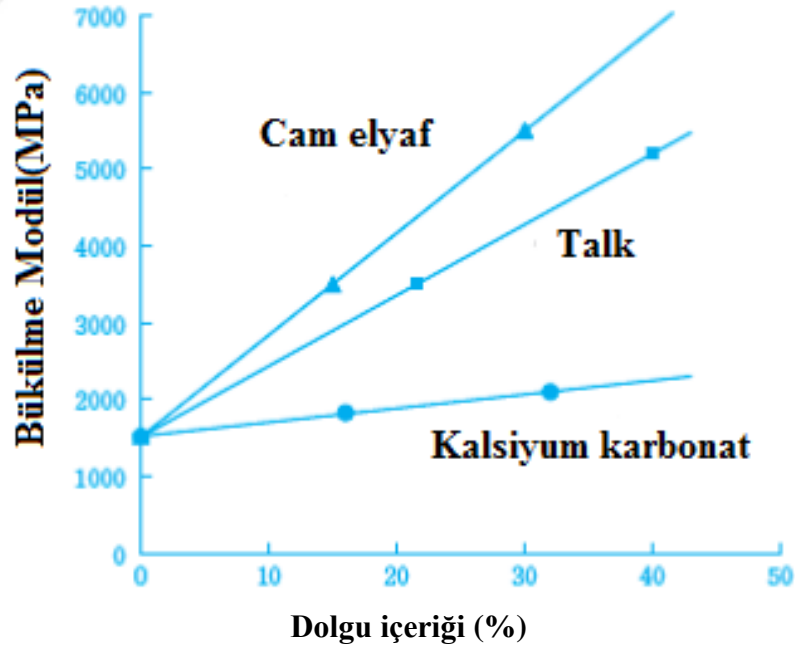
4.4.1 Ana Matris Olarak Polipropilenin Tipi

PP blok kopolimer iyi darbe dayanımı sağlayabilir ancak çizilme direnci diğer PP resin türlerinden olan HIPP kadar iyi değildir. HIPP, iyi darbe/sertlik dengesi sağlaması ve iyi çizilme direnci göstermesinden dolayı hızla kullanımı yaygınlaşmaktadır. HIPP, daha uyumlu bir dolgu kaplaması sağlar ve yüksek moleküler ağırlığa sahip olup, kauçuk ve daha küçük boyutta dolgu ile kullanımıyla çizilmeyi azaltmada yardımcı olan taş yünü ve talkın yerine kullanılabilir [35].

4.4.2 Dolgular

Dolgu maddeleri, polimerik malzemenin mekanik ve fiziksel özelliklerini geliştirmek ve/veya maliyeti azaltmak amacıyla polimerlere katılan inert maddeler olarak tanımlanır. Bu maddelerin polimerik yapıya etkileri şöyle özetlenebilir.

Kullanılan dolgu maddesinin yapısına ve miktarına bağlı olarak elastik modül artar. Şekil 4.7’de kullanılan dolgu çeşitlerinin mekaniksel özelliklere etkisi gösterilmiştir. Polimerlerin dolgu maddesiyle ıslanma ve bağlanma derecesi, dolgu maddesinin yapı ve şekline bağlı olarak da çekme gerilimleri artar. Polimerik yapı, boyutsal kararlılığı artar. Çarpma, yırtılma ve aşınma direnci artar, sürtünme azalır. Camsı ve yüksek kristalin polimerlerde dolgu maddelerinin mekanik özelliklere önemli bir katkısı yoktur. Termal ve elektriksel iletkenlik istenilen yönde ayarlanabilir. Ürün fiyatı önemli ölçüde düşer [35]. Organik ve inorganik kompaund türleri örneklemeleri aşağıda belirtilmektedir. Organik kompaundlar; lignin, proteinler, sentetik fiberler (nylon, akrilik), selülozik maddelerdir. İnorganik kompaundlar ise oksid, hidroksit, karbonat, sülfat, silikat, karbon içeren karışımlardır.



Şekil 4.7. Dolgunun rijitleştirme etkisi [35].

Kaplanmış talklı PP dolgular, iyi darbe dayanımına sahiptir. Genel olarak çizilme direncini geliştirmede, kauçuk darbe kuvvetlendiricisinin daha az miktarına ihtiyaç duyulmaktadır. Otomotiv polipropilen kompaundlar, genellikle %10-40 oranlarında

talk içerir. Dolgu olarak talk sadece maliyeti azaltmak için kullanılmaz ayrıca polimere spesifik özellikleri kazandırmak için de kullanılmaktadır. Bu özellikler; daha yüksek sertlik, azaltılmış büzme-çekme, düşük termal genleşme, kontrollü morfoloji (boyama) ve kalıplama esnasında daha geniş parçalar için daha iyi akıştır.

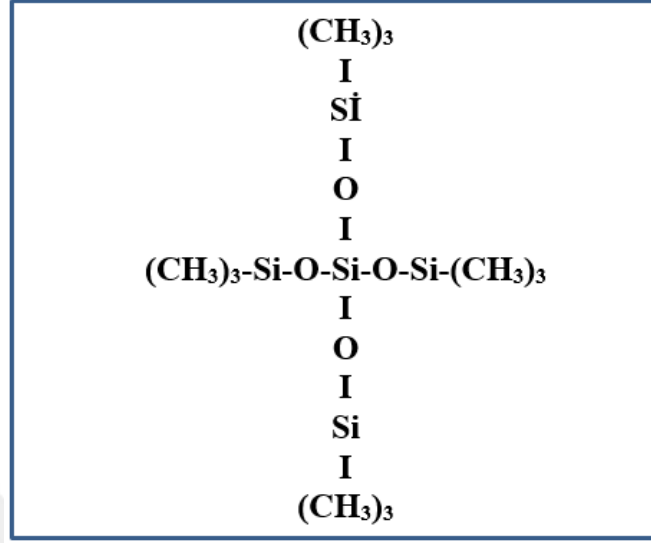
Daha yüksek mekaniksel özellik, azaltılan ağırlık seviyeleri ve geliştirilen yüzey özelliklerine, daha düşük mineral dolgularla ulaşılmaktadır. Daha düşük dolgu seviyeleri, deforme yüzeylerde ki beyazlamayı azaltmak için kullanılır [1]. Mineral dolgu olarak talk ve wollastonit (wollastonite) gibi dolgular, poliolefinlerde, hem maliyet azaltma hem de sertlik ve ısı direnci vb özelliklerini geliştirirler. Mineral dolgu tipi ve özellikleri çizik görünümünü etkilemektedir. Çizilme direnci yeni katkı teknolojileri ile geliştirilebilir. Bunlar; kaplama, mineral dolgu ve diğer katkı teknolojileridir [39]. Kimyasal olarak modifiye edilmiş, ultra ince yüksek en-boy oranlı wollastonit(wollastonite) iç, dış ve kaporta altında dayanım gerektiren oto parça uygulamalarında, çizik ve hasar direnci iyileştirmede kullanılabilir. Yeni wollastonit tipleri ve yeni yüzey iyileştirmeleri, gelişmiş çizilme direnci için fiziksel özellik ihtiyaçlarını karşılama potansiyeline sahiptir [14, 39].

Standart talk dolgulu parçaların, çizik beyazlaması hasarı nedeniyle, özel tip talk dolgular çizik (scratch) ve hasar (mar) direnci geliştirmede kullanılabilir [39]. İnorganik bir dolgu türü olan cam kürecik ise kimyasal olarak sodyum hidroksit borosilikat camdan imal edilen malzemeler olup, dolgu olarak polimere takviye edildiğinde; yanmayan, delikli, nem absorblayan yapıya sahip, düşük vizkozite, düşük yoğunluk, akış kolaylığı, çoğu prosese uyum sağlayabilme, ölçüsel kararlılığı geliştiren, proses maliyeti azaltma özellikleri nedeniyle çeşitli avantajlar sağlamaktadır [44].

4.4.3 Kaydırıcı Katkılar

Kaydırıcı ajan olarak tipik kullanılan erukamid, sürtünme katsayısını düşüren ve çizik görünümünü azaltan, mumlu bir yüzey oluşturarak polimer parçasının yüzeyinden göç eder. Erukamidin bir dezavantajı, yüzeyde yüksek konsantrasyonları biriktiğinde, UV'ye maruz kalması durumunda, yapışkanlığa ve soldurmaya neden olmasıdır. Diğer neden olduğu problemler ise oto iç parçalarında zayıf havalandırma, zayıf boyanabilirlik ve sislemidir. Ultra yüksek moleküler ağırlıklı siloksan polimer içeren siloksan masterbeçler, çeşitli termoplastik resinlerde dağıtılmaktadır. Siloksan yüksek molekül ağırlığı avantajından dolayı yüzeyden göç edemez, uzun dönemli

çizilme ve hasar direnci gösterir. Şekil 4.8’de trisiloksanın yapısı ve Şekil 4.9’da poli(dimetilsiloksan)ın yapısı yer almaktadır. Ticari olarak oto iç ve dış parçalarında kullanılmaktadır[39].



Şekil 4.8. Trisiloksanın yapısı [39].



Şekil 4.9. Poli(dimetilsiloksan)ın yapısı [39].

Kaydırıcı ajanlar, çizik beyazlamasını azaltırlar. Ancak kontrolsüz göç ile ilgili durumlarda bazı dezavantajları ortaya çıkmaktadır [39]. Kaydırıcı ajan katkısı kullanımı önemlidir. Erukamid gibi göç eden tip katkılar, daha düşük maliyette iyi çizilme direnci sağlayabilir. Fakat çok fazla kullanımında yüzey görüntüsü deformasyonuna yol açar. PP ile iyi uyumlaştırmaya sahip kaydırıcı ajanlar ve yüksek molekül ağırlığı tercih edilmektedir. Kaydırıcı ajanların bir diğer tipi, “göç etmeyen” polisiloksan olup PP için en çok kullanılandır. Bir polisiloksan kaydırıcı ajan, yüksek moleküler ağırlığına bağlı olarak yüzeyden çabucak göç etmediği gibi göç eden tiplerle karşılaştırıldığında, yüzey parlama etkisi ve kalitede bozulmaya neden olmaz. Bu durum, Şekil 4.10’da gösterilmiştir. Polisiloksanın, talkta ve kaplı talk partiküllerde absorblanabilmesi, bu durum ona mükemmel bir çizilme direnci kazandırmaktadır. Göç etmeyen kaydırıcı ajanlar, çizilme direncinde büyük bir gelişme sağlarken; göç eden katkılarla karşılaştırıldığında fiyat olarak daha pahalıdır [35]. Kaydırıcı ajan olarak wax kullanımı da yaygındır. Wax kayganlığı aşınmayı(abrasyon) geliştirmek için kullanılmaktadır. Sert wax tipi yumuşak

malzemelere göre daha iyi aşınmadan koruma sağlar. Sert wax olarak, PE wax ve poli(tetrafloroetilen) PTFE wax tipleri genel olarak bilinir [39].



a-1) % 0,2 UHMW Si



a-2) % 0,2 Erukamid



b-1) % 0,4 UHMW Si



b-2) % 0,4 Erukamid



c-1) % 0,6 UHMW Si



c-2) % 0,6 Erukamid



d-1) % 0,8 UHMW Si



d-2) % 0,8 Erukamid

Şekil 4.10. Çizilme prosesine kaydırıcı ajanların etki karşılaştırması [39].

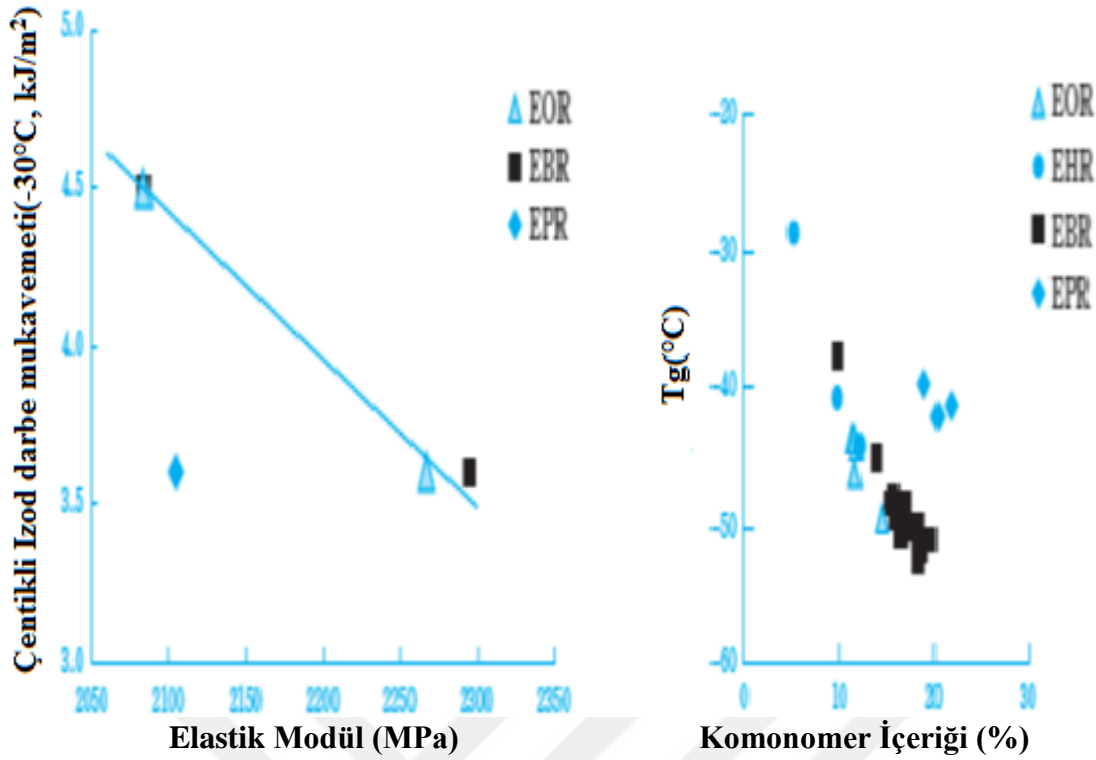
4.4.4 Elastomerler

Elastomerler, kimyasal yapılarında önemli bir değişiklik olmadan yüksek oranda elastik deformasyona uğrayabilen polimerlerdir. Bu özelliklerinden dolayı her zaman ilgi çeken maddeler olmuşlar ve zaman içerisinde kimyasal yapıları farklı çok sayıda sentetik elastomer geliştirilerek ticari üretimi yapılmıştır. Çizelge 4.4’de bazı elastomerler ve isimlendirmeleri hangi polimerden oluştukları belirtilmektedir.

Çizelge 4.4 : Bazı Elastomerlerin adları, kısa gösterimleri ve polimerinin adı [45].

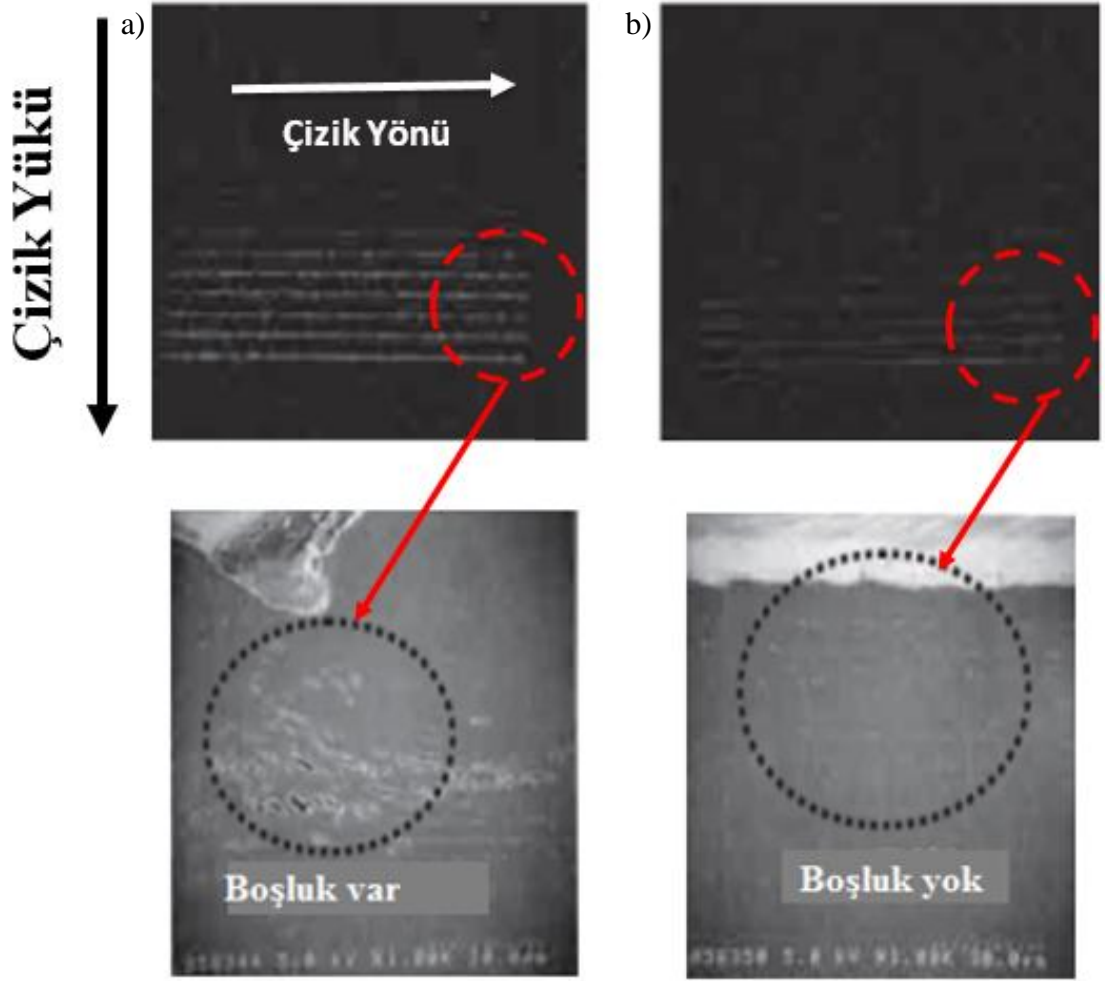
Kısaltma	Kauçuk adı	Polimer
ABR	akrilat-bütadien kauçuğu	akrilat-bütadien kopolimeri
ACM	akrilat kauçuğu	etil akrilat
BIIR	bromobütil kauçuğu	bromlanmış izobütilen-izopren kopolimeri
PBR	bütadien kauçuk	Polibütadien
CR	kloropren kauçuk veya neopren kauçuğu	Poliklorpren
EPM	etilen-propilen kauçuğu	etilen-propilen kopolimeri
EVM	etilen-vinil asetat kauçuğu	etilen-vinil asetat kopolimeri
FPM	Floroelastomerler	flor atomu içeren polimerler
HNBR	hidrojelenmiş nitril kauçuğu	hidrojelenmiş akrilonitril-bütadien kopolimeri
IR	isopren kauçuk	Poliizopren
NBR	nitril kauçuğu	akrilonitril-bütadien kopolimeri
NCR	akrilonitril-kloropren kauçuğu	akrilonitril-kloropren kopolimeri
NIR	akrilonitril-izopren kauçuğu	akrilonitril-izopren kopolimeri
NR	doğal kauçuk	poli(<i>cis</i> -izopren)
EPDM	etilen-propilen-dien kauçuğu	etilen-propilen-dien terpolimeri
SBR	stiren-bütadien kauçuğu	stiren-bütadien kopolimeri
SBS	stirenik blok kopolimer	stiren-bütadien-stiren triblok kopolimeri
SCR	stiren-kloropren kauçuğu	stiren-kloropren kopolimeri
SI	silikon kauçuğu	poli(dimetil siloksan)
SIR	stiren-izopren kauçuğu	stiren-izopren kopolimeri

Elastomerler, çizilme önleyici etkileri geliştirmek için de kullanılmaktadır. Elastomerlerin çizik önleme faaliyetleri üzerine etkilerini iyileştirmek adına morfolojilerini kontrol etmek ve performansı artırıcı etkiler oluşturabilmek önemlidir. Özellikle elastomerin molekül ağırlığının düşük olması durumunda, yüksek molekül ağırlıklı elastomer içeriğine oranla daha iyi çizilme direnci performansı gösterdiği belirtilmektedir. Şekil 4.11'de metalosen elastomerin eklenmesiyle darbe mukavemetinin gelişimi yer almaktadır [35].



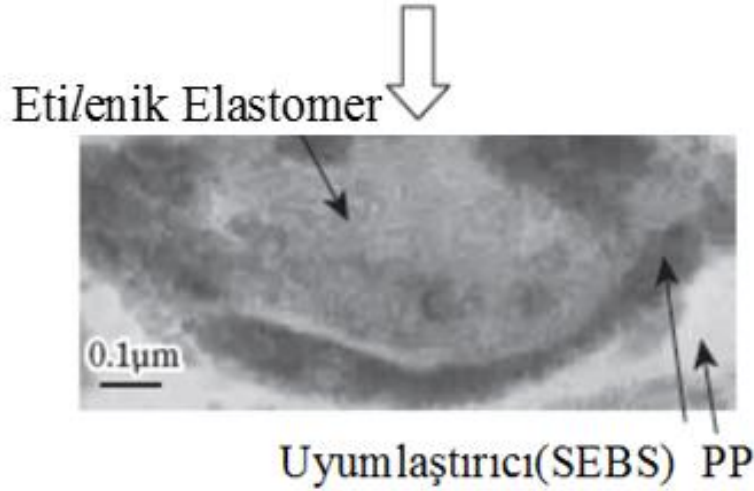
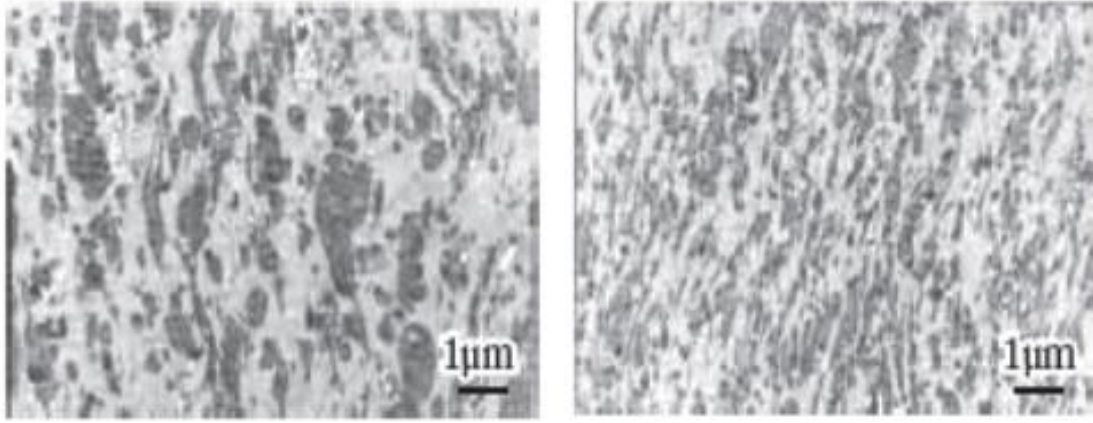
Şekil 4.11. Metalosen elastomerin eklenmesiyle, darbe mukavemetinin gelişimi [35].

Bu durum, düşük molekül ağırlığına sahip elastomerin yüksek molekül ağırlığına sahip elastomere kıyasla, akış yönüne karşı daha da yönlenmiş olmasından kaynaklanmakta ve bunun sonucu olarak boşluk oluşumunda azalma meydana gelmektedir [35]. Şekil 4.12’de çizik önlemede kaydırıcı ajan etkisi gösterilmektedir. PP/Elastomer/Talk içerikli malzeme ile PP/Elastomer/Talk+kaydırıcı ajan içerikli malzemelerin çizilme davranışını incelemek üzere değişen yüklü çizik test metodu uygulanmıştır (Uc: 0.3 mmΦ, Hız: 5 mm/s, Mesafe: 50 mm, Yönelim: MD yönelimi, Yük: En üstten 10, 20, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 450, 500 g(aşağıya)). Test koşulları sonucu malzemelerden alınan SEM görüntüleri ayrı ayrı aşağıda şekil 4.12’de yer almaktadır. Her bir örneğin SEM görüntüsü incelendiğinde, kaydırıcı ajan kullanılan malzemede çizik oluşumu sırasında “boşluk” oluşmadığı gözlemlenmiştir. Bundan dolayı PP/Elastomer/Talk içerikli malzemelerde kaydırıcı ajanın çizik oluşumunu engellemede fayda sağladığı anlaşılmıştır.



Şekil 4.12. Çizik önleme performansına kaydırıcı ajanın etkisi. a) PP/ Elastomer/ Talk, b) PP/ Elastomer/ Talk + kaydırıcı ajan [35].

Elastomerler, ana polimer matris ile uyumlaştırıcı (compatibilizer) görevi üstlenebilmektedir. Burada uyumlaştırma teknolojisi önem kazanmaktadır. Aşağıda Şekil 4.13’de gösterildiği üzere PP ana matris ile elastomer tipi olarak kullanılmış etilenik elastomerin (SEBS)’in SEM görüntülemeleri yer almaktadır. Buna göre elastomerin PP ile uyumlu şekilde dağılımı söz konusudur. Elastomer tipi olarak SEBS uyumlaştırıcı olarak ana matrisle dağılımı sağlamıştır [35].



Şekil 4.13. SEBS 'li PP/Etilenik elastomer [35].

4.5 Çizik Önleme Karışımları Üzerine Yapılan Çalışmalar

PP'nin çizilmeye karşı direncini arttırmak için 1996 yılından günümüze kadar çok fazla bir çalışma yapılmamıştır. Mevcut çalışmalar incelendiğinde 1996 yılından 2013 yılına kadar yapılan bazı çalışmalar aşağıda ki gibidir;

Grasmeder ve Lindsay tarafından 1996 yılında homopolimer polipropilen, düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), talk, poliorganosiloksan, yağ asit (fatty acid) amid, epoksi resin kullanıldı [46]. Krabbenborg ve Hovestad tarafından 2004 yılında yapılan çalışmada, etilen-propilen kopolimer, vollastonit kullanıldı [47]. Moritomi ve arkadaşları tarafından 2008 yılında, oto iç uygulamaları çizilme direnci performansını arttırmak için PP kopolimer (+TPO), pigment masterbatch, talk, çizilmeyi önleyici özel katkı ve diğer katkılardan (antioksidant, UV dayanıklılığı, kalsiyum sterat gibi) oluşan kompaund hazırlandı. Farklı tanecik boyutlu talk

dolgular ve farklı ölçülerde çizik test yükleri kullanılarak, çizilme direnci performans ölçüm parametreleri tespitine katkı sağlandı [33]. 2009 yılında, % 30-97 PP, % 2-20 LDPE, % 1-20 etilen kopolimer (C₃-C₂₀ α -olefin), etilen propilen elastomeri (EPR) kauçuk, % 0.5-60 dolgu (talk, cam elyaf veya karbon siyahı), slip ajan ve diğer katkılarıdır [48]. 2010 yılında, PP/PE/Etilen-propilen kauçuk/talk karışımlar ve PP/EPDM/vollastonit gibi karışımlar, geniş kapsamda çalışılmıştır. Bu polipropilen karışımların çalışabilirlik, kötü uyumlaştırıcılık, düşük darbe dayanımı özellikleri araç tamponları, kapı panellerinde maliyet azaltma etkilerinden dolayı bileşim oranı ve iyi sinerji arasında birtakım değişikliklere ihtiyaç duyulmuştur [49]. Kim ve arkadaşları 2012 yılında, izotaktik PP (% 40-80), dallanmış PP (% 10-20), m(SEBS) (% 1-20), fatty amid (% 2-6) içerikli kompaund hazırlanan kompaund, gösterge paneli, konsol gibi oto iç aksamalarında ve tampon gibi dış aksamalarında kullanılmıştır [50]. Yine 2012 yılında, Soliman ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada PP (% 48-94.9), cam elyaf (% 5-30), oleamid ve/veya erucamide (% 1-2) ve diğer katkıları (% 0-20) içerikli hazırlanan karışımla, iyi sertlik/darbe dengesi sağlanması, çizilme abrasiyonuna karşı yüksek koruma, mükemmel yüzey görünümü elde edilmiştir [51]. Lederer ve arkadaşları tarafından 2013 yılında, heterofazik PP kopolimeri (HECO), propilen homopolimer, HDPE, inorganik dolgu, yağ asit (fatty acide) amidi kullanılarak malzemenin çizik direnci tespit edildi [52].



5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Malzemeler

5.1.1 Polipropilen Homopolimer(PPH)

Deneysel çalışmalarda ana matris malzemesi olarak, polipropilen homopolimer olarak Borealis firmasının Bormod™ HF 955MO markalı ürünü kullanıldı. Çizelge 5.1’de üretici firmanın yayımlamış olduğu Teknik Bilgi Formundan yararlanarak hazırlanan polipropilen homopolimerin teknik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Polipropilen homopolimer teknik özellikleri [53].

PP-H Tipik Özellikleri	Tipik Değeri	Test Metodu
Yoğunluk	905 kg/m ³	ISO 1183
MFR (230 °C /2.16 kg)	20 g/10dk	ISO 1133
Bükülme Modülü	2000 MPa	ISO 178
Çekme Modülü (50 mm/dk)	2200 MPa	ISO 527-2
Isıl Deformasyon Sıcaklığı (0,45 N/mm ²)	115 °C	ISO 75-2
Darbe Dayanımı, çentikli (23 °C)	2,5 kJ /m ²	ISO 179-1

5.1.2 Polipropilen Kopolimer (PP-C)

Polipropilen kopolimer olarak Hanwha Total Petrochemical firmasının HANWHA BI-850 markalı ticari ürünü kullanıldı. Aşağıda, Çizelge 5.2’de deney çalışmalarında kullanılan polipropilen kopolimerin tipik özellikleri yer almaktadır.

Çizelge 5.2 : Polipropilen kopolimerin teknik özellikleri [54].

Tipik Özellikleri	Test Metodu ASTM	Birimi	Tipik Değeri
Yoğunluk	D 1505	g /cm ³	0,910
Erime akış indisi	D 1238	g/10 dk	43
Elastik modül	D 790	kg/cm ²	16000
Isıl deformasyon sıcaklığı	D648	°C	120

5.1.3 PP Homopolimer ve PP Kopolimer Karışımı (PPH+PPC)

Tez çalışmasında hazırlanacak bazı numunelerde ana matris olarak kullanılmak üzere SABIC firmasının HANWHA BI-850 tipi kopolimer polipropilen ve Borealis firmasının AG-BORMOD HF 955MO homopolimer polipropilenden %50'şer oranda alınarak karıştırıldı ve bu karışım PPH+PPC olarak isimlendirildi.

5.1.4 Stiren-Etilen-Bütülen-Stiren Triblok Kopolimer (SEBS)

Bu çalışmada ana matrisle uyumlaştırıcı görevi görmesi açısından kullanılan elastomer arasında TSRC firmasına ait TAIPOLE 6150 ticari ürün adıyla lineer stiren etilen bütülen stiren tri blok kopolimer kullanıldı. Çizelge 5.3'de yer almaktadır.

Çizelge 5.3 : Lineer stiren etilen bütülen stiren tri blok kopolimeri [55].

Özellik	Birim	Değer	Standard
Stiren sınırı	%	27.5-30.5	K62-TPPC-21
Yoğunluk	g/cm ³	0.91	ASTM D792
Uçucu içeriği	%	0.5	K62-TPFP-01

5.1.5 Etilen-Okten Kopolimer

Numune hazırlama çalışmalarında Dow firmasının ENGAGE 8150 isimli poliolefin elastomeri kullanıldı. Yoğunluğu ASTM D792 standardına göre 0,868 g/cm³ ve MFI'ı ise ASTM D1238'e göre 0,50 g/10 dk 'dır [56].

5.1.6 Talk

Hazırlanan bazı numunelerde inorganik dolgu tipi olarak IMERYYS Talk firmasının JETFINE 0.7 CA isimli ekstra inceltiilmiş mikrometrik boyutta ticari ürünü kullanıldı.

5.1.7 Vollastonit (Wollastonite)

Numune hazırlarken kullanılan diğeer inorganik dolgu malzemesi NYCO firmasının Nyglos8 ticari isimli vollastonit malzemesiydi. Kullanılan vollastonitin görünümü beyaz renk olup yoğunluğu 2,9 g/cm³'dür. Partikül boyutu 12 µm'dir. Erime noktası ASTM D1857 standardına göre 1410 °C'dir[58].

5.1.8 Silikon

Antiçizik özellikleri iyileştirmek amacıyla silikon malzemesi olarak WACKER Silicones firmasına ait GENIOPLAST® PELLET S tipi ürünün eriyik akış indisi (MFI) değeri 20 g/10 dk ve siloksan içeriği %70'dir[59]. Bu tez çalışmasında reçetelerde kullanılan siloksan içeriği % 5 olup, ilerleyen sayfalarda karışım bilşenleri tablosunda belirtilmiştir.

5.1.9 Diğeer Katkılar

Hazırlanan karışımlarda kullanılan diğeer katkıları aşağıda sıralanmaktadır:

- Numunelerde kullanılan SİSAN SİYAH 904 isimli siyah renklendirici pigmenttir. Bu rengin tercih edilmesinin nedeni oto iç parçalarında daha çok koyu gri veya siyah rengin kullanılmasıdır.
- Numunelere UV katkıları olarak A01010, A01680 ve CA-30 katkıları ilave edildi.
- Bazı reçetelerde kullanılan PE wax ise TAIPOL 6150 ve/veya ENGAGE 8150 içeren karışımlarda proses kolaylığı açısından kullanıldı.

5.2 Makine ve Ekipmanlar

5.2.1 Ekstrüzyon Makinesi

Ekstrüzyon işlemleri, akışkan hale getirilen bir maddenin amaca uygun şekillendirilmiş bir kalıptan basınç altında sürekli geçirilerek biçimlendirilmesi işlemidir. Polimerlerden farklı geometrilerde sürekli ürünlerin üretilmesinde kullanılmaktadır.

Karışımların granül haline getirilmesi amacıyla COPERION ZSK 26 MC model markalı ekstrüzyon makinesi kullanıldı. Şekil 5.1’de kullanılan ekstrüzyon makinesine ait resim yer almaktadır.



Şekil 5.1. Kullanılan ekstrüzyon makinesi, COPERION ZSK 26 MC model.

5.2.2 Enjeksiyon Makinesi

Ekstrüzyon makinesinde hazırlanan ve granül haline getirilen karışımlara % 2 oranında siyah pigment ilave edildi. Bu karışımlardan test numunelerini hazırlamak için HAITIAN MA 2000 model enjeksiyon makinesi kullanıldı. Aşağıda bu çalışmada kullanılan enjeksiyon makinesine ait genel bir görünüm Şekil 5.2’de verilmektedir.



Şekil 5.2. Kullanılan enjeksiyon kalıplama makinası-HAITIAN MA 2000 model.

5.3 Karakterizasyon Belirleme ve Kullanılan Test Yöntemleri

5.3.1 Fiziksel Özellik Karakterizasyonu

5.3.1.1 Yoğunluk Testi

Bu çalışmada ISO 1183 test metodu ile yoğunluk değerleri ölçüldü.

5.3.1.2 Kül Tayini

Bu çalışmada geliştirilen test numunelerinin kullanılan katkıların miktarını doğrulamak için ISO 3451 test metodu kullanıldı.

5.3.1.3 Shore-D Sertlik Testi

Shore D sertlik ölçüm metodu kullanıldı. Her bir test 23 °C ortam şartlarında yapılmıştır. Sertlik testi için 20 mm çap ve 8 mm kalınlığında test numunesi kullanılmıştır. Shore D test metodu, ASTM D 2240 standardına göre D tipi durometre kullanılarak gerçekleştirildi.

5.3.1.4 Erime Akış İndisi (MFI) Testi

Erime Akış İndisi (MFI) test metodu ISO 1133 test metoduna göre ölçüldü. Erime akış testi için belirli basınç ve sıcaklık altında erimiş plastiğin, erime akış indisi ölçülmektedir. MFI'nın ölçüm birimi g/10 dk'dır.

5.3.2 Morfolojik Karakterizasyon

5.3.2.1 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) Analizi

Numunelerin yapısal karakterizasyonu için Perkin Elmer, Spectrum 100 model FT-IR cihazı $650-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayım aralığında kullanıldı. Cihazın bir görüntüsü aşağıda Şekil 5.3'de yer almaktadır.



Şekil 5.3. Kullanılan FT-IR cihazı-Perkin Elmer, Spectrum 100 model.

5.3.3 Termal Karakterizasyon

5.3.3.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Testi

Termal karakterizasyonda kullanılan diferansiyel taramalı kalorimetre test cihazının markası Mettler Toledo Differential Scanning Calorimetry'dir. Herbir numune için DSC ile $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye sıcaklık aralığında $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında, erime sıcaklığı (T_e) ve entalpi değerlerini içeren termogramlar elde edildi.

5.3.3.2 Isıl Deformasyon Sıcaklığı (HDT) Testi

Numunelerin ısıl deformasyon sıcaklığı CEAST HDT cihazı ile ISO 75 standardına göre $1,8 \text{ N/mm}^2$ basınçta gerçekleştirildi. Kullanılan HDT test ölçüm cihazı aşağıda Şekil 5.4’de görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 5.4. HDT Test Cihazı-CEAST HDT Model.

5.3.4 Mekaniksel Karakterizasyon

Kopma dayanımı, % kopma-uzama, çekme mukavemeti, % çekme, akma mukavemeti, % akma ve Elastik modülden oluşan mekaniksel testleri ISO 527-1 standardına göre Zwick/Roell test cihazı ile ölçüldü.

5.3.5 Tribolojik Karakterizasyon

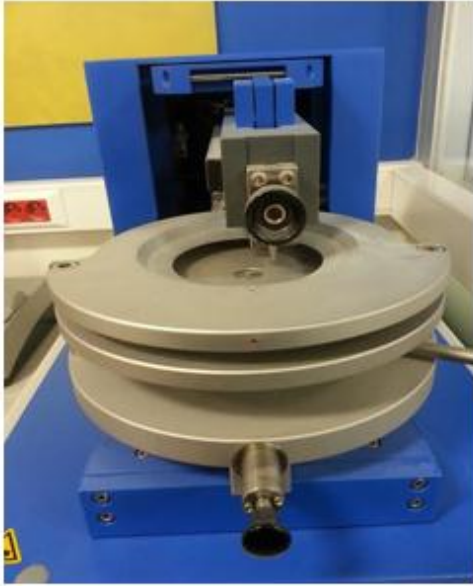
5.3.5.1 Çizik Testi

Enjeksiyon kalıp prosesinden sonra plakalar, çizik sertlik test cihazı işleminden önce 7 gün bekletildi ve sonra 413 P-II ERICHSEN çizik sertlik test ölçüm cihazı kullanılarak çizik testi gerçekleştirildi. Çizik prosesinde kullanılan çizik test cihazı Şekil 5.5’de görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 5.5. Kullanılan 413 P-II ERICHSEN scratch hardness test cihazı.

Test metodu olarak çapraz paralel çizik kesim (cross hatch cutter) metodu kullanılarak çapraz paralel (cross catch) çizik bölgeleri oluşturuldu. Bu cihazla örneklerin çizik genişliği (scratch width), çizik sertliği (scratch hardness) hesaplandı ve çizik oluşum şekilleri tanımlandı. Şekil 5.6'da çizik test cihazının çizik prosesi için kullanım detayını gösteren görüntüler yer almaktadır.



a) Çizik test cihazı çizik atan kısmı.



b) Çizik testi yük ayarlama kısmı.

Şekil 5.6. Kullanılan çizik test cihazı kullanım detayı.

Çizik test cihazında tüm referans ve numuneler için 15 N yük, 1 mm uç, 1000 mm/dk, 90 derece 10 adet dikey ve 10 adet yatay toplam 20 çizik atılarak çizik görünürlüğü, çizik sertliği (çizik direnci) ve çizik karakteristik oluşumları tespit etmek için çizik bölgeleri oluşturuldu.

5.3.5.2 Çizik Görünürlüğü (Scratch Visibility) Testi

KONICA MINOLTA Spectrophotometer CM-2600d model renk ölçüm spektrofotometre cihazı ile numunelerin renk değişimleri ölçülerek, çizik görünürlüğü (scratch visibility) sonuçları saptandı.

5.3.5.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleme Analizi

SEM görüntülemeleri için çizik plakaları, dairesel boyutta 1 cm çapında en az 10 çizik noktası kapsayacak şekilde hazırlandı. Şekil 5.7'deki dairesel görüntü için Şekil 5.8'deki numune hazırlama aparatları kullanıldı.



a) Çizik plakası.

b) SEM için hazırlanan 1cm çaplı numune.

Şekil 5.7. Çizik plakasından SEM test numunesinin hazırlanması.



Şekil 5.8. SEM analizi için numune hazırlama ünitesi.

Şekil 5.9’da sol tarafta SEM cihazı sağ tarafta Au/Pd kaplama ekipmanı yer almaktadır. Numunelerin mikroyapı özellikleri SEM (JEOL Ltd., JSM-5910LV) kullanılarak incelendi. Numuneleri SEM incelemelerine uygun hale getirmek veya numunelerin yüzey iletkenliğini artırmak için Au/Pd kaplama işleme yapıldı.



Şekil 5.9. JEOL-SEM ve Au-Pd kaplama cihazı.

5.4 Test Numunelerinin Hazırlanması

- a) Çift vidalı ekstrüderde, 180-210 °C sıcaklık koşullarında (Çizelge 5.5 de belirtilen) formülasyonlarda karışımlar granül formunda hazırlandı. Hazırlanan karışım, enjeksiyon makinesinde 210-230 °C sıcaklıkta, 65 MPa basınçta proses edilerek, test numuneleri hazırlandı.
- b) Homojen karışım elde etmek için çift vidalı ekstrüderde eriyik karışım metodu kullanıldı. Aşağıda, Çizelge 5.5'de hazırlanan referans ve karışımların bileşenleri ve yüzde bileşen kullanım oranları yer almaktadır. Otomotiv iç uygulamaları (iç kapı paneli, gösterge paneli vb) için polipropilenin fonksiyonelliğinden faydalanarak; polipropilenin düşük olan çizik direncini arttırmak ve aynı zamanda iyi sertlik/darbe dayanımı özellikleri geliştirmek ve diğer taraftan çizik görünürlüğü azaltmak amacıyla uyumlaştırma, dolgu ve katkı teknolojisi kullanılarak ileri polipropilen kompozit numuneleri hazırlanması hedeflendi. Bu amaçla ilk olarak ana matris polipropilen homopolimer ve polipropilen kopolimer tipleri ve bunların eşit oranda karışımları olarak seçildi. Ve ana matrisler saf olarak sadece siyah pigment ile kalıplanarak temel referans numuneler olarak kullanıldı.

Seçilen polipropilen ana matrislerine literatüre göre ana matrisle uyumlaştırıcı etki oluşturmak ve mekanik özellikleri geliştirmek amacıyla elastomer tiplerinden stiren-etilen-bütillen-stiren triblok kopolimer (SEBS) ve etilen-okten kopolimer eklendi. Kopolimerin proses kolaylığını oluşturmak amacıyla ilgili karışımlarda %1 oranında wax kullanıldı. Sonra karışımların sertlik özelliklerini geliştirmek amacıyla inorganik dolgu teknolojisine göre talk, vollastonit ve hem talk hem de vollastonit eklendi. Burada kullanılan dolguların ekstra inceltilmiş yani mikrometrik ölçüde seçilmesi önem kazanmaktadır. Karışımların çoğunluğuna katkı olarak kaydırıcı ajan (slip ajan) etkisi oluşturmak amacıyla % 50 siloksan içerikli silikon polimer ilave edildi. Ve tüm karışımlara % 1 oranında diğer katkıları ilave edildi. Oto iç parçalarında güncel trend olan pürüzlü yüzey eldesine uygun kalıplar kullanılarak 12 cm x 10 cm x 0,2cm ölçülerinde çizik plaka referans ve numuneleri elde edildi. Mekanik özellikleri belirlemek için darbe çubukları ve ısıl deformasyon testi çubukları, ayrıca kalıp ürünü olarak elde edildi.

Çizelge 5.4 : Karışım bileşenleri reçetesi.

Numune (S*)	PPH (%) BORMOD HF 955MO	PPC(%) HANWHA B1850		Etilen-okten kopolimer(%) ENGAGE 8150	Talk (%) Jetfine 0.7CA	Vollastonit ((%) Nyglos8	Silikon (%) Geniplast S	A01010 (%)	A01680 (%)	CA-30 (%)	Wax (%)
S1-Hm	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S2-Hm		100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S3-Hm	50	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S-1	0	82	0	0	13	0	4	0,3	0,3	0,4	0
S-2	82	0	0	0	13	0	4	0,3	0,3	0,4	0
S-3	41	41	0	0	13	0	4	0,3	0,3	0,4	0
S-4	0	74	4	0	20	0	0	0,3	0,3	0,4	1
S-4.1	0	74	0	4	20	0	0	0,3	0,3	0,4	1
S-5	74	0	4	0	20	0	0	0,3	0,3	0,4	1
S-5.1	74	0	0	4	20	0	0	0,3	0,3	0,4	1
S-6	37	37	0	0	21	0	4	0,3	0,3	0,4	0
S-7	0	74	0	0	21	0	4	0,3	0,3	0,4	0
S-8	74	0	0	0	21	0	4	0,3	0,3	0,4	0
S-9	81,2	0	0	0	6,4	6,4	4	0,3	0,3	0,4	1
S-10	0	81,2	0	0	6,4	6,4	4	0,3	0,3	0,4	1
S-11	0	68,4	12,8	0	6,4	6,4	4	0,3	0,3	0,4	1
S-11.1	0	68,4	0	12,8	6,4	6,4	4	0,3	0,3	0,4	1
S-12	68,4	0	12,8	0	6,4	6,4	4	0,3	0,3	0,4	1
S-13	68,4	0	12,8	0	12,8	0	4	0,3	0,3	0,4	1
S-13.1	68,4	0	0	12,8	12,8	0	4	0,3	0,3	0,4	1
S-14	68,4	0	12,8	0	0	12,8	4	0,3	0,3	0,4	1
S-15	34	34	13	0	13	0	4	0,3	0,3	0,4	1
S-15.1	34	34	0	13	13	0	4	0,3	0,3	0,4	1
S-16	0	68,4	12,8	0	12,8	0	4	0,3	0,3	0,4	1
S-16.1	0	68,4	0	12,8	12,8	0	4	0,3	0,3	0,4	1

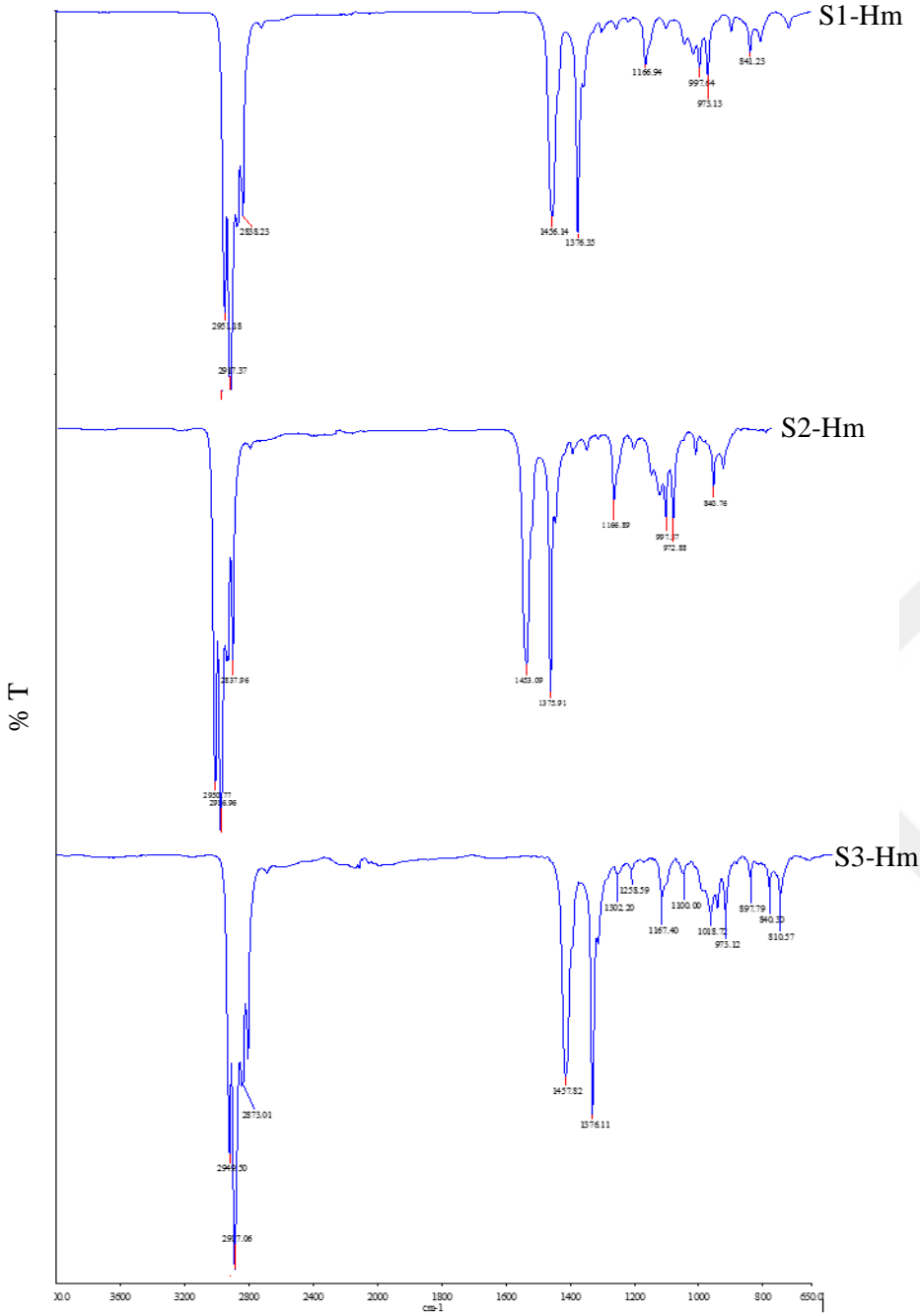
*S kısa isimlendirmesi Sample 'ın kısaltması olarak kullanıldı.

6. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

6.1 FT-IR Test Sonuçları

Referans numunelere ait FT-IR grafikleri Şekil 6.1’de verilmiştir. Grafiklerin detaylı hali ve diğer numunelere ait FT-IR grafikleri EK-A’da yer almaktadır. Referans numunelere ait spektrumlarda, monomer ünitelerine bağlı olan gruplar belirlenmiştir. Şekil 6.1’de görüldüğü gibi referans numunelerde $2950\pm 2\text{ cm}^{-1}$ ’de tüm numuneler için karakteristik bandları CH_2 ’de H atomlarını simetrik vibrasyonu gözlemlendi. CH_3 ’ün C-H asimetric fonksiyonu yaklaşık olarak $1455\pm 2\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlemlendi. C-H asimetric deformasyonun 1376 cm^{-1} bandlarında yer aldığı belirlendi. Referans numunelere ait hazırlanan PP referansları ve PP kompozitlerin tümünde karakteristik bandları CH_2 ’de H atomlarının simetrik vibrasyonu $2837\pm\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlemlendi. CH_3 ’ün C-H asimetric deformasyonu $1450\pm 5\text{ cm}^{-1}$ ve C-H asimetric deformasyonu 1376 cm^{-1} bandlarında yer aldığı fark edildi. Si- CH_3 piki Geniplast S kullanılmayan yani silikon içermeyen (S-4, S-4.1, S-5, S-5.1) karışımlar dışında ki tüm karışımlarda, 1261 cm^{-1} bandı karakteristik band görüldü.

Numunler içinde dolgu olarak sadece vollastonit kullanılan S-14 numunesinde diğer numunlerden farklı olarak 1084 cm^{-1} ve 973 cm^{-1} ’de yapıya ait karakteristik pikleri görüldü. Ancak 669 cm^{-1} piki S-14 numunesi spektrumunda bu pikler görülmedi. S-5.1, S-10 ve S-11’de 840 cm^{-1} ’de CH_3 salınım(rocking) piki görüldü. Talk içerikli S-1, S-2, S-3, S-6, S-7, S-8, S-15, S-15.1, S-16 ve S-16.1 numunelerinde $1013\text{-}806\text{ cm}^{-1}$ arasında ki bandların gözden kaybolduğu belirlenirken; kalan numunler içinde hem vollastonit hem de talk içeren veya sadece vollastonit içeren S-14 numunesinde $1013\text{-}806\text{ cm}^{-1}$ arasında ki bandlar gözlemlendi.



Şekil 6.1. Numune S-2 FT-IR diyagramı.

6.2 HDT Test Sonuçları

Çizelge 6.1’de hazırlanan numunlerin ısı deformasyon sıcaklığı (HDT) test sonuçları yer almaktadır. Sırasıyla referanslar ve ısı deformasyon sıcaklık sonuçları; S1-Hm’nin 114,0 °C, S2-Hm’nin 131,4 °C ve S3-Hm’nin ise 115,2 °C ölçüldü. Numuneler arasında en yüksek HDT sonucu S-8 ’in 169,4 °C olarak ölçüldü. En düşük HDT sonucu ise S-11 kodlu numunede 105,0 °C olarak bulundu. Ana matris

malzemelerine göre HDT sonuçları karşılaştırıldığında PPC matrisli S-1'in HDT sonucu 133,0 °C iken PPH matrisli S-2'nin ısı deformasyon sıcaklığı 160 °C olarak bulundu. Hem PPC hem de PPH içeren S-3'ün HDT değeri ise 143,0 °C olarak ölçüldü. PPC matrisli S-4'ün HDT sonucu 123,6 °C ölçülürken PPH temelli S-5'in ısı deformasyon sıcaklığı 150 °C ölçüldü. Hem PPC hem de PPH matrisli S6'nın ise 148,8 °C ölçülürken, PPC temelli S-7'nin 144,0 °C ve PPH temelli S-8'in 169,4 °C hesaplandı. Bulunan sonuçlar; ana matrisi PPH temelli olan kompozitler, hem PPH hem de PPC içeren kompozitlerden ve sadece PPC içeren kompozitlerden daha yüksek ısı deformasyon sıcaklığı sonuçları verdiğini gösterdi. Matris malzemesine göre elde edilen sonuçlar, matris malzemesi seçiminin HDT sıcaklıkları üzerinde etkili olduğu, ısı dayanım istenen yerlerde bunun göz önünde bulundurulması gerektiğinin önemini gösterdi.

Katkı ve dolgu malzemeleri açısından HDT sonuçları incelendiğinde, içeriğinde % 21 talk içeren S-8'in HDT değeri 169,4 °C ve içeriğinde % 13 talk içeren S-2'nin HDT değeri 160,0 °C olarak ölçüldü. Bulunan benzer sonuçlar karşılaştırıldığında; bu durum dolgu miktarı artışına bağlı olarak HDT değerinde arttığı şeklinde yorumlandı. SEBS katkılı numunelerin HDT sonuçları incelendiğinde ana matris malzemesine bağlı olarak SEBS katkısının ısı deformasyon sıcaklığı üzerinde etkili olduğu gözlemlendi. Ana matris malzemesi olarak PPH kullanılan karışımlarda SEBS katkısı ısı deformasyon sıcaklığını yaklaşık 2,0 °C düşürüyor. Aynı şekilde ana matris malzemesi olarak PPC kullanılan karışımlarda ise ısı deformasyon sıcaklığı yaklaşık 4,0 °C düşüyor. Elde edilen verilerden SEBS katkısının PPC'nin ısı eğilme sıcaklığını düşürdüğü belirlendi. Bu durumun PPC'nin sahip olduğu morfolojiden ve bağ yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle ısı dayanım istenen uygulamalarda SEBS katkısı ile birlikte ana matris malzemesi PPC kullanımında ısı deformasyon sıcaklığına dikkat edilmesi gerekmektedir. Elde edilen sonuçlar genel bir değerlendirmeye tabi tutulduğunda, matris malzemesine göre SEBS katkısının ısı deformasyon sıcaklıkları üzerinde etkili olduğu, etilen oktaktan kopolimerinin ısı dayanımı üzerine çok fazla etkisi olmadığı ve talk miktarı artışının ısı dayanım sıcaklık değerlerini arttırdığı söylenebilir.

Çizelge 6.1 : Deneyde elde edilen HDT test sonuçları.

Numune	HDT(°C)	Kristallik Oranı ,Xc(%)
S1-Hm	114,0	71,6
S2-Hm	131,4	13,6
S3-Hm	115,2	40,9
S-1	133,0	77,5
S-2	160,0	89,6
S-3	143,0	31,4
S-4	123,6	78,6
S-4.1	127,8	78,1
S-5	150,0	87,4
S-5.1	152,4	91,5
S-6	148,8	81,1
S-7	144,0	77,3
S-8	169,4	78,8
S-9	147,4	101,9
S-10	128,0	78,8
S-11	105,0	75,0
S-11.1	107,0	72,9
S-12	125,4	87,4
S-13	130,4	89,6
S-13.1	122,6	87,6
S-14	125,8	108,9
S-15	117,2	171,0
S-15.1	122,0	166,8
S-16	105,4	81,0
S-16.1	105,0	75,5

6.3 DSC Test Sonuçları

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) termogramlarında tespit edilen T_e ve ΔH değerleri kullanılarak referans numunelerin ve karışımların % kristalizasyon oranı aşağıda verilen denklem (6.1) 'de formül kullanılarak hesaplandı.

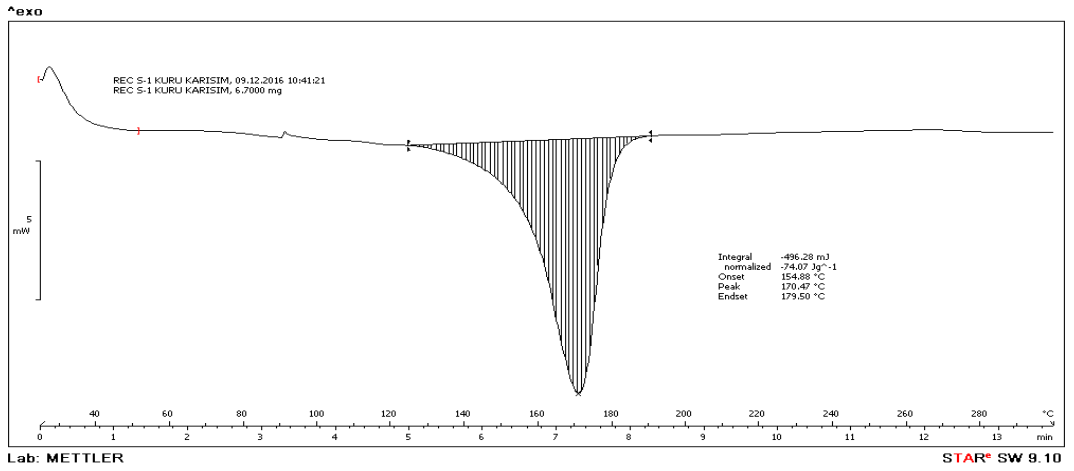
$$\% X_c = 100 * \Delta H_e / (\Delta H_f * \theta_{PP}) \quad (6.1)$$

PPH, PPC ve PPH+PPC için ΔH_f : 207 J/g [60]. Çizelge 6.2'de DSC sonuçlarından elde edilen ΔH_e , T_e ve % X_c değerleri toplu olarak gösterilmiştir. Referans numuneler olan S1-Hm, S2-Hm ve S3-Hm' nin yüzde kristallik değerleri (% X_c) içinde en yüksek % X_c değeri, % 35,78 olarak S1-Hm kodlu referans numunede gözlemlendi. Ana matris olarak PPH kullanılan numuneler içinde % kristallik değerleri, % 38,77- 51,45 arasında gerçekleşti. PPH matrisli en yüksek yüzde kristallik S-14 kodlu numuneye ait olup, 51,45'dir. PPC temelli karışımlarda % kristallik değerleri % 36,40-40,00 arasında değişiklik göstermektedir. Bunlar

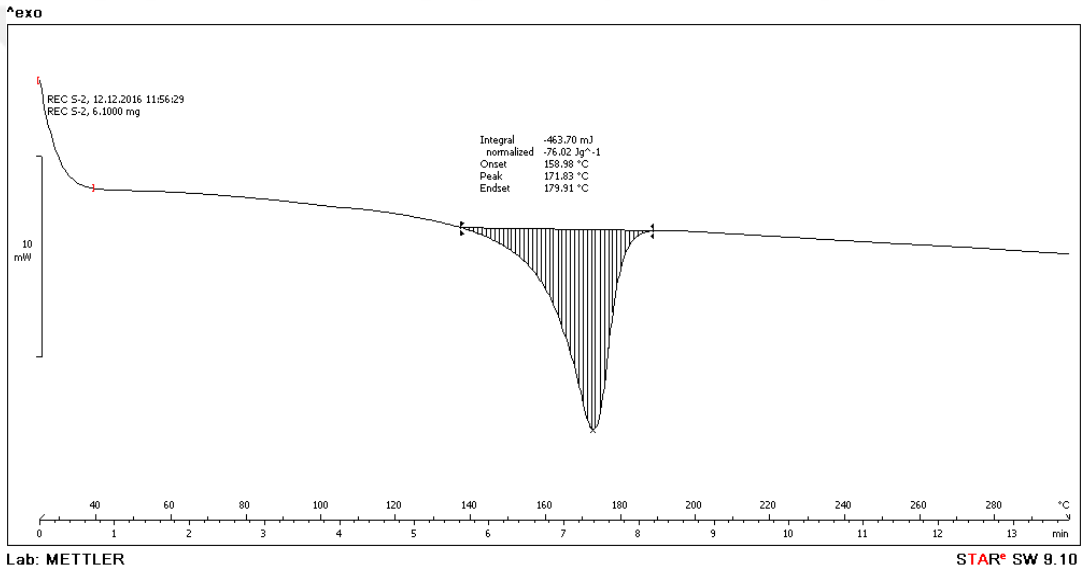
arasında en çok yüzde kristallik S-10 kodlu numuneye ait olup kristallilik oranı % 39,40 olarak hesaplanmıştır. Ana matris malzemesi olarak hem PPH hem de PPC içeren karışımlar karşılaştırıldığında (S-3, S-6, S-15, S-15.1) en yüksek kristalliğe S-15 kodlu karışımı olup, yüzde kristallik değeri % 41,71 olarak hesaplanmıştır. Çizelge 6.2’de verilen değerlerdede anlaşılacağı gibi, ΔH_m değeri artışı ile doğru orantılı olarak yüzde kristallik değerleride artmaktadır. PPH, PPC ve hem PPC hem PPH matrisi içeren karışımlar genel olarak incelendiğinde, en düşük % kristallik değerine sahip karışımların PPC temelli karışımlar olduğu tespit edildi. Bu durum ana matris malzemesin sahip olduğu morfolojinin kristallilik oranı üzerinde etkili olduğu ortaya koymaktadır. Çizelgede verilen değerlerden de anlaşılacağı gibi PPH ve PPC’nin sahip olduğu morfoloji kristallilik oranı üzerinde oldukça etkili olmuştur. Çizelge 6.2’de verilen kristallik oranlarından en yüksek kristallik değerleri görülen PPH matrisli karışımların içeriğinde TAIOPOL 6150 kullanılan karışımların ENGAGE 8150 kullanılan karışımlara göre yüzde kristallik değerini daha çok yükselttiği ortaya çıktı. Bu durum katkı malzemelerinin türünde kristallik üzerinde etkili olduğu şeklinde yorumlandı. Referans numunelere ait DSC diyagramları aşağıda Şekil 6.2’de verilmiştir. Diğer karışımlara ait DSC diyagramları EK-B’de verilmiştir. Diyagramlardan da görülebileceği gibi matris malzemesi türüne göre erime pik sıcaklık değerleri değişiklik göstermektedir. Bu durum yukarıda ifade edildiği gibi ana matris malzesinin erime sıcaklıkları üzerinde etkili olduğu ve farklı pik sıcaklıkları gösterdiği şeklinde yorumlanmıştır.

Çizelge 6.2 : DSC test sonuçları ve elde edilen % Xc değerleri.

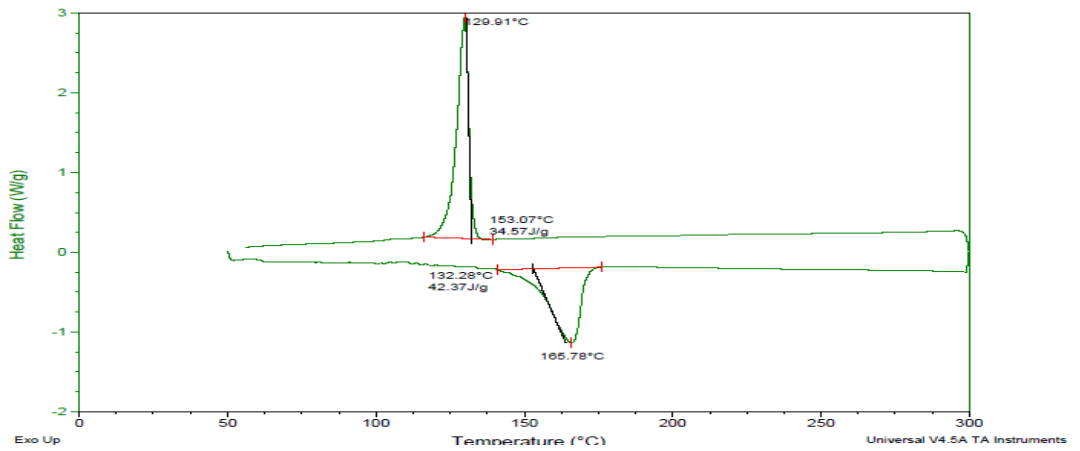
Numune	Te (°C)	ΔHe (J/g)	% Xc
S1-Hm	170,47	74,07	35,78
S2-Hm	165,87	14,03	6,78
S3-Hm	165,78	42,37	20,47
S-1	166,61	65,79	38,76
S-2	171,83	76,02	44,79
S-3	165,45	26,62	15,68
S-4	170,20	60,18	39,29
S-4.1	167,98	59,78	39,03
S-5	169,37	66,97	43,72
S-5.1	170,41	70,11	45,77
S-6	168,70	62,08	40,53
S-7	167,45	59,23	38,67
S-8	172,82	60,39	39,42
S-9	171,61	85,63	50,94
S-10	171,06	66,21	39,39
S-11	167,75	53,07	37,48
S-11.1	169,71	51,59	36,44
S-12	172,84	61,88	43,70
S-13	171,03	63,41	44,78
S-13.1	170,00	62,00	43,79
S-14	173,26	72,85	51,45
S-15	167,69	60,18	85,51
S-15.1	168,36	58,71	83,42
S-16	167,32	57,31	40,48
S-16.1	170,50	54,89	38,77



a) S1- Hm kodlu numuneye ait DSC diyagramı.



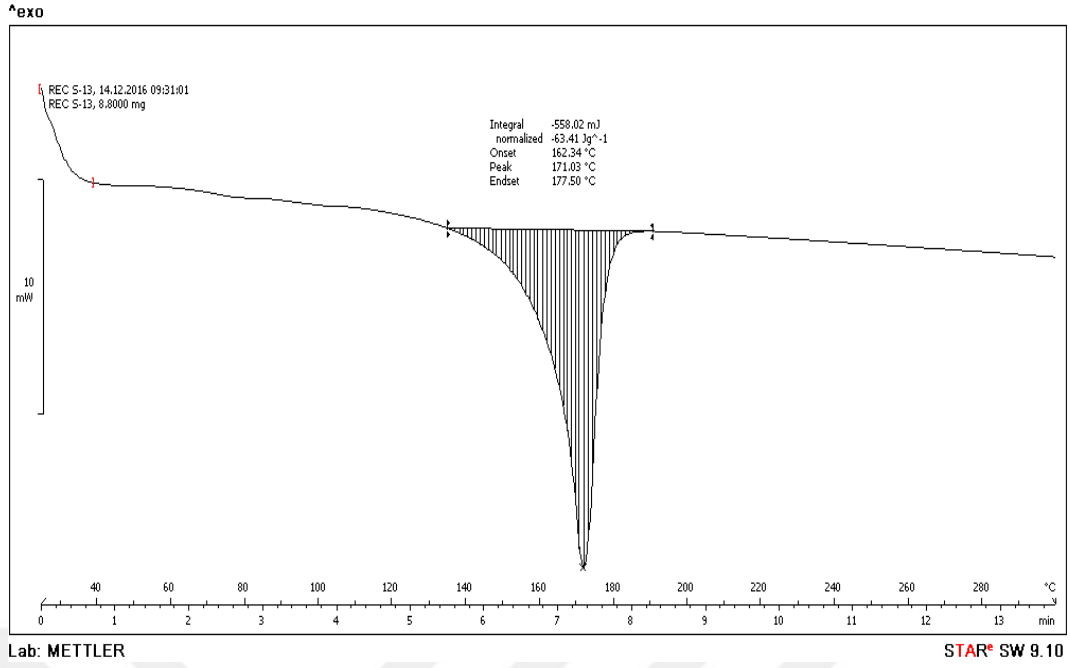
b) S2- Hm kodlu numuneye ait DSC diyagramı.



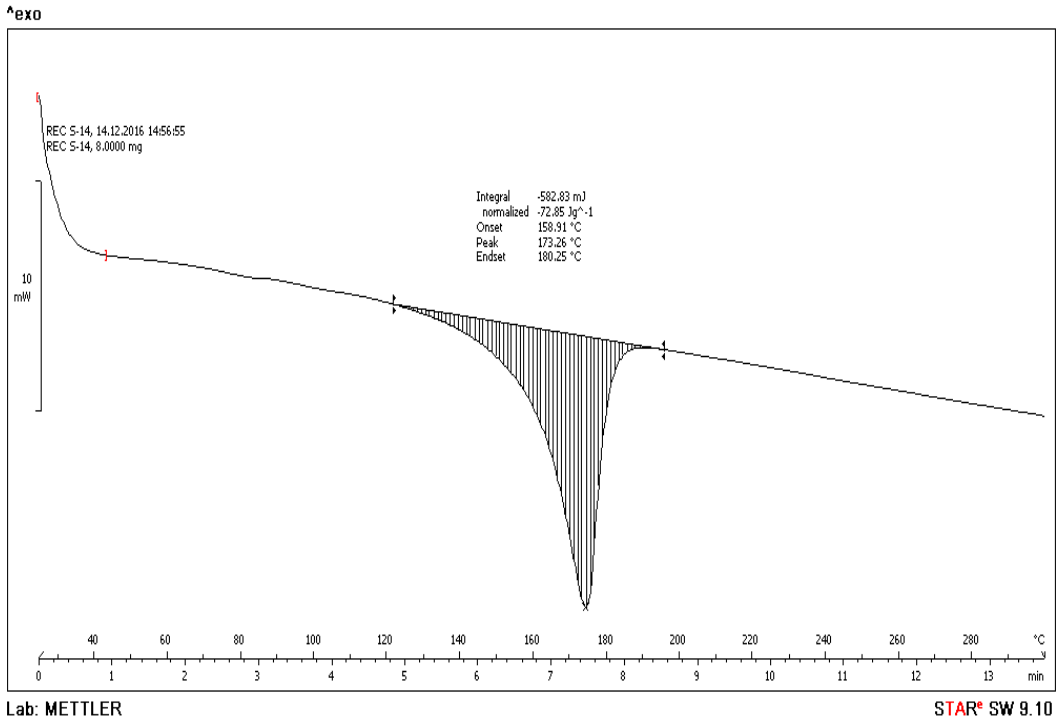
c) S3- Hm kodlu numuneye ait DSC diyagramı.

Şekil 6.2. Referans numunelere ait DSC diyagramları.

Yukarıda ifade edilen katkı ve dolgu malzeme türünün etkisi açık bir şekilde ana matris malzemesi PPH olan S-12, S-13 ve S-14 deney kodlu karışımlarında fark edildi. Buna göre vollastonit içeren S-14 karışımı yüzde kristallik değerinin, talk içeren S-13'e göre ve diğer tüm karışımlara göre en yüksek değere sahip olduğu gözlemlendi. Bu durumun vollastonitin sahip olduğu yapıdan kaynaklandığı ve karışım içerisinde vollastonit oranının artışının kristallik oranını arttırdığı şeklinde yorumlandı. Referans numuneler içinde PPH katkısının yüzde kristallenme derecesini arttırdığı, yapı içinde kristallik oranlarda eşit karışımlarda kristallik oranının PPC'nin yapısına bağlı olarak azaldığı gözlemlenmiştir. PPC katkısı karışımlarda kristal erime sıcaklığını düşürmüştür. Bu durumun matris malzemesi içerisindeki farklı yapılardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı şekilde matris malzemesinin sahip olduğu morfolojinin de kristal erime sıcaklıkları üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda kullanılacak olan uygulamalarda ya da sıcaklığın önemli bir parametre olarak kullanılacağı uygulamalarda bunun göz önünde bulundurularak matris malzemesi seçiminin yapılması gerektiği ortaya çıkmaktadır. SEM incelemelerinde yapı içindeki lamel tabakalarının kristallik oranı sonuçlarını desteklediği ve matris malzemesinin türüne göre bunun farklılık gösterdiği gözlemlenmiştir. Talk katkısının erime sıcaklıkları üzerinde herhangi etkisi gözlenmemiştir. Aşağıda verilen Şekil 6.3 incelendiğinde katkı ve dolgu malzemelerinin etkisi açıkça görülecektir. Şekillerde görüleceği gibi erime sıcaklığı açısından PPC'de SEBS katkısının kristal erime sıcaklığı üzerinde etkili olmadığı, etilen oktan kopolimerin ise kristal erime sıcaklığını yaklaşık olarak 2 °C düşürdüğü belirlendi. Benzer şekilde ana matris malzemesi PPH olan karışımlarda da SEBS ve etilen oktan karışımının erime sıcaklığı üzerine çok fazla etkili olmadığı gözlemlendi. Bu durum erime sıcaklıkları üzerinde ana matris malzemesinin daha önemli olduğu ve pik sıcaklıklarının ana matris malzemesine göre değişiklik gösterdiği şeklinde yorumlandı. Karışımlara eklenen talk ve vollastonit karşılaştırıldığında, talkın aksine vollastonitin erime sıcaklığını arttırdığı gözlemlenmektedir. Çizelge 6.2'de verilen sonuçlar incelendiğinde vollastonitin talka göre hem kristallik oranını hem de kristal erime sıcaklığını arttırdığı görülmektedir. Bu durumun vollastonitin sahip olduğu yapıdan kaynaklandığı ve karışımlarda talk yerine vollastonit kullanımının daha iyi mekanik özellikler ve çizilme dayanımı elde edileceği şeklinde yorumlanmıştır. Çizikle ilgili yapılan ölçüm sonuçlarından da bu durum teyit edilmiştir.



a) S-13 kodlu referans numuneye ait DSC diyagramı.



b) S-14 kodlu referans numuneye ait DSC diyagramı.

Şekil 6.3. Talk ve Vollastonit kullanılan numunelere ait DSC diyagramları.

6.4 Fiziksel Test Sonuçları

Çizelge 6.3’de belirtilen Shore D, sertlik test sonuçları yer almaktadır. Referans numuneler S1-Hm, S2-Hm ve S3-Hm’nin sırasıyla sertlik sonuçları; 63 , 71, 68 ’dir. Hem talk hemde vollastonit içeren S-12’in sertlik sonucu 68 iken sadece talk içeren S-13’ün sertlik değeri ile sadece vollastonit içeren S-14’ün sertlik değeri 65 ölçüldü. Elastomer tipi olarak TAIPOL 6150 içeren S-5’in sertlik değeri 71 iken, ENGAGE 8150 içeren S-5.1’in sertlik değeri 69 bulundu. TAIPOL 6150 içeren S-11 ’in sertlik sonucu 58 bulunurken, ENGAGE 8150 içeren S-11.1’in sertlik değeri 53 bulundu. Elde edilen sonuçlar; TAIPOL 6150 katkı malzemesinin sertlik değerini ENGAGE 8150 katkı malzemesine göre arttırdığını ortaya çıkardı. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, talkın karışımların sertliğini arttırdığı gözlemlendi. Bu durum yapı içerisindeki katkı ve dolgu malzemesi türüne göre sertlik değerinin farklılık gösterdiği ve sertliğin ve darbe dayanımının önemli olduğu uygulamalarda katkı ve dolgu malzeme türünün göz önünde bulundurulması gerektiği aksi takdirde karışımlardan beklenen özelliklerin elde edilemeyeceği şeklinde yorumlandı.

Çizelge 6.3 : Deneyde elde edilen Shore D sertlik ölçüm sonuçları.

Numune Kodu	Sertlik (Shore D)	Numune Kodu	Sertlik (Shore D)	Numune Kodu	Sertlik (Shore D)
S1-Hm	63	S-5.1	69	S-13	65
S2-Hm	71	S-6	67	S-13.1	65
S3-Hm	68	S-7	65	S-14	65
S-1	64	S-8	70	S-15	63
S-2	71	S-9	68	S-15.1	60
S-3	67	S-10	63	S-16	58
S-4	64	S-11	58	S-16.1	57
S-4.1	62	S-11.1	53		
S-5	71	S-12	68		

Hazırlanan numunelere ait yoğunluk, kül, MFI ve sertlik değerleri Çizelge 6.4’de yer almaktadır. Referans numunelerde, yoğunluk değerleri hem S1-Hm hem de S3-Hm için $0,90 \text{ g/cm}^3$ iken, S2-Hm’nin yoğunluğu $0,91 \text{ g/cm}^3$ olarak ölçüldü. Yoğunluk ölçüm sonuçları karşılaştırıldığında yoğunlukların farklı olmadığı benzer olarak ölçüldüğü gözlemlendi. Bu durum üzerinde PP’nin etkili olduğu düşünülmektedir.

PPH temelli matrisle sahip hazırlanan numuneler arasında S-13.1'in yoğunluğu $0,99 \text{ g/cm}^3$ olarak yoğunluğu en düşük karışım kaydedilirken; S-8 kodlu numunenin yoğunluğu $1,07 \text{ g/cm}^3$ değerinde ölçüldü. S-8 kodlu karışım en yüksek yoğunluğa sahip numune oldu. Bu durum yapıdaki PPH ve talk oranının artışına bağlı olarak yoğunluğun artması şeklinde yorumlandı. Karışım içerisinde talk miktarı artışının yoğunluğu arttırdığı, silikon miktarının ise yoğunluğu bir miktar düşürdüğü gözlemlendi. PPH ana matris malzemesi kullanılan S-13 kodlu numunenin yoğunluğu $1,00 \text{ g/cm}^3$ olarak bulundu. S-13 kodlu numune ile S-13.1 kodlu numune arasında ki yoğunluk farklılığının S-13.1 kodlu numune içeriğinde ki ENGAGE 8150 katkı malzemesinin S-13 kodlu numunede kullanılan TAIPOL 6150 katkısına göre daha hafifletici etki göstermesinden kaynaklandığı düşünüldü. Benzer şekilde ENGAGE 8150 'nin aynı yoğunluk üzerindeki düşürücü etkisi, S-5.1 kodlu numune'de TAIPOL 6150 kullanılan S-5 kodlu numuneye göre fark edildi. Aynı şekilde PPH ana matris malzemesi temelli numuneler arasında S-14 kodlu numunenin yoğunluğu $1,01 \text{ g/cm}^3$ olarak bulundu. S-13 kodlu numune ile S-14 kodlu numuneler arasındaki yoğunluk farklılığı nedeni; S-13 kodlu numune içeriğinde yer alan talk dolgu malzemesinin S-14 kodlu numunede kullanılan vollastonit dolgu malzemesine göre hafifletme özelliği açısından daha verimli sonuç vermesi olarak yorumlandı. Bu durum yoğunluğun önemli olduğu uygulamalarda bunun göz önünde bulundurulması gerektiğini, katkı ve dolgu malzemelerinin türünün mekanik ve termal özellikleri değiştirmeden yoğunluğu düşürecek şekilde seçilmesi gerektiğinin önemini ortaya çıkarmaktadır. PPC temelli numuneler arasında en hafifi S-16.1 kodlu numune olup, yoğunluk değeri $0,98 \text{ g/cm}^3$; en yüksek yoğunluğa sahip karışım ise S-7 kodlu numune olup yoğunluğu $1,07 \text{ g/cm}^3$ olarak ölçüldü. ENGAGE 8150 elastomer tipi kullanılan S-11.1 kodlu karışımın yoğunluğu $0,99 \text{ g/cm}^3$ olurken, TAIPOL 6150 kullanılan karışımın yoğunluğu ise $1,00 \text{ g/cm}^3$ değerinde bulundu. ENGAGE 8150 elastomerinin TAIPOL 6150 tipi elastomere göre PPC temelli karışımda da çok ciddi bir etkisi olmasa da bir miktar hafifletme etkisi oluşturduğu anlaşıldı. Yine S-4 ve S-4.1 kodlu numuneler karışım içeriği açısından karşılaştırıldığında, katkı olarak ENGAGE 8150 kullanılan S-4.1 kodlu numunenin yoğunluğunun, TAIPOL 6150 kullanılan S-4 kodlu numunenin yoğunluğuna göre daha düşük değerde olduğu görüldü. Bu durum katkı oranına bağlı olarak numune yoğunluklarının bir miktar arttığı, katkı ve dolgu malzemesi olarak kullanılan malzemelerin yoğunluk üzerinde etkili olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Ana matris malzemesi olarak hem PPH hem

de PPC içeren S-3, S-6, S-15 ve S-15.1 kodlu karışımlarının yoğunlukları incelendiğinde; yoğunluğu en düşük olan $0,99 \text{ g/cm}^3$ ile S-15.1 kodlu numune ve yoğunluğu en yüksek olan ise $1,06 \text{ g/cm}^3$ ile S-6 kodlu numune olarak bulundu. TAIPOL 6150 içeren S-15 kodlu numune, ENGAGE 8150 içeren S-15.1 kodlu numune yoğunlukları karşılaştırıldığında, katkı olarak ENGAGE 8150'nin hafifletme etkisi belirgin bir şekilde ortaya çıktı. Bu durum yukarıda ifade edilen şekilde karışımlarda kullanılan katkı malzemelerinin yapısında yoğunluk üzerinde etkili olduğu şeklinde yorumlandı.

Çizelge 6.4'de numunelerin MFI değerleri yer almaktadır. Referans numuneler olan S1-Hm, S2-Hm ve S3-Hm'nin MFI değerleri sırasıyla; 24.23, 17.88 ve 24.56 g/10dk olarak bulundu. PPH ana matrisi içeren numunelerin MFI değeri S-14'de en düşük değer olan 11.68 g/10 dk olarak bulunurken, S-9 'de ise en yüksek değer olan 21,39 g/10 dk olarak kaydedildi. TAIPOL 6150 içeren S-5 'in MFI değeri 20.35 g/10 dk, ENGAGE 8150 içeren S-5.1'in MFI değeri ise 13.96 g/10 dk olarak bulundu. Bu durumun ENGAGE 8150 içerikli numunelerin TAIPOL 6150 içeren numunelere göre PPH matrisli numunelerde akışkanlığı artırma özelliğinden kaynaklandığı şeklinde yorumlandı. Aynı şekilde TAIPOL 6150 içeren S-13 'ün MFI değeri 13.74 g/10 dk ölçülürken, ENGAGE içeren S-13.1 'in ise MFI değerinin 12.00 g/10 dk olarak bulunması; katkı türü değişikliğinin akışkanlıkta etkili olduğu yorumunu güçlendirdi. Dolgu olarak vollastonit içeren S-14 'ün MFI değeri 11.68 g/10 dk olup, içeriğinde talk dolgusu bulunan S-13'e göre daha az akışkan özellik gösterdiği belirlendi. Bu durumun talk ve vollastonitin sahip olduğu yapının akışkanlık üzerinde etkili olmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlandı. PPC ana matrisli numunelerde S-10 karışımının MFI değeri 39.90 g/10dk olup, en yüksek akışkanlık gösteren karışım olarak bulunurken, S-16'nın 20.71 g/10dk MFI değeri ile en düşük akışkanlığa sahip numune oldu. TAIPOL 6150 içeren S-4'ün MFI değeri 36.78 g/10dk iken ENGAGE 8150 içeren S-4.1 'ün MFI 'ı ise 27.21 g/10dk değerinde ölçüldü. ENGAGE 8150 içeren S-11.1 karışımında MFI değeri 21.28 g/10dk olurken, TAIPOL 6150 içeren S-11 karışımına göre daha yüksek MFI değeri elde edildi. Bu durum PPH ile benzer şekilde PPC'de de katkı türü değişikliğinin akışkanlıkta etkili olduğu ve benzer özellikler gösterdiği şeklinde yorumlandı.

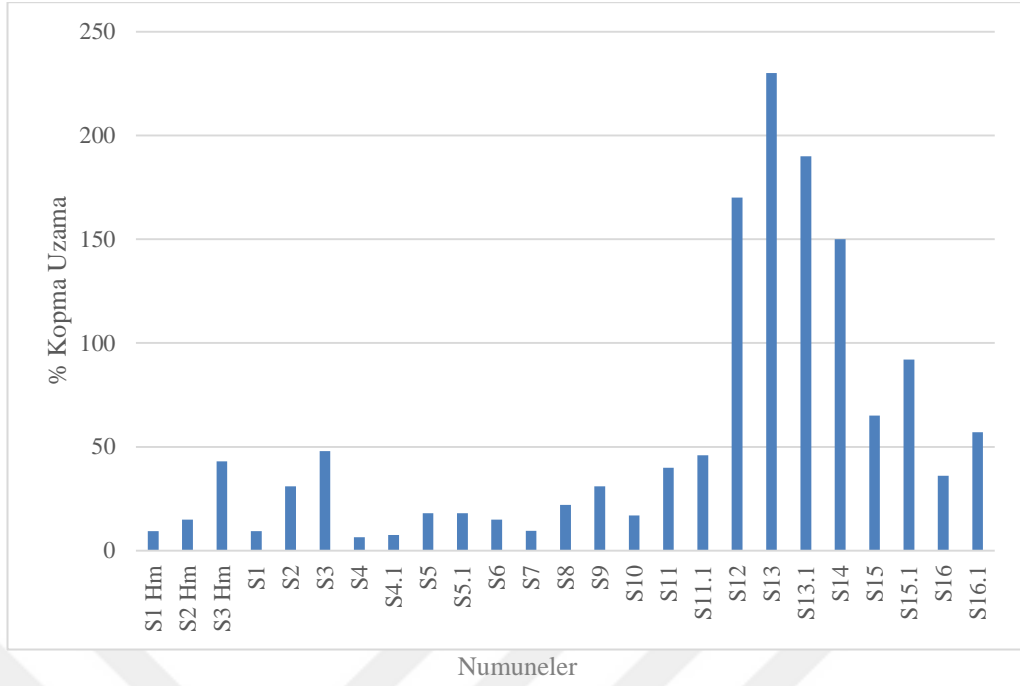
Çizelge 6.4 : Denejde elde edilen fiziksel testler ölçüm sonuçları.

Numune Kodu	Yoğunluk (g/cm ³)	Kül Miktarı	MFI(230 °C, 2,16 kg) g/10dk	Sertlik (Shore D)
S1-Hm	0,90	-	24,23	63
S2-Hm	0,91	-	17,88	71
S3-Hm	0,90	-	24,56	68
S-1	1,00	14,01	37,46	64
S-2	1,02	15,02	18,28	71
S-3	1,00	13,51	27,65	67
S-4	1,05	20,24	36,78	64
S-4.1	1,03	19,07	27,21	62
S-5	1,05	19,27	20,35	71
S-5.1	1,04	19,28	13,96	69
S-6	1,06	20,97	24,02	67
S-7	1,07	22,45	32,56	65
S-8	1,07	21,61	16,62	70
S-9	1,01	14,82	21,40	68
S-10	1,00	13,93	39,90	63
S-11	1,00	14,16	20,71	58
S-11.1	0,99	14,00	21,28	53
S-12	1,01	14,04	14,50	68
S-13	1,00	13,61	13,74	65
S-13.1	0,99	13,70	12,00	65
S-14	1,01	13,97	11,68	65
S-15	1,01	14,28	13,70	63
S-15.1	0,99	13,84	16,44	60
S-16	1,00	13,61	20,53	58
S-16.1	0,98	13,58	21,54	57

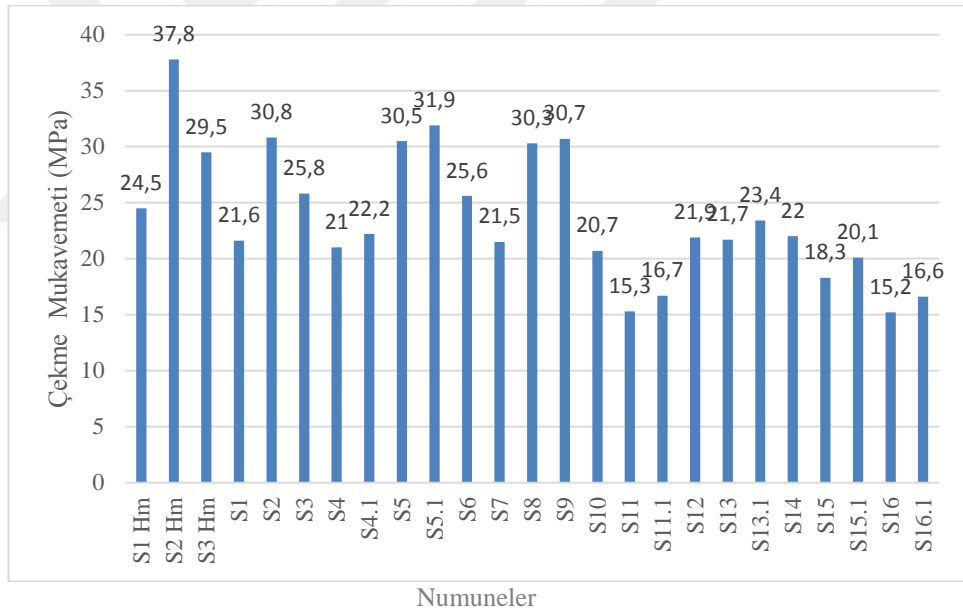
Hem PPH hem de PPC içeren numuneler arasında S-3'ün MFI değeri 27.65 g/10dk olarak en yüksek akışkanlığa sahip olurken, S-15 'in ise MFI değeri 13.70 g/10dk ile en düşük akışkanlık değerini gösterdi. Katkı olarak ENGAGE 8150 içeren S-15.1'in MFI değeri 16.44 g/10dk olup, TAIPOL 6150 içeren S-15'e göre daha akışkan olduğu belirlendi. Tüm numuneler içinde MFI değeri en yüksek numune S-10 kodlu numune oldu. PPC matrisli S-10 'un akışkanlığı PPH temelli S-9'a göre daha akışkan özellik göstermesi PP ana matris farklılığının MFI sonuçları üzerine etkili olduğu şeklinde yorumlandı. Yapılan bu yorum, PPH matrisli S-12 kodlu numunenin MFI'ı 14.50 g/10dk iken PPH matrisli S-11'e göre daha az akışkanlık göstermesi sonucu ile de doğrulandı. Elde edilen verilerden, PPC matrisli numunelerin PPH temelli numunelere göre daha yüksek MFI değerleri verdiği bunda matris malzemesinin sahip olduğu morfolojik ve kristalizasyonun MFI üzerinde oldukça etkili olduğunu ortaya çıkardı.

6.5 Mekaniksel Test Sonuçları

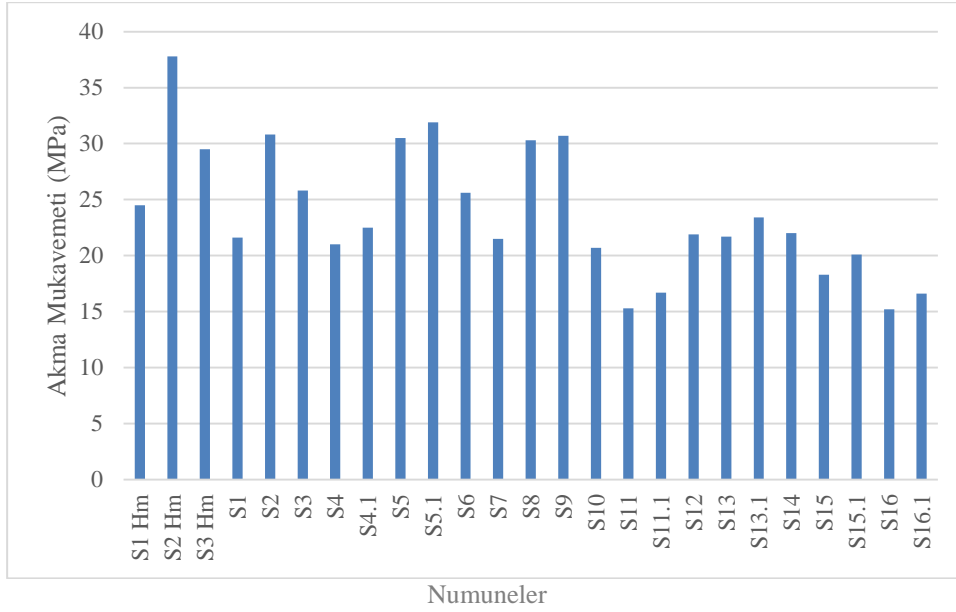
Şekil 6.4’de hazırlanan ileri kompozitlerin % kopma-uzama değerleri yer almaktadır. Referanslar arasında en yüksek kopma-uzama değeri S3-Hm’nin olup 43’tür, en düşük kopma uzama değeri ise S1-Hm’nin 9,4 olarak tespit edildi. PPH temelli kompozitlerde, PPC temelli kompozitlere göre yüksek oranda kopma-uzama oranı elde edildiği görüldü. PPC temelli ENGAGE 8150 içeren kompozitlerin TAIPOL 6150 içerenlere kıyasla kopma-uzama oranı olduğu ortaya çıktı. PPC temelli S-16.1’in 57, S-16’nın 36 olan değerine göre ve S-4.1’in 7,6 değeri ise S-4’ün 6,4 değerine göre daha yüksek kopma-uzaması tespit edildi. PPH temelli S-5, değeri S-5.1’in kopma uzama değeri aynı olup bu değer 18’dir. S-13’ün 230 olan değeri, S-13.1’in 190 değerine göre daha yüksek kopma uzaması değeri bulundu. Buna göre PPH temelli kompozitte TAIPOL 6150 elastomeri, ENGAGE 8150 elastomerine göre kompozitin kopma uzamasını artırırken; PPC temelli kompozitte ise azalttığı ortaya çıktı. Bu durumun kristallenme oranında ki farklılıktan kaynaklandığı düşünülmektedir. Karışımların yapısı içerisinde boşluk olmadığına hazırlanan numunenin çok iyi karıştığı bilinmektedir. Yoğunluk testlerinden elde edilen sonuçlar yapı içerisinde boşluk olmadığını ve karışımların başarılı bir şekilde yapıldığını desteklemektedir. SEBS’in talkla sinerjik karışım oluşturduğu S-13’ün 230 olan değeri için en yüksek yüzde kopma uzama gözlemlenmiştir. Vollastone’da benzer etki gösterdiği ortaya çıkmıştır. Bu durum homojen bir karışım için karışımda kullanılan malzemelerin özelliklerinin iyi bilinmesi gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Şekil 6.5’de numunelerin çekme mukavemeti ve Şekil 6.6’de akma mukavemeti test sonuçları aynı olarak yer almaktadır.



Şekil 6.4. Numunelerin % kopma-uzama değerleri.



Şekil 6.5. Numunelerin çekme mukavemeti değerleri.

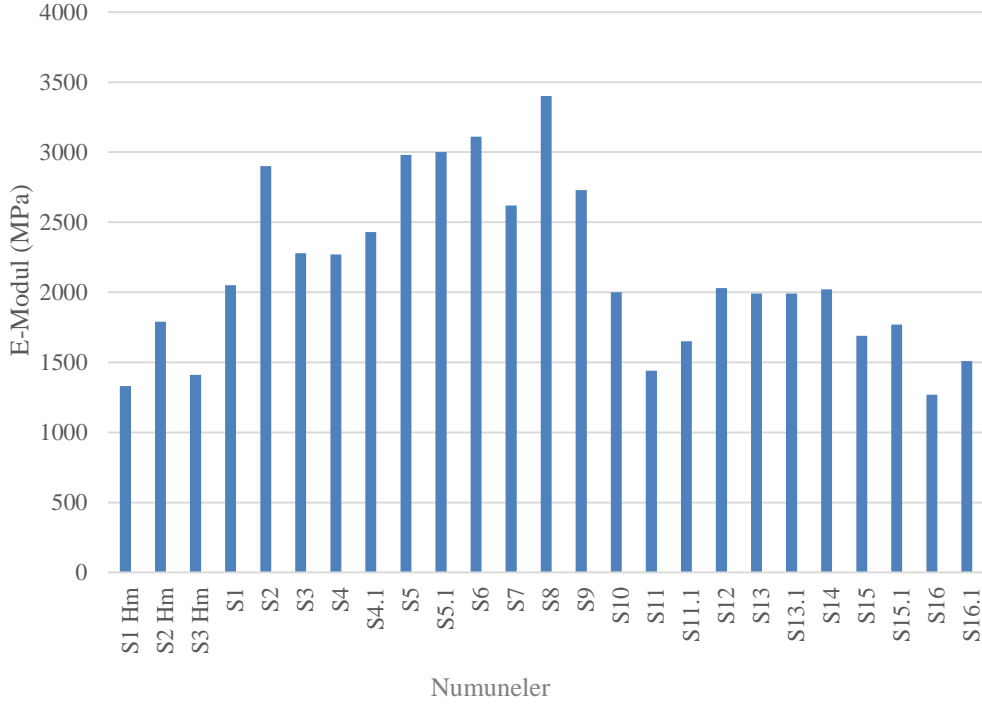


Şekil 6.6. Numunelerin akma mukavemeti değerleri.

Şekil 6.7’de, numunelerin her birinin elastik modül değerleri yer almaktadır. Referans olarak kullanılan ham malzemeler ve elastik modül (E-Modül) değerleri sırasıyla; S1-Hm’nin 1330 MPa, S2-Hm’nin 1790 MPa ve S3-Hm’nin 1410 MPa bulundu. Hazırlanan kompozitler içinde ana matrisi PPH olan S-8 numunesinin E-Modül değeri 3110 MPa ile en yüksek elastik modül değeri oldu. En düşük elastik modül değeri ise S-16 ’nın 1270 MPa olarak bulundu. Elastomer olarak kullanılan TAIPOL 6150 kullanılan S-5’in elastik modül değeri 2980 MPa, ENGAGE 8150 kullanılan S-5.1’in elastik modül değeri 3000 MPa bulundu. TAIPOL 6150 kullanılan S-13’de ve ENGAGE 8150 kullanılan S-13.1’in elastik modülü 1990 MPa olarak ölçüldü.

E-Modülü değeri sertliğin bir ölçüsüdür. Elastik modülün dolayısıyla sertliğe kullanılan elastomer tipleri TAIPOL 6150 ve ENGAGE 8150 ‘nin birbirine göre farklı bir etkisi olmadığı sonucu ortaya çıktı. Dolgu malzemesi hem talk hem de vollastonit içeren S-11 malzemesinde elastik modül değeri ise 1440 MPa, sadece talk dolgusu içeren S-13 ’ün elastik modülü 1990 MPa iken sadece taşıyını içeren S-14’ün elastik modülü ise 2020 MPa ölçüldü. Bundan dolayı vollastonit dolgusunun, talka göre sertliği artırıcı özellikte olduğu belirlendi. PPC temelli hazırlanan kompozit malzemeler içinde S-7’nin elastik modülü 2620 MPa olup, en sert kompozit olduğu tespit edilirken S-16’nın ise bulunan elastik modül değeri 1270 MPa ile en yumuşak malzeme oldu. Elastomer olarak TAIPOL 6150 kullanılan S-4’ün elastik modül değeri 2270 MPa bulunurken, ENGAGE 8150 kullanılan S-4.1’in elastik modül değeri ise 2430 MPa olarak sonuçlandı. ENGAGE

8150 kullanılan S-16.1'nin elastik modül değeri 1510 MPa iken TAIPOL 6150 kullanılan S-16'ya göre daha yüksek olduğu tespit edildi. Sonuç olarak, PPC temelli kompozitlerde ENGAGE 8150'nin TAIPOL 6150'ye göre karışımın daha sert özellik göstermesinde etkili olduğu ortaya çıktı. Yapısında hem PPH hem de PPC olan kompozitler arasında S-6'nın elastik modül değeri 3110 MPa olup, en yüksek sertliğe sahip kompozittir. TAIPOL 6150 içeren S-15'in elastik modül değeri 1690 MPa iken ENGAGE 8150 içeren S-15.1'in ise elastik modül değeri 1770 MPa bulundu.

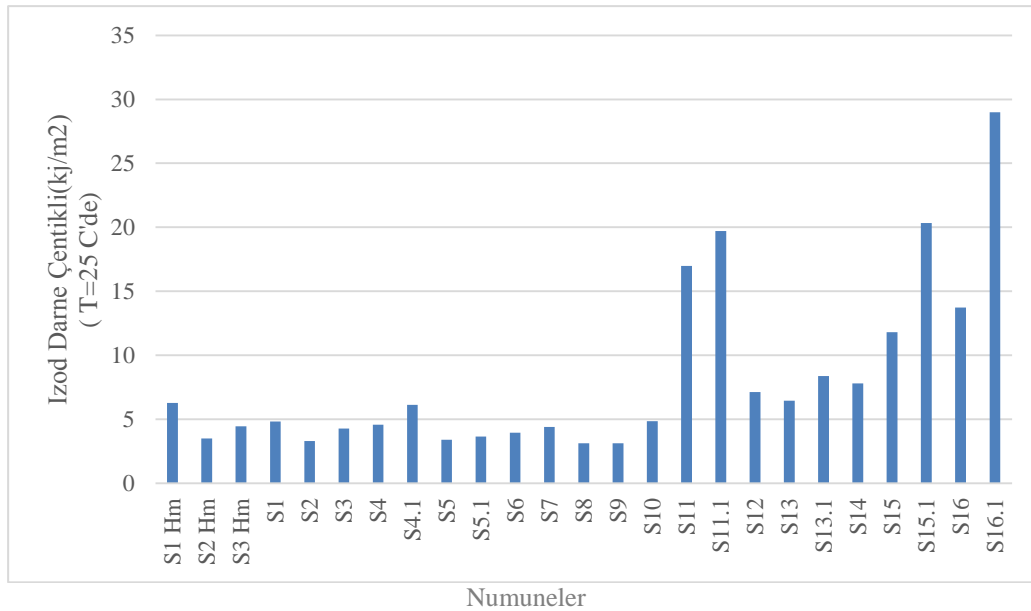


Şekil 6.7. Elastik modül değerleri.

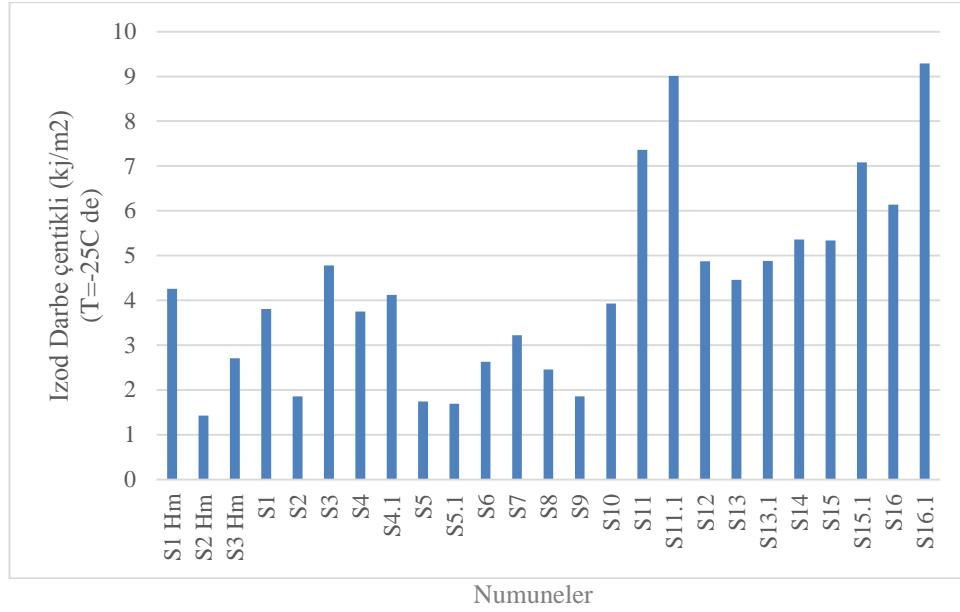
Şekil 6.8'de 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen Izod darbe mukavemeti (çentikli) test sonuçları yer almaktadır. Referansların test sonuçları S1-Hm 'nin 6,28 kJ/m², S2-Hm'nin 3,5 kJ/m² ve S3-Hm 'nin ise 4,46 kJ/m² 'dır. Izod darbe mukavemeti, çentikli testinde PPH içeren kompozitler arasında en yüksek darbe dayanım değer S-13.1'in 8,37 kJ/m² iken en düşük değer S-9 'un 3,12 kJ/m² değerinde ölçüldü. TAIPOL 6150 içeren S-5 'in darbe dayanımı değeri 3,41 kJ/m² iken ENGAGE 8150 içeren S-5.1 'in ise 3,65 kJ/m² bulundu. TAIPOL 6150 içeren S-13 'ün darbe dayanım değeri 6,45 kJ/m² iken ENGAGE 8150 içeren S-13.1 ise 8,37 kJ/m² ölçüldü. Bu sonuçlara göre PPH temelli matrisli hazırlanan kompozitlerde elastomer olarak TAIPOL 6150'in ENGAGE 8150 elastomerine göre darbe dayanım değerini arttırdığı belirlendi. Hem Talk hem de vollastonit içeren S-12'nin darbe dayanımı 7,12 kJ/m² bulunurken, sadece vollastonit dolgusu içeren S-14'ün darbe dayanımı

7,81 kJ/m² bulundu. Sadece talk dolgusu içeren S-13'ün darbe dayanım değerinin talk içeren S-14 darbe dayanım değerinden düşük çıktı. Bu sonuçlar çerçevesinde, PPH temelli kompozitlerde dolgu maddesi olarak vollastonit, talka göre daha darbe dayanımlı kompozit elde edilmesine katkı sağladığı belirlendi.

PPC içeren kompozitler arasında en yüksek darbe dayanım değeri S-16.1'in 29 kJ/m² iken en düşük darbe dayanım değeri S-7'nin 4,41 kJ/m² ölçüldü. TAIPOL 6150 içeren S-4'ün darbe dayanımı 4,57 kJ/m² iken ENGAGE 8150 içeren S-4.1'in ise 6,12 kJ/m² bulundu. TAIPOL 6150 içeren S-11 'in 16,99 kJ/m² iken S-11.1'in 19,70 kJ/m² ölçüldü. ENGAGE 8150 içeren S-16.1'in darbe dayanımı 29,00 kJ/m² TAIPOL 6150 içeren S-16'nın 13,74 kJ/m² ölçülürken, ENGAGE 8150 içeren S-16.1'e göre daha düşük darbe dayanımı olduğu tespit edildi. Sonuç olarak PPC temelli kompozitlerde ENGAGE 8150'nin TAIPOL 6150'ye göre darbe dayanım değerini arttırdığı ortaya çıktı. Hem PPH hem de PPC içeren kompozitler ve sırasıyla darbe dayanım değerleri; S-3'ün 4,28 kJ/m² S-6'nın 3,95 kJ/m² S-15'in 11,81 kJ/m² ve S-15.1'in ise 20,33 kJ/m² bulundu. TAIPOL 6150 içeren S-15'de ENGAGE 8150 içeren S-15.1'e göre daha düşük darbe dayanımı sonucu elde edildi. Şekil 6.9'da numunelerin -25 °C sıcaklıkta ki Izod darbe mukavemeti, çentikli test sonuçları yer almaktadır.

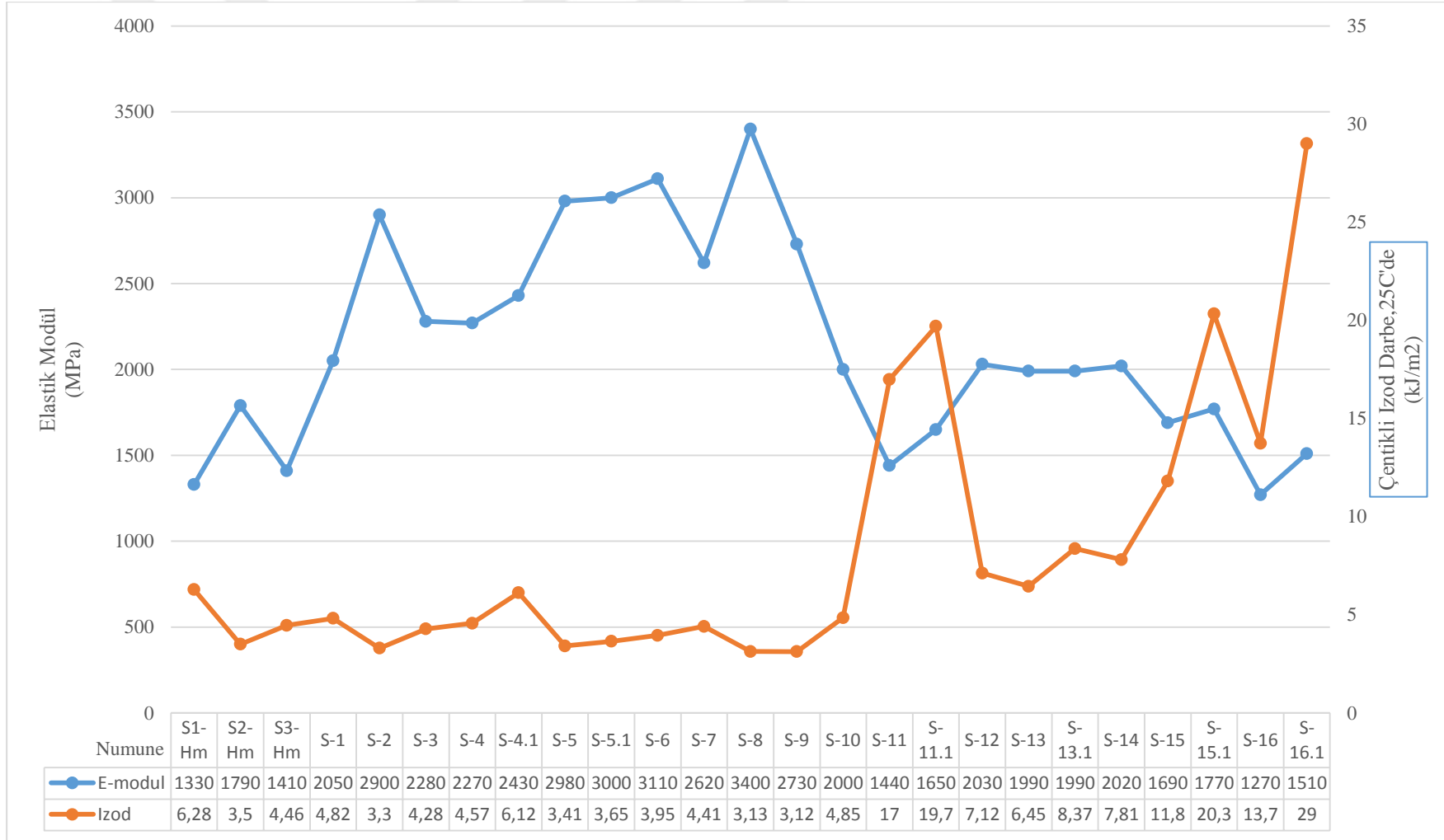


Şekil 6.8. Numunelerin Izod darbe mukavemeti, çentikli (25 °C'de) test sonuçları.

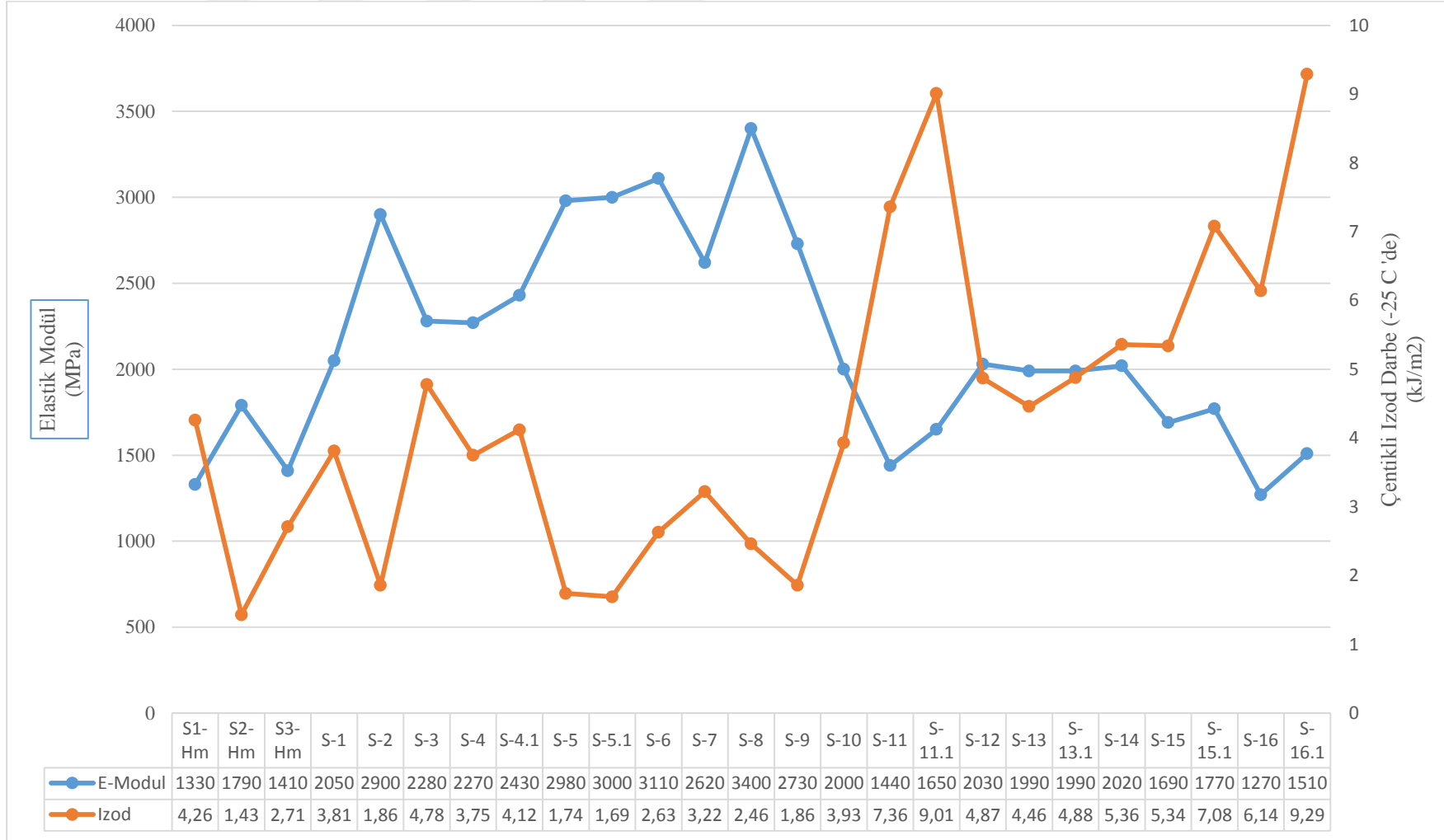


Şekil 6.9. Numunelerin Izod darbe mukavemeti,çentikli(-25 °C'de) test sonuçları.

Şekil 6.10'de numunelerin 25 °C sıcaklık koşullarında Izod darbe, çentikli-elastik modül değerlerini içeren grafik bulunmaktadır. Şekil 6.11'de numunelerin -25 °C'de ölçülen Izod darbe çentikli değerlerini gösteren grafik yer almaktadır.



Şekil 6.10. Izod darbe mukavemeti, çentikli (25 °C'de) Elastik modül karşılaştırması



Şekil 6.11. Izod darbe mukavemeti, çentikli (-25 °C'de) Elastik modül karşılaştırması

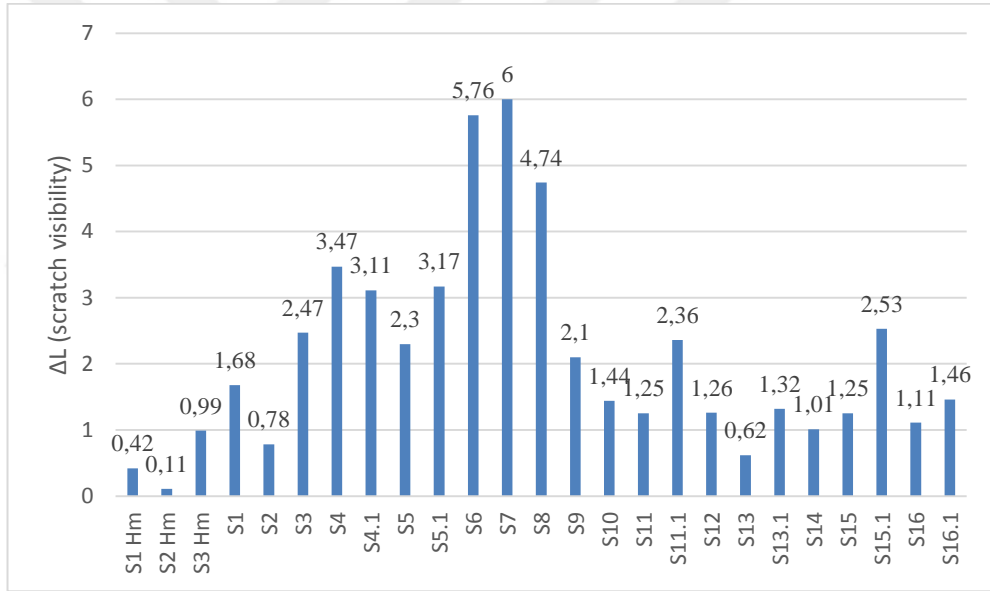


6.6 Çizik Görünürlüğü Test Sonucu

Her bir numune için test öncesi renk terimleri olan (L_1^*, a_1^*, b_1^*) ve test sonrası renk terimleri (L_2^*, a_2^*, b_2^*) kullanılarak denklem (6.2) ile ΔE_{ab}^* renk farkı bulundu:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (6.2)$$

Literatüre göre deltaE <1.5 olması çizikğin gözle hiç fark edilmemesi anlamına gelmektedir [61]. Şekil 6.12’de çizik görünürlüğü için renk farkı ölçümü test sonuçları yer almaktadır. Buna göre referanslar arasında en düşük renk farkı S2-Hm’nin 0,11 ve en yüksek renk farkı ise S3-Hm’nin 0,99 ölçüldü. Numuneler arasında en düşük renk farkı S-13’ün 0,62 olarak bulunurken en yüksek renk farkı ise S-7’nin 6,0 ölçüldü. Hem S-11 hem de S-15’in renk farkı ölçüm değeri 1,25 bulundu.



Şekil 6.12. Çizik görünürlüğü test sonuçları.

Çizik görünürlüğü üzerinde PP’nin sahip olduğu yapının homopolimer veya kopolimer olması etkili olmaktadır. Referans numuneler karşılaştırıldığında yüksek homopolimer yapıda ise kopolimer yapıya göre çizilmeye karşı direnç daha düşüktür. Homopolimer ve kopolimer PP karşılaştırıldığında çizilmeye karşı direncin azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun zincirler arasında ki bağlardan kaynaklı olabileceği ya da molekül zincirlerinin birbirine göre konumundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Yine referans numunelerle yapılan incelemelerde kristallenme

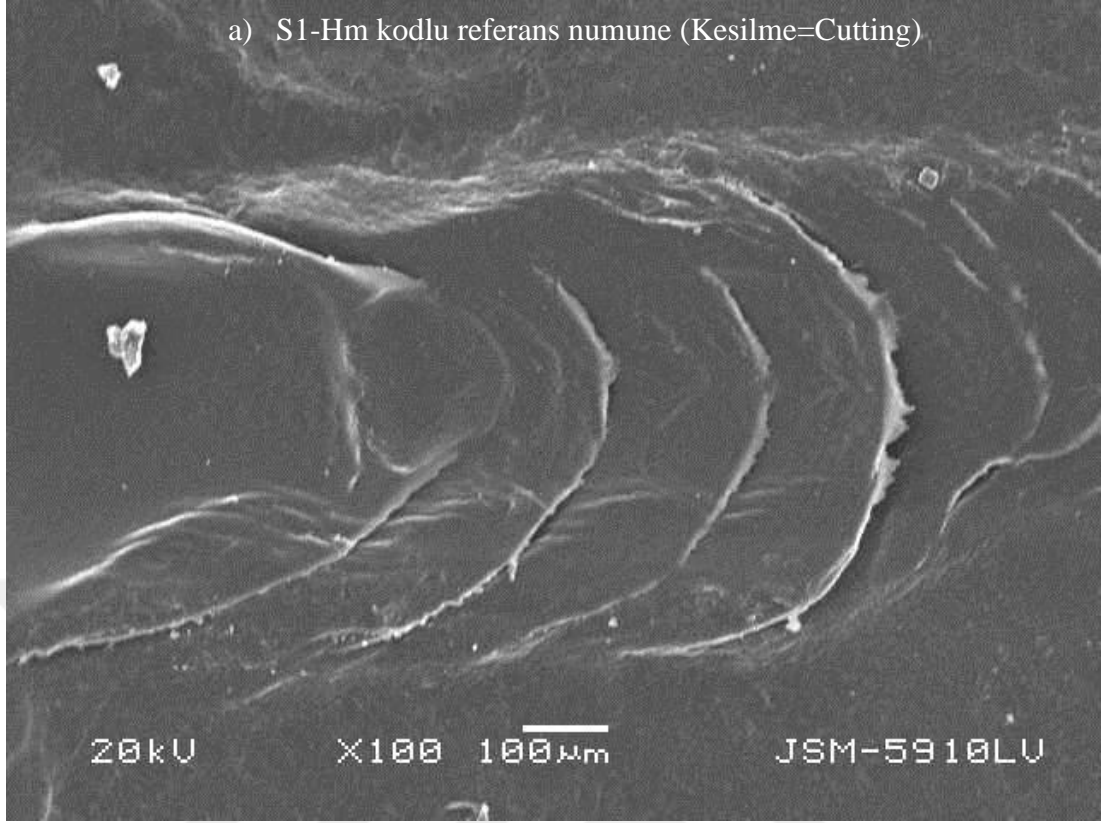
oranının çizilmeye karşı direnç üzerinde etkili olduğu gözlemlenmiştir. Hazırlanan PP karışımlar karşılaştırıldığında talk oranının artmasının Şekil 6.12’de de anlaşılacağı gibi çizik görünürlüğünü arttırdığı vollastonitin ise çizik görünürlüğünü azaltan daha iyi bir dolgu maddesi olduğu öne çıkmaktadır. PP karışımlarda hem homopolimer hem de kopolimer yapıya eşit oranlarda talk ve vollastonit eklendiğinde referans numunelere benzer şekilde kopolimer yapıdaki PP de çizik görünürlüğünün daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Kopolimer yapı içerisine SEBS katkısı eklendiğinde çizik görünürlüğünün daha da azaldığı aynı oranda etilen oktan kopolimeri (ENGAGE 8150) eklendiğinde ise çizik görünürlüğünün arttığı gözlemlenmiştir. Homopolimer yapıdaki bir karışım için çizilme görünürlüğünün azaltılması isteniyorsa SEBS vb elastomer katkısı ile vollastonitin beraber eklenmesinin çizilmeye karşı direnci arttıracacağı düşünülmektedir. Karışımdaki talk katkısı arttıkça, SEBS oranının da artış olması gerekir. SEBS türü elastomer katkılar çizik görünürlüğü üzerinde oldukça etkilidir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde SEBS katkılarının çizik görünürlüğünü azaltılmasında kullanılabileceği düşünülmektedir.

6.7 SEM Görüntüleme Analizleri

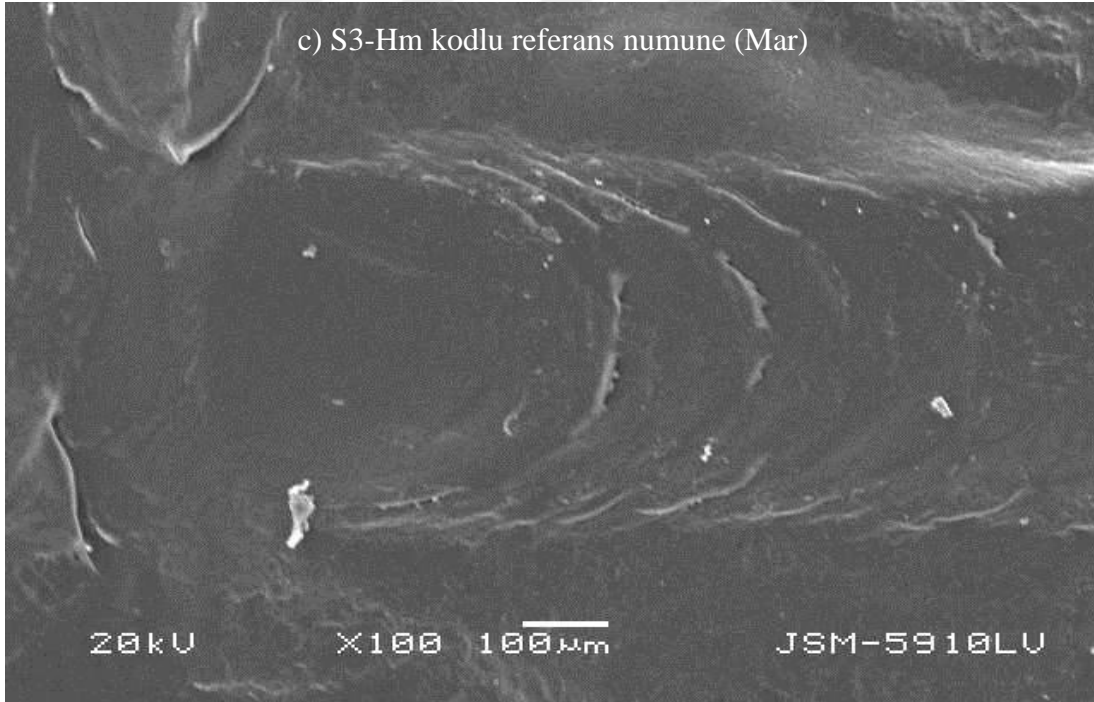
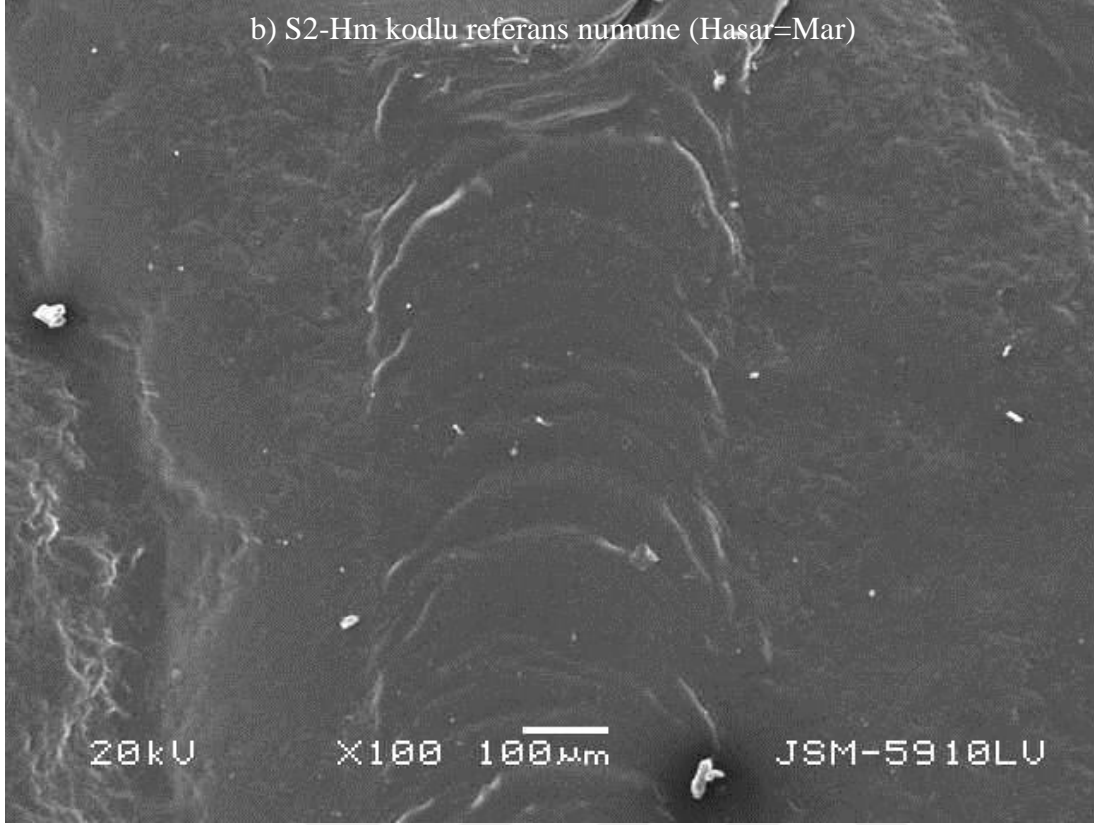
6.7.1 Çizik Oluşumu İncelemeleri

SEM görüntülemeleri için referans numuneler S1-Hm, S2-Hm, S3-Hm ile diğer karışım numuneleri arasından seçilen S-5, S-11, S-13, S-13.1, S-14, S-15, S-15.1, S-16 ve S-16.1 için alındı. Referans numuneler için yapılan SEM incelemelerine ait çizik oluşum ve ilerleme aşamalarında bulunan görüntülemeler literature göre isimlendirilerek Şekil 6.13’de verilmiştir.

SEM incelemelerinden de görüleceği gibi PPH ana matris malzemesinde çizik oluşumunun “kesilme(cutting)” aşamasında olduğu, ana matris malzemesi olarak PPC kullanılan S2-Hm kodlu numunede ve PPH ve PPC’nin eşit oranda ana matris malzemesi olarak kullanıldığı S3-Hm kodlu numunede ise çizik oluşumunun Mar aşamasında kaldığı tespit edilmiştir. Bu durum ana matris malzemesinin sahip olduğu yapınının çizilin oluşumu, ilerlemesi ve görünürlüğü üzerinde etkili olduğu, yapının kristal ya da amorf olmasına göre çizik oluşum karakteristiğinin değiştiği şeklinde yorumlanmıştır.

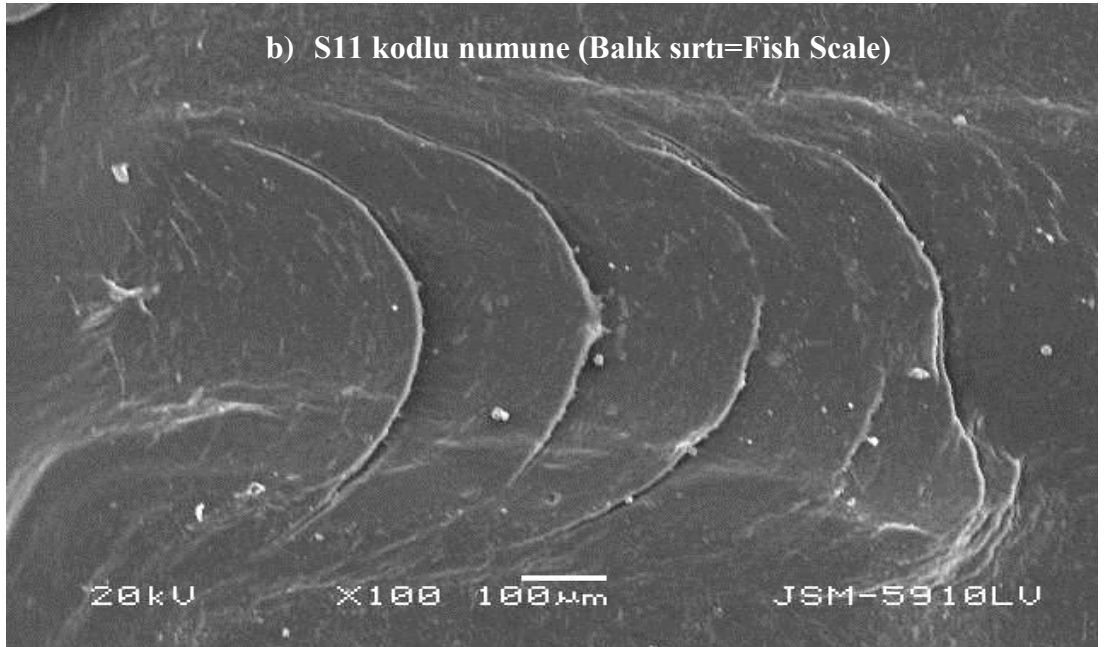
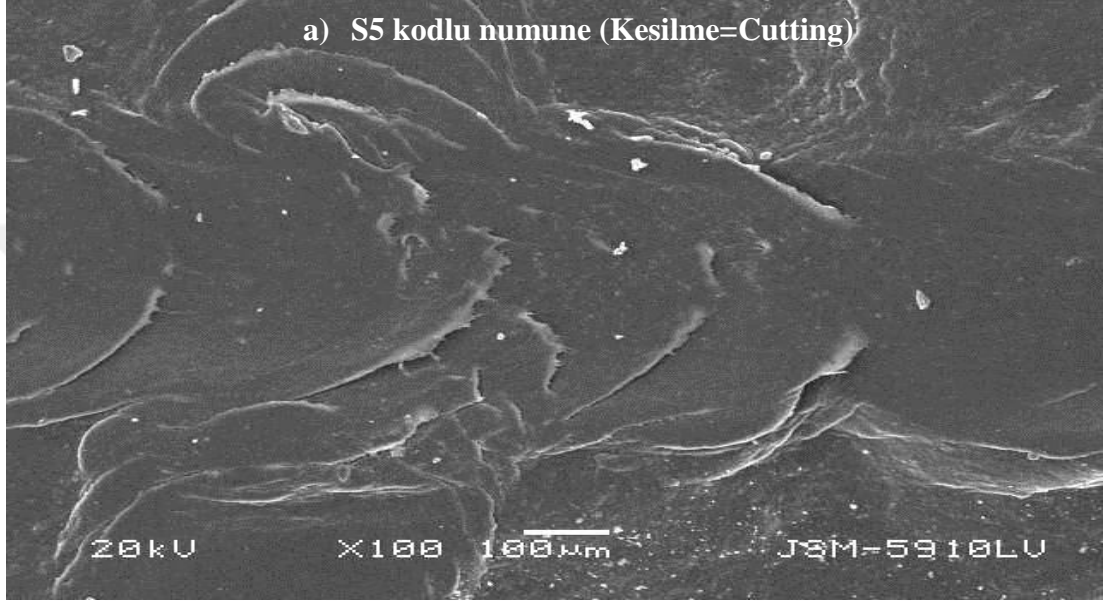


Şekil 6.13. Referans numunelere ait çizik SEM görüntüleri.

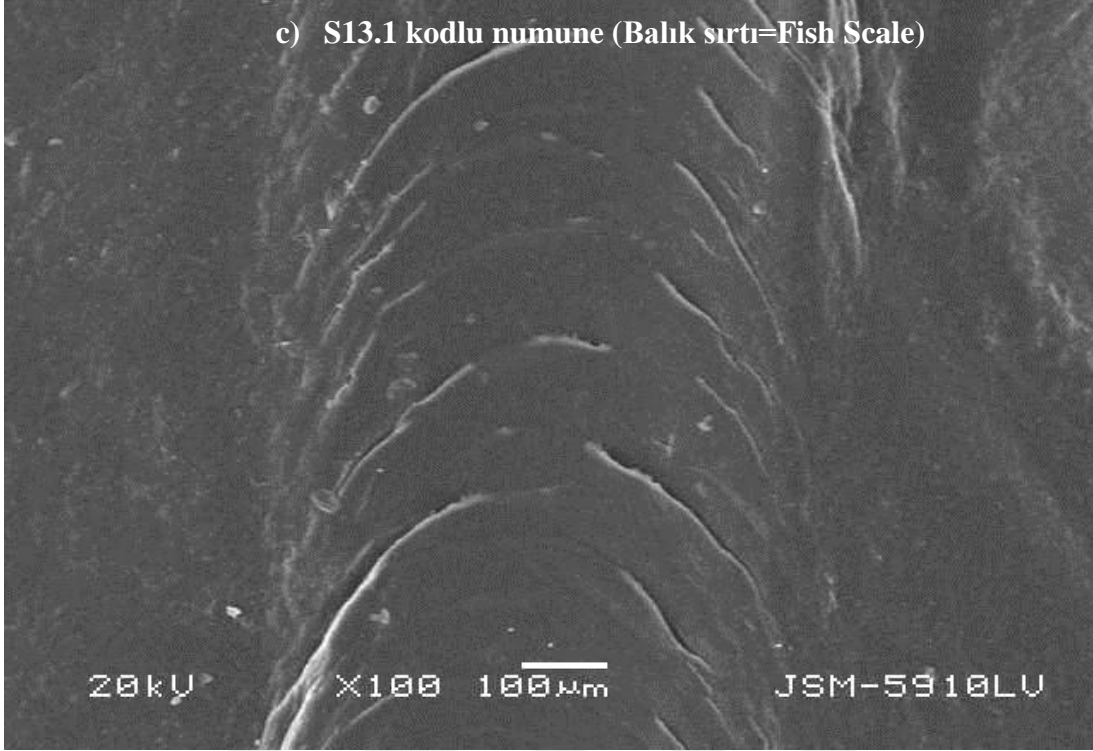


Şekil 6.13. Referans numunelere ait çizik SEM görüntüleri.

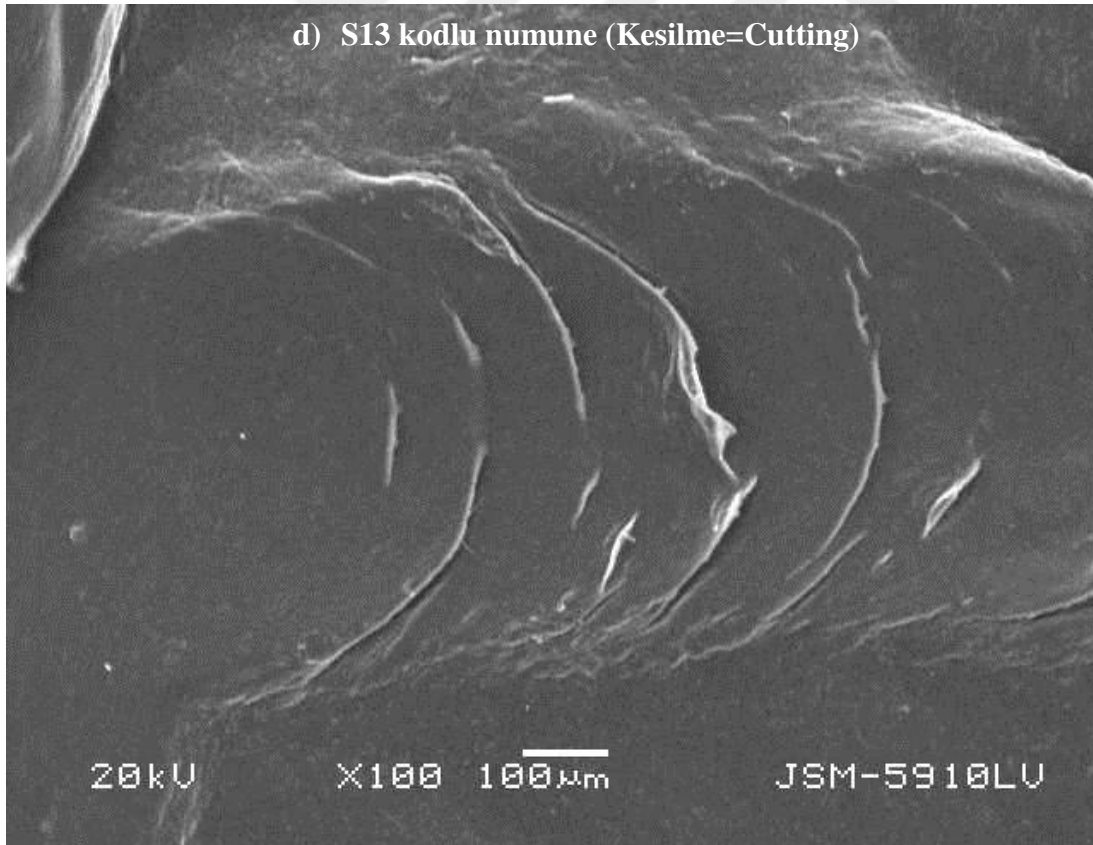
Şekil 6.14'de yapılan karışımlara ait SEM incelemelerine ait resimler verilmiştir. Yapılan incelemelerde karışım içerisinde yer alan dolgu ve katkı maddelerinin çizik oluşumu üzerinde etkili olduğu ve çizik görünürlüğünü önemli ölçüde etkilediği tespit edilmiştir. Bu durumun karışımlarda kullanılan katkı ve dolgu maddelerinin sahip olduğu özelliklerden kaynaklandığı, polimer zincirleri arasındaki bağ yapıları üzerinde malzeme türünde etkili olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

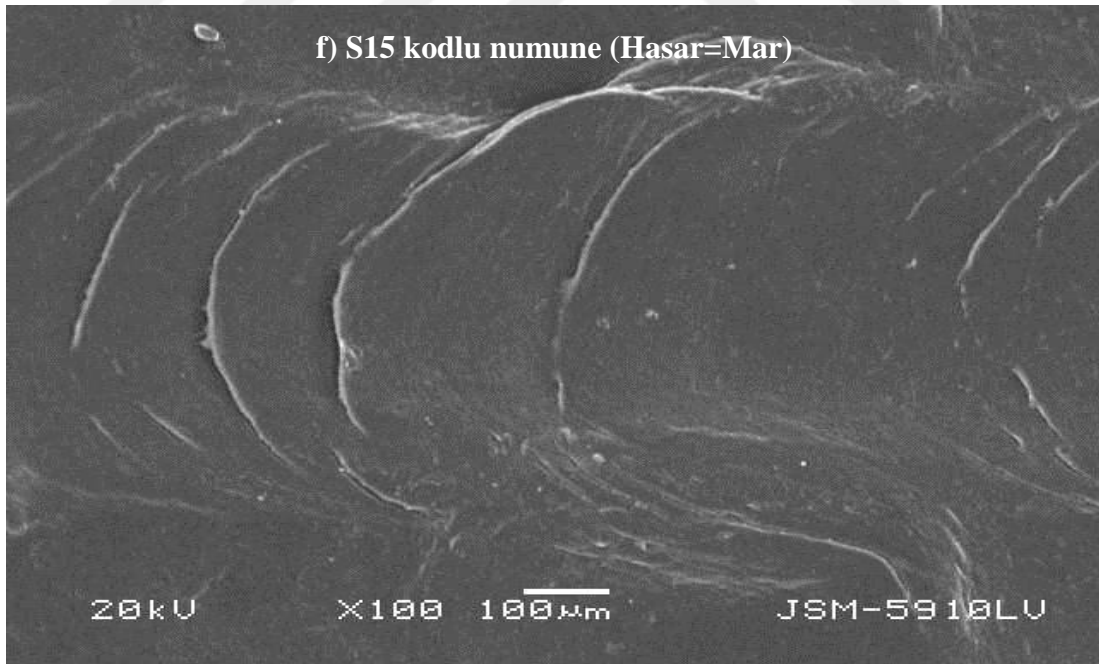
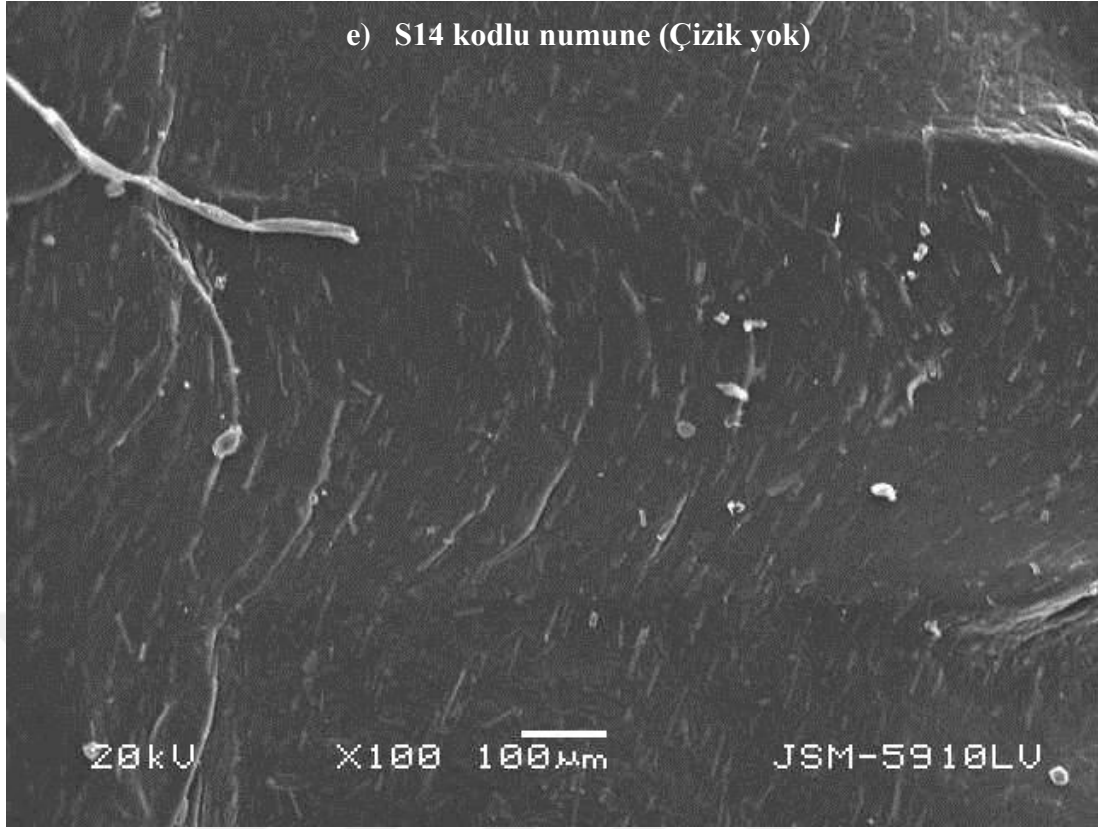


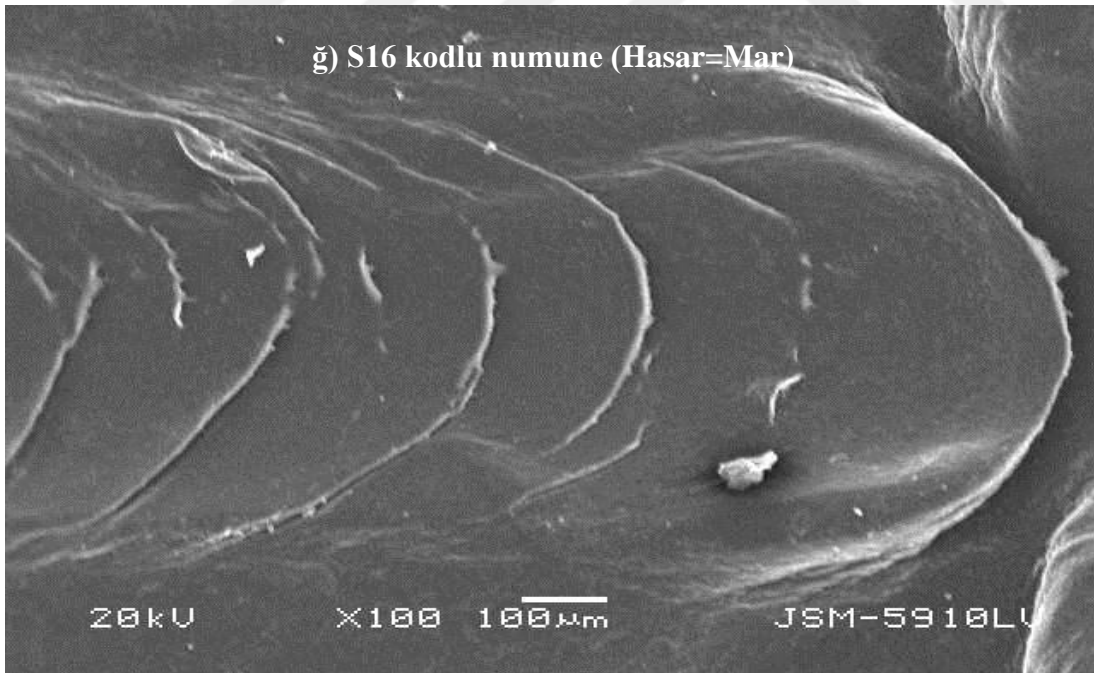
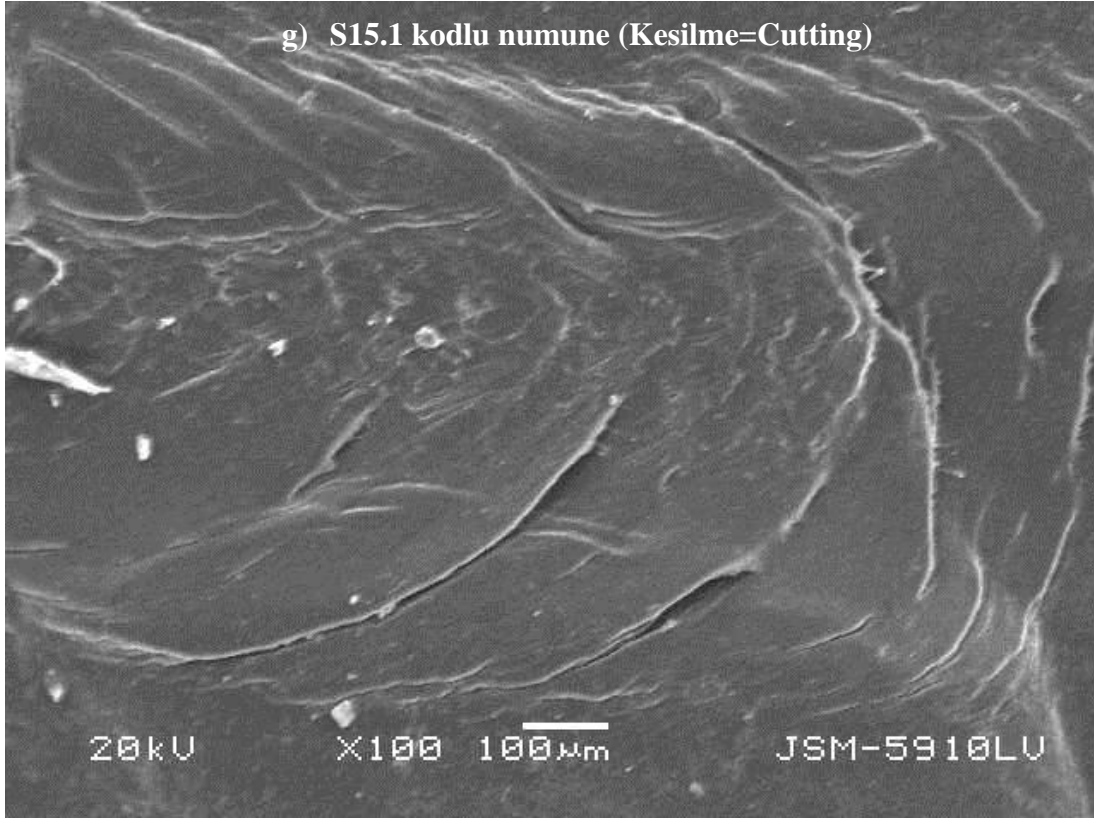
c) S13.1 kodlu numune (Balık sırtı=Fish Scale)

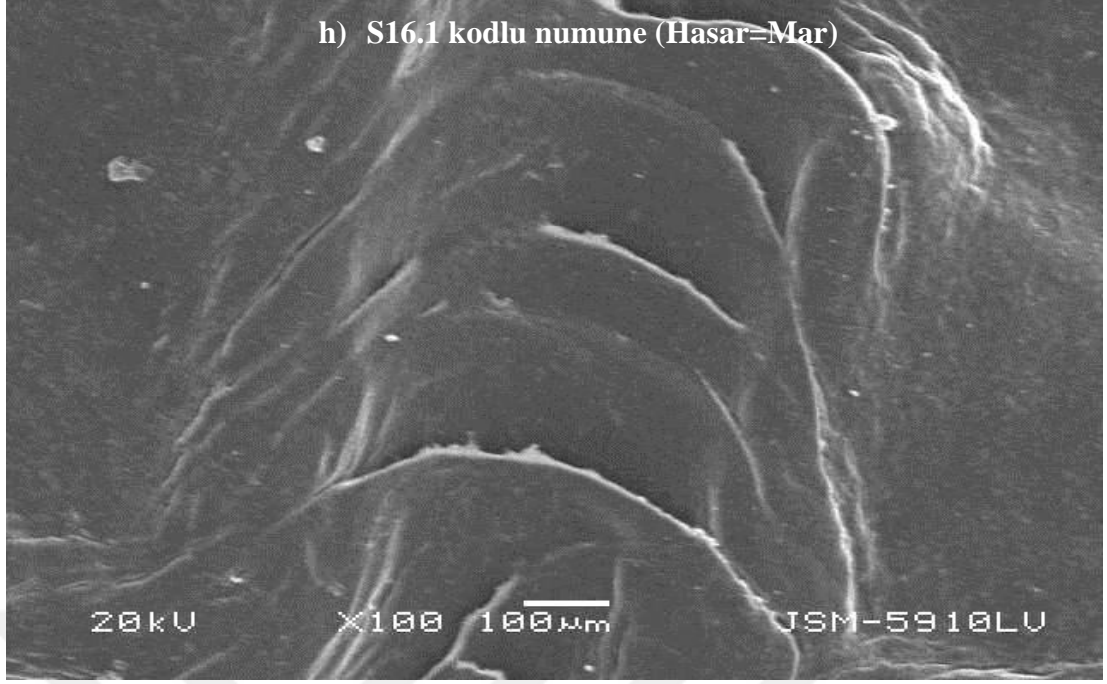


d) S13 kodlu numune (Kesilme=Cutting)







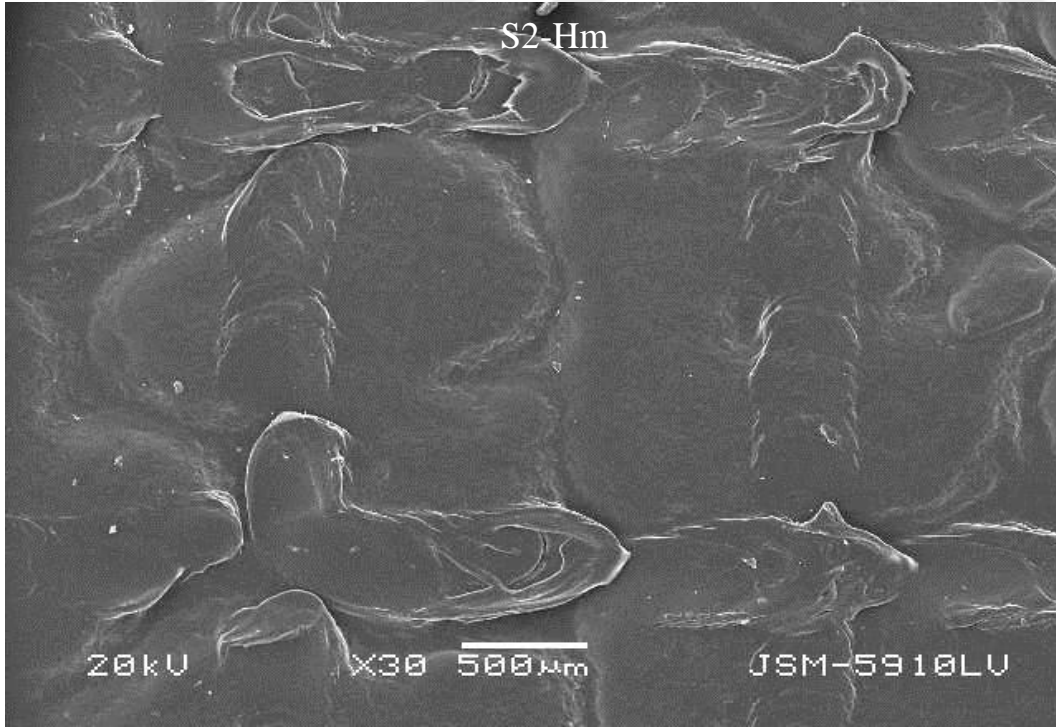
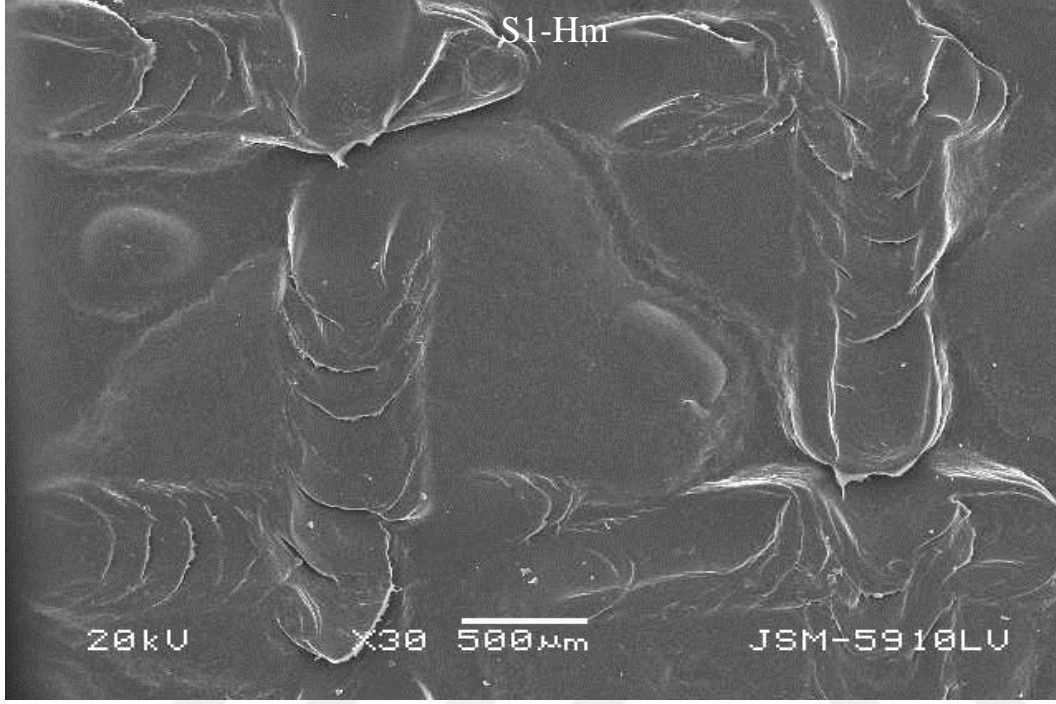


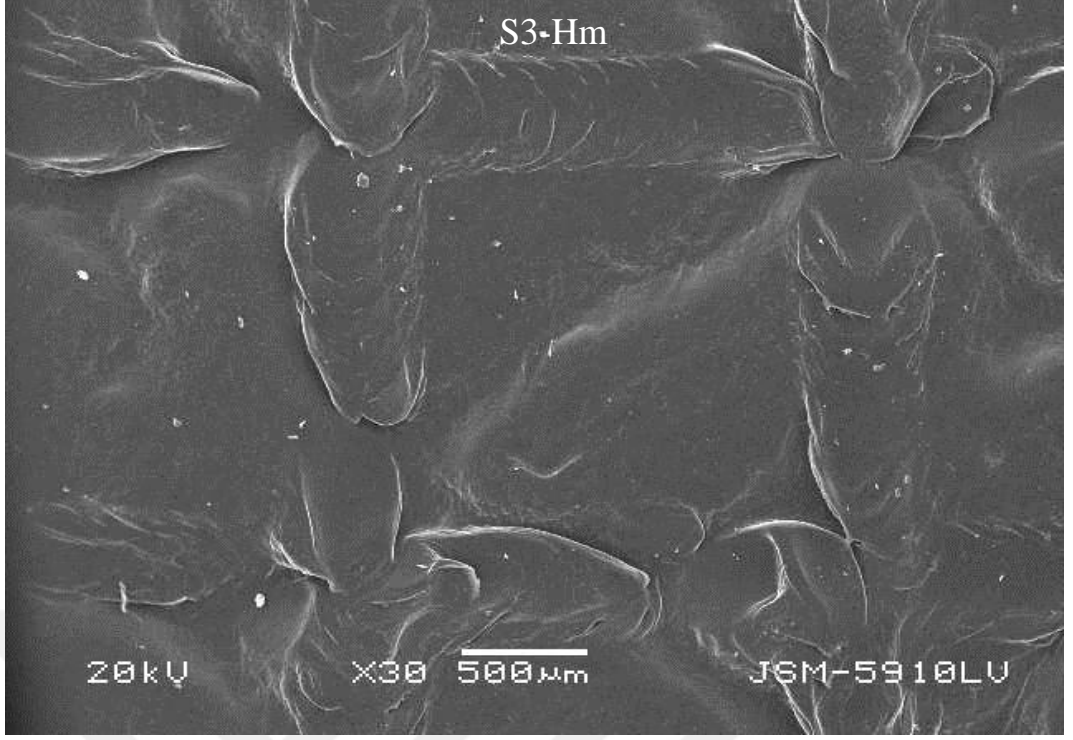
Şekil 6.14. Numunelere ait SEM görüntülemesi (çizik deformasyon oluşum örnekleri).

Vollastonit ve SEBS katkısının karışım içinde yüksek oranda kullanımı S-14 deney kodlu numunede olduğu gibi çizik oluşumunu önlediği gözlemlenmektedir. Yapının PPH veya PPC olması çizik karakteristik oluşumunda etkilidir. Karışımında PPH oranı fazla ise Şekil 6.14’de SEM görüntülemelerinden de anlaşılacağı gibi PPC ye oranla çizik oluşumu daha hızlı şekilde ilerlemekte, yapıda PPH ve PPC birlikte kullanıldığında çizik oluşum karakteristiği başlangıç aşamasında kalmakta daha fazla ilerlememektedir. Karışım bileşenleri ve karışım bileşenlerinin oranı çizik oluşumu veya çizik oluşum karakteristiğinde etkili olmaktadır. Talk kullanılan karışımlarda çizik oluşumu son aşamasına kadar kesilme(cutting) gelmekte yalnız vollastonit kullanılan yapılarda çizik oluşumu ikinci aşamada balık sırtı(fish scale) kalmaktadır. Saf PPH çizik oluşum karakteristiği son aşamaya gelirken, PPH ’a SEBS ve Vollastonit katkısı eklenerek çizik özellikleri iyileştirilebilir. Yüksek oranda katıldığında yararlı sonuçlar elde edileceği düşünülmektedir.

6.7.2 Çizik Sertliği Ölçümü İçin Çizik Genişliği İncelemeleri

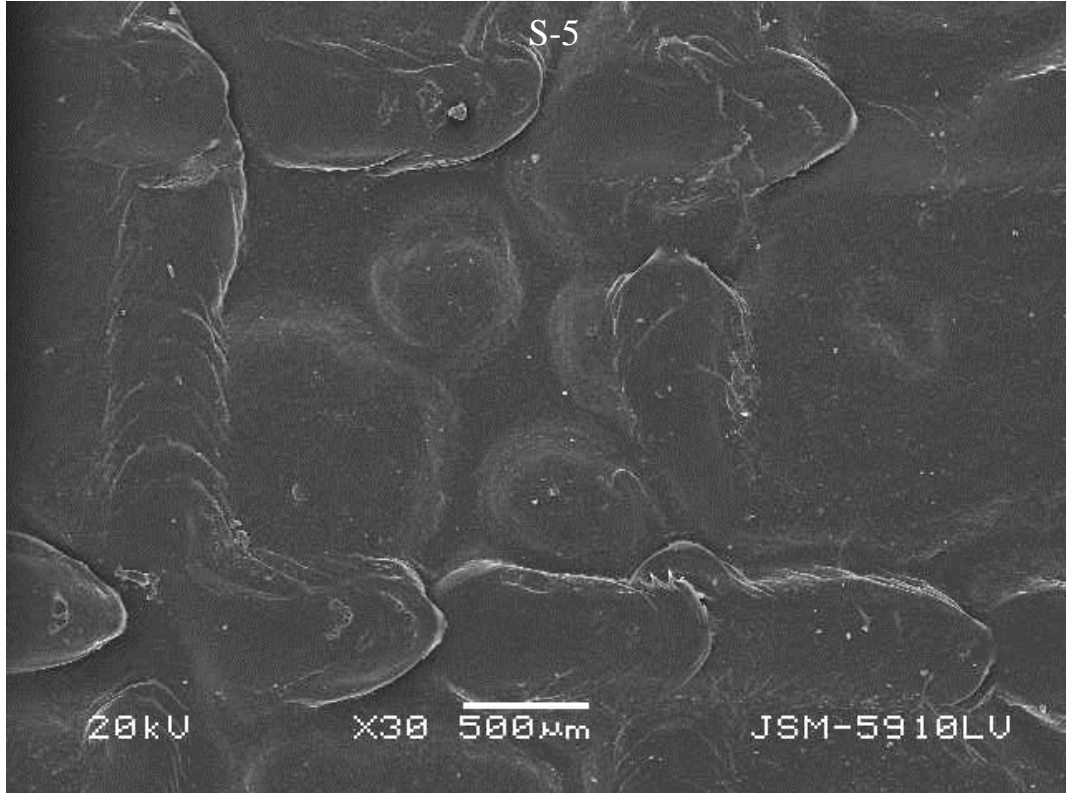
Şekil 6.15’de, literatürde belirtilen çizik haritasına göre çeşitli çizik oluşumları, belirtilen referans ve numuneler için 500 mikrometre de görüntülendi. Şekil 6.16’da PPH, PPC ve PPH+PPC referansların bazı SEM görüntüleri yer almaktadır.

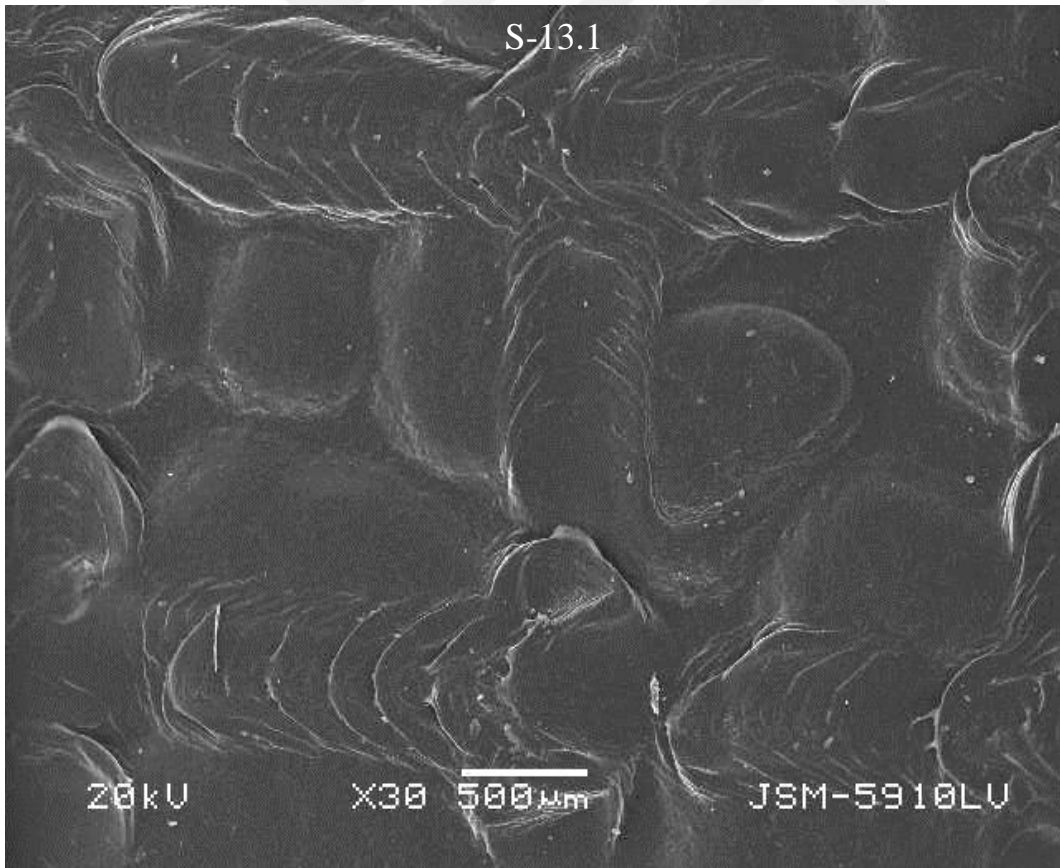
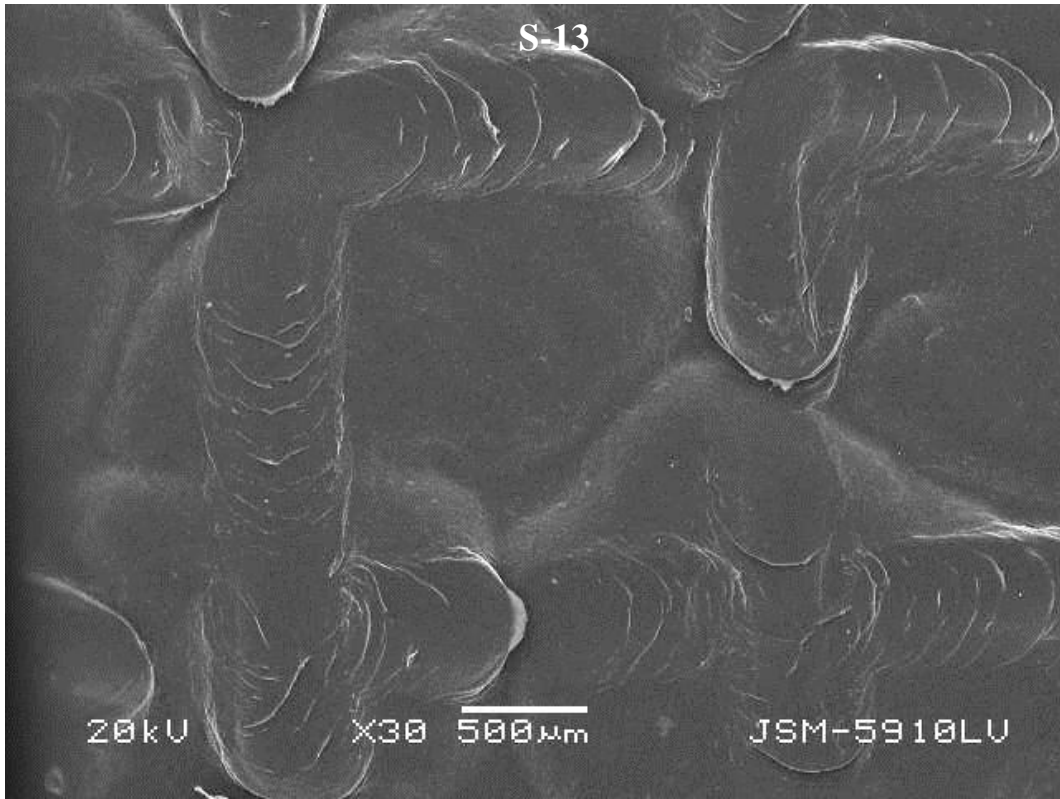


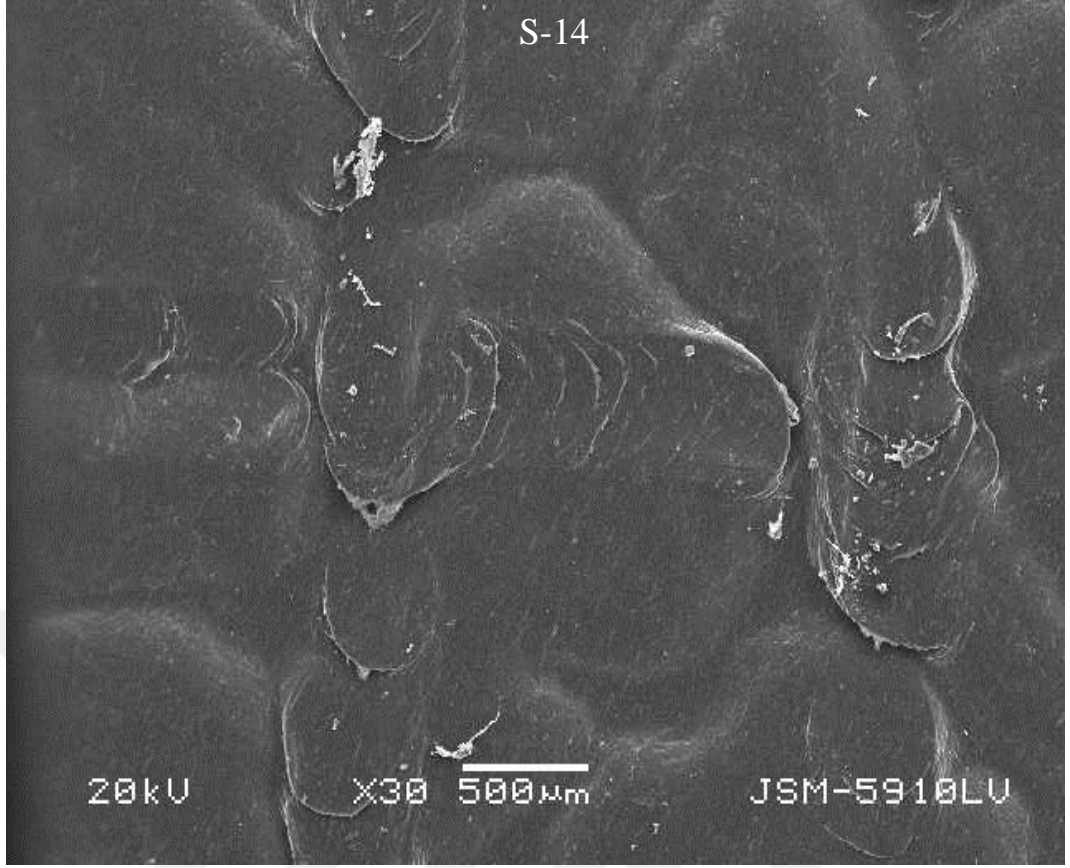


Şekil 6.15. PPH, PPC ve PPH+PPC referansların SEM görüntüleri.

PPH temelli numunelerin SEM görüntülemeleri, Şekil 6.16'de yer almaktadır.

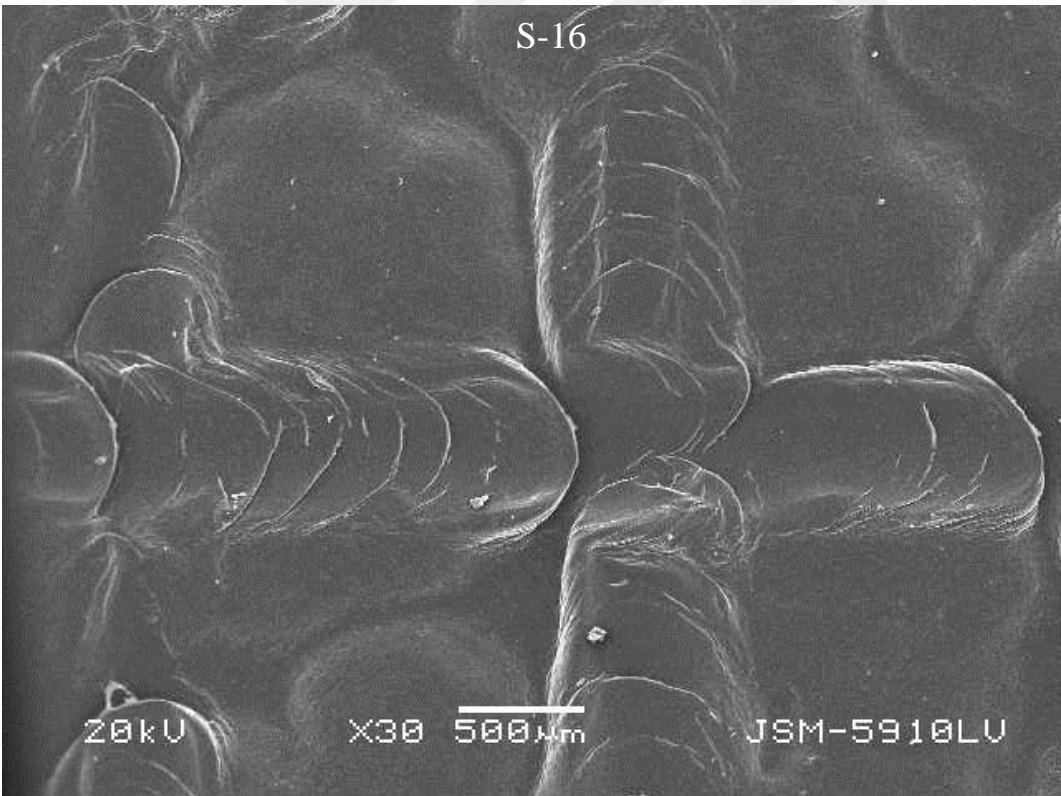
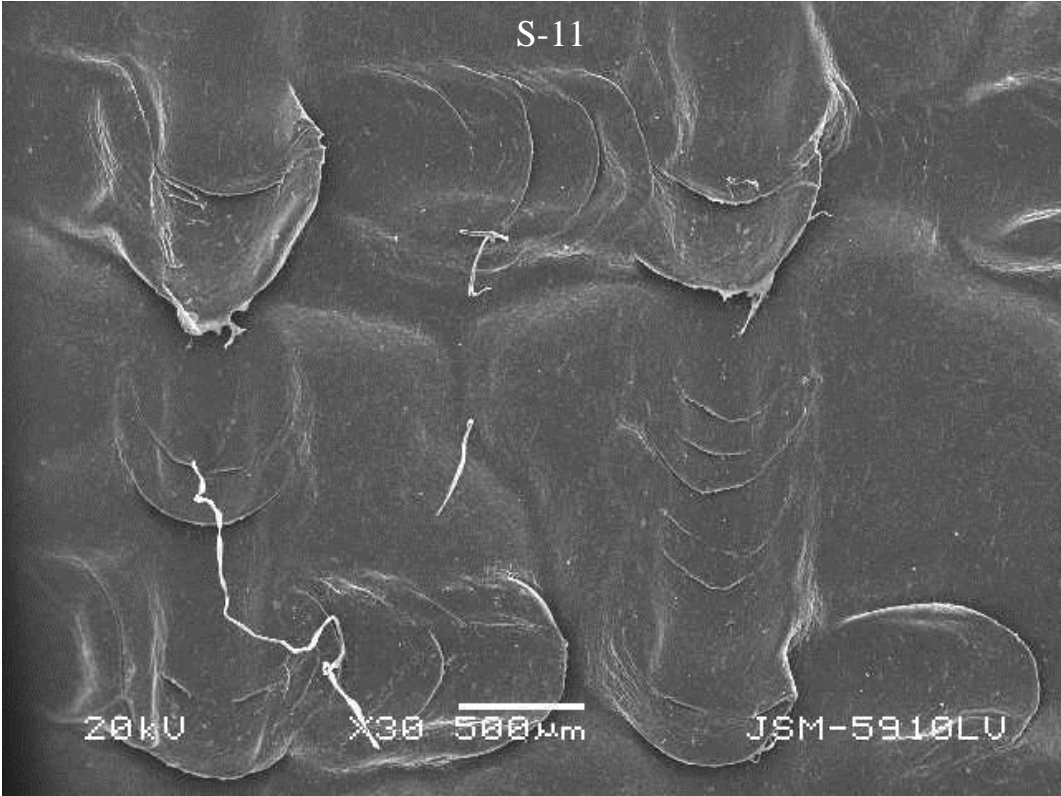


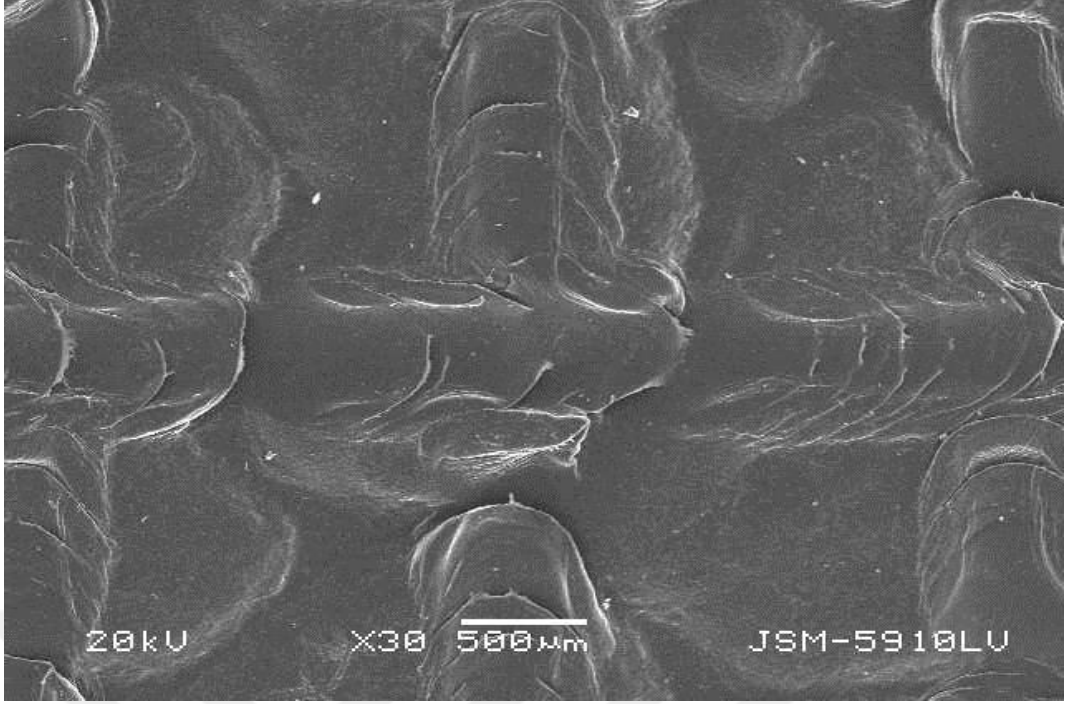




Şekil 6.16. PPH temelli SEM görüntüleri.

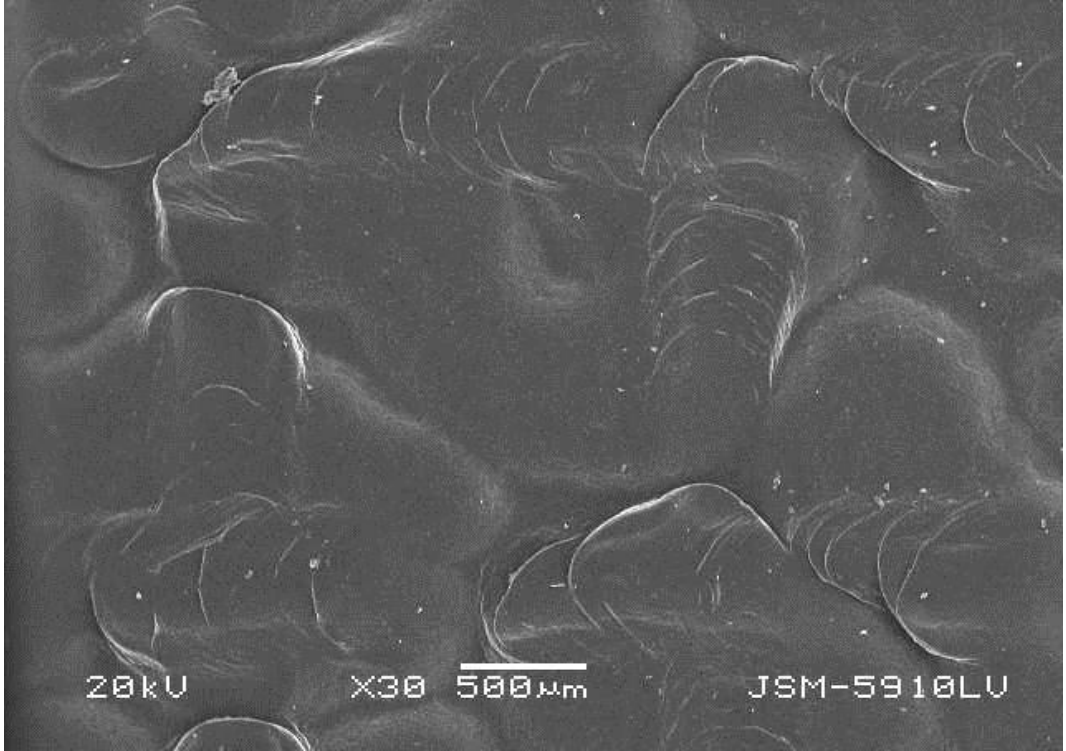
PPC temelli numunlerin seçilen SEM görüntülemeleri aşağıda Şekil 6.17’de yer almaktadır.

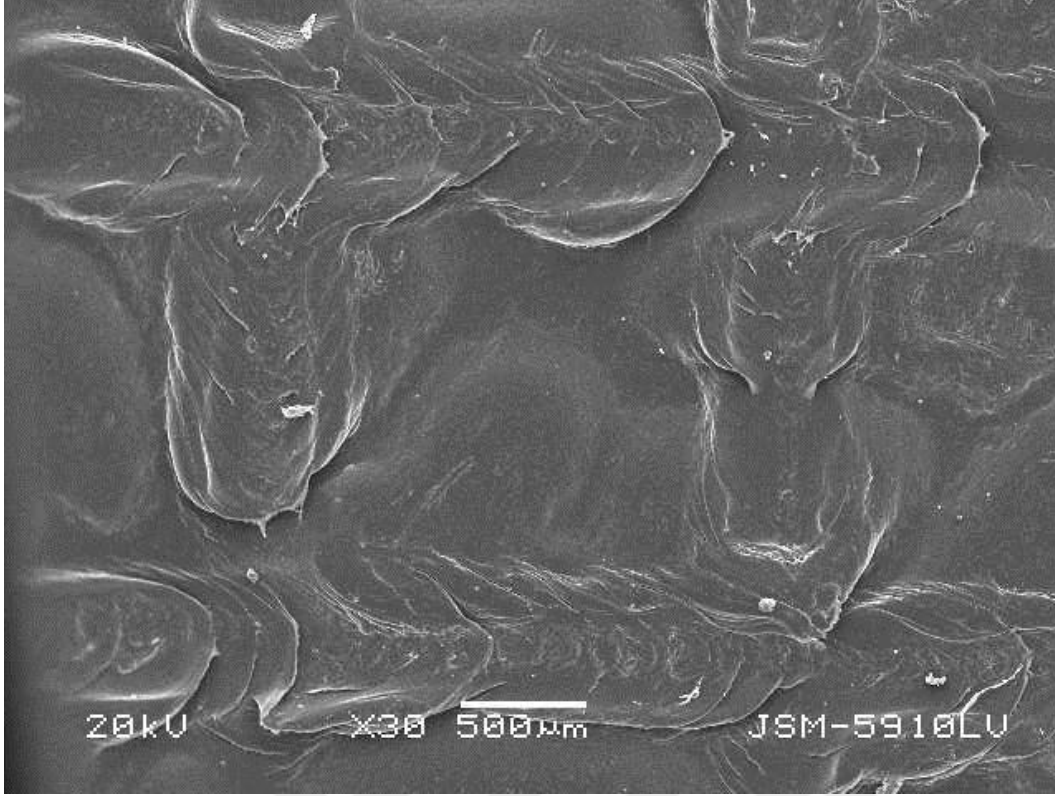




Şekil 6.17. PPC temelli numunelerin SEM görüntüsü.

Şekil 6.18’de PPH+PPC temelli numunelerin SEM görüntülemesi yer almaktadır.

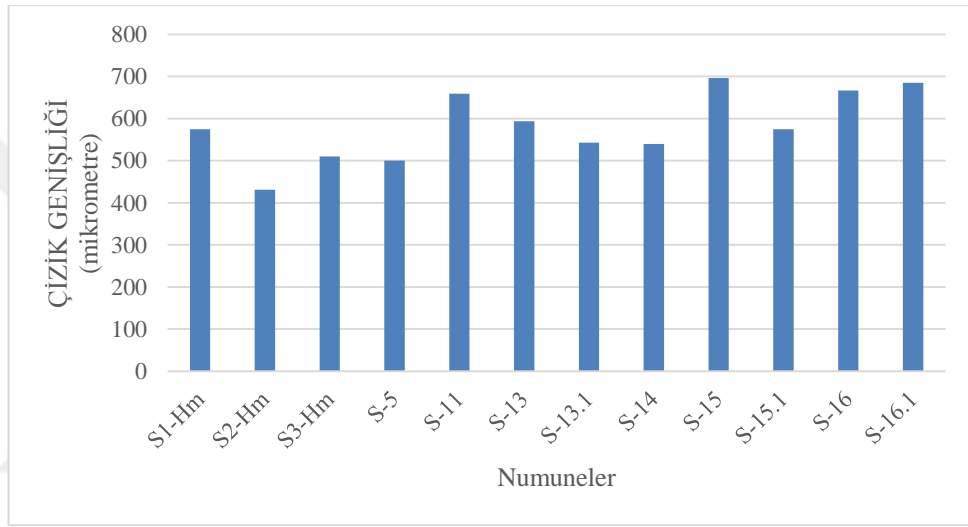




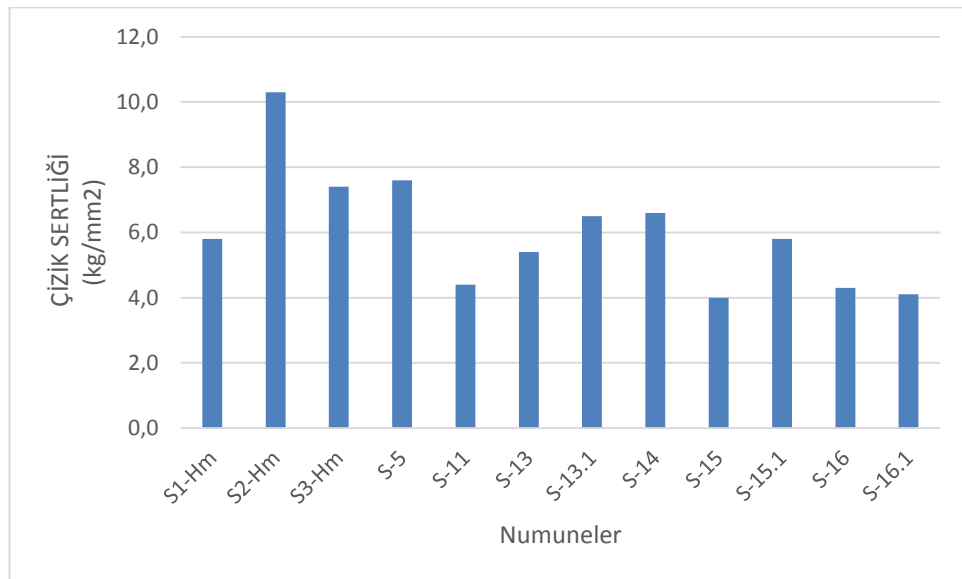
Şekil 6.18. PPC+PPH temelli numunelerin SEM görüntüleri.

Şekil 6.19’da ortalama çizik genişliği ölçüm sonuçları yer almaktadır. Çizik oluşum deformasyon görüntüleri ile çizik genişliği ölçüm sonuçları karşılaştırıldığında SEBS’in çizik genişliğini sınırladığını, SEBS ve silikonun birlikte kullanımında yapılan SEM incelemelerinde gözlemlenmiştir. Yine saf PPC yapının çizik genişlik ölçümlerinde saf PPH’a göre daha iyi sonuç verdiği ikisinin birlikte kullanıldığı karışımlarda saf PPH’a göre daha düşük olduğu ancak PPC’ye göre daha yüksek kaldığı gözlemlenmiştir. Malzeme yapısının homo veya kopolimer olmasının çizik genişliği ya da çizik oluşumu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu SEM incelemelerinde ortaya çıkmıştır. Aynı şekilde S-11 ve S-16 numunelerinin çizik genişliği ölçüm sonuçları, karakteristik mikroyapı incelemeleri ve çizik görünürlüğü test sonuçları beraber incelendiğinde vollastonitin ve SEBS’in talk ile birlikte kullanımında çizik oluşumunu sınırlayıcı bir etkiye sahip olduğu çizik genişliğini azalttığı tespit edilmiştir. Çizik genişliği arttığında çizik oluşumunun daha hızlı gerçekleştiği çizik sertliğinin azalarak çizik koruması üzerinde olumsuz etki ettiği gözlemlenmiştir. Referans numuneler karşılaştırıldığında, PPC’nin yapı itibari ile PPH’a göre daha fazla çizik sertliğine sahip olduğu PPH ve PPC’nin eşit oranlarda karşılaştırıldığında çizik sertliğinin PPH’a göre daha yüksek olduğu ancak PPC’den

daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum üzerinde karışımların sahip olduğu kristallik ve morfolojinin etkili olduğu düşünülmektedir. Yüzde kristallik değerleri karşılaştırıldığında kristallik oranı düşük olan PPC'nin çizik sertliğinin daha yüksek olduğu bunun da ifade edilen verileri desteklediği görülmüştür. Karışım yapılan numuneler arasında en yüksek çizik koruması gösteren numunenin S-5 kodlu numune olduğu bunu sırasıyla; S-14 ve S-13.1 kodlu numunelerin takip ettiği gözlemlenmektedir. Bu durum incelendiğinde vollastonit ve SEBS katkısının çizik sertliğini arttırdığını göstermiştir. Şekil 6.20'de çizik sertliği (scratch hardness) test sonuçları yer almaktadır.



Şekil 6.19. Çizik genişliği ölçüm sonuçları.



Şekil 6.20. Çizik sertliği sonuçları.

Çizelge 6.5’de çizik görünürlüğü (scratch visibility) tespiti için deltaE değerleri yer almaktadır. Toplam 22 numune içinde literatüre uygun olarak deltaE<1.5 sınırı baz alındığında 8 numune deltaE değerlerine göre küçükten büyüğe (S-13, S-2, S-14, S-16, S-15, S-11, S-13.1 ve S-16.1) şeklinde Çizelge 6.5’de sıralanmakta ve numunelerin elastik modül, 25 °C ve -25 °C sıcaklık koşullarında ki Izod darbe mukavemeti performansları, eriyik akış indisi (MFI), Shore D (sertlik) ve yoğunluk değerleri kullanılan test metodlarıyla birlikte karşılaştırma amaçlı yer almaktadır. Çizelge 6.5’de ki sonuçlar incelendiğinde SEBS ve vollastonitin E-Modülü arttırdığı görülmüştür. Ana matris malzemesi PPC olan ve etilen okten kopolimeri katılan numunelerde darbe mukavemetinin arttığı PPH ve PPC’nin birlikte kullanıldığı karışımlarda, darbe mukavemetinin PPH’a göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Çizik sertliğinin darbe mukavemeti ile ters orantılı olduğu (örneğin S-2, S-16 numunelerinde olduğu gibi) darbe mukavemeti düştükçe, çizik sertliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Çizik sertlik sonuçlarıyla, çekme mukavemeti sonuçları karşılaştırıldığında çizik sertliğindeki artışın çekme mukavemeti ile doğru orantılı olduğu çekme mukavemetindeki artışın çizik sertliğini arttırdığı tespit edilmiştir. Akma mukavemeti değerleride çekme mukavemeti ile benzer özellikler göstermektedir. Çizik sertliği ile akma mukavemeti arasında da çekme mukavemetine benzer bir ilişki söz konusudur. Akma mukavemeti arttıkça, çizik sertliğide artmaktadır. % kopma-uzama değerleri üzerinde SEBS katkısının çok etkili olduğu SEBS kadar olmasada etilen okten kopolimerinde de benzer etkiler oluşturduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 6.5 : Bazı numuneler için elde edilen test değerleri

	Test Metodu	Birim	S-13	S-2	S-14	S-16	S-15	S-11	S-13.1	S-16.1
E-Modül	ISO 527-1	MPa	199 0	290 0	202 0	127 0	169 0	144 0	1990	1510
Izod Darbe, çentikli (25 °C)	ISO 180/1A	Kj/m ²	6,45	3,3	7,81	13,7 4	11,8 1	16,9 9	8,37	29
Izod Darbe, çentikli(-25 °C)	ISO 180/1A	Kj/m ²	4,46	1,86	5,36	6,14	5,34	7,36	4,88	9,29
MFI (230 °C,2,16 kg)	ISO 1133	g/10 dk	13,7 4	18,2 8	11,6 8	20,5 3	13,7	20,7 1	12	21,5 4
HDT 1,82 MPa	ISO 75	°C	65,2	80	62,9	52,7	58,6	52,5	61,3	52,5
ΔE(15 N)	Erichsen ISO 1518-1 uçla	-	0,62	0,78	1,01	1,11	1,25	1,25	1,44	1,46
Shore D (Sertlik)	Shore D		65	71	65	58	63	58	65	57
Yoğunluk	ISO 1183	g/cm ³	1	1,02	1,01	1	1,01	1	0,99	0,98

7. SONUÇ ve ÖNERİLER

Önceki yapılan çalışmalar ve literatürdeki bilgilerle karşılaştırıldığında hazırlanan karışımların uygun olduğu ve sonuçların olumlu olduğu gözlemlenmiştir. Çizilme direnci yüksek, mekanik ve termal özellikler açısından üstün ve yoğunluğu göz önünde bulundurularak hazırlanan karışımların gelecekte araçların ağırlığının azaltılmasına katkı sağlayacağı ve orta sınıf araçlarda bile A sınıfı yüzey kalitesine sahip olduğu düşünülmektedir. Otomotiv iç uygulamaları (iç kapı paneli, gösterge paneli vb) için polipropilenin fonksiyonelliğinden faydalanarak; polipropilenin düşük olan çizik direncini arttırmak ve aynı zamanda iyi sertlik/darbe dayanımı özellikleri geliştirmek amacıyla uyumlaştırma, dolgu ve katkı teknolojisi kullanılarak ileri polipropilen karışımlar hazırlanması hedeflendi. PP kompozitlerin özelliklerinin otomotiv sektörünün ihtiyaçları doğrultusunda SEBS, vollaştonit ve silikon gibi farklı dolgu ve katkı maddeleri kullanılarak geliştirilebileceği aynı zamanda mekanik ve termal özelliklerin farklı oranlardaki dolgu ve katkı maddelerinin kullanımıyla da arttırılabileceği görülmüştür. Bu test sonucunda ortaya çıkan verilerden elde edilenlerin çizik dayanımını arttırmaya yönelik çalışmalarda (SEBS, silikon, vollaştonit) kullanımıyla endüstriyel olarak uygulanabilecek ve ihtiyaçlar doğrultusunda yeni karışımların geliştirilebileceği düşünülmektedir. Bu amaca uygun olarak PP ana matrisine uyumlaştırıcı etki mekanik özellikleri geliştirmek amacıyla katılan SEBS ve etilen okten kopolimerinin bu tip karışımlarda kullanılabileceği bulunan sonuçlardan gözlemlenmektedir. Matris malzemesinin kristallilik ve morfolojisinin mekanik ve tribolojik özelliklerinin etkili olduğu gözlemlendi.

Karışımların HDT sonuçlarından oto iç parçalarının olduğu bölümde oluşabilecek ortam sıcaklık koşulları ve atmosferik koşullara dayanabileceği gözlemlendi. Karışımlarda kullanılan elastomer tipine göre sertlik değerlerinin farklılaştığı tespit edildi. Bu çalışma ve sonuçlarının farklı dolgu ve katkı maddeleri kullanılarak yapılan karışımlarla karşılaştırılabileceği düşünülmektedir. Çizilme deformasyonunu önleyen katkı kompaundlama ürünleri segmentinin rekabet edilebilir ürün yelpazesine girecek ürünlerin oluşturulmasında bu çalışma sonuçları referans olarak

kullanılabilir. Bu çalışmada kullanılan malzemeler PP'nin fonksiyonelliğini göstermekte olup, kullanılan katkı ve dolguların farklı ana matris polimerlerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla yeni çalışmalar yapılabilir. Böylelikle geliştirilecek ileri fonksiyonel malzemelerin geniş segmentte kullanımına imkan sağlayacak esnekliğe sahip özellikle geliştirmede prosesi kolay ve alternatiflerine göre maliyet avantajlı ileri malzemelerin geliştirildiği çalışmaları global pazar ihtiyaçları karşılamaya yönelik sonuçlar elde edilebilir.

Kullanılan elastomer, katkı ve dolgu malzemelerinin farklı ana matris polimerlere etkisinin incelenmesi önerilebilir. Çizîge dayanıklı kompaundların geliştirilmesi amacı ile bu çalışmada hazırlanan ve kullanılan çizîge karşı katkı maddeleri daha da geliştirilebilir. Geliştirilen fonksiyonel dolgu ve katkılarla güçlendirilmiş ileri polipropilen kompozitlerin, otomotiv sektöründe; çocuklu aile otomobil segmenti, ticari yolcu taşıyan taksi, otobüs ve minübüs segmentlerinde kullanılan araçların iç parka (iç kapı kolu, iç kapı paneli, gösterge paneli, konsol vb) uygulamalarında kullanılmak üzere katkı sağlayacağı ve yakın gelecekte yapılacak çalışmalara ışık tutması beklenmektedir. Günümüzde ihtiyaç ve beklentiler göz önüne alındığında çizilmeye karşı dayanıklı polimer kompaundlar geliştirmek önemli araştırma konuları arasında yer almaktadır. Önümüzde ki beş yılda çizilmeye dayanıklı polimer karışımlara talepler doğrultusunda, ürün geliştirme çalışmaları artarak önemini koruyacağı düşünülmektedir. Belirtilen malzemeler sadece polipropilenin fonksiyonelliğini göstermekte olup, belirtilen katkı ve dolguların, farklı ana matris polimerdeki etkilerinin belirlenmesi konusunda çalışmalar yapılabilir. Böylelikle geliştirilecek ileri fonksiyonel malzemelerin geniş segmentte kullanımı olacak esnekliğe sahip özellikler geliştirmede prosesi kolay ve alternatiflerine göre maliyet avantajlı ileri malzemelerin geliştirilmesi çalışmaları global ihtiyaçları karşılamaya yönelik sonuçlar elde edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **PP Handbook**, “Automotive Applications for Polypropylene and Polypropylene Composites” Brett Motors Co, USA.
- [2] **Saçak, M., (2010)**, “Polimer Kimyası”. Gazi Kitabevi, 5. Baskı, Ankara, 1-2, 73-75, 506.
- [3] **Yıldırım, H. (2011)**, “Endüstride Yaygın Olarak Kullanılan Plastikler”. Polimer Mühendisliğine Giriş Yayınlanmamış Ders Notları, Polimer Mühendisliği, Yalova Üniversitesi.
- [4] **Karagöz, İ. (2014)**, “Termoplastiklerin Sürtünme Karıştırma Kaynak Özellikleri”, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- [5] **Mohapatra, H. S., Chatterjee, A. and Kumar, P. (2013)**, “New Generation Application of Polypropylene Fibre”. IJAENT, ISSN: 2347-6389, Vol. 1, pp. 1.
- [6] **Andrady, A. L. and Neal, M. A., (2009)**, Application and societal benefits of plastics”. Phil. Trans. R. Soc. B., 364, pp.1977.
- [7] **Beşergil, B. (2008)**, “Polimer Kimyası”. Gazi Kitabevi, 2. Baskı, Ankara, 55-57.
- [8] **Saunders, K. J. (1973)**, “Organic Polymer Chemistry: An Introduction to the Organic Chemistry of Additives, Fibres, Paints, Plastics, and Rubbers”, Chapman and Hail, London, pp.52-61.
- [9] **Anderson, B. C., & Imanishi, Y. (Eds.), (1989)**, “Progress in Pasific Polymer Science: Proceeding of the First Pasific Polymer Conference”, Maui, Hawaii, USA, Dec \2-\5. Springer-Verlag, pp.1-65.
- [10] **Charles, E. and Carraher, Jr. (2007)**, “Introduction to Polymer Chemistry”. CRC Press, Taylor&Francis Group, 199-253.
- [11] **Ledwith, A. and North, A. M. (1974)**, “Molecular Behaviour and the Development of Polymeric Materials”, Chapman and Hail Ltd., 209-229.
- [12] **Tsuruta, T., (2001)**, “Polimer Kimyası”, Seç Yayın Dağıtım, İstanbul, 144-161.
- [13] **Fried, J. R. (1995)**, “Polymer Science and Technology”. Prentice HailFTR, pp. 48, 157, 294.
- [14] **Papayanapolos, H. S., Morales, A. B., Lozano, T., Barbosa, A., Diaz, N., Lafleur, P. G., Laria, J., Sanchez, S., Rodriguez, F., Martinez, G. and Cerino F. (2014)**, “Improved toughness of polypropylene Avollastonite composites”. SPE, 10.2417/spepro.005309.
- [15] **Ezdeşir, A., Erbay, E., Taşkıran, İ., Yağcı, M. A., Cöbek, M., Bilgiç, T. ve Ülçer, Y. (2006)**, “Polimerler – I”. PAGEV Yayınları, Genişletilmiş 3. Baskı, İstanbul,46-57.

- [16] **Öksüz, M. (2009)**, “Plastik Malzemeler ve Kullanımı”, Yayınlanmamış Ders Notları, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- [17] **Url3**<<http://www.bpf.co.uk/Plastipedia/Polymers/PP.aspx>. Alınma tarihi: Ağustos 2016”.
- [18] **Beşergil, B. (2003)**, “Polimer Kimyası”. Gazi Kitabevi, 1. Baskı, Ankara, 63-66.
- [19] **Stevens, M. P. (1990)**, “Polymer Chemistry: An Introduction”. Oxford University Press, Inc.,271-276.
- [20] **Galindo, I. E., (2013)**, “Investigation into the Use of Polypropylene for Rotomoulding Applications”. Ms Thesis, Manchester Metropolitan University.
- [21] **Stern, C., (2005)**, “On the Performance of Polypropylene between Synthesis and End-Use Properties”. PhD Thesis, University of Twente, 19-24.
- [22] **UrI-1** <<http://www.chemistry.wustLedu/>>, Alındığı tarih: 13.08.2015.
- [23] **Young, R.J., Lovell (1991)**, “Introduction to Polymers”, Chapman&Hall
- [24] **Şahin, Y. (2000)**, “Kompozit Malzemelere Giriş”. Gazi Kitabevi, Ankara, s. 84.
- [25] **Stevens, M. P. (1999)**, “Polymer Chemistry: An Introduction”. Oxford University Press, Inc., pp.72.
- [26] **Taşdemir, M. (2013)**, “Polimer Karışımları ve Uygulamaları”. Seçkin Yayıncılık, 1.Baskı, Ankara, 30-32,61.
- [27] **Savaşçı, Ö. T., Uyanık, N. ve Akovalı, G. (2008)**, “Ana Hatları ile Plastikler ve Plastik Teknolojisi”. PAGEV Yayınları, 3. Baskı, İstanbul, 23, 179-181, 190.
- [28]**Url-2**<<http://www.plastikciyiz.biz/bilgi-kutuphanesi/teknik-bilgi-kutuphanesi/246/zirve-polimer-masterbatch-ve-compound-katkilari>>, Alındığı tarih: Ağustos 2016.
- [29] **APME, (1999)**, “A Material of Choice for the Automotive Industry: Insight into consumption and recovery in Western Europe”. Plastics, 1-10.
- [30] **Öksüz, M. ve Arda, T. (2004)**, Polipropilenin EPDM ile Toklaştırılması. Polimer İşleme ve Geri Kazanım Sempozyumu, Mersin, s.247.
- [31] **Izer, A., (2010)**, “Development and Investigation of Self-Reinforced Polypropylene Composites Based on the Polimorphism of PP”. PhD Thesis, Budapest University, Budapest.
- [32] **Schöne, J., Kotter, I. and Grellmann, W. (2012)**, “Properties of polypropylene talc compounds with different talc partide size”. WAK, Zeitschrift Kunststofftechnik: Journal of Plastics Technology-, pp. 231.
- [33] **Lehmann, K. and Tomuschat, P., Evonik Goldschmidt (2008)**, “New Additive Technology Provides Scratch Resistance”. Plastic Additives & Compounding, pp.1.
- [34] **Demdoum, L., (t.y.)**, “Plastics Compounding: Potential Development for the Middle East Market”. The Second GPCA Plastics Summit.
- [35] **Moritomi, S., Watanabe, T., Kanzaki, S. (2010)**, "Polypropylene Compounds for Automotive Applications". Sumitomo Chemical Co., Ltd., Petrochemicals Research R&D, Repon, vol. I, 1-15.

- [36] **Url-3** <<http://www.borealisgroup.com/Global/Polyolefins/Engineering%20Applications/Automotive/Interior/automotive-interior-solutions-optimised-performance-and-surface-aesthetics.pdf>>, Alındığı tarih: 13.08.2015.
- [37] **Url-4** <<https://www.e92-lighting.com/bmw-accessories-all/bmw-e92-mtech-style-front-bumper-with-fogs-06-10-2d-conv-made-of-polypropylene>> Alındığı tarih: 26.08.2016
- [38] **Noh, W. J., Noh, J. G., Kim, D. S., (2011)**, “Scratch Resistance a Challenge for PP Interior parts”. SAE International Technical Paper 2011-01-0461.
- [39] **Url-5** <<http://www.pcimag.com/articles/9646-recent-developments-to-improve-scratch-and-mar-resistance-in-automotive-coatings>>, Alındığı tarih: Ağustos 2015.
- [40] **Wong, M. H., (2003)**, “The Development of Scratch Test Methodology and Characterization of Surface Damage of Polypropylene”. M.Sc. Thesis, Texas A M University, pp.2-80.
- [41] **Jiang, H., Browning, R. and Sue, H.J. (2009)**, “Understanding of scratch-induced damage mechanisms in polymers”. Elsevier Ltd., Polymer 50, 4056-4065.
- [42] **Friedrich, K., Sue, H.J., Liu, P. and Almajid, A.A., (2011)**, “Scratch resistance of high performance polymers”. Elsevier Ltd., Tribology International 44, 1032-1046.
- [43] **Url-6** <<http://www.3M.com/engineeredadditives.com>>, Alındığı tarih: Temmuz 2015.
- [44] **Url-7** <<http://www.dowcorning.com/DataFiles/090277018368fd77.pdf>>, Alındığı tarih: 13.08.2015.
- [45] **Saçak, M., (2012)**, “Polimer Teknolojisi”. Gazi Kitabevi, 2. Baskı, Ankara, 251.
- [46] **Patent No.:** US5585420 A, (17 Aralık 1996).
- [47] **Patent No.:** US20040014891, (22 Ocak 2004).
- [48] **Patent No.:** CN 1580115 A, (Şubat 2005).
- [49] **Patent Application No.:** 20090105402, (23 Nisan 2009).
- [50] **Korean Patent Application No.:** 10-2010-0119157, (26 Kasım 2010).
- [51] **Patent Application Publication (10) Pub. No.:** US 2012/0136104, (31 Mayıs 2012).
- [52] **United States Patent Soliman et al. Patent No:** US 8,163,378 B2, (24 Nisan 2012).
- [53] **Patent No:** WO 2013021003 A1, (14 Şubat 2013).
- [54] **Url-8** <<http://www.borealisgroup.com/en/polyolefins/products/Others/HF955MO>>, Alındığı tarih: 26.08.2016.
- [55] **Url-9** <<http://www.hanwha-total.com/EN/Product/Info/PP.aspx> >, Alındığı tarih: 26.08.2016.
- [56] **Url-10** <http://tsrcdexco.com/uploads/pdfs/Taipol_6150_TDS_EN%28May-15%29.pdf>, Alındığı tarih: 26.08.2016.
- [57] **Url-11** <<http://dowglobal.ides.com/docselect.aspx> >, Alındığı tarih: 26.08.2016
- [58] **Url-12** <<http://www.compoundingworld.com/imerys>>, Alındığı tarih: 26.08.2016.

- [59] **Url-13** <<http://www.imerys-additivesformetallurgy.com/wp-content/uploads/Wollastonite-NYGLOS-8-technical-data-sheet.pdf>>, Alındığı tarih: 26.08.2016.
- [60] **Url-14** <<https://www.wacker.com/cms/en/products/product/product.jsp>>, Alındığı tarih: 26.08.2016.
- [61] **Güneysu, H.**, “Effects of anti-scratch additives on the properties of polypropylenes”. M.Sc. Thesis, Istanbul Technical University, 2014, pp. 42.
- [62] **Url-15**< <http://zschuessler.github.io/DeltaE/learn>> ,Alındığı tarih: 26.08.2016.



EKLER

EK-A Listesi

Şekil A.1. Referans S1-Hm FTIR grafiği

Şekil A.2. Referans S2-Hm FTIR grafiği

Şekil A.3. Referans S3 –Hm FTIR grafiği

Şekil A.4. S-1 FTIR grafiği

Şekil A.5. S-2 FTIR grafiği

Şekil A.6 S-3 FTIR grafiği

Şekil A.7. S-6 FTIR grafiği

Şekil A.8. S-7 FTIR grafiği

Şekil A.9. S-4 FTIR grafiği

Şekil A.10. S-4.1 FTIR grafiği

Şekil A.11. S-9 FTIR grafiği

Şekil A.12. S-5.1 FTIR grafiği

Şekil A.13. S-10 FTIR grafiği

Şekil A.14. S-11 FTIR grafiği

Şekil A.15. S-11.1 FTIR grafiği

Şekil A.16. S-12 FTIR grafiği

Şekil A.17. S-13 FTIR grafiği

Şekil A.18. S-13.1 FTIR grafiği

Şekil A.19. S-14 FTIR grafiği

Şekil A.20. S-15 FTIR grafiği

Şekil A.21. S-15.1 FTIR grafiği

Şekil A.22. S-16 FTIR grafiği

Şekil A.23. S-16.1 FTIR grafiği

EK-B Listesi

Şekil B.1. Referans S1-Hm DSC diyagramı

Şekil B.2. Referans S2-Hm DSC diyagramı

Şekil B.3. Referans S3-Hm DSC diyagramı

Şekil B.4. Numune S-1 DSC diyagramı

Şekil B.5. Numune S-2 DSC diyagramı

Şekil B.6. Numune S-3 DSC diyagramı

Şekil B.7. Numune S-4 DSC diyagramı

Şekil B.8. Numune S-4.1 DSC diyagramı

Şekil B.9. Numune S-5 DSC diyagramı

Şekil B.10. Numune S-5.1 DSC diyagramı

Şekil B.11. Numune S-6 DSC diyagramı

Şekil B.12. Numune S-7 DSC diyagramı

Şekil B.13. Numune S-8 DSC diyagramı

Şekil B.14. Numune S-9 DSC diyagramı

Şekil B.15. Numune S-10 DSC diyagramı

Şekil B.16. Numune S-11 DSC diyagramı

Şekil B.17. Numune S-11.1 DSC diyagramı

Şekil B.18. Numune S-12 DSC diyagramı

Şekil B.19. Numune S-13 DSC diyagramı

Şekil B.20. Numune S-13.1 DSC diyagramı

Şekil B.21. Numune S-14 DSC diyagramı

Şekil B.22. Numune S-15 DSC diyagramı

Şekil B.23. Numune S-15.1 DSC diyagramı

Şekil B.24. Numune S-16 DSC diyagramı

Şekil B.25. Numune S-16.1 DSC diyagramı

EK-C Listesi

Şekil C.1. Numune S1-Hm SEM görüntülemesi

Şekil C.2. Numune S2-Hm SEM görüntülemesi

Şekil C.3. Numune S3-Hm SEM görüntülemesi

Şekil C.4. Numune S-5 SEM görüntülemesi

Şekil C.5. Numune S-11 SEM görüntülemesi

Şekil C.6. Numune S-13 SEM görüntülemesi

Şekil C.7. Numune S-13.1 SEM görüntülemesi

Şekil C.8. Numune S-14 SEM görüntülemesi

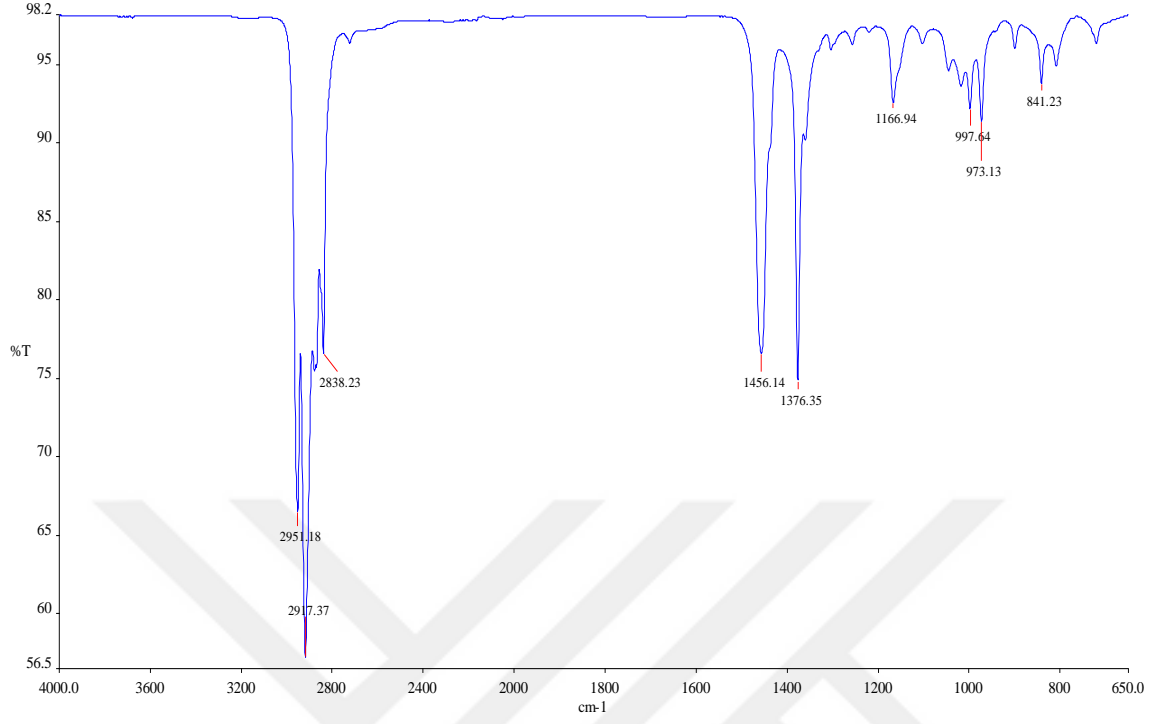
Şekil C.9. Numune S-15 SEM görüntülemesi

Şekil C.10. Numune S-15.1 SEM görüntülemesi

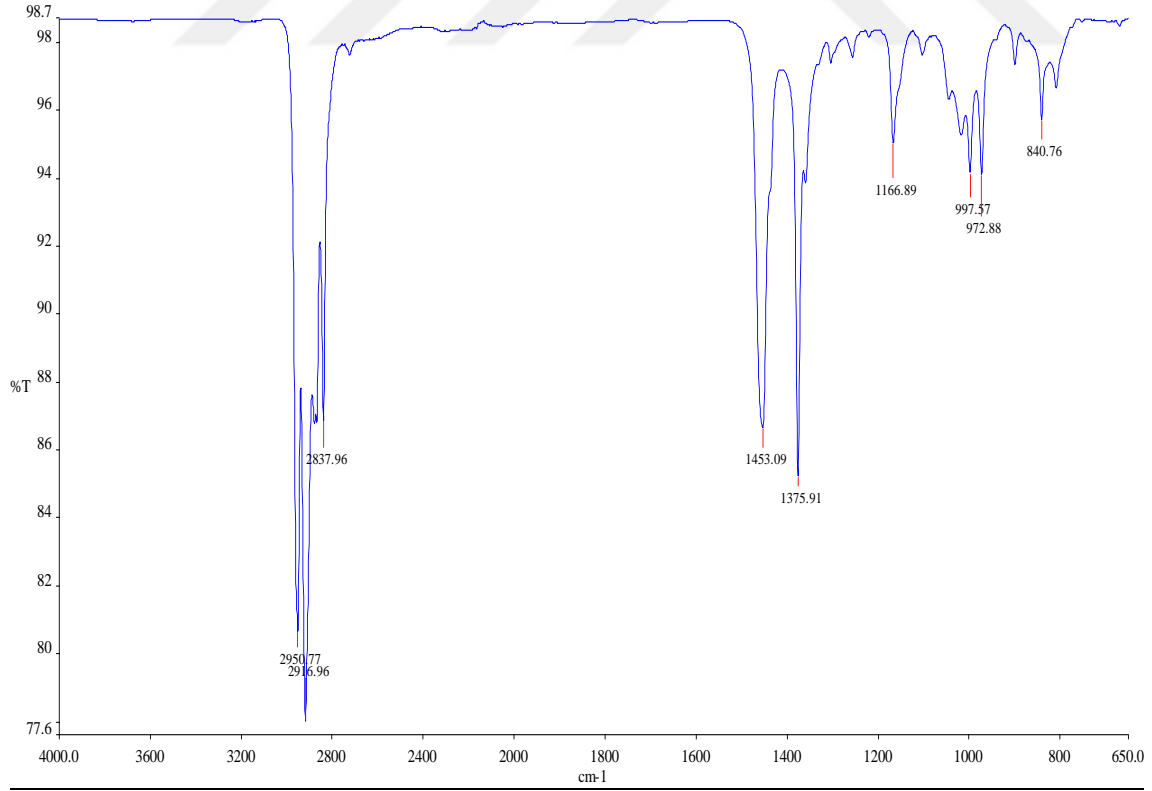
Şekil C.11. Numune S-16 SEM görüntülemesi

Şekil C.12. Numune S-16.1 SEM görüntülemesi

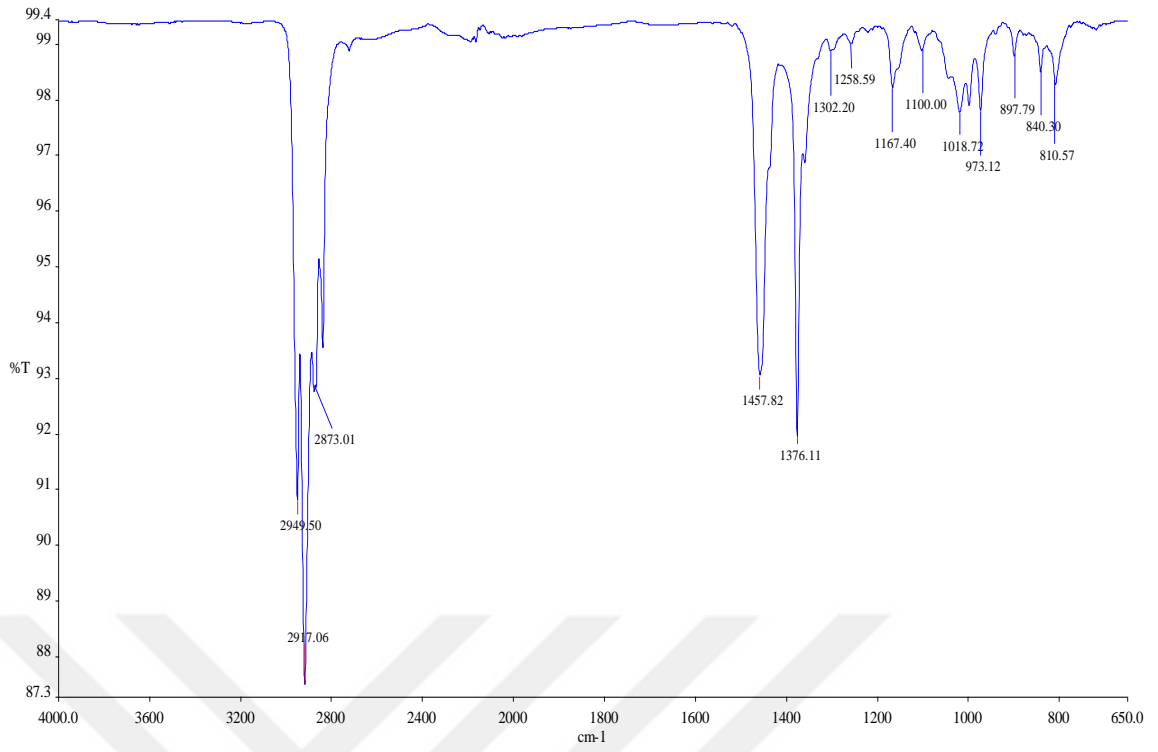
EK-A



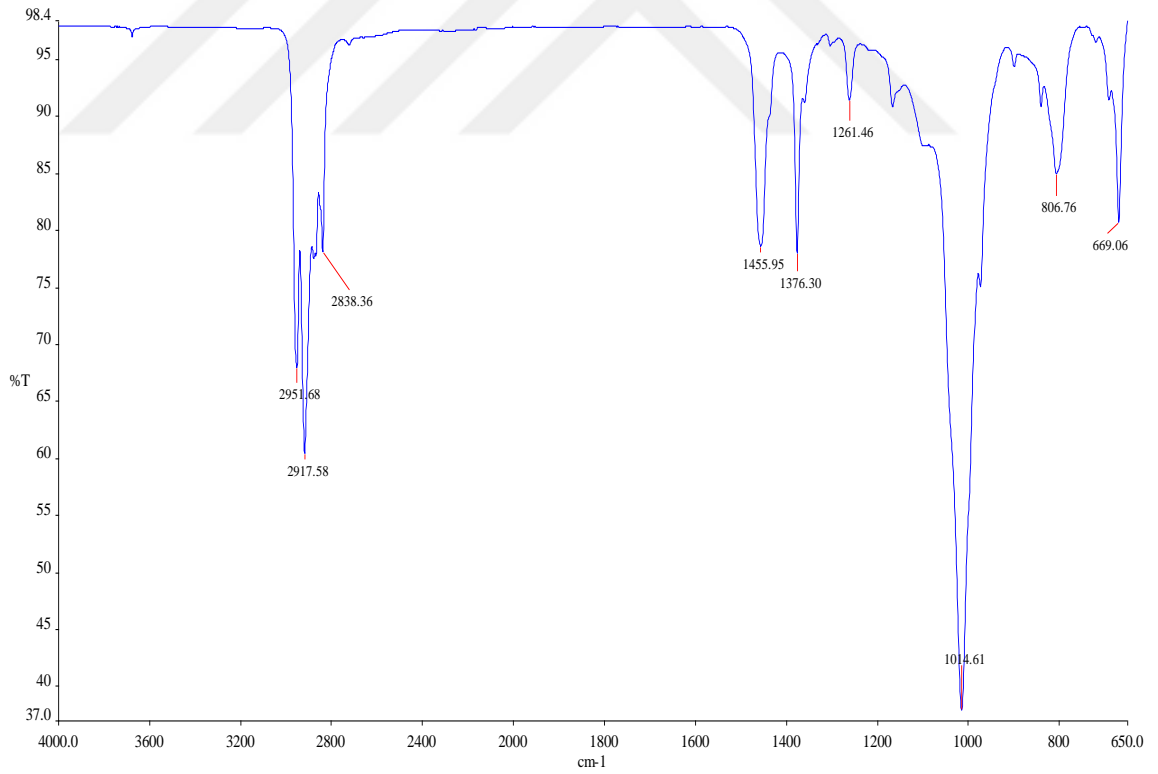
Şekil A.1. Referans S1-Hm FTIR



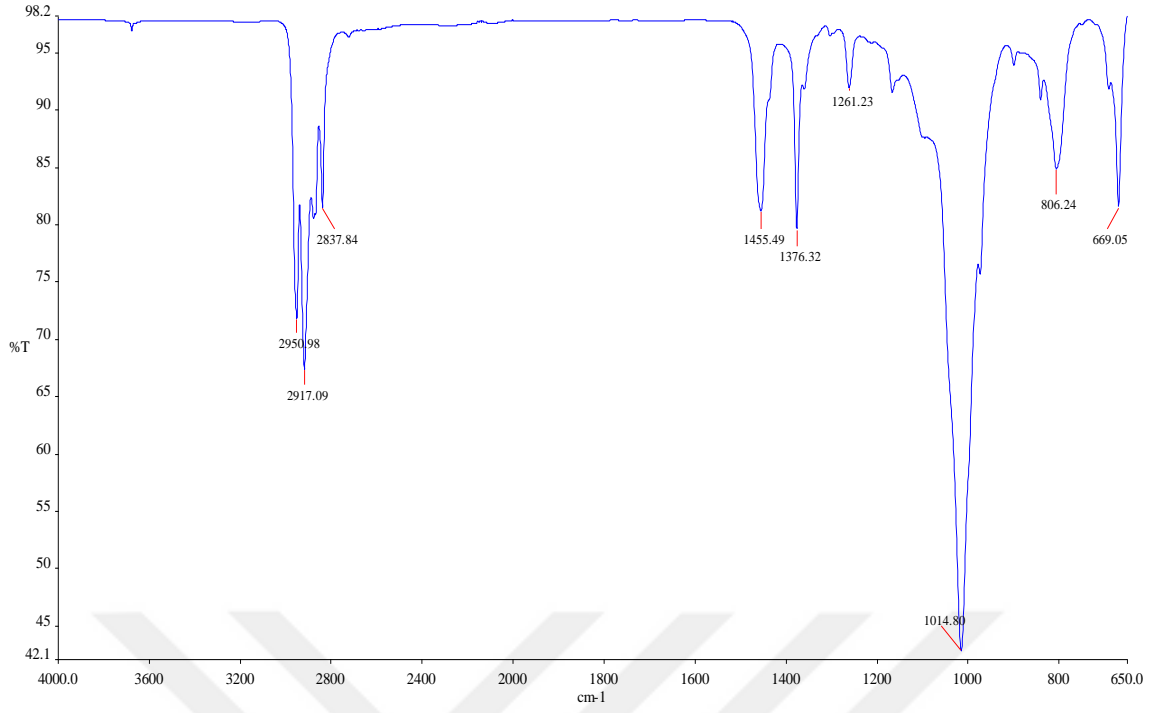
Şekil A.2. Referans S2-Hm FTIR grafiği



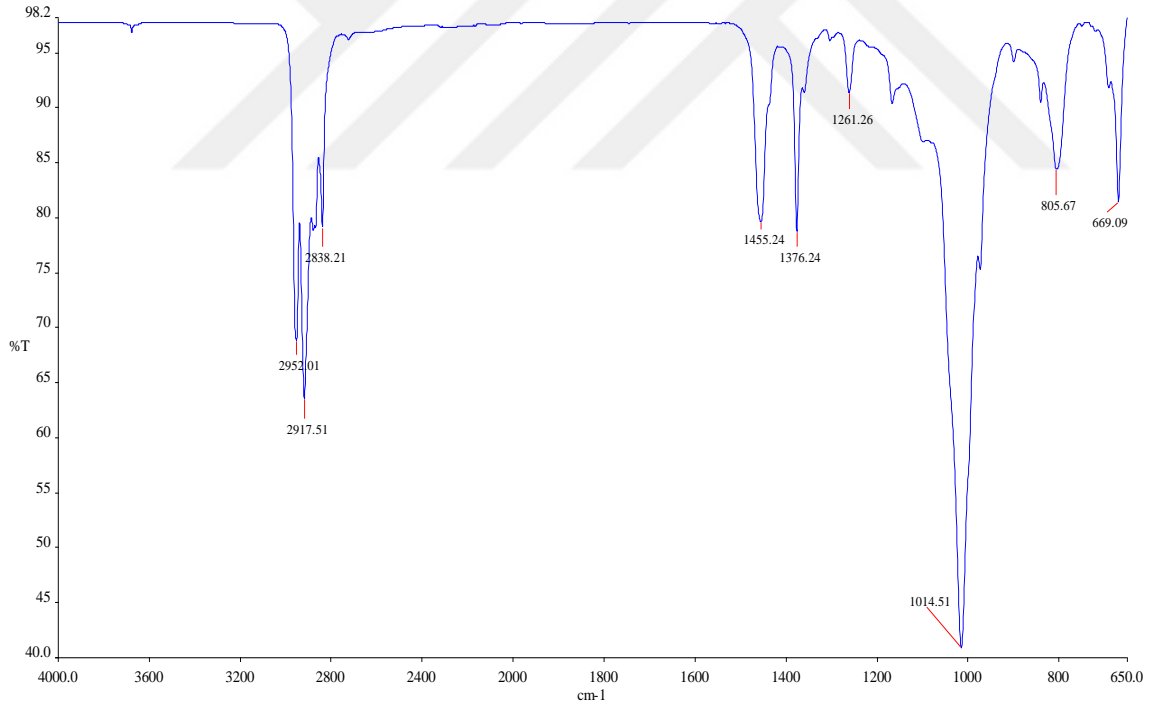
Şekil A.3. Referans S3 –Hm FTIR grafiği



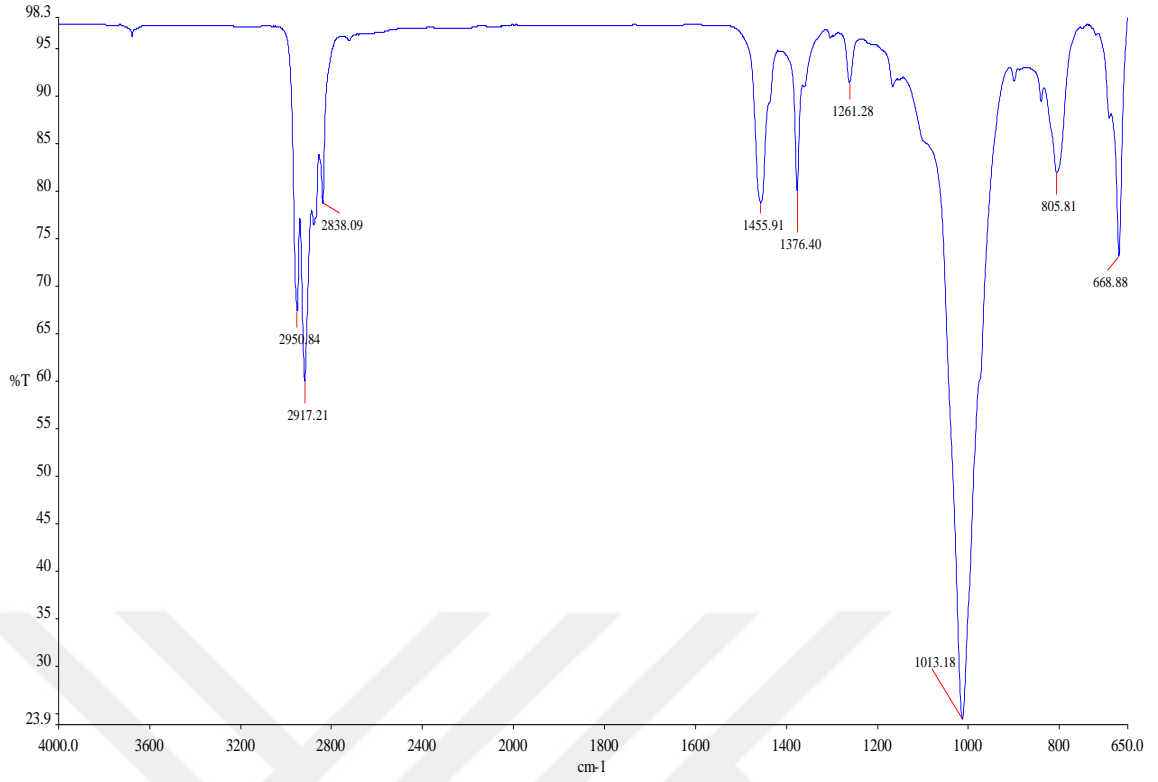
Şekil A.4. S-1 FTIR grafiği



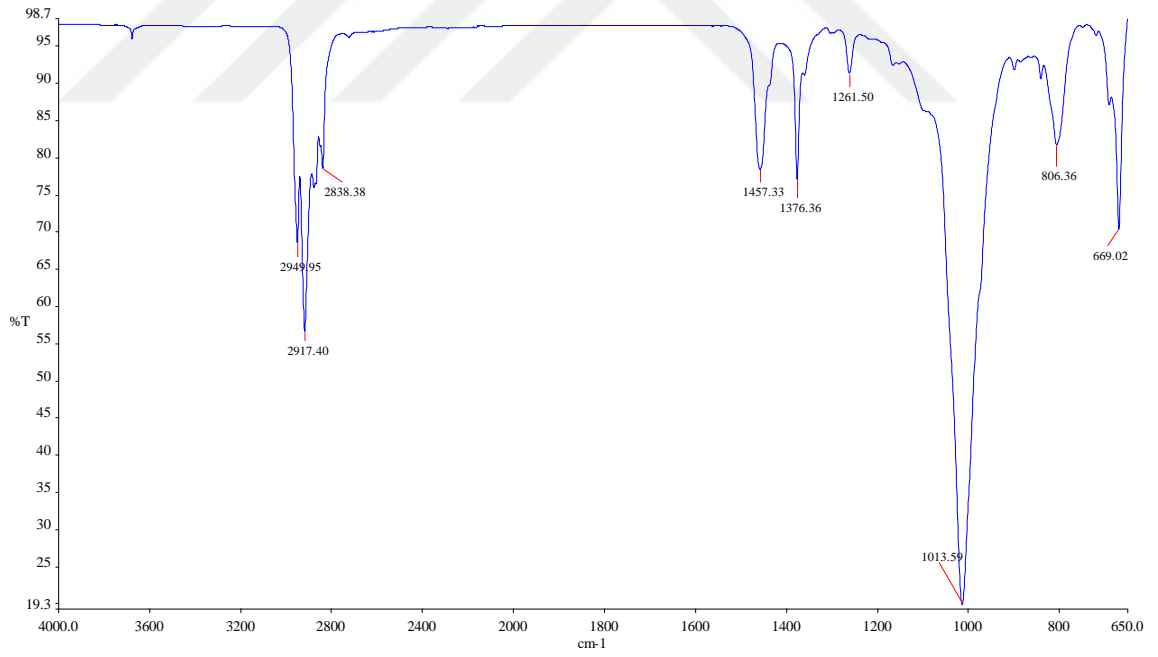
Şekil A.5. S-2 FTIR grafiği



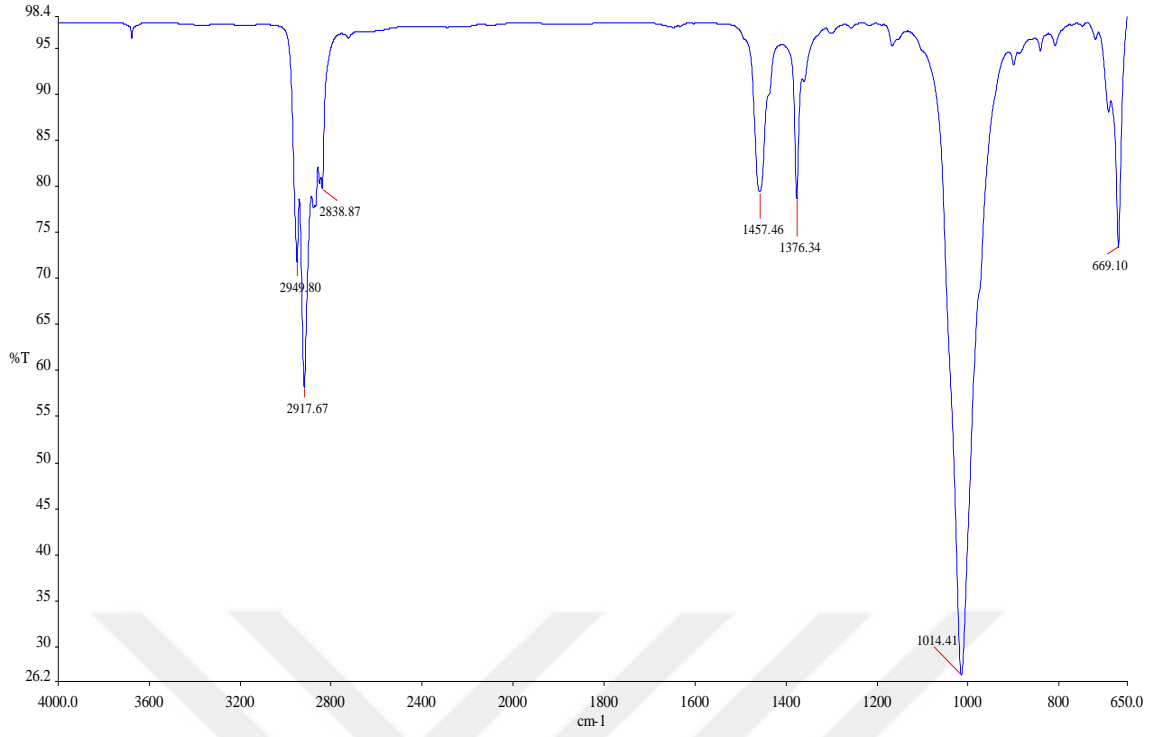
Şekil A.6. S-3 FTIR grafiği



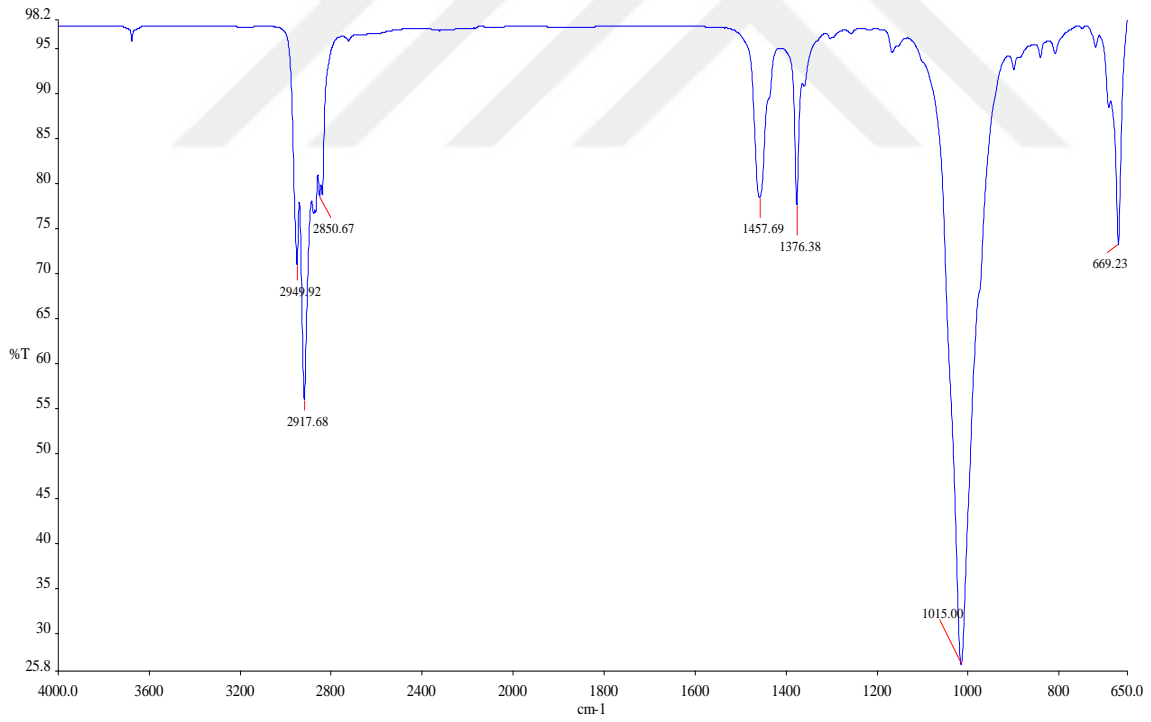
Şekil A.7. S-6 FTIR grafiği



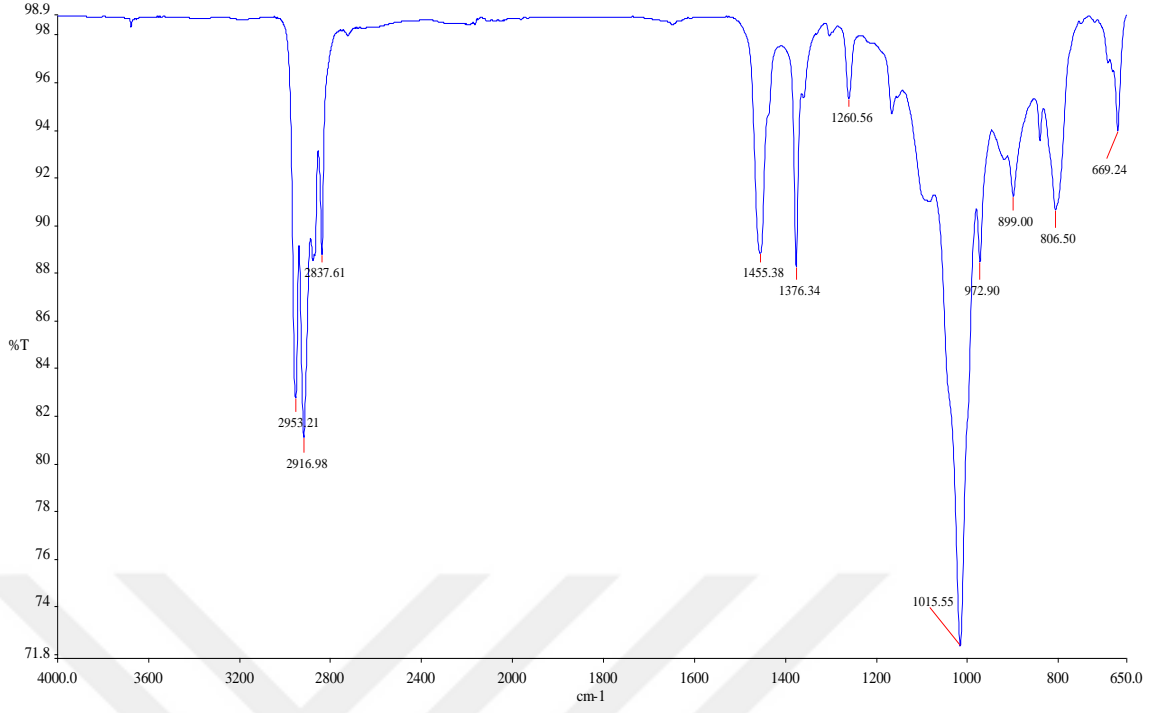
Şekil A.8. S-7 FTIR grafiği



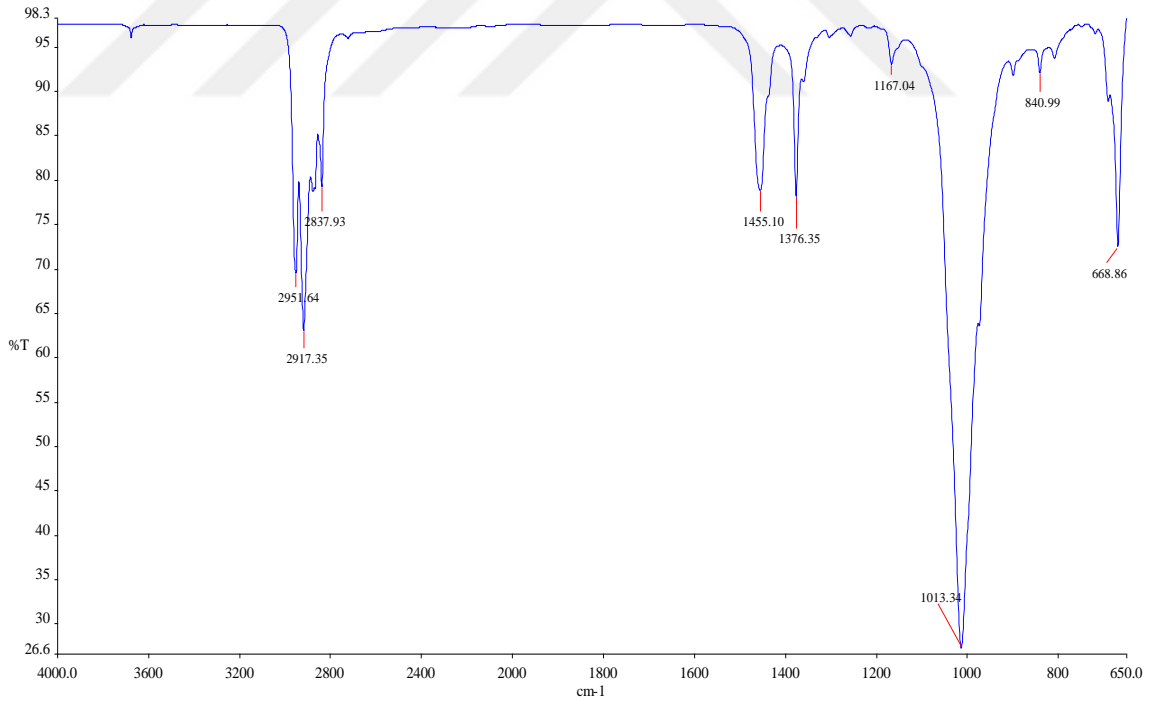
Şekil A.9. S-4 FTIR grafiği



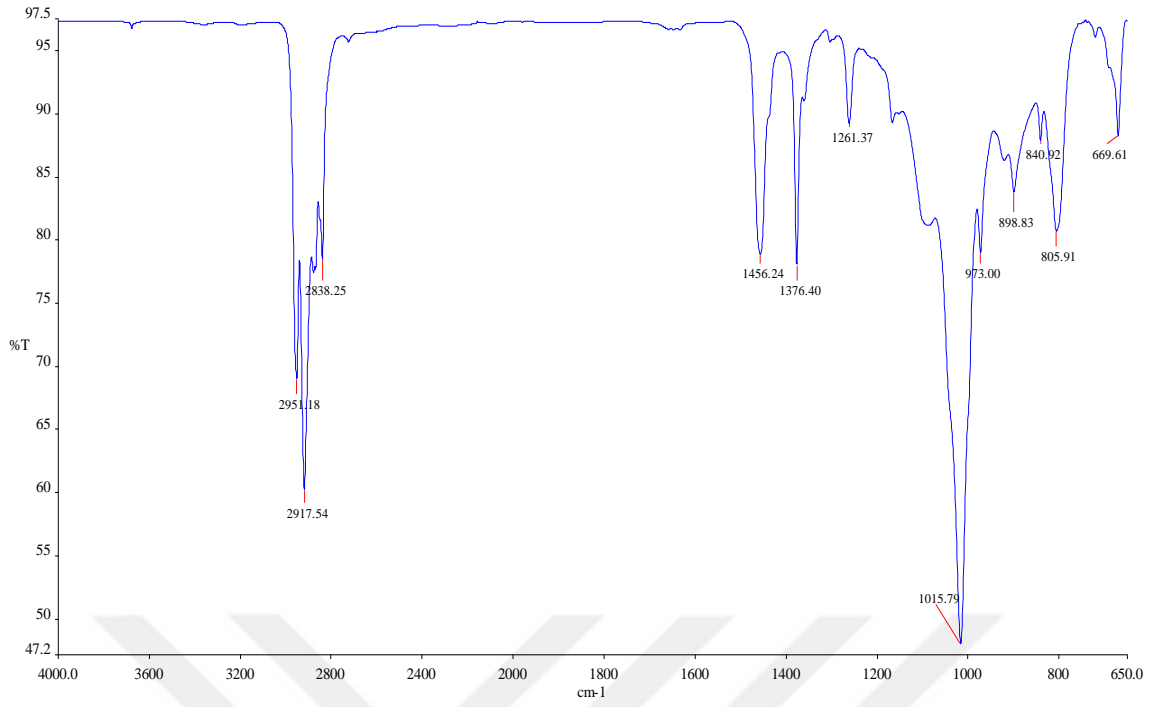
Şekil A.10. S-4.1 FTIR grafiği



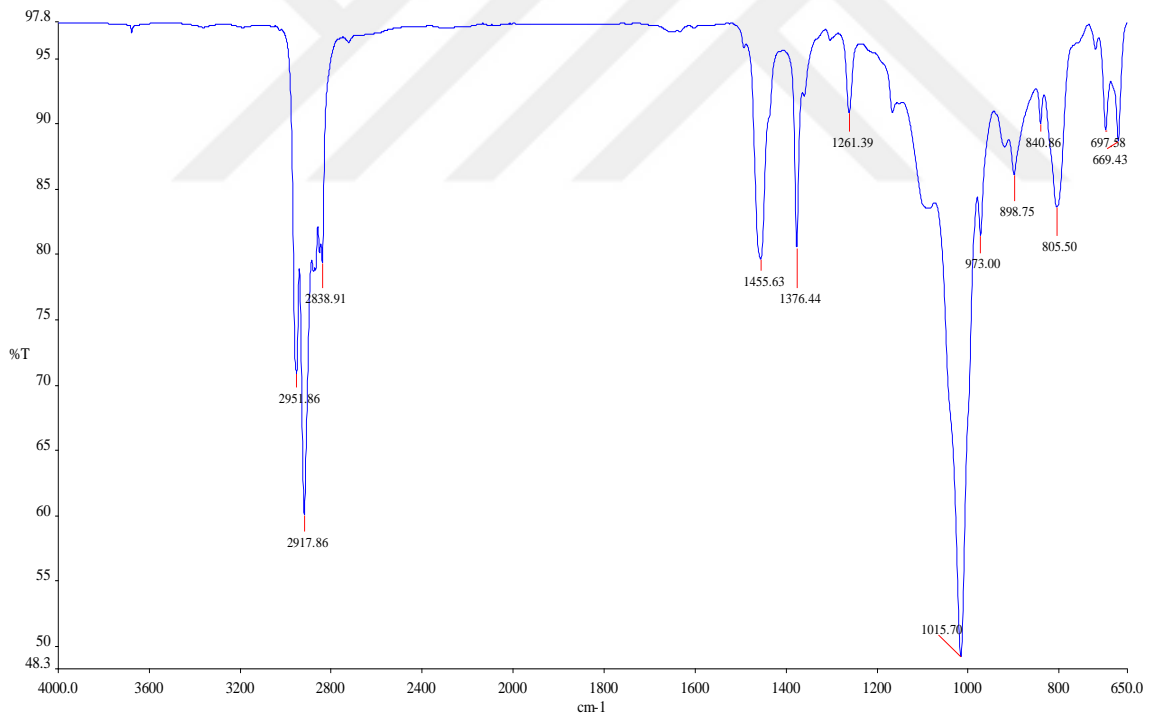
Şekil A.11. S-9 FTIR grafiği



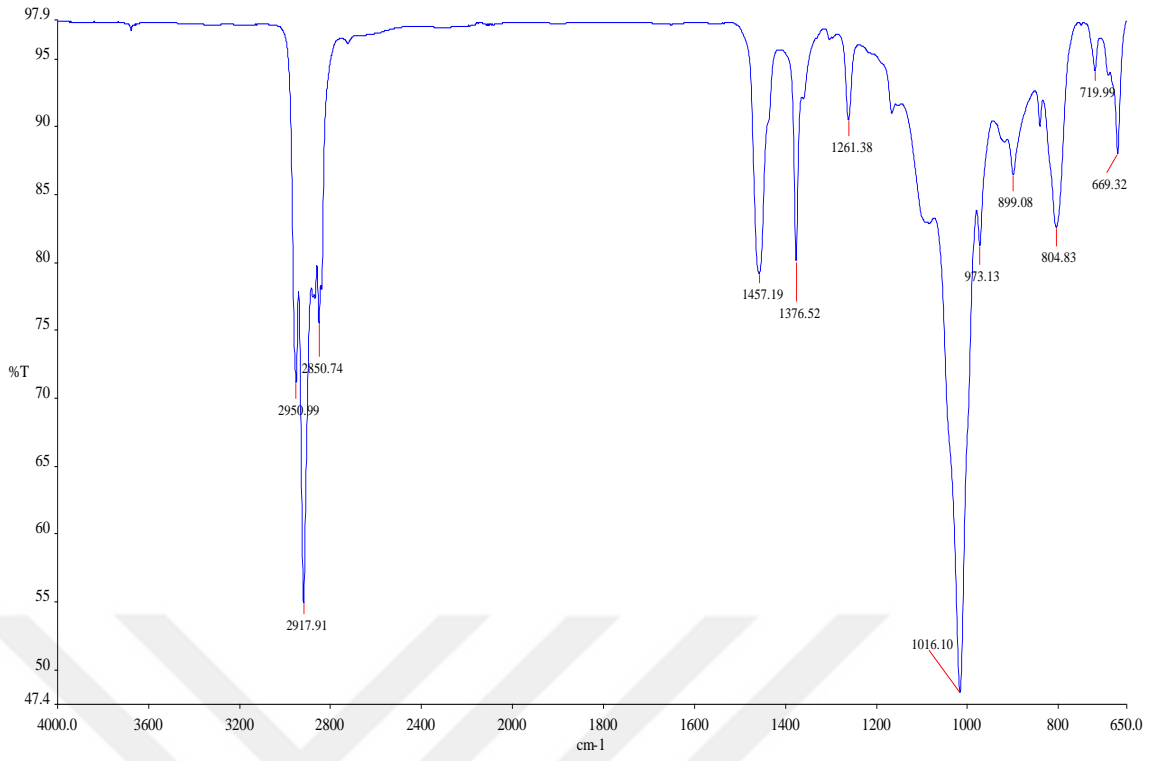
Şekil A.12. S-5.1 FTIR grafiği



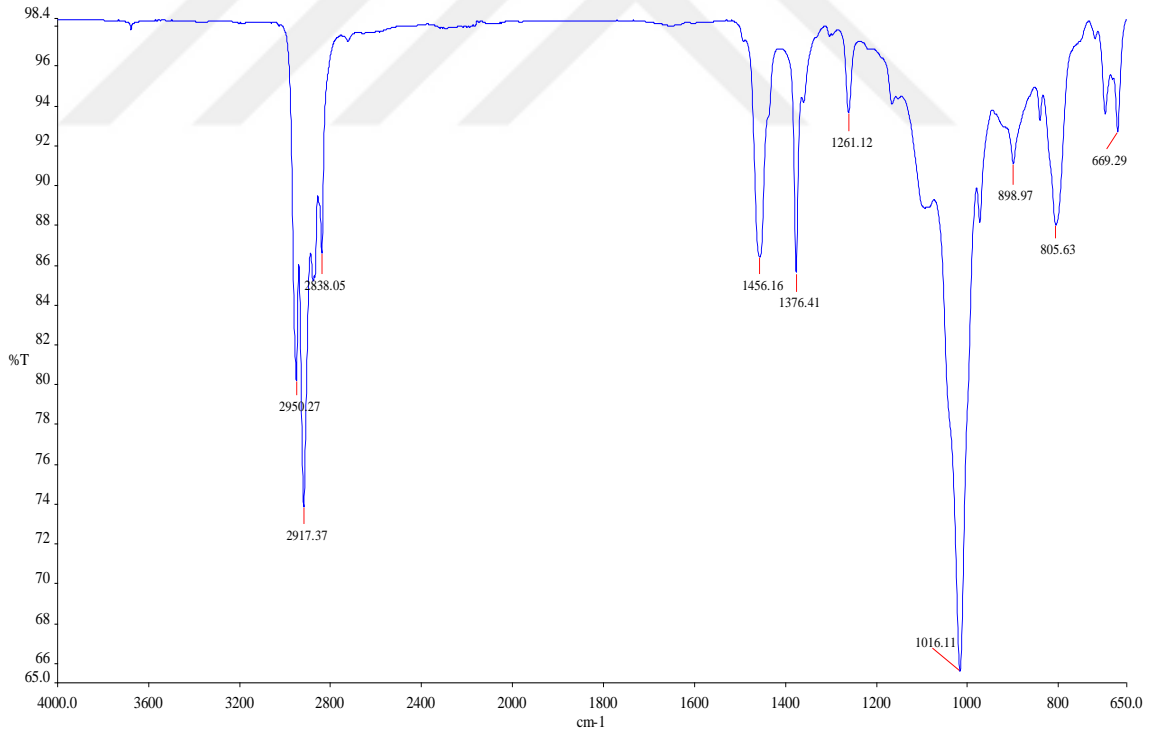
Şekil A.13. S-10 FTIR grafiği



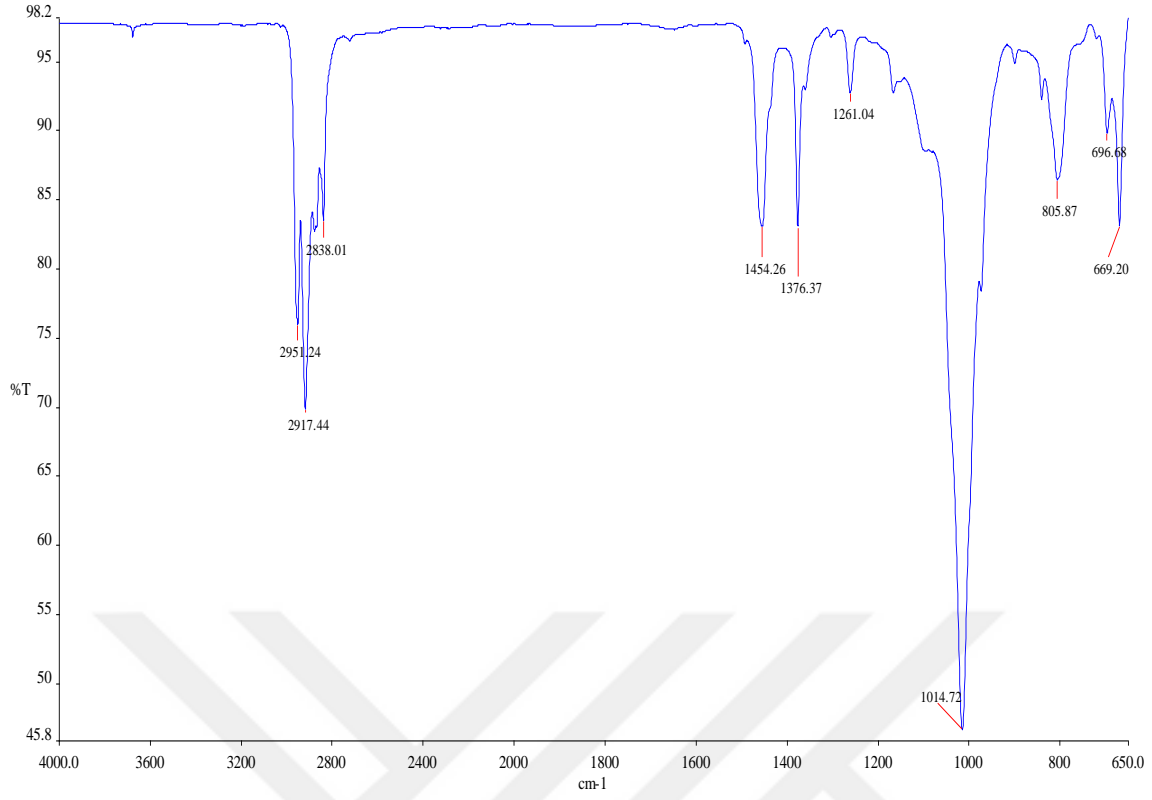
Şekil A.14. S-11 FTIR grafiği



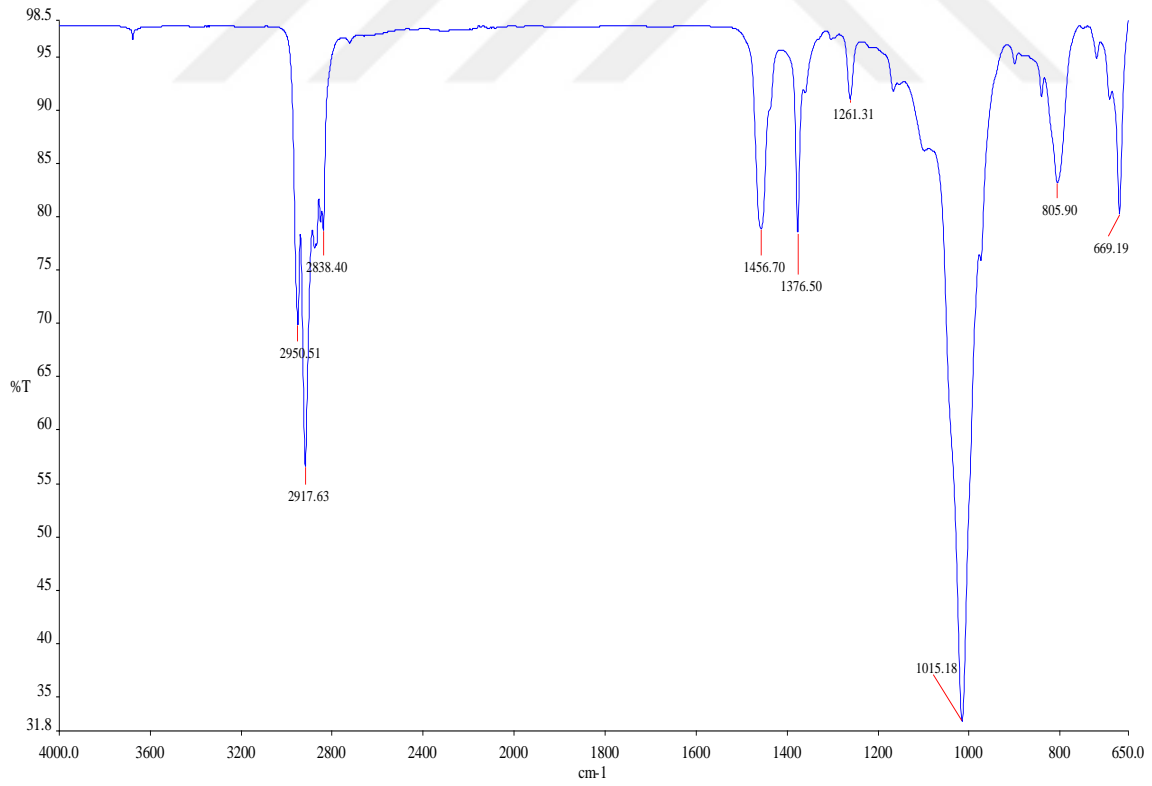
Şekil A.15. S-11.1 FTIR grafiği



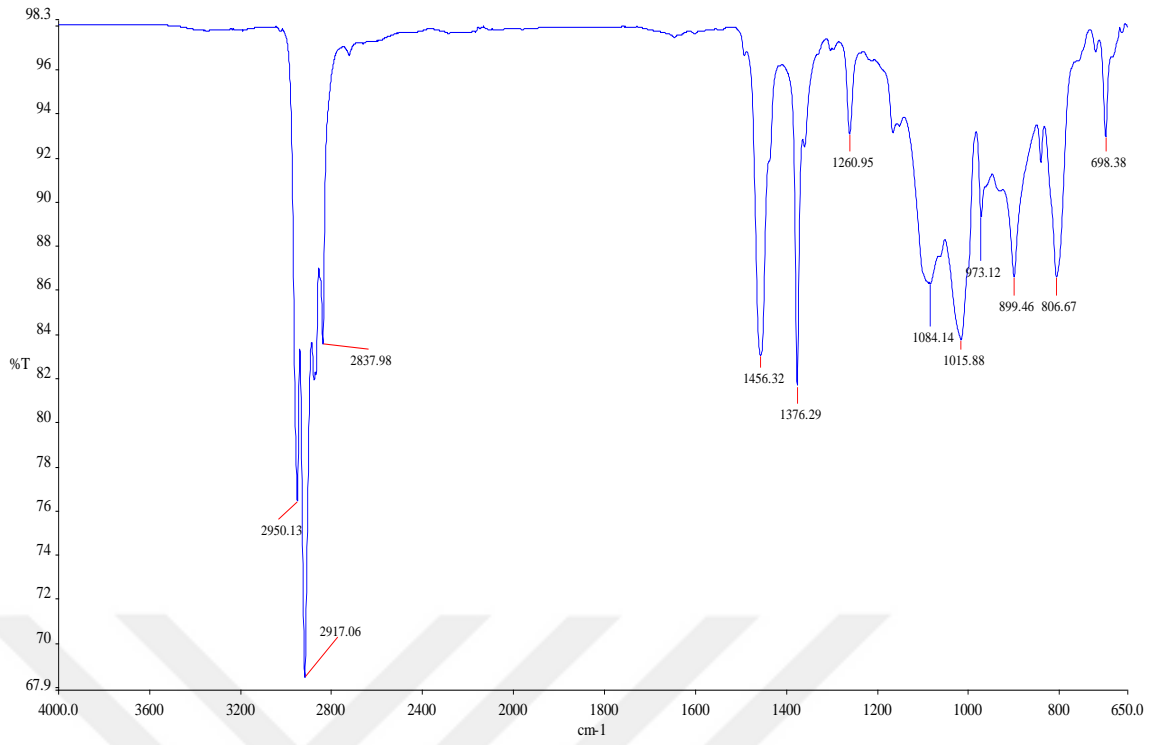
Şekil A.16. S-12 FTIR grafiği



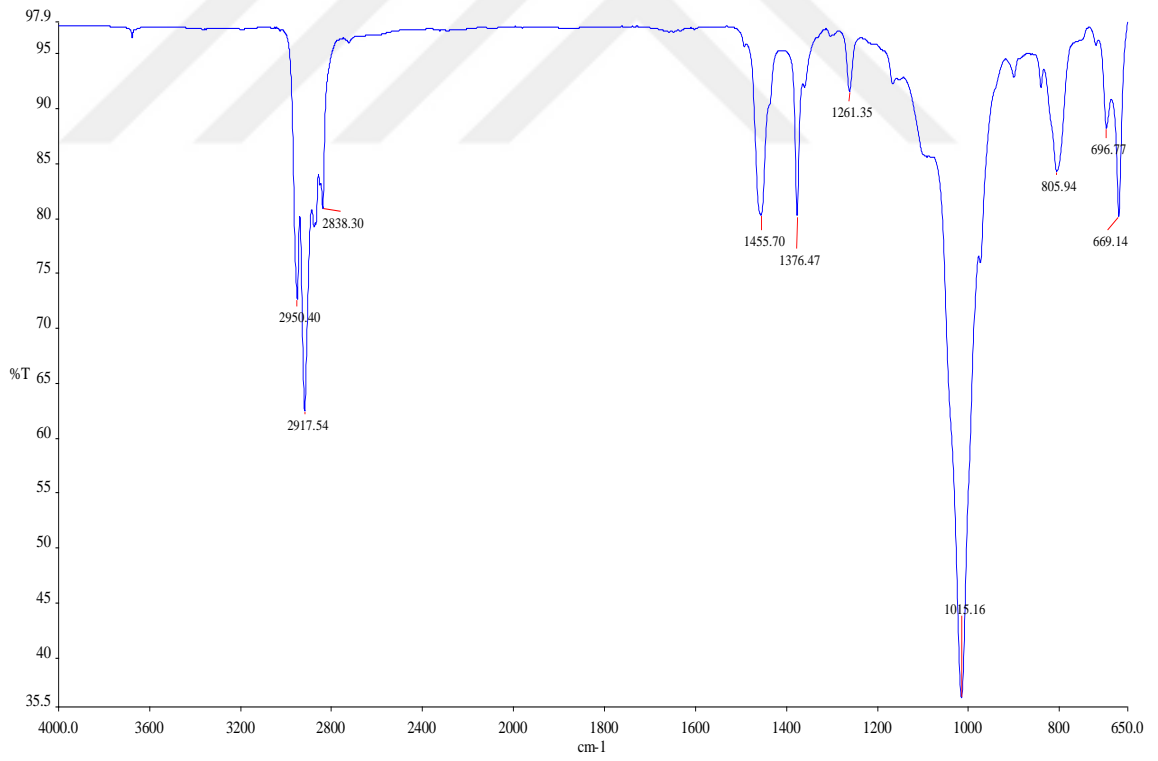
Şekil A.17. S-13 FTIR grafiği



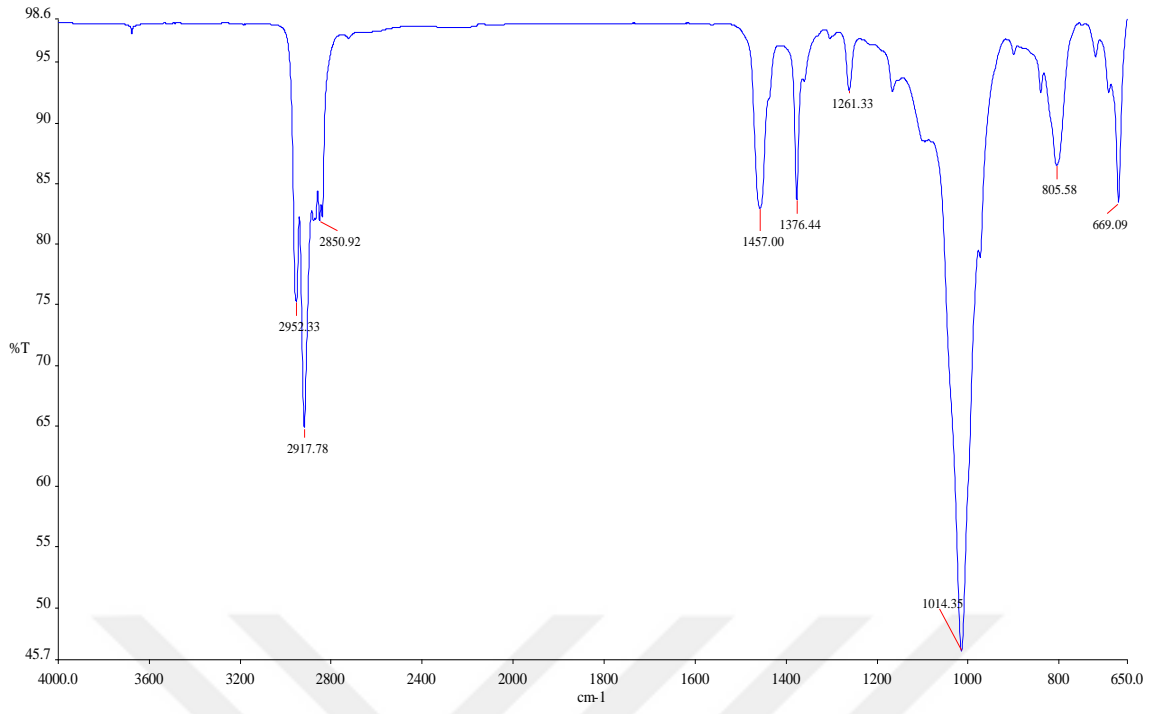
Şekil A.18. S-13.1 FTIR grafiği



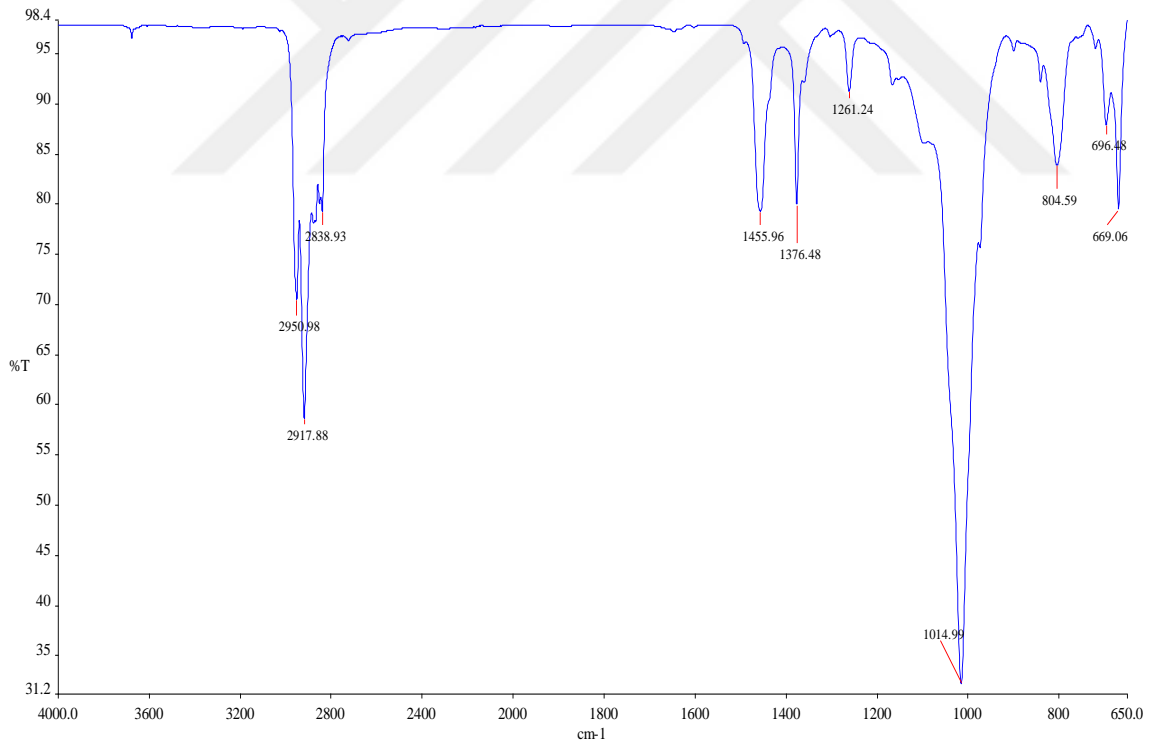
Şekil A.19. S-14 FTIR grafiği



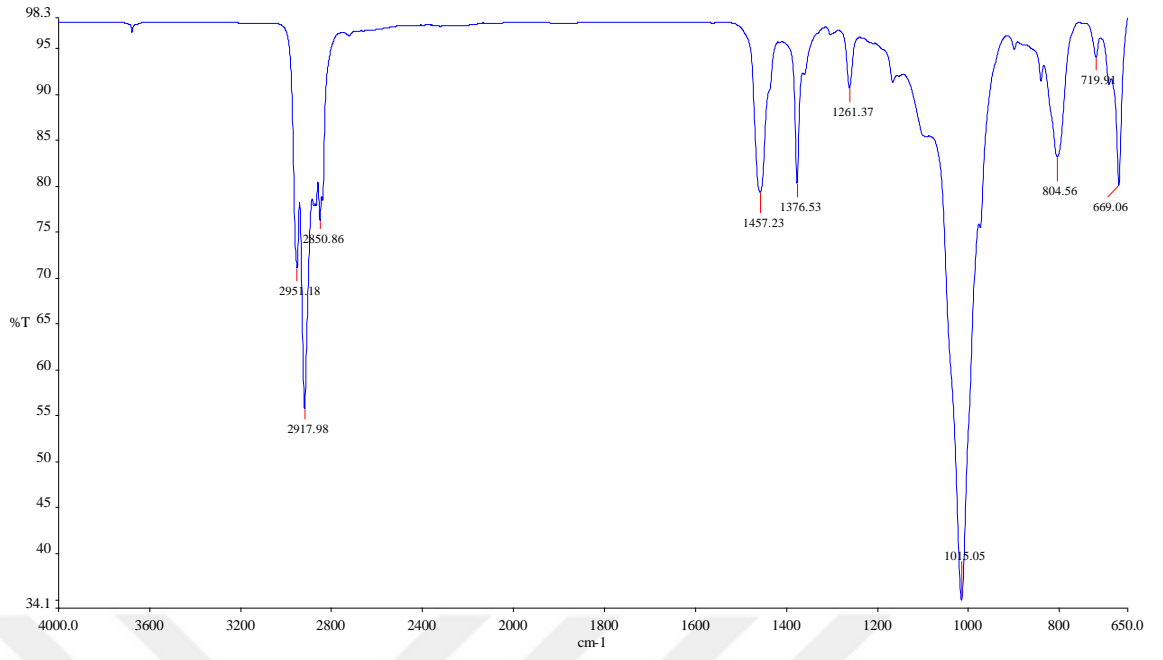
Şekil A.20. S-15 FTIR grafiği



Şekil A.21. S-15.1 FTIR grafiği

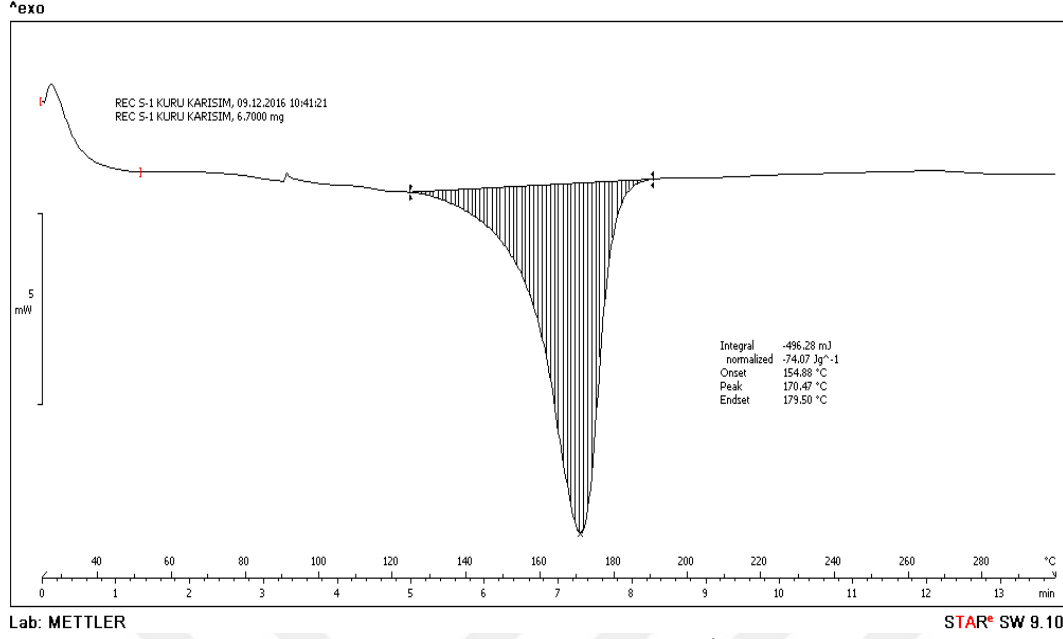


Şekil A.22. S-16 FTIR grafiği

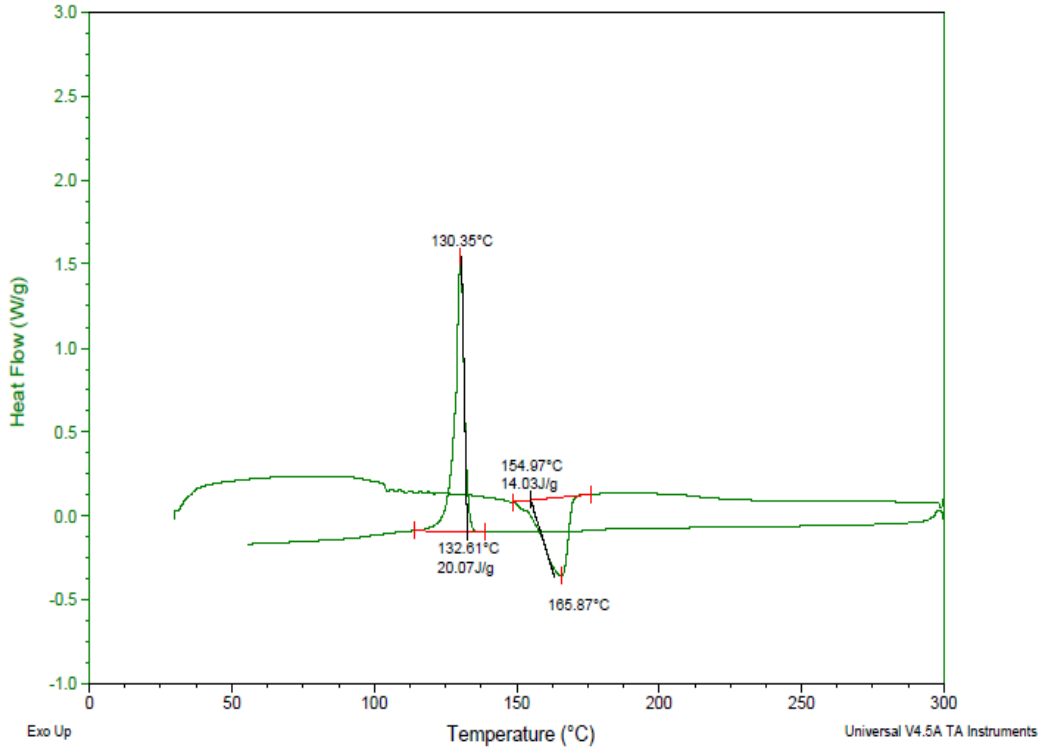


Şekil A.23. S-16.1 FTIR grafiği

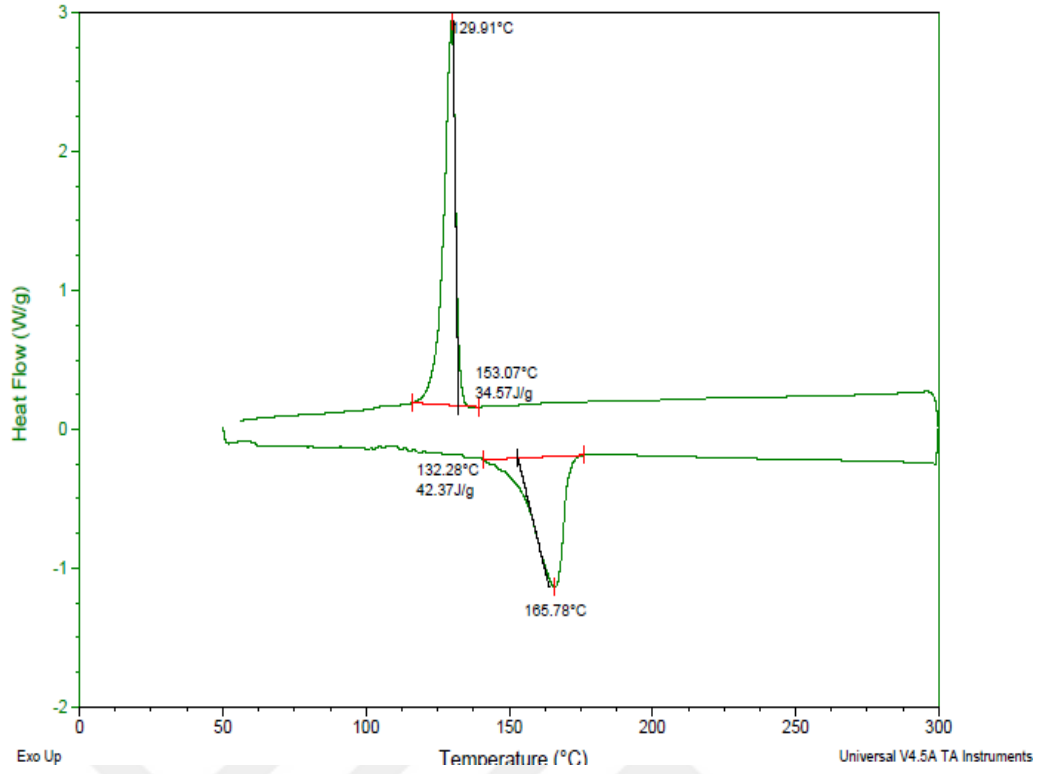
EK-B



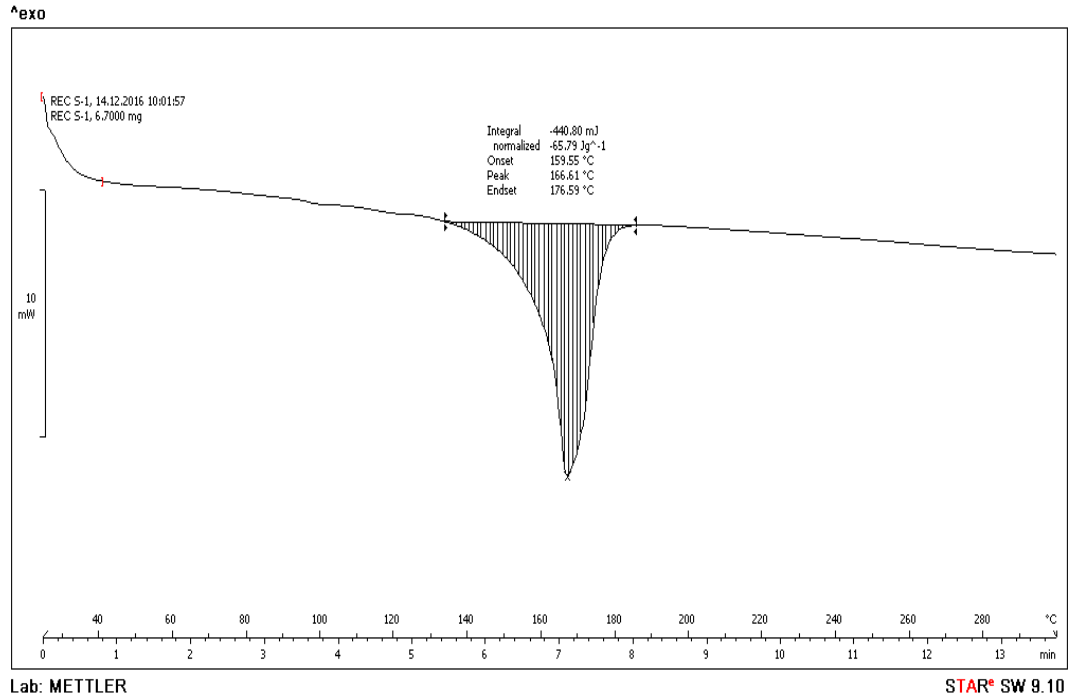
Şekil B.1. Referans S1-Hm DSC Diyagramı



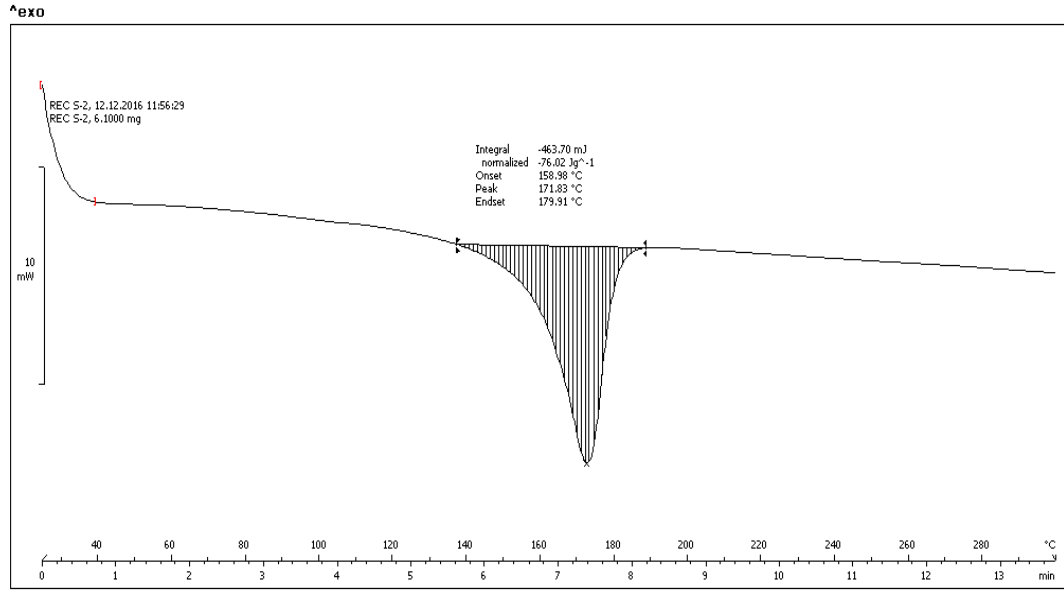
Şekil B.2. Referans S2-Hm DSC Diyagramı



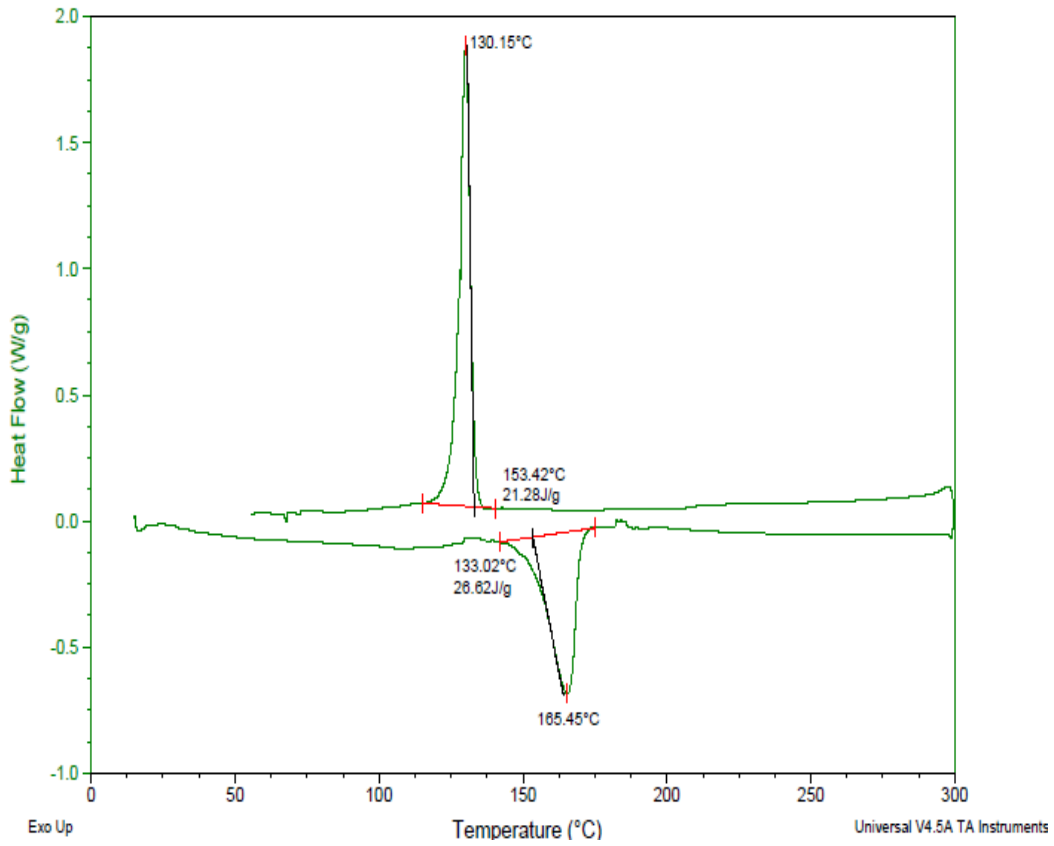
Şekil B.3. Referans S3-Hm DSC Diyagramı



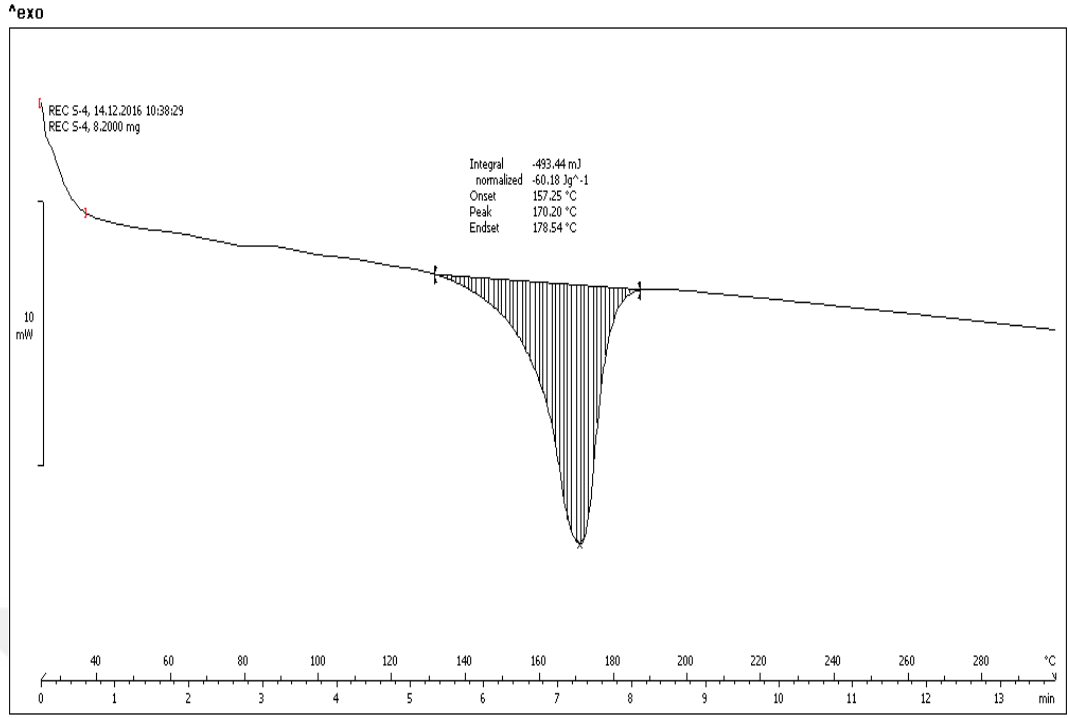
Şekil B.4. Numune S-1 DSC Diyagramı



Şekil B.5. Numune S-2 DSC Diyagramı



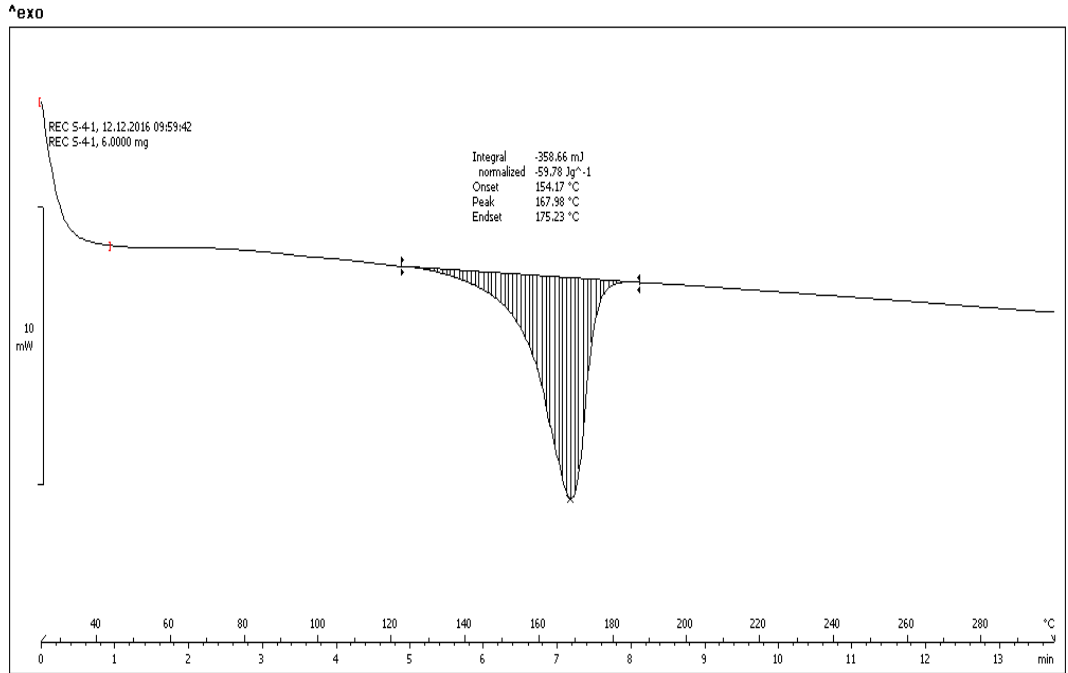
Şekil B.6. Numune S-3 DSC Diyagramı



Lab: METTLER

STAR® SW 9.10

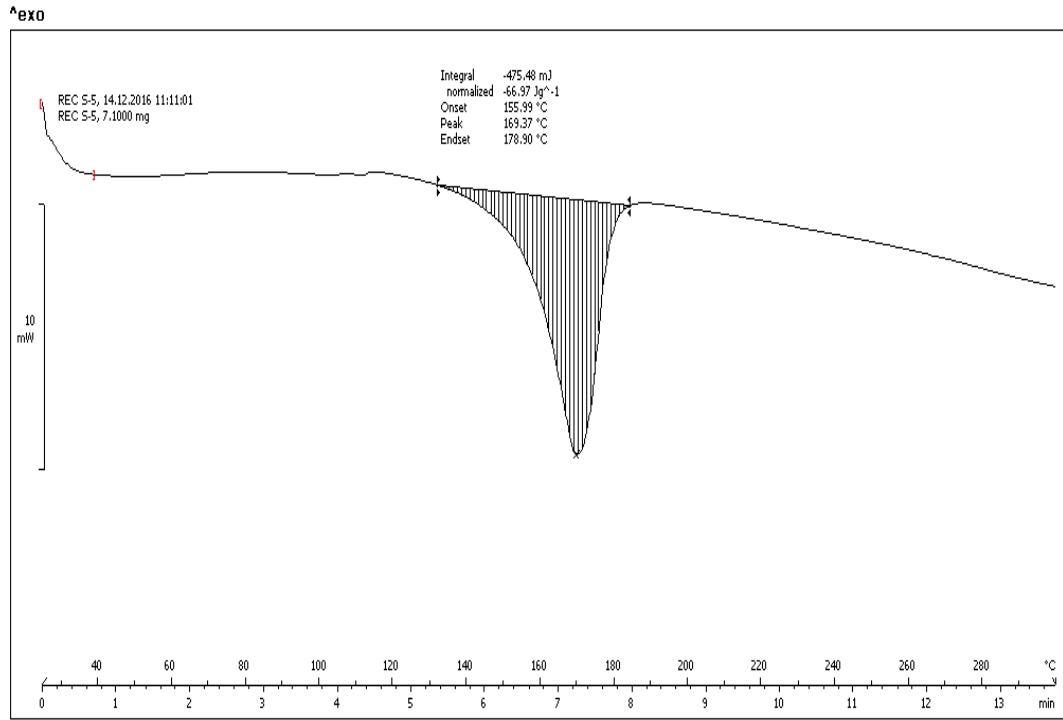
Şekil B.7. Numune S-4 DSC Diyagramı



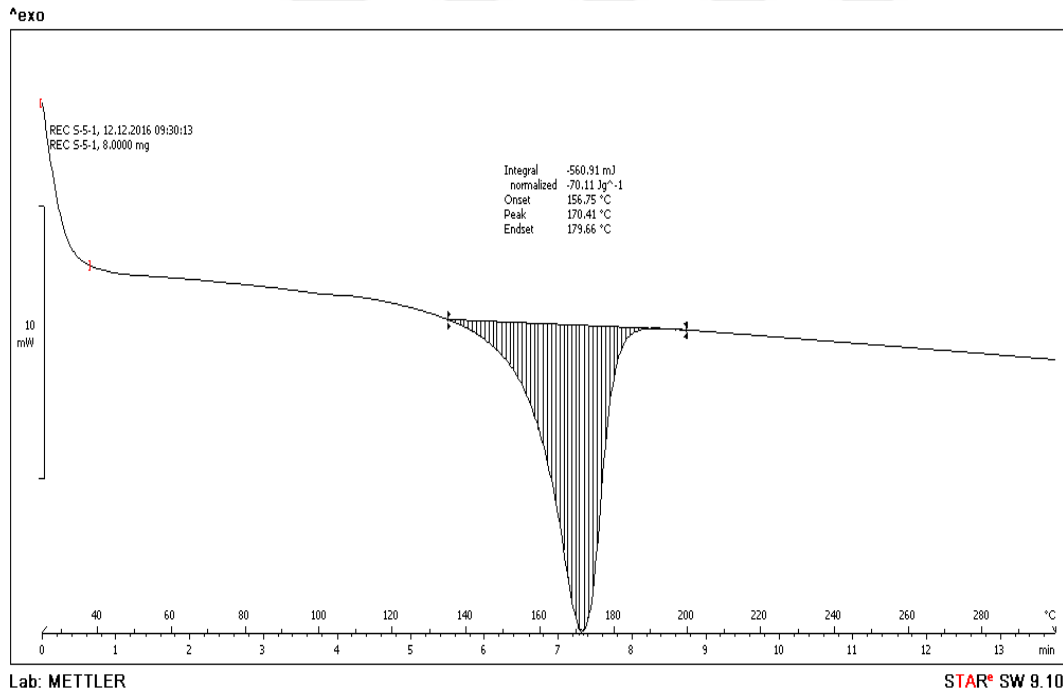
Lab: METTLER

STAR® SW 9.10

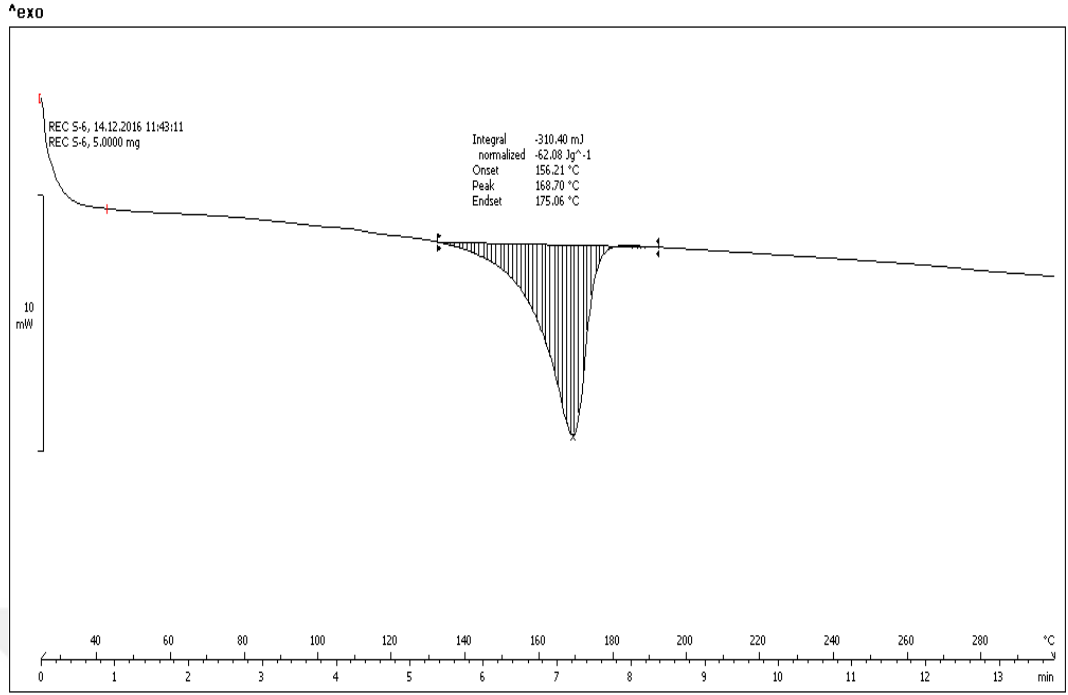
Şekil B.8. Numune S-4.1 DSC Diyagramı



Şekil B.9. Numune S-5 DSC Diyagramı



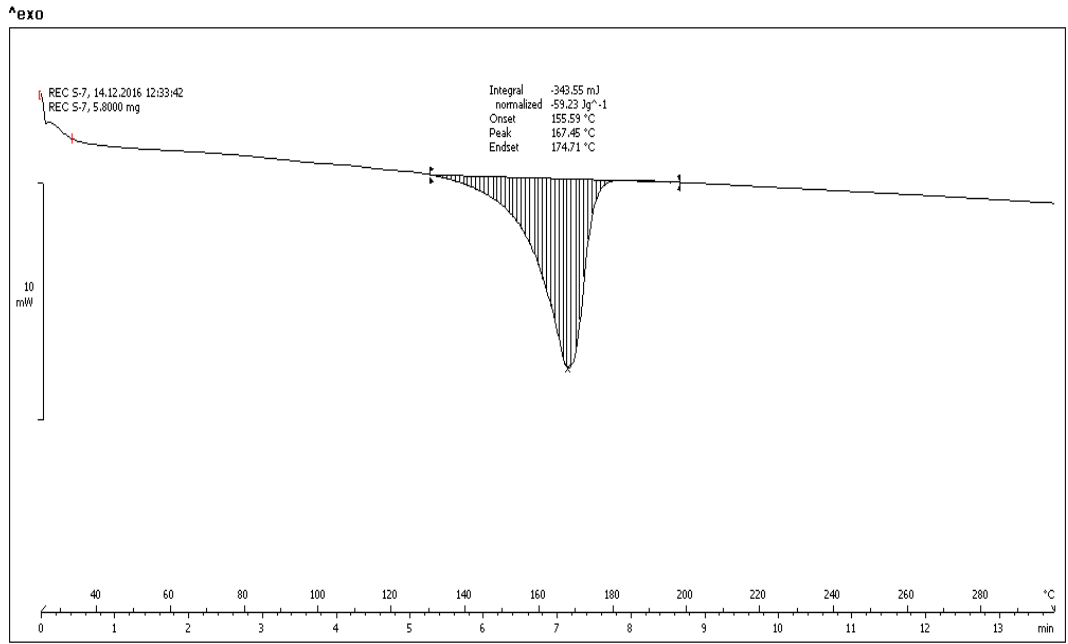
Şekil B.10. Numune S-5.1 DSC Diyagramı



Lab: METTLER

STAR® SW 9.10

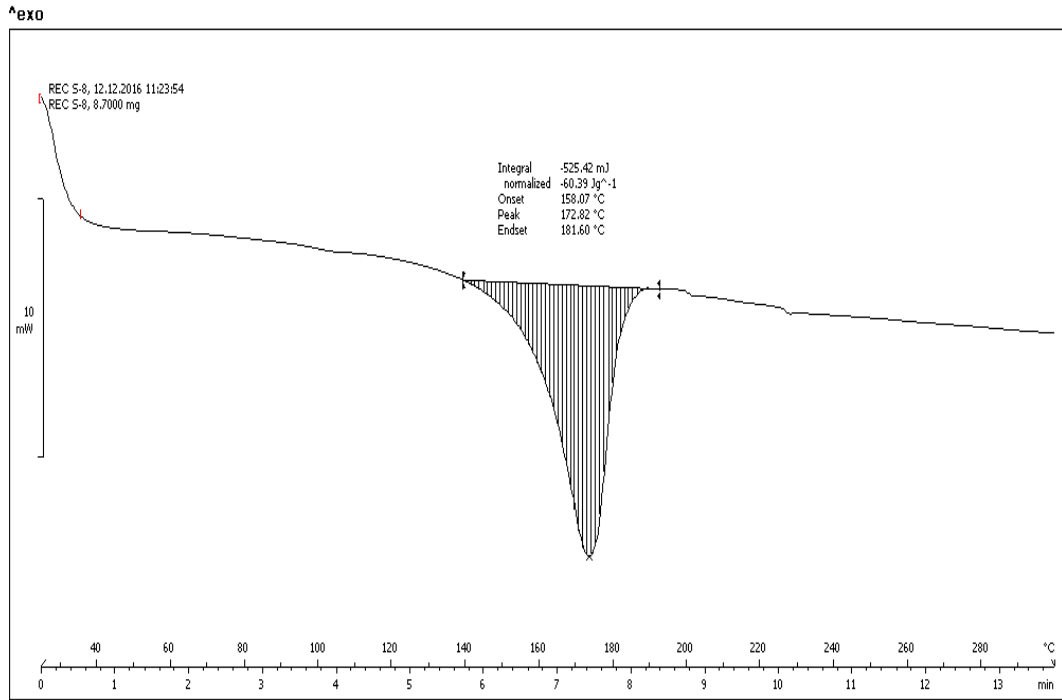
Şekil B.11. Numune S-6 DSC Diyagramı



Lab: METTLER

STAR® SW 9.10

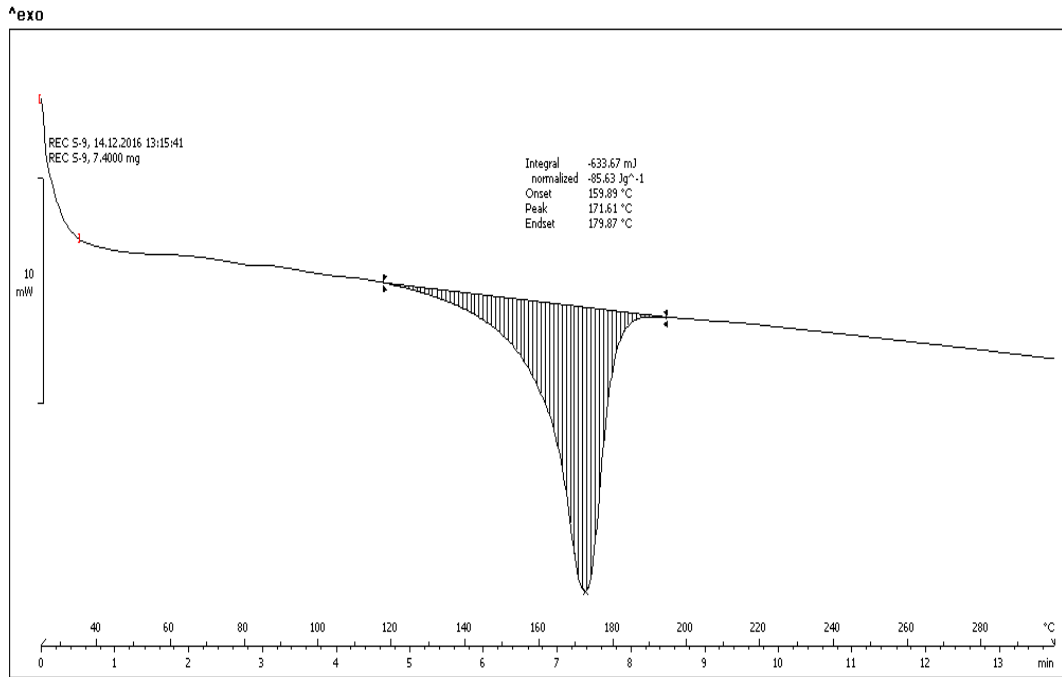
Şekil B.12. Numune S-7 DSC Diyagramı



Lab: METTLER

STAR® SW 9.10

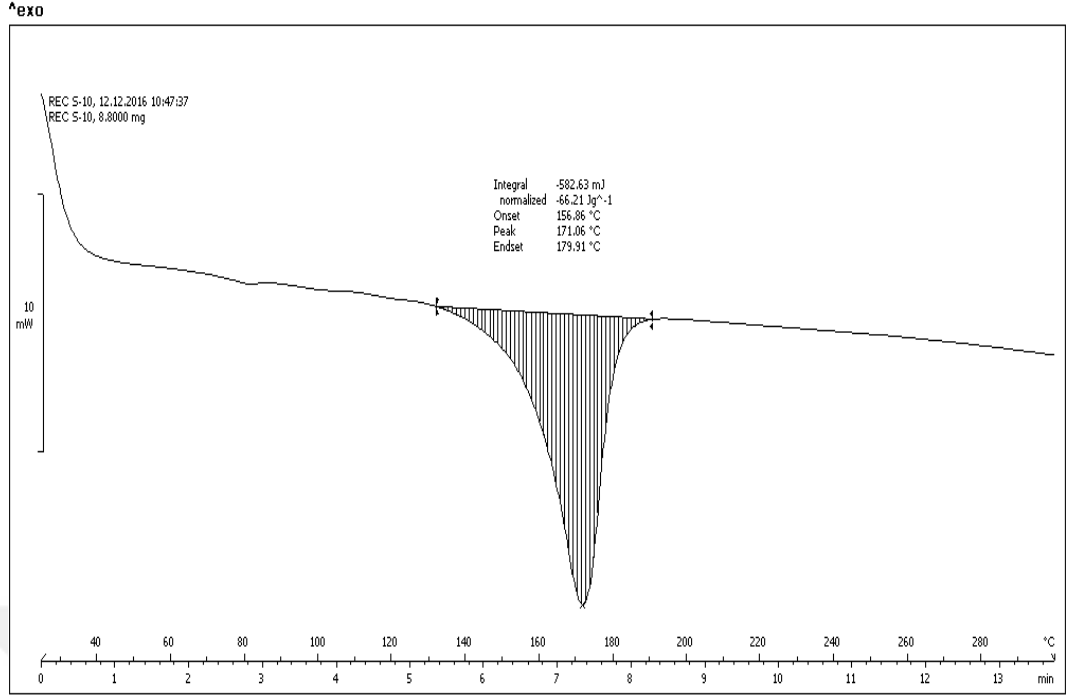
Şekil B.13. Numune S-8 DSC Diyagramı



Lab: METTLER

STAR® SW 9.10

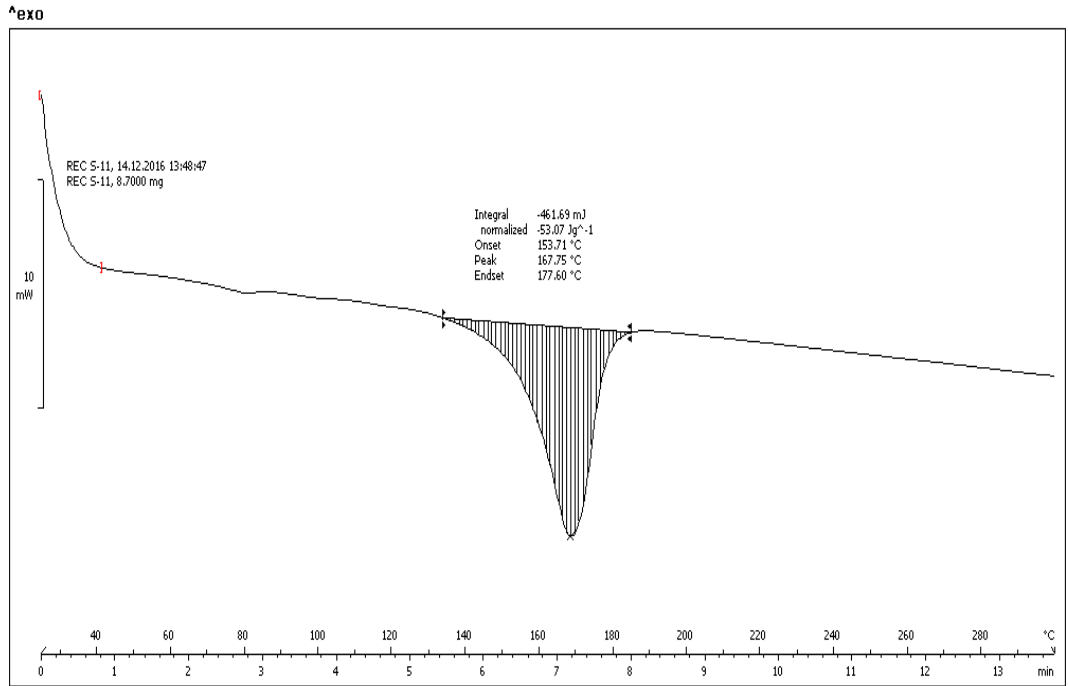
Şekil B.14. Numune S-9 DSC Diyagramı



Lab: METTLER

STAR® SW 9.10

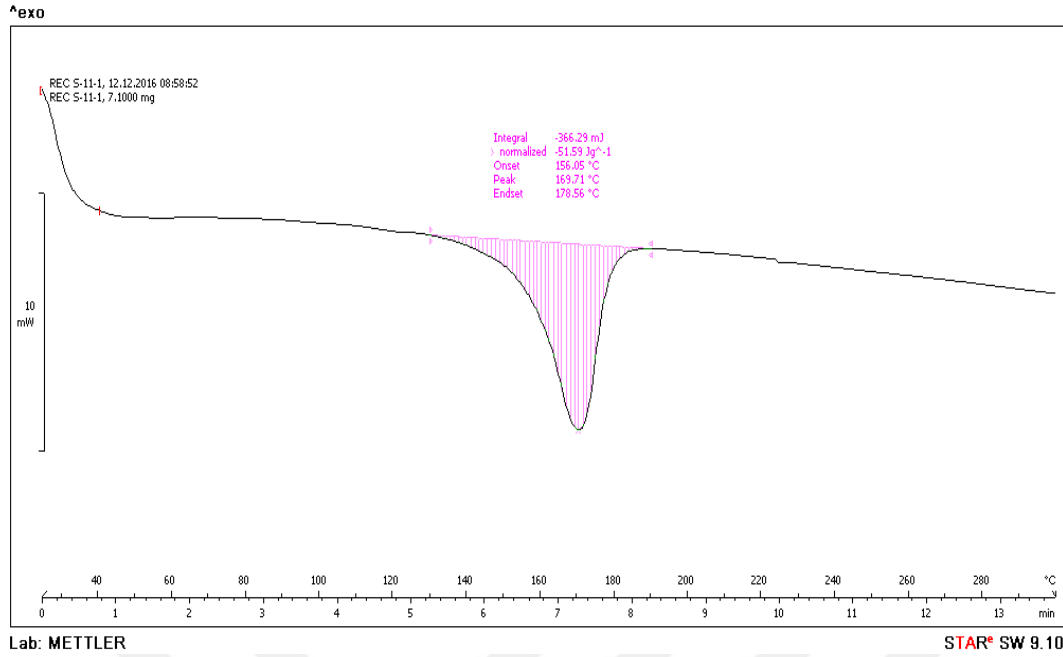
Şekil B.15. Numune S-10 DSC Diyagramı



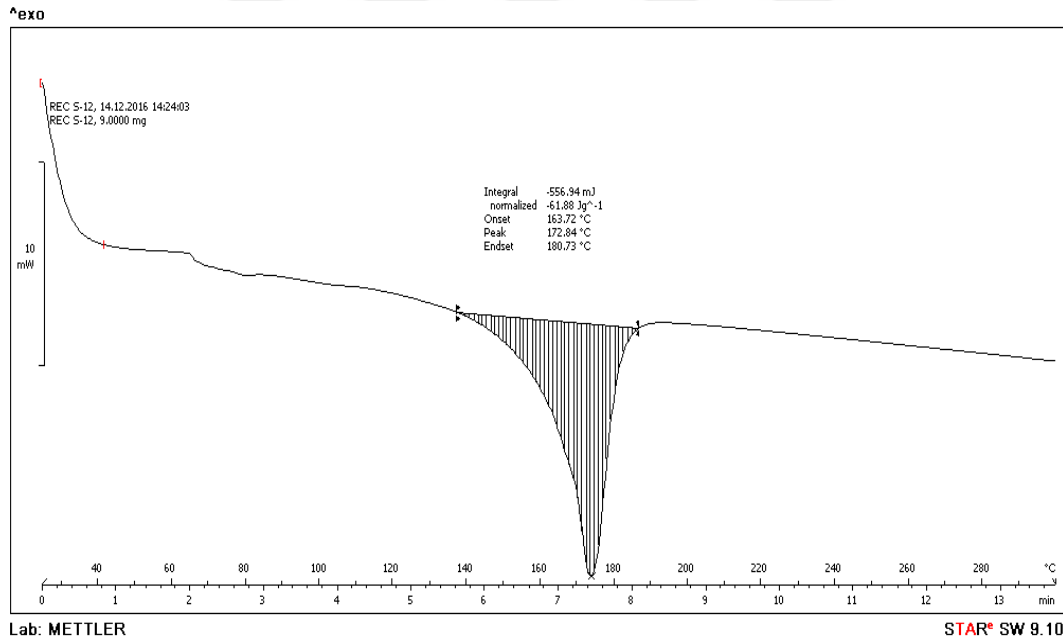
Lab: METTLER

STAR® SW 9.10

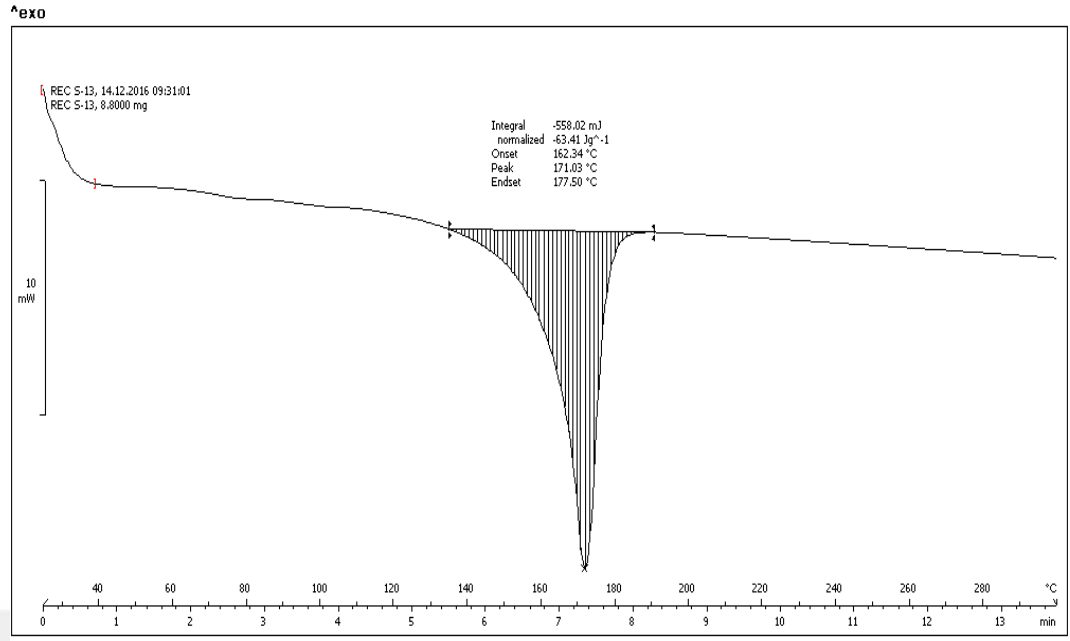
Şekil B.16. Numune S-11 DSC Diyagramı



Şekil B.17. Numune S-11.1 DSC Diyagramı



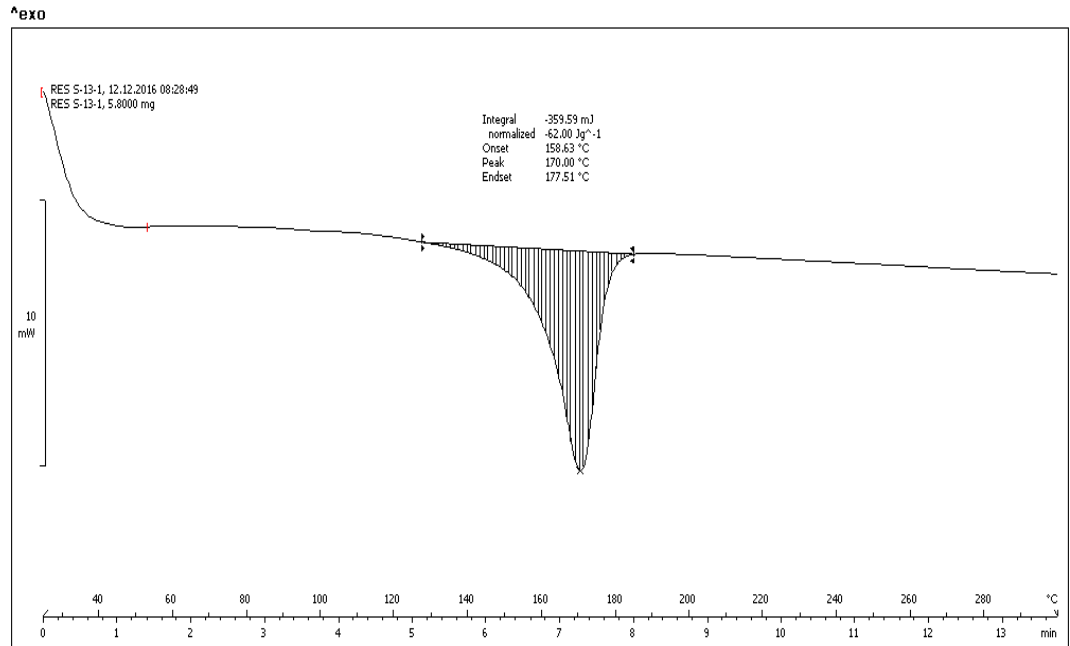
Şekil B.18. Numune S-12 DSC Diyagramı



Lab: METTLER

STAR® SW 9.10

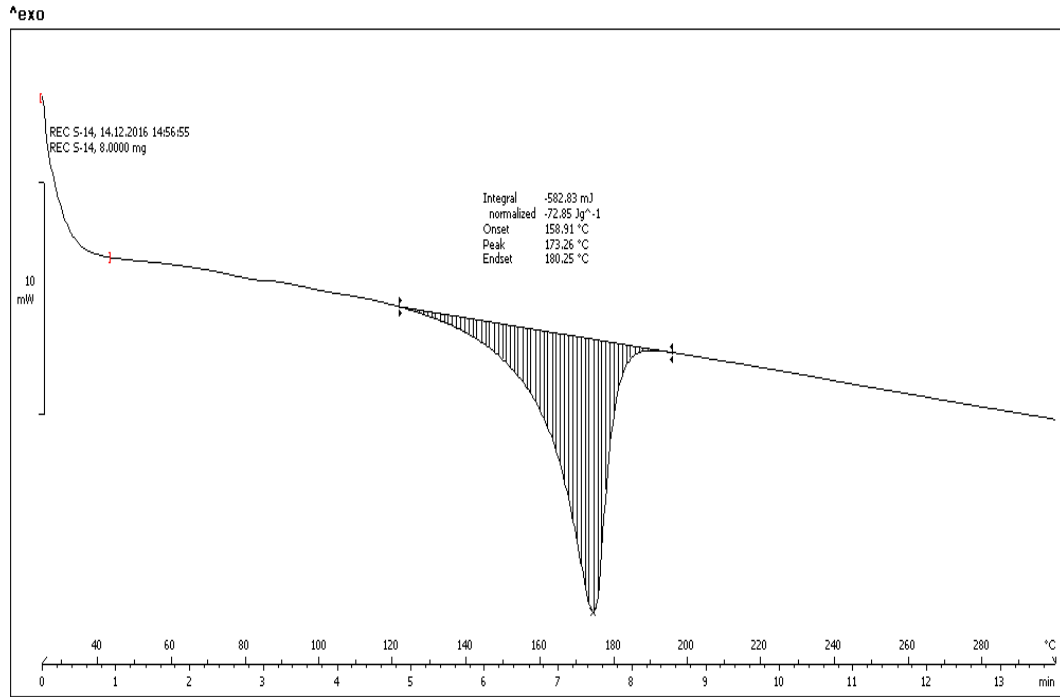
Şekil B.19. Numune S-13 DSC Diyagramı



Lab: METTLER

STAR® SW 9.10

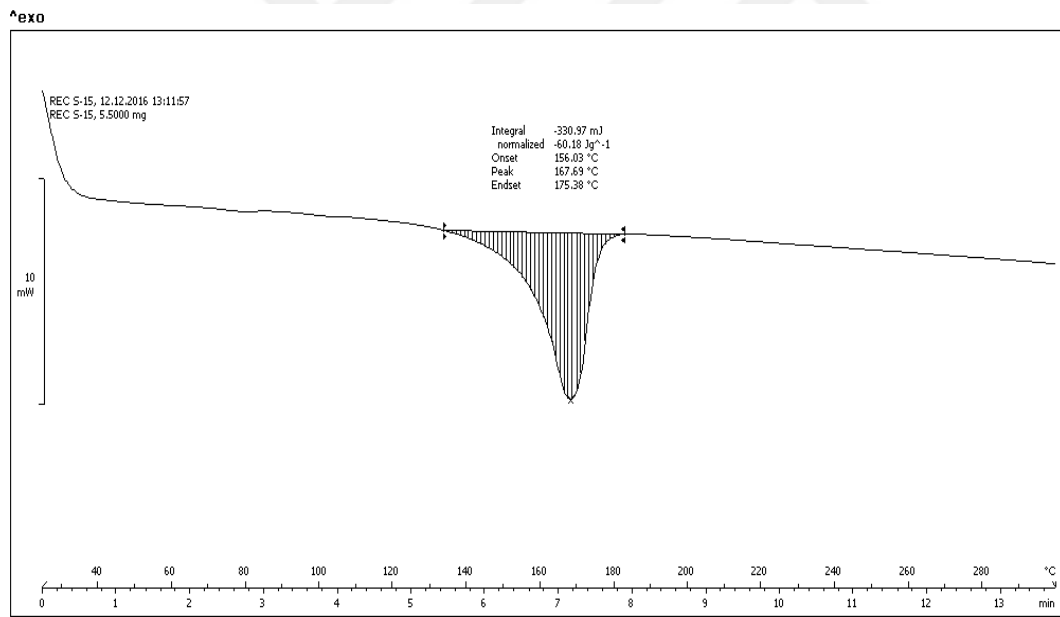
Şekil B.20. Numune S-13.1 DSC Diyagramı



Lab: METTLER

STAR® SW 9.10

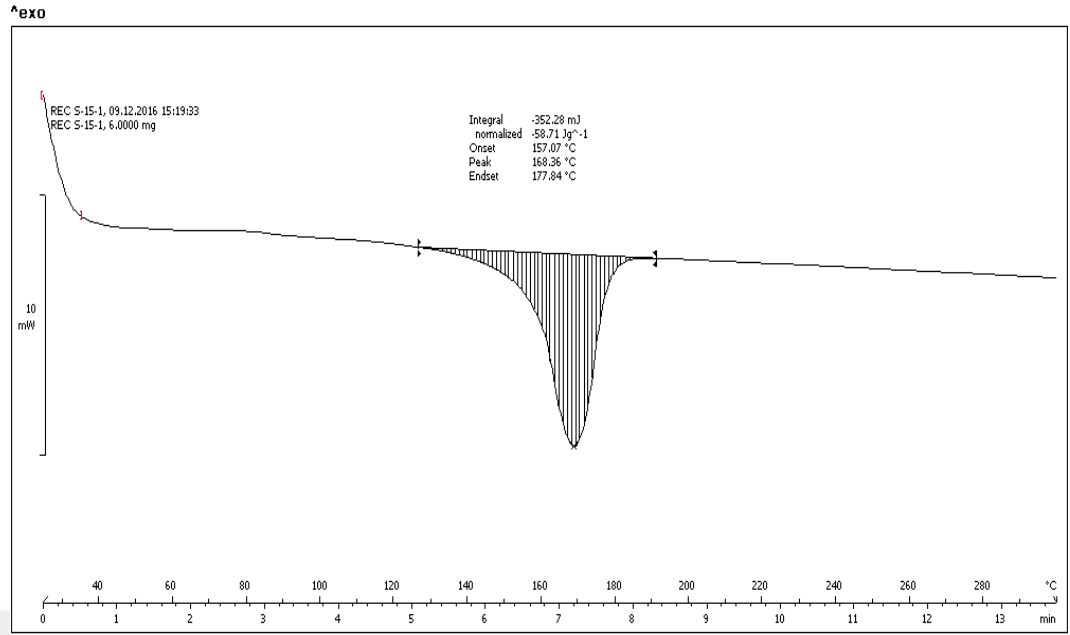
Şekil B.21. Numune S-14 DSC Diyagramı



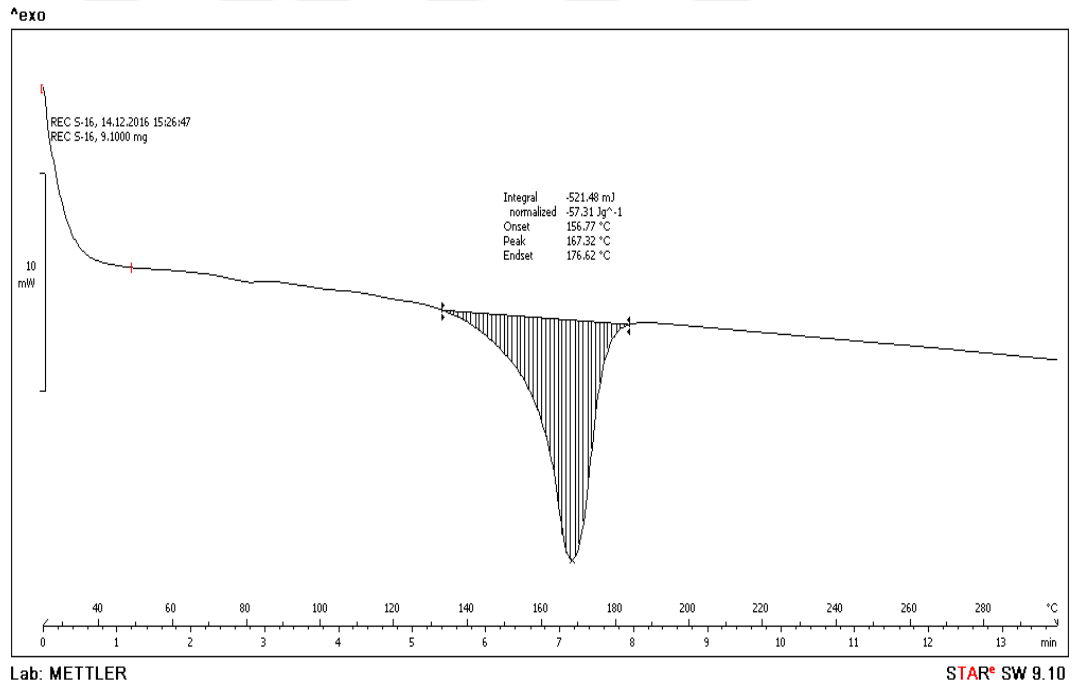
Lab: METTLER

STAR® SW 9.10

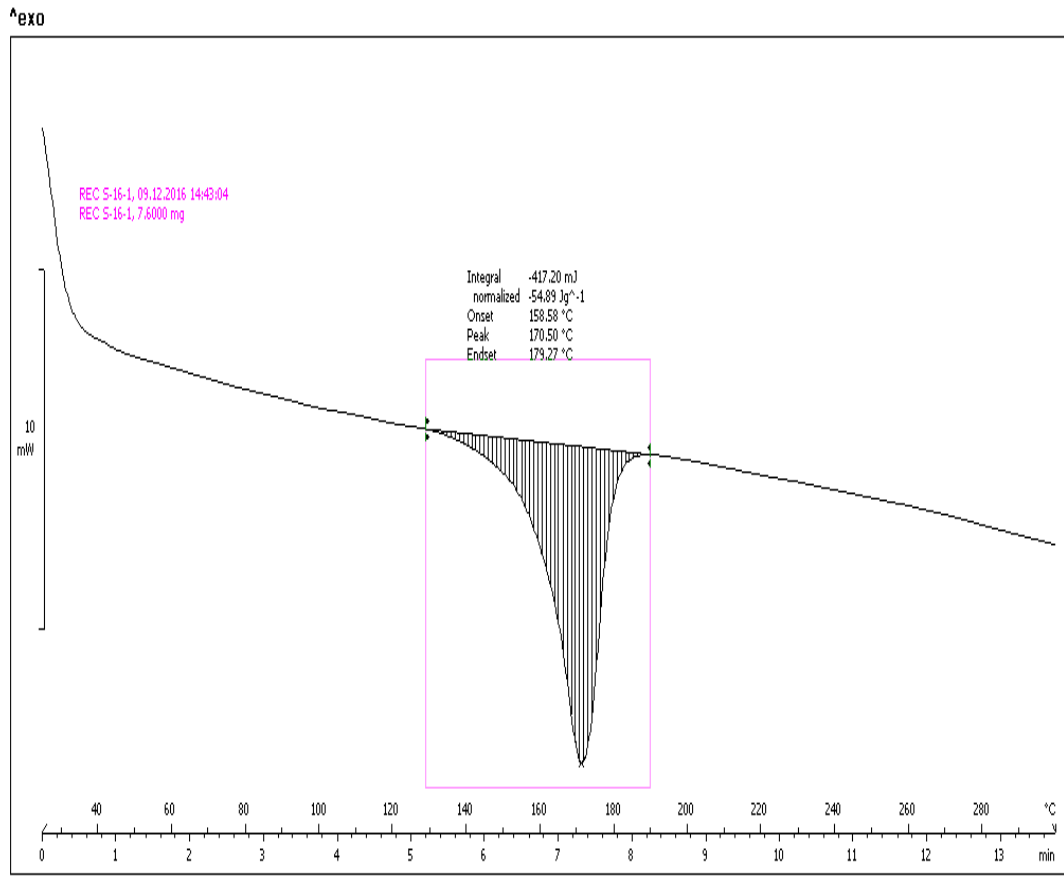
Şekil B.22. Numune S-15 DSC Diyagramı



Şekil B.23. Numune S-15.1 DSC Diyagramı



Şekil B.24. Numune S-16 DSC Diyagramı

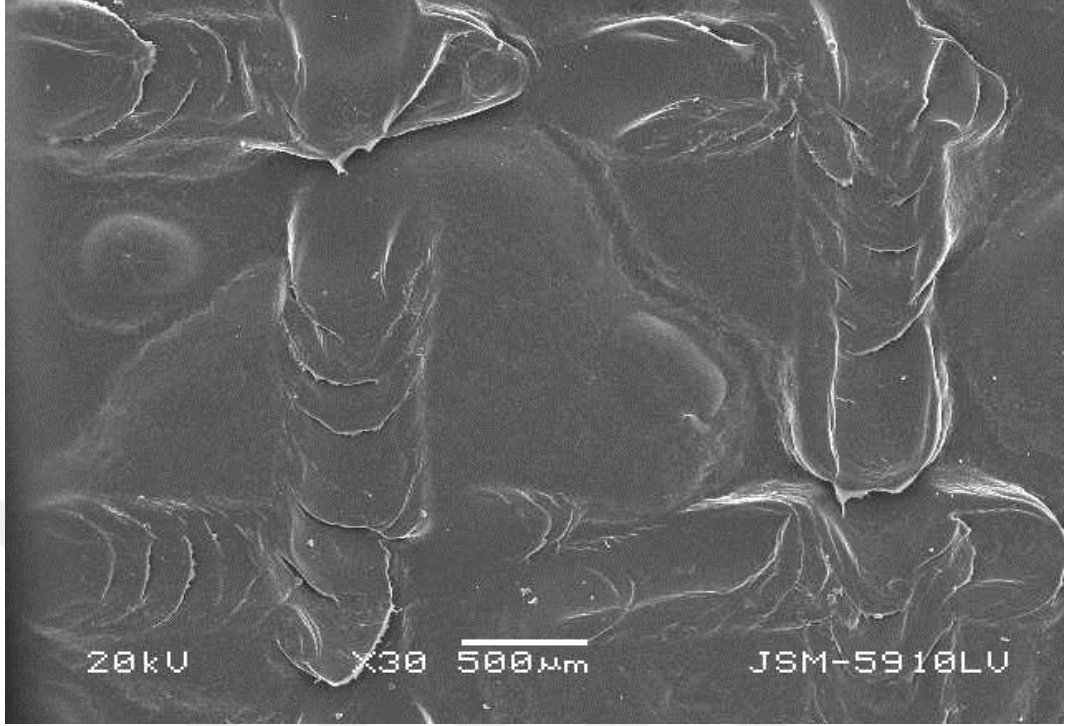


Lab: METTLER

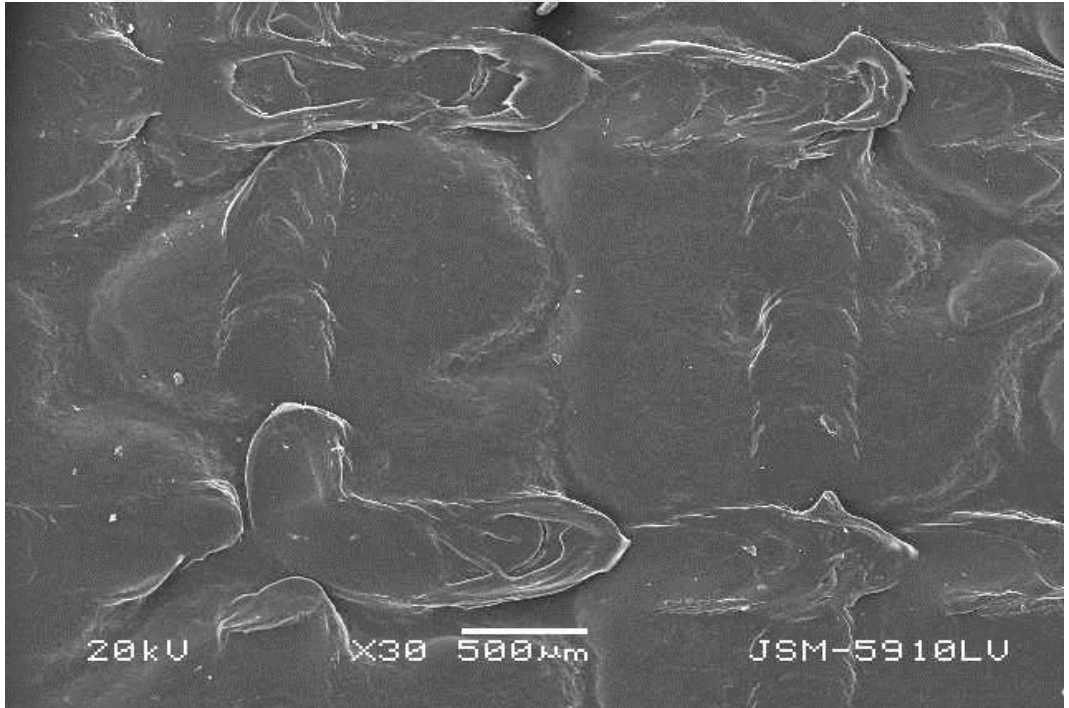
STAR® SW 9.10

Şekil B.25. Numune S-16.1 DSC Diyagramı

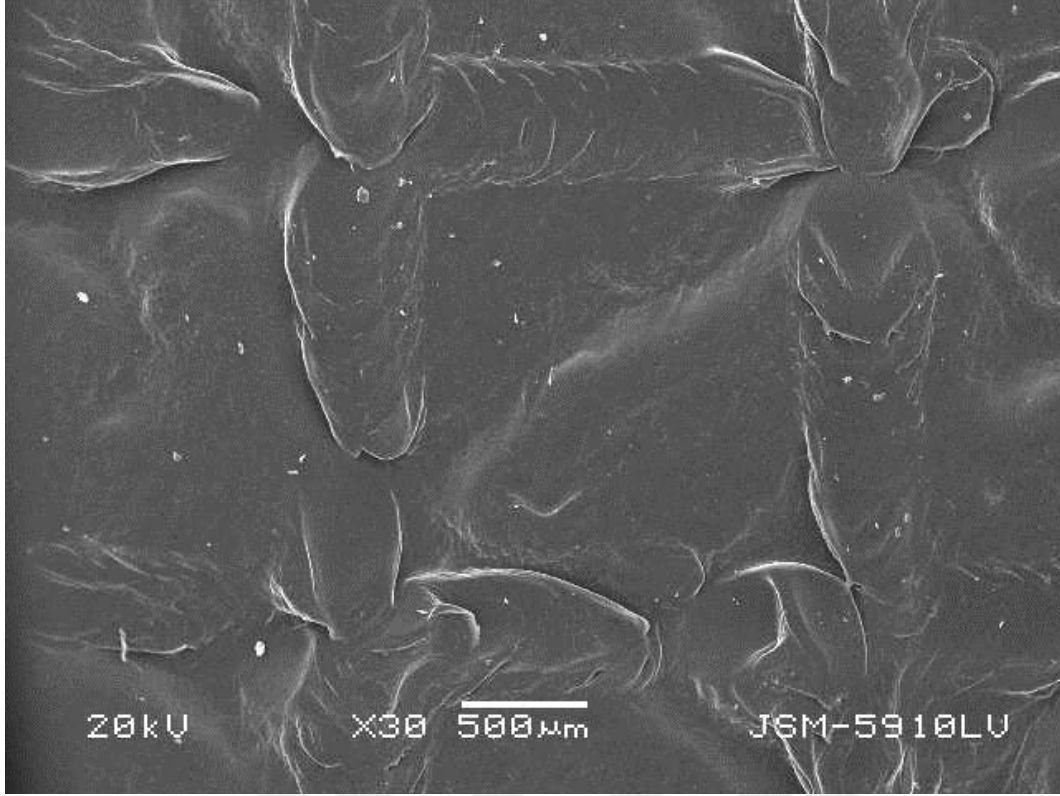
EK-C



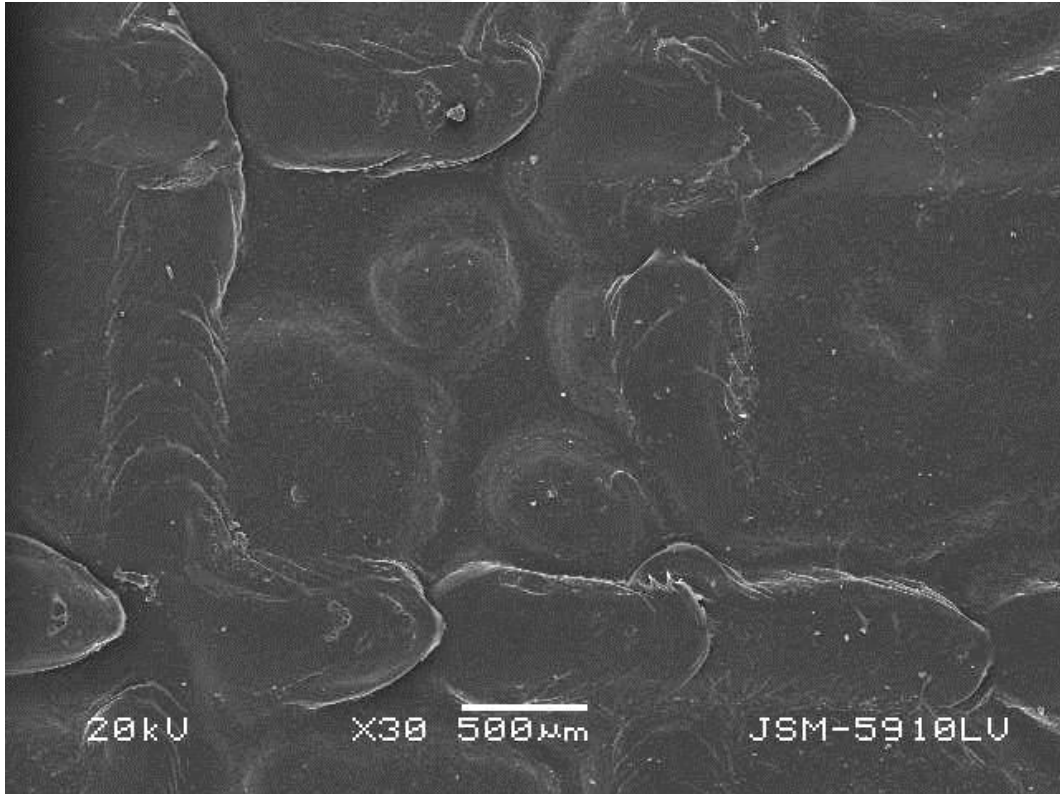
Şekil C.1. Numune S1-Hm SEM Görüntülemesi.



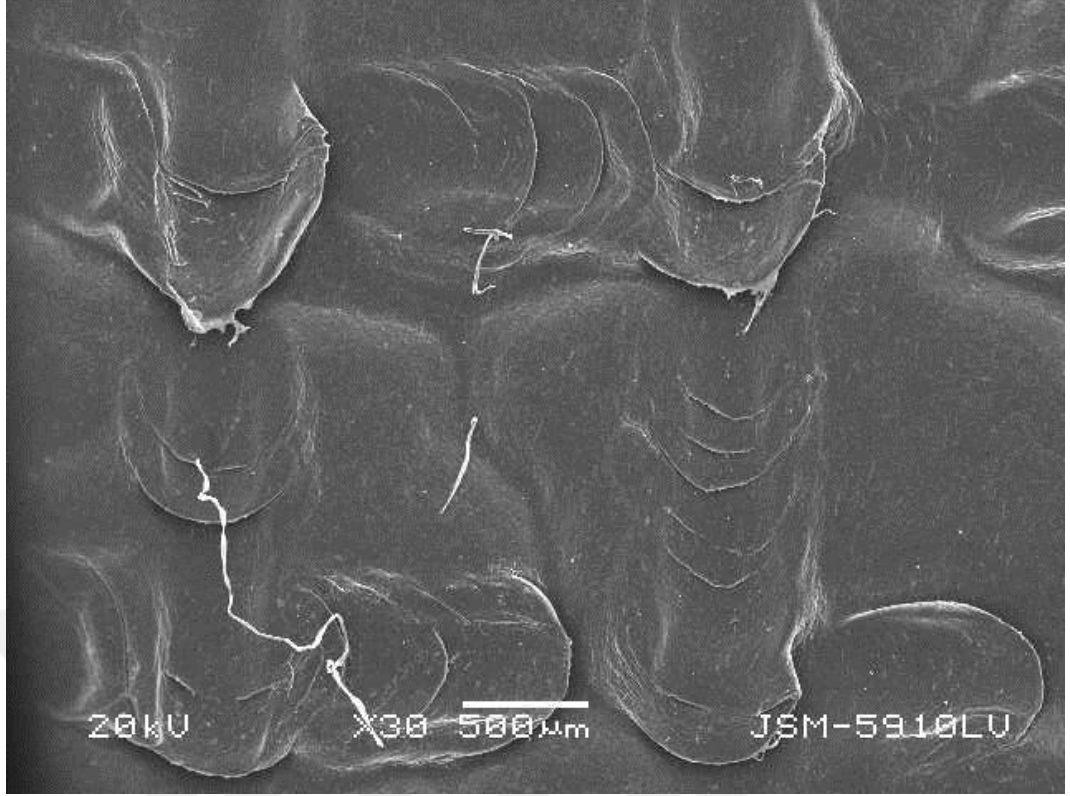
Şekil C.2. Numune S2-Hm SEM Görüntülemesi.



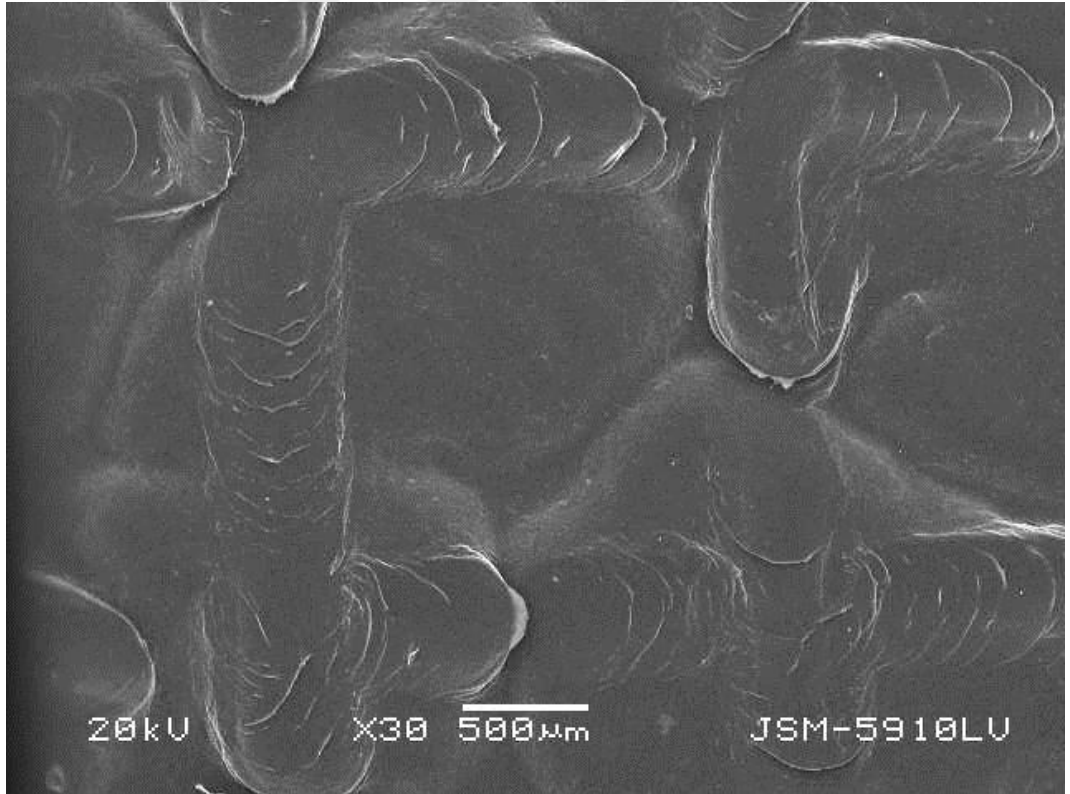
Şekil C.3. Numune S3-Hm SEM Görüntülemesi.



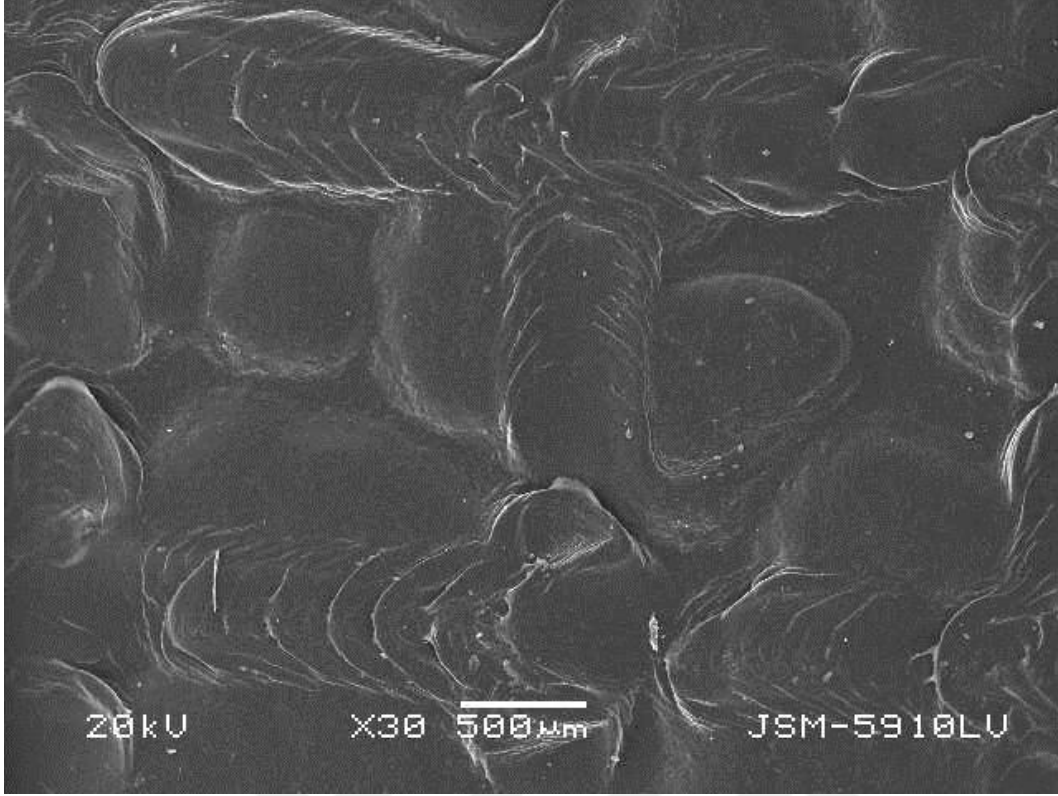
Şekil C.4. Numune S-5 SEM Görüntülemesi.



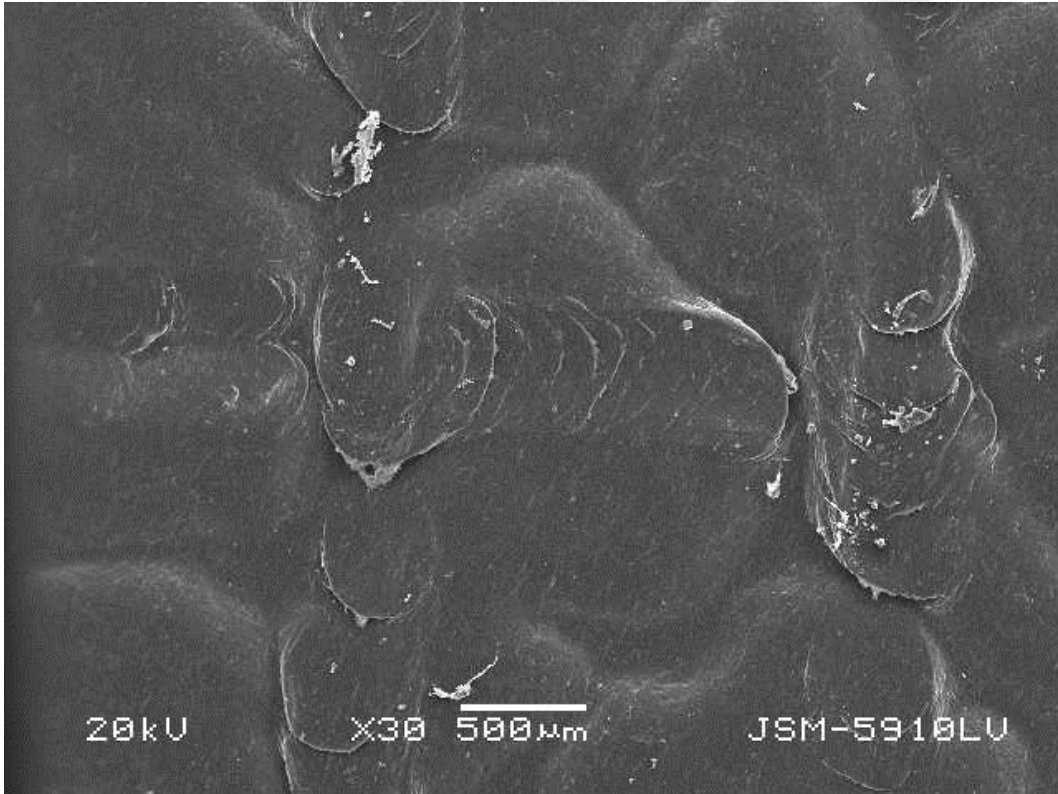
Şekil C.5. Numune S-11 SEM Görüntülemesi.



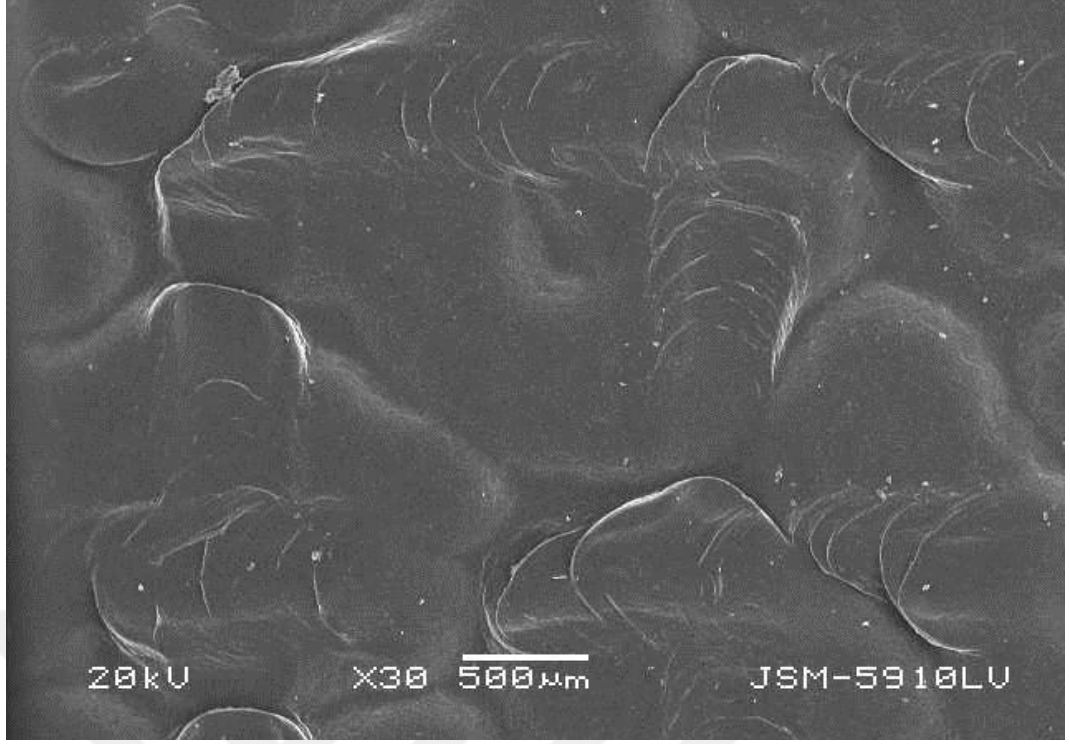
Şekil C.6. Numune S-13 SEM Görüntülemesi.



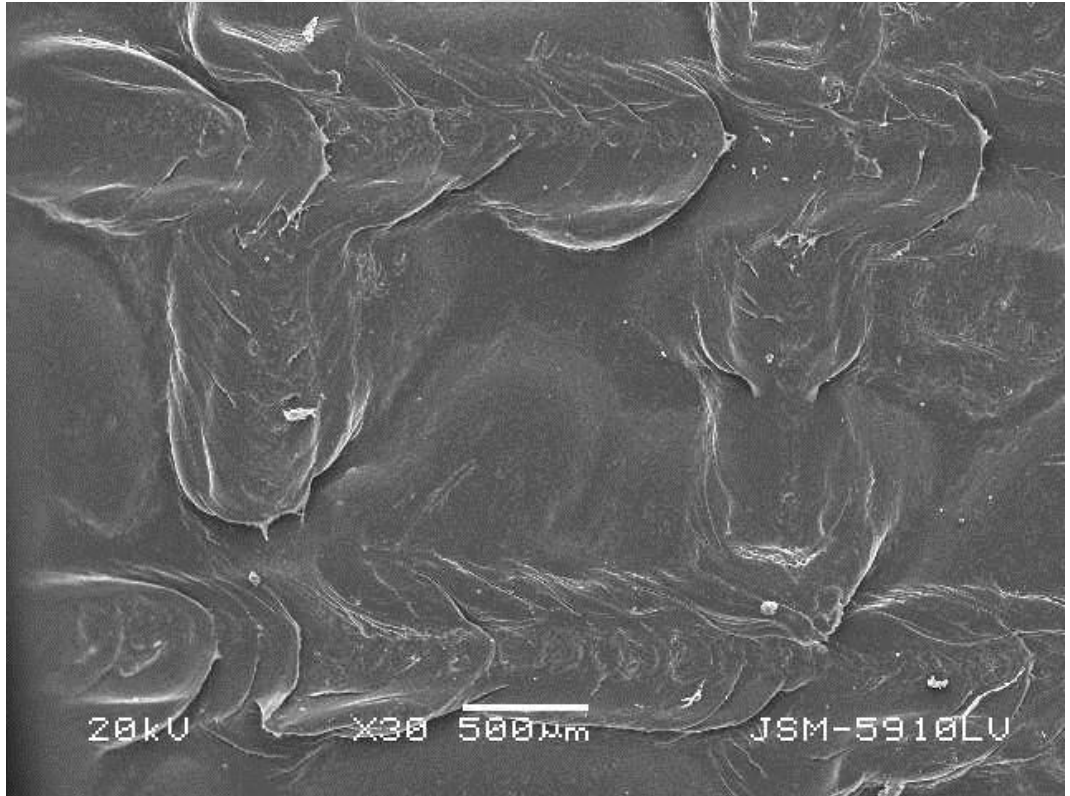
Şekil C.7. Numune S-13.1 SEM Görüntülemesi.



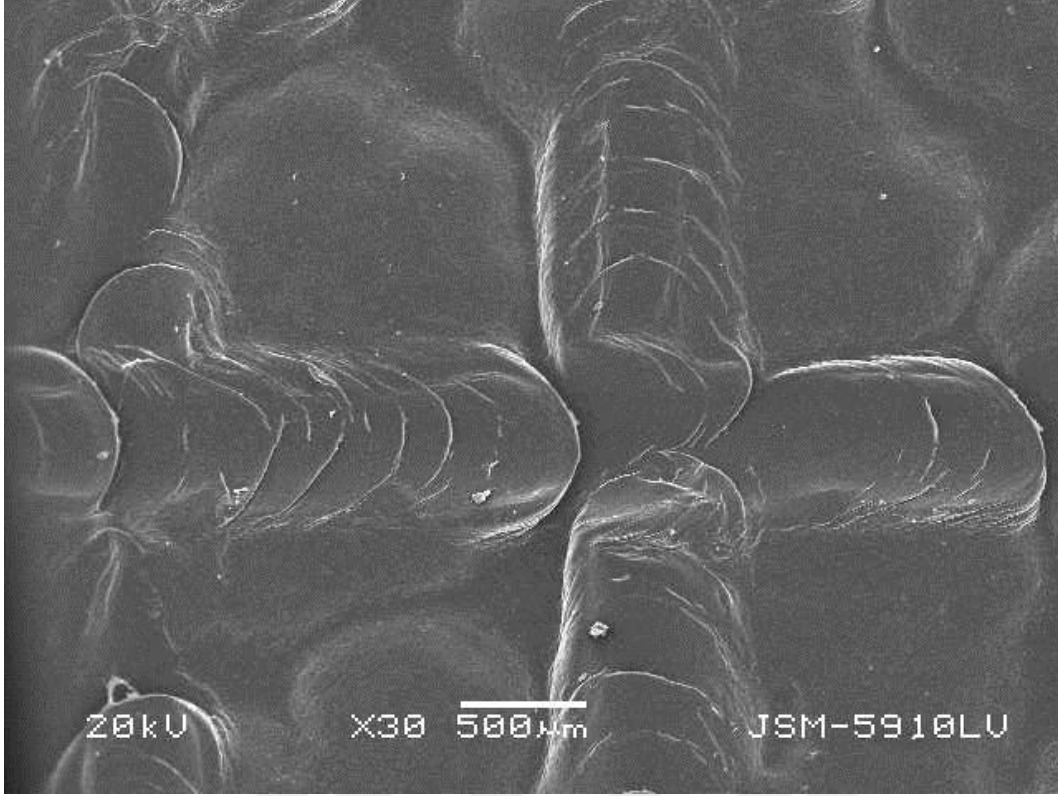
Şekil C.8. Numune S-14 SEM Görüntülemesi.



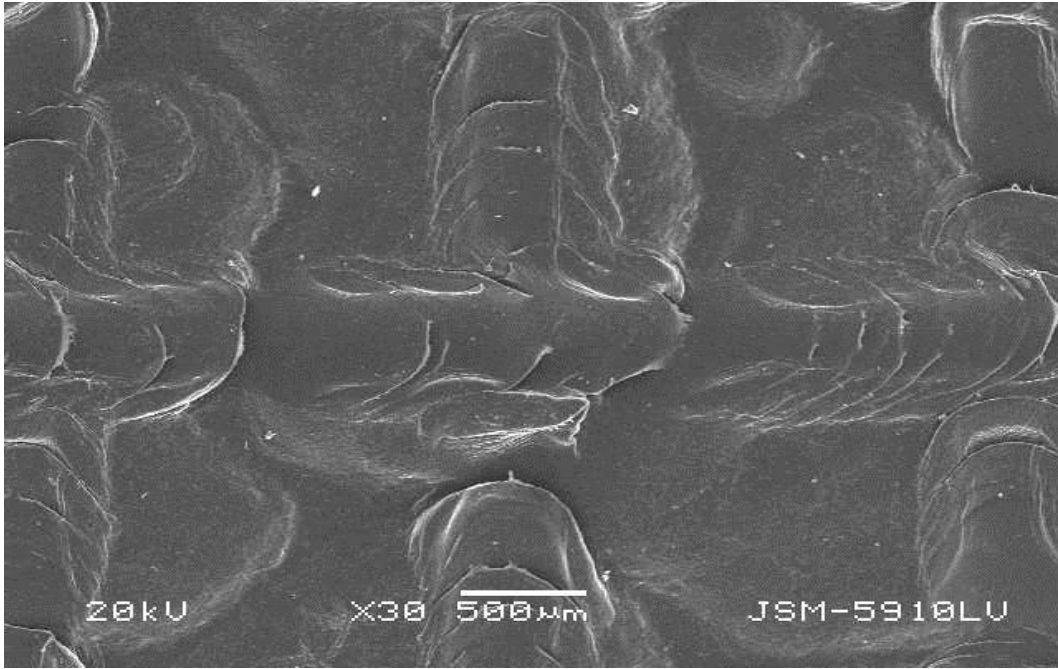
Şekil C.9. Numune S-15 SEM Görüntülemesi.



Şekil C.10. Numune S-15.1 SEM Görüntülemesi.



Şekil C.11. Numune S-16 SEM Görüntülemesi.



Şekil C.12. Numune S-16.1 SEM Görüntülemesi.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Neslihan ERGÜN

Doğum Yeri ve Tarihi: Adana, 1984

E-Posta: neslihan.ergun84@gmail.com

Lisans: Kimya Mühendisliği / Hacettepe Üniversitesi



Mesleki Deneyim ve Ödüller

2008 yılında İstanbul’da başladığı profesyonel çalışma hayatına, 2010 yılında PAGEV Türk Plastik San. Araş ve Geliştirme Vakfı’nda Teknik Koordinatör olarak çalıştı ve eş zamanlı olarak Vakıf bünyesinde Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından yetkilendirilmiş kuruluş olan PAGÇEV ’de Kurucu Genel Müdür olarak 2014 yılına kadar görev aldı. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı Sanayi Genel Müdürlüğü bünyesinde hazırlanan “Ulusal Geri Dönüşüm Stratejisi” belgesi hazırlığında aktif rol aldı. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı “3. Sanayi Şurası’nda, Şura Üyesi olarak Sanayi Strateji Belgesi hazırlığında aktif görev aldı. 2013 yılında Daka, Bangladeş’de D8 Zirvesinde Türkiye ‘yi temsilen “Türk Plastik Sektörü” adlı sunumunu gerçekleştirdi. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Kalkınma Bakanlığı ve Çevre ve Şehircilik Bakanlığında çeşitli teknik komitelerde, komite üyeliğini yürüttü. Kalkınma Bakanlığı bünyesinde yayınlanan, 2014-2018 yıllarını kapsayan “Plastik Kauçuk, Kompozit Sektörlerinin 10. Kalkınma Planı’ni hazırladı. Doğu Marmara Kalkınma Ajansı proje çağrısı kapsamında, “Doğu Marmara’da Plastik Sektörü Kümelenmesi” projesini, proje yürütücüsü olarak hazırladı. Özel sektörde kimya, plastik hammadde ve atık ambalaj (atık plastik, atık kağıt, atık cam, atık metal) faaliyet alanlarında bulunan çeşitli firmalarda Genel Müdür olarak görev aldı.

Tezden Türetilen Yayınlar/Sunumlar

-Ergün, N., Öksüz, M., Yıldırım, H. (13 Mayıs 2017), “Otomotiv Uygulamalarına Yönelik Polipropilen Kompozitlerin Çizik Karakterizasyonu”, 2. Uluslararası Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Kongresi, Başiskele, Kocaeli.

Belgeler

Kalkınma Bakanlığı teşekkür belgesi,
D8 Zirvesi teşekkür belgesi

Diğer Yayınlar/Sunumlar

1. **Ergün, N., 2011** “Meksika Ülkesi Plastik Sektör Raporu”, PAGEV Yayınları.
2. **Ergün, N., 2011**, “Mısır Ülkesi Plastik Sektör Raporu”, PAGEV Yayınları.
3. **Ergün, N., Demirci, B.,2011**, “Dünya ve Türkiye PP (Polipropilen) Dış Ticaret Raporu”, PAGEV Yayınları.
4. **Ergün, N., 2011**, “Bisfenol-A(BPA)’nın Yenidoğan ve Bebekleride İçeren İnsan Popülasyonu ve Sağlığına Etkisi Raporları ve Görüş”, PAGEV Yayınları.
5. **Ergün, N., (2012-2014)** Ambalaj Plastikleri Raporu, PAGEV Yayınları.
6. **Ergün, N., (2012-2014)** Plastik İşleme Makineleri Raporu, PAGEV Yayınları.
7. **Ergün, N., (2012-2013)** İnşaat Plastikleri Raporu, PAGEV Yayınları.
8. **Ergün, N., (2011-2014)** Türkiye Plastik Sektörü Yıllık Raporları, PAGEV Yayınları.
9. **Ergün, N., (2011-2013)**, “ISO-TİM İlk 500 ve İkinci 500 'e Giren Plastik Sektör Firmaları Raporları”, PAGEV Yayınları.
10. **Ergün, N., (2013)**, “Türkiye Medikal Plastikleri Raporu”, PAGEV Yayınları.
11. **Ergün, N., (2013)**, “Türkiye Otomotiv Endüstrisinde Kullanılan Plastiklerin Genel Değerlendirmesi”, PAGEV Yayınları.
12. **Ergün, N., (2011-2012)**, “Plastik Sektör Platformu Sunumları”, (İstanbul, Ankara, İzmir), PAGEV.
13. **Ergün, N., (2011)**, “Türkiye 'de Katı Atık Yönetimi ve Plastikler”, PAGEV Yayınları.
14. **Ergün, N.,(2011)**, ”Türkiye 'de ve Dünyada Deniz Atıkları Yönetimi ve Plastikler”, TURMEPA Deniz Temiz Derneği-PAGEV.
15. **Ergün, N., (2011)**, “Plastiklerin İklim Korumada Katkıları, PAGEV Yayınları.
16. **Ergün,N., Arda, T.,(2011)**,”REACH ve CLP Düzenlemeleri”, Yalova Üniversitesi.
17. **Ergün, N., (2012)**, “Sürdürülebilir Ambalajlar ve Geri Kazanım”Ulusal Atık Sempozyumları(2012-2014) Çevre ve Şehircilik Bakanlığı , Antalya.
18. **Ergün, N.,(2012)**, “ Ambalajlar ve Geri Kazanım”, Marmara Belediyeler Birliği, İstanbul.
19. **Ergün, N., (2013)** “Turkish Packaging Sector Overview”, Armasan Vakum-PAGEV, İstanbul.
20. **Ergün, N., (2013)** Onuncu Kalkınma Planı (2014-2018), “Plastik, Kauçuk ve Kompozit Sektörü Projeksiyonu”, Kalkınma Bakanlığı Yayınları
21. **Ergün, N., (2013)** “Turkish Plastic Sector Overview”, Gelişen 8 Ülke (D8 Ülkeleri) Petrokimya Zirvesi, Daka, Bangladeş, Bilim,Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı.
22. **Ergün, N., (2013)**,”Sürdürülebilir Ambalaj Atık Yönetimi”, Polimer Günleri, Yalova Üniversitesi, PAGÇEV.

YAYINLANAN KİTAPÇIKLAR:

1. **Ergün, N., (2012)**, ”Ambalaj ve Geri Kazanım”, PAGEV Çocuk Yayını.
2. **Ergün, N., (2014)**, ”Türk Plastik Sektörüne Genel Bakış”, PAGEV Yayınları.