



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FARKLI TİP NÜKLEASYON KATKILARININ POLİPROPİLENİN
KRİSTALLENME KİNETİĞİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Uğur KÜÇÜKLER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ**

Ekim, 2017

İSTANBUL



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FARKLI TİP NÜKLEASYON KATKILARININ POLİPROPİLENİN
KRİSTALLENME KİNETİĞİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Uğur KÜÇÜKLER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

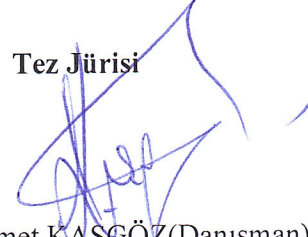
**DANIŞMAN
Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ**

Ekim, 2017

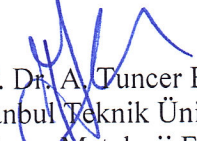
İSTANBUL

Bu çalışma, 12.10.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. A. Tuncer ERCİYES
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya Metalurji Fakültesi



Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İsmail BOZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Tuncer YALÇINYUVA
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Öncelikle danışmanlığımı üstlenen, yüksek lisansım boyunca bilgi ve birikimleriyle bana destek olan ve beni böyle bir çalışmaya yönlendiren Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ'e anlayış ve katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın planlanma aşamasından, tamamlanmasına kadar geçen çalışma sürecinde bana çok emek veren, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan Doç. Dr. Ali DURMUŞ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardım ve desteğini gördüğüm, değerli emeklerini esirgemeyen Yard. Doç. Dr. Nevra ERCAN'a teşekkür ederim.

Son olarak, tüm eğitim hayatım boyunca bana her zaman destek olan, her konuda beni yüreklendiren, en iyi şartlarda yetişmem için emek, güç, sabır ve yıllarını harcayan değerli AİLEM'e şükranlarımı sunarım.

Ekim 2017

Uğur KÜÇÜKLER

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ.....	xii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	2
2.1 POLİPROPİLEN	2
2.1.1 Tarihçe	2
2.1.2 Kimyasal Yapısı ve Eldesi.....	2
2.1.3 Üretim Yöntemleri.....	5
2.1.3.1 Gaz Faz Polipropilen Üretimi	5
2.1.3.2 Bulk Faz Polipropilen Üretimi	6
2.1.4 Özellikleri	8
2.1.5 Uygulama Alanları	9
2.2 POLİMERLERİN KRİSTAL YAPISI VE KRİSTALLENME DAVRANIŞI.....	9
2.3 POLİMERLERDE KRİSTALLENMEYE ETKİ EDEN FAKTÖRLER	15
2.3.1. Moleküler Yapı Kaynaklı Etkiler	15
2.3.2. Isı ve Mekanik Etkiler	18
2.3.3. Bileşim Kaynaklı Etkiler	20
2.4 POLİMERLERİN KRİSTALLENME KİNETİĞİ	28
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	39
3.1 MALZEMELER	39
3.2 CİHAZLAR VE YÖNTEMLER.....	40
3.2.1 Kap-tipi Eriyik Karıştırıcı.....	40
3.2.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri	41
3.2.3 Taramalı Elektron Mikroskobu	42
4. BULGULAR.....	44

4.1 NON-İZOTERMAL KRİSTALLENME KİNETİĞİ	44
4.2 İZOTERMAL KRİSTALLENME KİNETİĞİ	66
4.3 MORFOLOJİK KARAKTERİZASYON	83
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	89
KAYNAKLAR.....	93
ÖZGEÇMİŞ	95



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Propilenin polimerleşme reaksiyonu.	3
Şekil 2.2: İzotaktik polipropilenin kimyasal yapısı.	3
Şekil 2.3: Sindiyotaktik polipropilenin kimyasal yapısı.	4
Şekil 2.4: Ataktik polipropilenin kimyasal yapısı.	4
Şekil 2.5: Gaz faz polipropilen üretimi.	5
Şekil 2.6: Bulk faz polipropilen üretimi.	7
Şekil 2.7: Polipropilen'in granül haldeki görünümü.	8
Şekil 2.8: Polipropilen'in kullanım alanına örnekler.	9
Şekil 2.9: Sodyum klorür ve buzun kristal yapısı.	9
Şekil 2.10: Polimerlerde kristal bölgeleri için önerilen katlanmış misel modeli.	11
Şekil 2.11: Polimerlerde kristal bölgeleri için önerilen iki fazlı misel modeli.	11
Şekil 2.12: Polimerlerde kristal bölgeleri için önerilen saçaklı misel modeli.	12
Şekil 2.13: Yeterince seyreltik olmayan polimer çözeltilerinden yapılan kristallendirme ile elde edilen yığılımlı kristal görüntüsü.	12
Şekil 2.14: Spherulite yapı.	13
Şekil 2.15: Kristalizasyon süreci.	14
Şekil 2.16: Eriyikten kristallendirmede kristal forma geçişin şematik gösterimi.	15
Şekil 2.17: Kevların C-N bağına göre cis- ve trans- konformasyonları.	16
Şekil 2.18: orto meta para izomerleri.	17
Şekil 2.19: PET- <i>b</i> -PLA- <i>b</i> -PET blok kopolimerinin kimyasal yapısı.	18
Şekil 2.20: PET- <i>b</i> -PLA- <i>b</i> -PET blok kopolimerlerine ait farklı soğutma hızlarındaki kristallenme eğrileri. P100, P90, P50.	19
Şekil 2.21: Germe yapılmamış filament ve germe yapılmış filamentin mikro yapısına ait şematik gösterim.	20

Şekil 2.22: Sandviç metodu ile hazırlanan PLM, DSC ve 2D WAX numuneleri.	21
Şekil 2.23: Sandviç metodu ile hazırlanan PLM numunelerinin görüntüleri PP, PP/TiNT, PP/ α -NA.	21
Şekil 2.24: Nükleasyon ajanı olarak kullanılan bazı inorganik taneciklerin SEM görüntüleri TiO ₂ mikropartikülleri, TiO ₂ nanopartikülleri, TiNT partikülleri.	22
Şekil 2.25: PP/TiO ₂ ve PP/TiNT kompozitlerinin SEM görüntüsü, mikrosertlik ve kayma modülü değişimleri.	22
Şekil 2.26: Nükleasyon ajanı TB.	23
Şekil 2.27: Nükleasyon ajanı TD.	23
Şekil 2.28: Nükleasyon ajanı TSD.	24
Şekil 2.29: Nükleasyon ajanı içeriğinin PP'nin gerilme dayanımına etkisi.	24
Şekil 2.30: Nükleasyon ajanı içeriğinin PP'nin bükülme dayanımına etkisi.	25
Şekil 2.31: Nükleasyon ajanı içeriğinin PP'nin darbe dayanımına etkisi.	25
Şekil 2.32: Farklı nükleasyon katkıları içeren PP kristallerinin PLM (polarize ışık mikroskobu) görüntüleri katıksız iPP, iPP/TB, iPP/TD ve iPP/TSD.	27
Şekil 2.33: TMC-328 in kimyasal yapısı.	32
Şekil 2.34: Nonizotermal kristalizasyon DSC eğrileri Kristallenme devamında farklı oranlarda TMC içeren iPP/TMC numunelerinin erime davranışları.	33
Şekil 2.35: Farklı oranlarda nükleasyon katkısı içeren PP'lerin izotermal kristallenme eğrileri iPP, TMC0.05, TMC0.1, TMC0.5.	34
Şekil 2.36: Farklı oranlarda nükleasyon katkısı içeren PP'lerin Avrami grafikleri katıksız iPP, TMC0.05, TMC0.1, TMC0.5.	36
Şekil 2.37: katıksız iPP, TMC0.05, TMC0.1, TMC0.5 nin 140 °C'de 20 dk izotermal kristalizasyonu ile çalışılan POM görüntüleri.	38
Şekil 3.1: Kap-tipi eriyik karıştırıcı.	41
Şekil 3.2: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre.	42
Şekil 3.3: Taramalı Elektron Mikroskobu.	43
Şekil 4.1: PP'nin farklı soğutma hızlarındaki kristallenme eğrileri.	44
Şekil 4.2: %1 AlNP içeren bileşimlerin farklı soğutma hızlarındaki kristallenme eğrileri.	45

Şekil 4.3: %1 AlNW içeren bileşimlerin farklı soğutma hızlarındaki kristallenme eğrileri.....	45
Şekil 4.4: %1 hBN içeren bileşimlerin farklı soğutma hızlarındaki kristallenme eğrileri	46
Şekil 4.5: %1 POSS içeren bileşimlerin farklı soğutma hızlarındaki kristallenme eğrileri.....	46
Şekil 4.6: %1 MIL 53 içeren bileşimlerin farklı soğutma hızlarındaki kristallenme eğrileri.....	47
Şekil 4.7: PP'nin farklı soğutma hızlarındaki bağıl kristallenme-sıcaklık grafiği	48
Şekil 4.8: PP/AlNP'nin farklı soğutma hızlarındaki bağıl kristallenme-sıcaklık grafiği	48
Şekil 4.9: PP/AlNW'nin farklı soğutma hızlarındaki bağıl kristallenme-sıcaklık grafiği	49
Şekil 4.10: PP/hBN'nin farklı soğutma hızlarındaki bağıl kristallenme-sıcaklık grafiği	49
Şekil 4.11: PP/POSS'un farklı soğutma hızlarındaki bağıl kristallenme-sıcaklık grafiği	50
Şekil 4.12: PP/MIL 53'ün farklı soğutma hızlarındaki bağıl kristallenme-sıcaklık grafiği	50
Şekil 4.13: PP Ozawa eğrileri	51
Şekil 4.14: PP/AlNP Ozawa eğrileri	51
Şekil 4.15: PP/AlNW Ozawa eğrileri	52
Şekil 4.16: PP/hBN Ozawa eğrileri.....	52
Şekil 4.17: PP/POSS Ozawa eğrileri.....	53
Şekil 4.18: PP/MIL 53 Ozawa eğrileri	53
Şekil 4.19: PP Liu-Mo grafiği.....	55
Şekil 4.20: PP/AlNP Liu-Mo grafiği.....	56
Şekil 4.21: PP/AlNW Liu-Mo grafiği	56
Şekil 4.22: PP/hBN Liu-Mo grafiği	57
Şekil 4.23: PP/POSS Liu-Mo grafiği	57
Şekil 4.24: PP/MIL-53 Liu-Mo grafiği	58
Şekil 4.25: Kissenger doğruları.....	60
Şekil 4.26: POSS dolgu ilaveli numunelerin Kissenger doğruları	61

Şekil 4.27: Farklı soğutma hızlarında kristallenen PP'nin kristallenme sonrası erime eğrileri.....	61
Şekil 4.28: Farklı soğutma hızlarında kristallenen PP/AlNP bileşimine ait kristallenme sonrası erime eğrileri	62
Şekil 4.29: Farklı soğutma hızlarında kristallenen PP/AlNW bileşimine ait kristallenme sonrası erime eğrileri	62
Şekil 4.30: Farklı soğutma hızlarında kristallenen PP/hBN bileşimine ait kristallenme sonrası erime eğrileri	63
Şekil 4.31: Farklı soğutma hızlarında kristallenen PP/POSS bileşimine ait kristallenme sonrası erime eğrileri	63
Şekil 4.32: Farklı soğutma hızlarında kristallenen PP/MIL-53 bileşimine ait kristallenme sonrası erime eğrileri	64
Şekil 4.33: PP'nin izotermal kristalizasyonunun DSC eğrileri.....	66
Şekil 4.34: PP/AlNP'nin izotermal kristalizasyonunun DSC eğrileri.....	66
Şekil 4.35: PP/AlNW'nin izotermal kristalizasyonunun DSC eğrileri	67
Şekil 4.36: PP/hBN'nin izotermal kristalizasyonunun DSC eğrileri	67
Şekil 4.37: PP/POSS'un izotermal kristalizasyonunun DSC eğrileri	68
Şekil 4.38: PP/MIL53'ün izotermal kristalizasyonunun DSC eğrileri.....	68
Şekil 4.39: PP'nin farklı sıcaklıklardaki bağıl kristallenme-zaman grafiği	69
Şekil 4.40: PP/AlNP'nin farklı sıcaklıklardaki bağıl kristallenme-zaman grafiği.....	69
Şekil 4.41: PP/AlNW'nin farklı sıcaklıklardaki bağıl kristallenme-zaman grafiği	70
Şekil 4.42: PP/hBN'nin farklı sıcaklıklardaki bağıl kristallenme-zaman grafiği	70
Şekil 4.43: PP/POSS'un farklı sıcaklıklardaki bağıl kristallenme-zaman grafiği	71
Şekil 4.44: PP/MIL-53'ün farklı sıcaklıklardaki bağıl kristallenme-zaman grafiği	71
Şekil 4.45: PP'nin farklı sıcaklıklardaki Avrami eğrileri.....	72
Şekil 4.46: PP/AlNP'nin farklı sıcaklıklardaki Avrami eğrileri	72
Şekil 4.47: PP/AlNW'nin farklı sıcaklıklardaki Avrami eğrileri.....	73
Şekil 4.48: PP/hBN'nin farklı sıcaklıklardaki Avrami eğrileri.....	73
Şekil 4.49: PP/POSS'un farklı sıcaklıklardaki Avrami eğrileri.....	74

Şekil 4.50: PP/MIL 53'ün farklı sıcaklıklardaki Avrami eğrileri	74
Şekil 4.51: Kristalizasyon hızının sıcaklığa bağlı değişimi	75
Şekil 4.52: İzotermal kristalizasyona ait $(1/n) \ln k - 1/T$ (K) eğrileri	78
Şekil 4.53: Farklı sıcaklıklarda kristallenen PP'nin kristallenme sonrası erime eğrileri	78
Şekil 4.54: Farklı sıcaklıklarda kristallenen PP/AlNP bileşimine ait kristallenme sonrası erime eğrileri	79
Şekil 4.55: Farklı sıcaklıklarda kristallenen PP/AlNW bileşimine ait kristallenme sonrası erime eğrileri	79
Şekil 4.56: Farklı sıcaklıklarda kristallenen PP/hBN bileşimine ait kristallenme sonrası erime eğrileri	80
Şekil 4.57: Farklı sıcaklıklarda kristallenen PP/POSS bileşimine ait kristallenme sonrası erime eğrileri	80
Şekil 4.58: Farklı sıcaklıklarda kristallenen PP/MIL-53 bileşimine ait kristallenme sonrası erime eğrileri	81
Şekil 4.59: İzotermal kristalizasyona ait X_c -Sıcaklık grafiği	83
Şekil 4.60: 120 °C'de kristallendirilen PP'nin SEM görüntüsü (x 2500)	84
Şekil 4.61: 120 °C'de kristallendirilen PP'nin SEM görüntüsü (x 1000)	84
Şekil 4.62: 122 °C'de kristallendirilen PP/AlNP'nin SEM görüntüsü (x 1000)	85
Şekil 4.63: 122 °C'de kristallendirilen PP/AlNP'nin SEM görüntüsü (x 600)	85
Şekil 4.64: 122 °C'de kristallendirilen PP/hBN'nin SEM görüntüsü (x 1000)	86
Şekil 4.65: 122 °C'de kristallendirilen PP/hBN'nin SEM görüntüsü (x 600)	86
Şekil 4.66: 122 °C'de kristallendirilen PP/POSS'un SEM görüntüsü (x 1000)	87
Şekil 4.67: 122 °C'de kristallendirilen PP/POSS'un SEM görüntüsü (x 600)	87
Şekil 4.68: 122 °C'de kristallendirilen PP/MIL 53'ün SEM görüntüsü (x 600)	88
Şekil 4.69: 122 °C'de kristallendirilen PP/MIL 53'ün SEM görüntüsü (x 2500)	88

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Polipropilen'in Özellikleri.	8
Tablo 2.2: PP, iPP/TB, iPP/TD, iPP/TSD bileşimlerinin kristalizasyon parametreleri.....	26
Tablo 2.3: Nonizotermal kristalizasyon ve devamında erime prosesinin karakteristik verileri.....	34
Tablo 2.4: Farklı oranlarda TMC içeren numunelerin izotermal kristalizasyon parametreleri.....	37
Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan nano dolguların özellikleri.....	39
Tablo 3.2: Örneklere uygulanan kristallenme koşulları.	42
Tablo 4.1: Ozawa kinetik parametreleri	54
Tablo 4.2: Liu-Mo kinetik parametreleri	59
Tablo 4.3: Örneklerin non-izotermal şartlardaki kristallenme aktivasyon enerjileri.....	60
Tablo 4.4: Örneklerin toplam kristallenme oranı değerleri ve DSC sonuçları (non izotermal).....	65
Tablo 4.5: İzotermal kristalizasyon kinetiği parametreleri	76
Tablo 4.6: Örneklerin izotermal şartlardaki kristallenme aktivasyon enerjileri	77
Tablo 4.7: Örneklerin toplam kristallenme oranı değerleri ve DSC sonuçları (izotermal)	82

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
A°	: Angström
$F(T)$	: Birim Kristallenme Zamanında Gerekli Soğutma Hızı
k	: Kristalizasyon Hız Sabiti
kGy	: KiloGray
$K(T)$	: Kristallenme Hız Sabiti (Nonizotermal)
m	: Ozawa sabiti
MPa	: MegaPascal
n	: Avrami Katsayısı
$t_{0,5}$	: Kristallenme Yarı Zamanı
T_m	: Erime Sıcaklığı
T_p	: Kristallenme Pik Sıcaklığı
X_c	: Kristallenme Derecesi
ΔH_c	: Kristalizasyon Entalpisi
Φ	: Sabit Soğutma Hızı

Kısaltmalar	Açıklama
AlNP	: Alüminyum oksit-nano tanecik
AlNW	: Alüminyum oksit-nano tel
DSC	: Diferansiyel Scanning Calorimeter
hBN	: Hegzagonal Bor Nitrür
iPP	: İzotaktik polipropilen
MFR	: Melt Flow Rate
MIL53	: Basolite® A100 (Metal organik kafes)
NA	: Nükleasyon Ajanı
PE	: Polietilen
PET	: Poli(etilenteraftalat)
PLA	: Poli(laktikasit)
PLM	: Polarized Light Microscopy
POM	: Polarize Optik Mikroskop

POSS	: Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane
PP	: Polipropilen
PP/AlNP	: %1 AlNP katkılı örnek
PP/AlNW	: %1 AlNW katkılı örnek
PP/hBN	: %1 hBN katkılı örnek
PP/POSS	: %1 POSS katkılı örnek
PP/MIL53	: %1 MIL53 katkılı örnek
SEM	: Scanning Electron Microscope
WAXS	: Wide Angle X-ray Scattering



ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI TİP NÜKLEASYON KATKILARININ POLİPROPİLENİN KRİSTALLENME KİNETİĞİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Uğur KÜÇÜKLER

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ

Bu tez çalışmasında, nükleasyon katkılarının izotaktik polipropilenin kristallenme kinetiğine etkileri incelenmiştir. Nükleasyon katkılarının bileşim oranı sabit tutularak, yapı ve geometrik farklılığın kristalizasyon kinetiği üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Örnekler eriyik harmanlama cihazında direkt karıştırılarak hazırlanmış, katkı oranı %1 olarak alınmıştır. Katkıların sisteme katılmasını kolaylaştırmak amacıyla %3 oranında uyumlaştırıcı kullanılmıştır. Hazırlanan örneklerin kristallenme davranışları DSC’de izotermal ve non izotermal şartlarda belirlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobunda kristallenme sonrası numunelerin morfolojik analizi yapılmıştır. Kullanılan katkılar, uygulanan kinetik modellerden de görülebileceği üzere, kristallenme hızını artıran maddeler olarak etkili olmuşturlardır.

Ekim 2017, 111 sayfa.

Anahtar kelimeler: Kristalizasyon kinetiği, izotaktik polipropilen, nükleasyon ajanı

SUMMARY

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF EFFECT OF VARIOUS TYPE NUCLEATING AGENTS ON THE CRYSTALLIZATION KINETICS OF POLYPROPYLENE

Uğur KÜÇÜKLER

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ

In this thesis, the effects of nucleating agents were investigated on crystallization kinetics of isotactic polypropylene. The effects of structure and geometric difference on crystallization kinetics were evaluated keeping the ratio of nucleating agents constant. Samples were prepared on melt blending equipment by mixing directly. Additive ratio was determined as 1%. Compatibilizer was used 3% to facilitate distribution to the system. Crystallization behaviour of prepared samples on isothermal and non-isothermal conditions was determined by DSC. Samples were analyzed morphological by scanning electron microscope after crystallization. As seen from the kinetic models the additives were found to be effective as nucleating agents.

October 2017, 111 pages.

Keywords: Crystallization kinetics, isotactic polypropylene, nucleating agent

1. GİRİŞ

Poliolefin grubu termoplastiklerden biri olan polipropilen (PP); film, elyaf, levha, boru gibi çok farklı formlarda şekillendirilebilen, ambalaj, gıda, beyaz eşya, otomotiv plastikleri ve akışkan taşıma/iletim sistemleri gibi birçok farklı endüstride kullanımı olan yarı kristalin bir termoplastiktir. Üstün ısı ve mekanik özellikleri nedeniyle PP, hem ekstrüzyonla şekillendirme ile sürekli üretimlerde, hem de enjeksiyonla kalıplama gibi şekli ve geometrisi belli parçaların üretiminde yoğun olarak kullanılmaktadır. Polipropilen'in ısı ve mekanik özellikleri, yapısal özelliklerinin (örn. molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı, taktisite vs.) yanında, kristal tipi, oranı (%) ve büyüklüğü, katkı ve dolgu maddelerinin tipi ve oranı gibi diğer bileşim özelliklerine de bağlıdır. Özellikle enjeksiyonla şekillendirilen parçaların mekanik özellikleri ve üretim hızı, PP'nin kristallenme hızı ve oranıyla doğrudan ilişkilidir.

Tez çalışmasında, farklı yapıda inorganik ve organik nükleasyon (çekirdeklenme) katkılarının polipropilenin kristallenme kinetiğine etkileri incelenmiştir. Elde edilen veriler ve kinetik modelleme sonuçları; PP'nin enjeksiyonla kalıplama gibi şekillendirme süreçlerinde önemli ve birbiriyle ilişkili olan “kristallenme hızı”, “kalıplama çevrim süresi” ve “üretim hızı” gibi bileşim ve süreç değişkenlerinin ilişkisi konusunda endüstriyel süreçler için de kullanılabilir somut çıktılardır.

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, öncelikle farklı tip nükleasyon katkılarının kullanımıyla farklı bileşimlerde izotaktik PP esaslı kompaundlar, kap tip eriyik karıştırıcıda eriyik harmanlama yöntemine göre hazırlanmıştır. Kullanılan farklı tip nükleasyon katkılarının PP içindeki ağırlıkça oranı %1 olarak öngörülmüştür.

Hazırlanan kompaundların kristallenme davranışları, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazında gerçekleştirilen ısı testlerle belirlenmiş ve örneklerin non-izotermal ve izotermal kristallenme kinetikleri, bileşim değişkenlerine bağlı olarak ve farklı kinetik modeller kullanılarak hesaplanmıştır. Kompaundların kristallenme hız sabiti, nükleasyon hız parametresi ve kristallenme aktivasyon enerjileri hesaplanarak tartışılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1 POLİPROPİLEN

Poliolefinler; C_nH_{2n} genel formülüne sahip, doymamış yapıdaki olefin monomerlerinin polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerdir. Olefinlerin en yaygın olarak bilinenleri etilen ($CH_2=CH_2$), propilen ($CH_3-CH=CH_2$) ve 1-büten ($CH_3-CH_2-CH=CH_2$)'dir. Poliolefinlerden polietilen ve polipropilen, ticari olarak en çok kullanılan iki polimerdir.

Polipropilen (PP), propilen monomerinin katılma polimerizasyonu ile elde edilen, yarı kristal yapıda bir poliolefindir. Otomotivde kullanılan parçalardan, tekstil ve ambalaj sanayisine kadar çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptir. Dünyada en çok kullanılan ikinci polimerdir. 2015 yılında dünyadaki dış ticaret hacmi 57,3 milyon metrik ton olarak hesaplanmıştır[1].

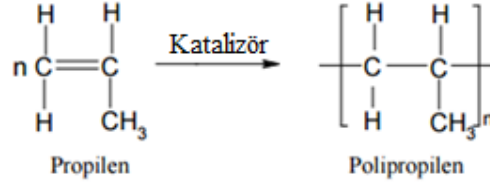
2.1.1 Tarihçe

Karl Ziegler, ilk defa etilenin polimerizasyonunda organometalik katalizörleri kullanmış ve etileni yüksek basınçta alüminyum alkiler ile etkileştirerek organometalik oligomerlerle polietilen karışımı bir ürün elde etmiştir. Ziegler, sonraki çalışmalarında katalizör sistemine $TiCl_4$ ve VCl_4 türü geçiş metali bileşiklerini ilave ederek, yüksek mol kütleli polietileni oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında sentezlemiştir. Ziegler'in çalışmalarını takiben, aynı yıllarda Giulio Natta benzer katalizörlerin farklı bileşimlerini kullanarak propilenin kristalinitesi yüksek ve stereospesifik polimerini sentezlemiştir[2].

1954 yılında polipropilenin ilk üretimi yapılmış olup, ticari üretimine 1957 yılında başlanmıştır. Çok sayıda alanda başarılı uygulamaları ve birçok üretim metoduna uygunluğu sayesinde kullanım alanları giderek artış göstermiştir [3].

2.1.2 Kimyasal Yapısı ve Eldesi

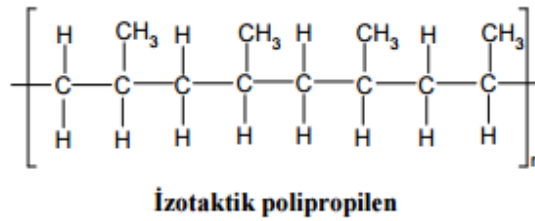
Polipropilen, Ziegler–Natta katalizörleri olarak bilinen $TiCl_3$, DEAC (dietilalüminyumklorür) ya da bazı metalosen katalizörlerinin varlığında propilen monomerinin polimerizasyonu ile elde edilir ve genel polimerleşme tepkimesi Şekil 2.1'deki gibidir.



Şekil 2.1: Propilenin polimerleşme reaksiyonu.

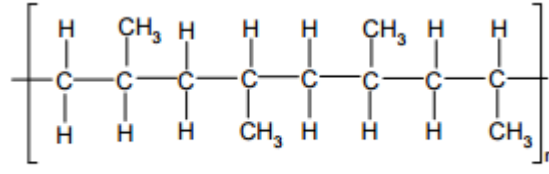
Polimerleşme tepkimesi, propilen molekülü üzerindeki π bağının açılarak buraya yeni bir monomerin (propilen molekülünün) bağlanmasıyla devam eder ve polimerleşme tepkimesi, büyümekte olan polimer molekülünün aktif ucuna bir hidrojen radikalinin bağlanmasıyla son bulur [4]. Tepkime ortamında hidrojen oranı ne kadar fazla ise polimerin zincir uzunluğu o denli kısa olur. Hidrojen oranı azaldıkça da oluşan polimerin molekül zinciri o denli uzun olur. Polipropilen molekülünde tekrarlanan monomer sayısı, yani polimerleşme derecesi 5000 ile 10000 arasındadır. Polimer molekülü boyunca yer alan metil gruplarının uzaydaki dizilişlerine göre farklı yapılar meydana gelir.

İzotaktik polimerler, tüm metil gruplarının polimer molekülü boyunca aynı konfigürasyonda sıralanmasıyla oluşmuş kristal yapıdaki polimerlerdir.



Şekil 2.2: İzotaktik polipropilenin kimyasal yapısı.

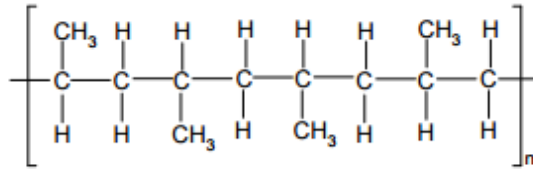
Sindiyotaktik polimerlerde metil grupları polimer molekülünde sıralı bir şekilde ters konfigürasyonda sıralanmışlardır. Kristal yapıda bir polimer olup ksilende çözülebilmektedir.



Sindiotaktik polipropilen

Şekil 2.3: Sindiyotaktik polipropilenin kimyasal yapısı.

Ataktik polimerlerde metil grupları polimer molekülü boyunca rastgele dizilmişlerdir. Amorf yapıda bir polimer olup heptanda ve hekzanda çözülebilir.



Ataktik polipropilen

Şekil 2.4: Ataktik polipropilenin kimyasal yapısı.

Polimerleşme tepkimesi sırasında ziegler–natta katalizörünün aktivitesine bağlı olarak üç çeşit polimer aynı anda oluşabilmektedir. Oluşan bu ürünlerin oranı genelde %93 izotaktik polimer, %5,6 sindiyotaktik polimer ve %1,4 oranında ataktik polimer şeklindedir. Ancak 1980’li yılların başında geliştirilen metaloson katalizörleri kullanılarak saf sindiyotaktik polipropilen sentezlenebilmektedir. Sindiyotaktik polipropilen diğerlerine kıyasla daha yumuşaktır ve berrak bir görünüme sahiptir. Film, tıbbi malzeme, yapıştırıcılar ve ekstrüzyon ürünleri yapımında kullanılmaktadır. Polipropilen, türlerine göre de dört ana grupta sınıflandırılabilir.

Polipropilen homopolimer; sadece propilenin polimerleşmesiyle elde edilen polimerdir. Molekül zincirinde tekrarlanan birim sadece propilendir. Molekül yapısı,PPPPPPP..... şeklindedir.

Polipropilen kopolimer; propilenin polimerleşmesinden sonra, elde edilecek polimer türüne göre %4-14 arası etilenin polimerleştirilmesinden elde edilir. Molekül yapısı,PPPPPPPPPEEE..... şeklindedir.

Random kopolimer; random kopolimerde ise etilen oranı % 4'ün altındadır. Propilen ve etilenin aynı anda polimerizasyonundan elde edilir. Molekül yapısı,PPPEEPPPEE.....PPPEEPPPEE..... şeklindedir.

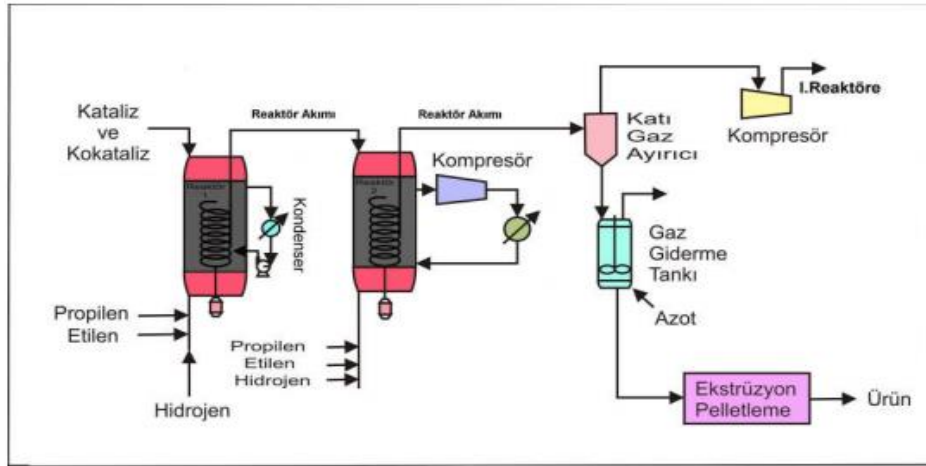
Aşı kopolimerlerinde kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden birbirine bağlanmıştır. Özellikle vinil monomerleri polipropilene aşılabilir. Son yıllarda ticari kullanımı yaygınlaşmıştır[5].

2.1.3 Üretim Yöntemleri

Polipropilen üç farklı proses ile üretilmektedir. Bu üretim yöntemlerinden, gaz ve bulk faz prosesleri, slurry (çamur) faz prosesinden daha sonra geliştirilmiş olup daha ekonomik üretim yapılabilen metotlardır.

2.1.3.1 Gaz Faz Polipropilen Üretimi

Gaz faz polipropilen üretim prosesi şekil 2.5'de verilmiştir. Yüksek aktiviteli katalizörlerin katalitik etkisiyle gaz fazdaki monomerlerin polimerizasyonu sonucu yarı kristal yapıda polipropilen elde edilir.



Şekil 2.5: Gaz faz polipropilen üretimi [5].

Monomer saflaştırma bölümünde, monomerde bulunabilecek su, oksijen, oksijenli bileşikler ve kükürt bileşikler katalizör zehirlenmesine sebep olabileceklerinden, bu gibi bileşikler optimum düzeyde uzaklaştırıldıktan sonra reaktöre verilir.

Katalizör yükleme bölümünde katalizörler I. reaktöre katalizör yükleme bölgesinden verilir. Katalizör miktarı üretim kapasitesine ve üretim türüne göre ayarlanır.

Polimerleşme bölümü, sürekli karıştırılmalı akışlı ve akışkan yataklı olmak üzere iki reaktörden oluşmaktadır. Reaktörlerin bir ucundan monomer maddeler ve katalizör yüklenirken diğer ucundan toz halde polimer elde edilir. Reaktörler düşük basınçlı olup, reaktör ortamında polipropilen tozlarının oluşumu sürekli dir. Reaktör sonunda polimerleşmeye katılmamış propilen gazının bir kısmı kondenserde (yoğunlaştırıcı) sıvılaştırıldıktan sonra tekrar reaktöre püskürtülerek hem propilen geri kazanılır hem de ekzotermik reaksiyon sonucu ısınan reaktör ortamının sıcaklığı sabit tutulur. Reaktörde polimerizasyon sonucu tüketilen propilenin yerine sürekli olarak yenisi beslenir. Propilen reaktöre alt taraftan beslenerek oluşan polipropilen tozları ve katalizörün iyice karışması sağlanır. Böylelikle katalizörün propilenle temas yüzeyi büyüyerek polimerleşme tepkimesinin hızı ve kantitatifliği artar. Eğer proseste amaç homopolimer elde etmek ise reaktöre katalizör ve propilen gazı verilir, kopolimer ve random polimer üretiminde ise bunlara ek olarak ürün cinsine göre farklı oranlarda etilen gazı da reaktöre verilir.

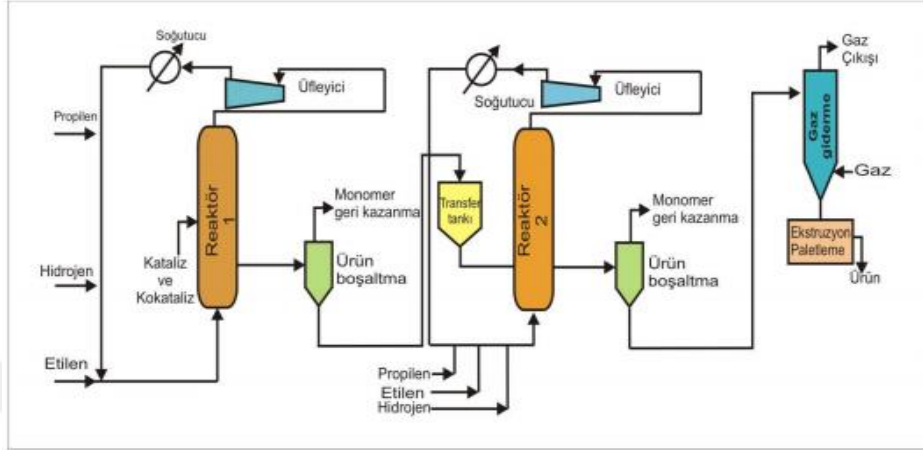
Polimer ve gaz karışımı, reaktörden sonra gaz-toz ayırma ünitesine gönderilir. Burada gaz halindeki maddeler toz kısımdan ayrılıp basınçlandırılarak reaktöre geri verilir. Toz kısım ise son gaz giderme kolonuna gönderilip katalizör deaktivasyonu ve gaz buharlaştırma işleminden sonra toz ürün şekillendirme ünitesine gönderilir.

Ürüne şekil verme ünitesine gelen toz haldeki polipropilen, ürünün istenilen özelliklerine göre katkı maddelerini içeren masterbatch ile karıştırılır, bu karışım eritilerek ekstrudere verilip granül hale getirilir.

2.1.3.2 Bulk Faz Polipropilen Üretimi

Propilen, etilen, heptan ve azot monomerlerinin içerdikleri safsızlıklar katalizör zehirlmesine neden oldukları için monomer saflaştırma ünitesinde optimum düzeyde uzaklaştırılırlar. Proseste kullanılan katalizörler ($TiCl_3$ ve trietil alüminyum) heptan içinde seyreltilerek hazırlanır.

Elde edilecek polimere istenilen özelliklerin verilebilmesi için bazı katkı maddelerinin (stabilizatör, antioksidant, nötralizör gibi) uygun karışımları, hazırlandıktan sonra ekstrüzyon (granülleştirme) aşamasında prosese verilir.



Şekil 2.6: Bulk faz polipropilen üretimi [5].

Bulk faz prosesinde homopolimerler, kopolimerler, random kopolimerler ve terpolimerler üretilmektedir. Sürekli polimerleşme prosesine uygun kontrol sistemli iki polimerleşme reaktörü bulunmaktadır. Üretilcek polimer türüne göre, homopolimerde propilen, kopolimerde propilen–etilen, terpolimerlerde propilen–etilen ve bütün monomerleri reaktöre uygun akış hızıyla verilir. Genel olarak reaktöre verilen monomerlerin % 80'i reaksiyona girer. Reaksiyona girmeyen %20 lik kısım monomer geri kazanma ünitesinde yoğunlaştırılıp saflaştırıldıktan sonra reaktöre geri gönderilir. Toz halindeki polimer ise gaz giderme ünitesine gönderilerek tepkimeye girmemiş monomerlerden ayrılır. Monomer yine reaktöre geri gönderilir.

Son gaz giderme işleminden sonra toz silolarında depolanan toz halindeki polipropilen, otomatik tartım kantarı yolu ile toz karıştırmaya geçer. Üretilen polipropilenin türüne göre antioksidanlar, antistatikler ve stabilizörler ilave edildikten sonra ekstrüderlerde granülleştirilip torbalanır [5].



Şekil 2.7: Polipropilen'in granül haldeki görünümü.

2.1.4 Özellikleri

Polipropilen yarı sert, şeffaf görünümlü, kolay şekillendirilebilen, pahalı olmayan bir polimerdir. Yorulmaya karşı çok iyi direnç gösterir. Asitlerin, bazların ve tuzların sulu çözeltilerinden etkilenmez, kimyasal direnci yüksektir. Isıl dayanımı yüksektir. Aromatik ve halojenli hidrokarbonlarda, yüksek sıcaklıkta yağlarda şişer. Görünür bölge ışınlarına dayanıklı olmakla birlikte, UV-ışınları PP'den yapılan malzemelerin yüzeylerini bozar. Polimerin oksidasyonu sıcaklıkla yükselir, oksidasyonu önlemek amacıyla içlerine katılan karbon siyahı ise polimerin ısıl yaşlanmasını hızlandırır[4]. Tablo 2.1'de polipropilenin fiziksel ve kimyasal özellikleri sayısal olarak ifade edilmiştir.

Tablo 2.1: Polipropilen'in Özellikleri [3].

		Homopolimer	Kopolimer
Yoğunluk	/kgm ³	905	905
Fiyat/Ton	/£	680	620
Çekme Dayanımı	/Mpa	33	25
Elastik Modül(Çekme)	/Gpa	42826	1.0
Kopma Uzaması	/%	150	300
Sertlik	/Rockwell "R" Scale	90	80
Isıl Eğilme Sıcaklığı	@0.45 Mpa/°C	105	100
Isıl Eğilme Sıcaklığı	@1.80 Mpa/°C	65	60
Hacimsel Öz direnç	/logU _m	19	19

2.1.5 Uygulama Alanları

Polipropilen, termoplastik şekillendirme proseslerinin neredeyse tamamında kullanılabilir. En çok kullanıldığı şekillendirme teknolojileri ise şişirme kalıplama ve enjeksiyon kalıplama prosesleridir.

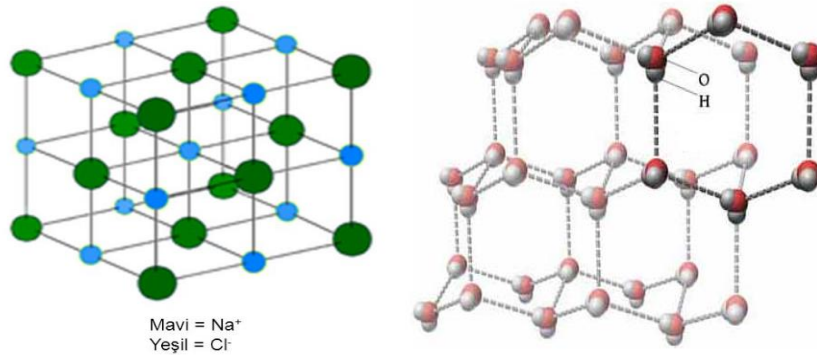
Kullanım alanları; ev eşyaları, otomotiv parçaları, koli bandı, film kutusu, tüfek ve tabanca kabzası, steril enjektör, şişe kapağı, meyve sebze kasası, gaz ve benzin bidonları, hava filtresi, akü kutuları, boru ve profil üretimi olarak örneklendirilebilir.



Şekil 2.8: Polipropilen'in kullanım alanına örnekler.

2.2 POLİMERLERİN KRİSTAL YAPISI VE KRİSTALLENME DAVRANIŞI

NaCl ve su gibi mol kütlesi küçük maddelerin kristallerinde, kristali oluşturan tüm tanecikler (atom, molekül veya iyon) düzenli bir yapıda ve üç boyutlu bir örgüde bulunurlar. (Şekil 2.9) Kristal bölgelerdeki bu tanecikler, maddenin erime noktasına kadar konumlarını değiştirmezler. Erime sıcaklığına ulaşıldığında taneciklerin titreşim enerjileri, birbirleri arasındaki etkileşimlere baskın gelir ve yapı bozularak madde erir.



Şekil 2.9: Sodyum klorür ve buzun kristal yapısı.

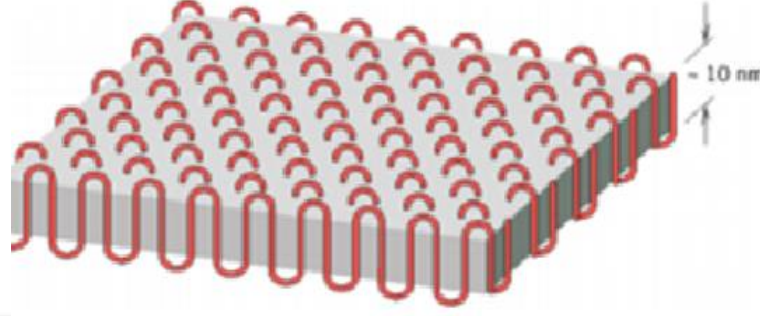
Küçük molekülü maddeler gibi, tamamen kristal yapıdaki bir polimerde de tüm polimer zincirlerinin belli geometride paketlenmesi gerekir. Polimer zincirlerinin büyüklüğü düşünülürse böyle bir düzenlemenin kolay olamayacağı açıktır. Bu nedenle, özel şartlarda polimerlerin tek kristalleri hazırlanabilse de, günlük kullanımdaki polimerler tam kristal yapı oluşturamazlar, bölgesel kristallenme gözlenir. Bu nedenle, çeşitli amaçlar için kullanılan endüstriyel polimerler amorf ya da yarı kristal haldedirler. Yarı kristal polimerlerde, polimer zincirleri örgü içerisine dağılmış çok küçük bölgelerde kristal geometrisine uygun düzenlenmişlerdir (mikrokristal bölgeler). Bu polimerlerin yapısı amorf faz içerisine gömülmüş kristal bölgelerden oluşan bir sistem olarak düşünülür.

Polimer kimyasının gelişim yıllarında, polimerlerde kristal bölgelerin varlığı bilinmekle birlikte tüm polimer zincirlerinin tek kristal verecek şekilde düzenlenemeyeceği, dolayısıyla polimerlerin tek kristallerinin hazırlanamayacağı düşünülmüştür. İlk kez 1957’de polietilenin tek kristali hazırlanmış ve devamında polipropilen, poliesterler, poliamidler, selüloz asetat gibi çözünebilen çoğu polimerin tek kristalleri de elde edilmiştir.

Yeterince seyreltik polimer çözeltilerinden hazırlanan polimer tek kristalleri birbirlerine benzer özellikler gösterirler ve birçoğu, ince levha şeklindedir (lamel). İçi boş pramite benzeyen kristal yapılarıyla da karşılaşmıştır. Lamel tipi kristallere yönelik yapılan elektron mikroskop çalışmalarında, polimer zincirlerinin lamel düzlemine dik doğrultuda yönlendikleri gözlemlenmiştir. Lamellerin kalınlığı genelde $100 \text{ \AA}$, polimer moleküllerinin boyutu ise $1000 \text{ \AA}$ civarındadır. Bu verilere göre, ortalama $1000 \text{ \AA}$ uzunluğundaki bir polimer zincirinin $100 \text{ \AA}$ kalınlığındaki lamel düzlemine dik olarak yerleşebilmesi için bükülerek katlanması gerekir. Bu yaklaşımla, polimer kristalleri için katlanmış misel modeli öne sürülmüştür. (Şekil 2.10) Katlanmış misel modelinde, farklı uzunluklardaki polimer zincirlerinin lamel düzlemine dik doğrultuda yaptıkları katlanmalarla kristal yapıya yerleştiği varsayılır.

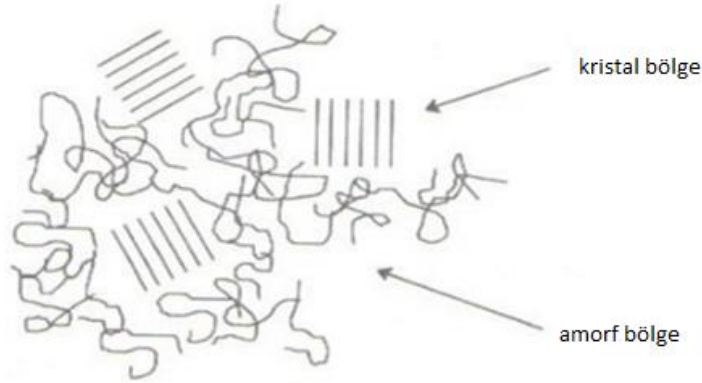
Polietilenin tek kristallerinin deneysel hesaplanan yoğunlukları, kristal geometrisi üzerinden hesaplanan kuramsal yoğunluğundan daha düşüktür. Bunun sebebi, kristal yapısında bulunan kusurlu bölgelerdir. Kristal yapıya yerleşmiş bir polimer zincirinin bitim noktasıyla, diğer zincirin başlangıç noktasının bulunduğu bölge kaçınılmaz bir kusur türüdür.

Polimer kristallerinde gevşek ve taşkın katlanmalar, zincir içi gevşeklikler, gevşek zincir sonları, bağ atlamaları, dallanmalar gibi kusurlara da rastlanır. Bu kusurlu kısımlar, difüzyona izin veren amorf bölgeler olarak düşünülmektedir.



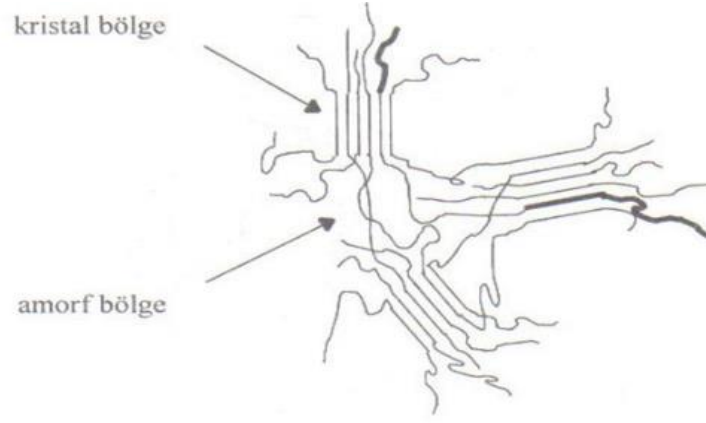
Şekil 2.10: Polimerlerde kristal bölgeleri için önerilen katlanmış misel modeli [6].

Yarı kristal polimerlerin yapısı ile ilgili öne sürülen ilk modellerden biri “iki fazlı misel” modelidir. Şekil 2.11 de verilen bu modelde, her bir polimer zincirinin yalnız amorf veya kristal bölgede yer alabileceği varsayılmıştır.



Şekil 2.11: Polimerlerde kristal bölgeleri için önerilen iki fazlı misel modeli [6].

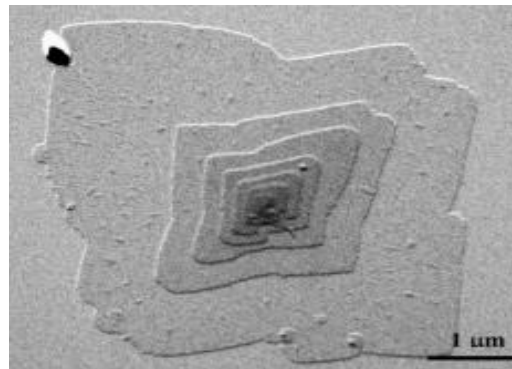
Sonraları geliştirilen “saçaklı misel” modelinde ise (Şekil 2.12), bir polimer zincirinin birden fazla amorf veya kristal bölgeye katkıda bulunabileceği önerilmiştir. Amorf ve kristal kısımlar arasında keskin sınırlar yoktur.



Şekil 2.12: Polimerlerde kristal bölgeleri için önerilen saçaklı misel modeli [6].

Erimiş polimerin soğutulmasıyla veya yeterince seyreltik olmayan çözeltilerden yapılacak kristallendirme ile polimer tek kristalleri hazırlanamaz. Her iki durumda da yüksek viskozite sonucu zincir hareketleri kısıtlanır ve zincirlerin belli geometrilerde düzenlenmesi zorlaşır. Ayrıca, polimer zincirleri birbirlerine yakın olacağı için yoğun zincir dolaşmaları gözlenir.

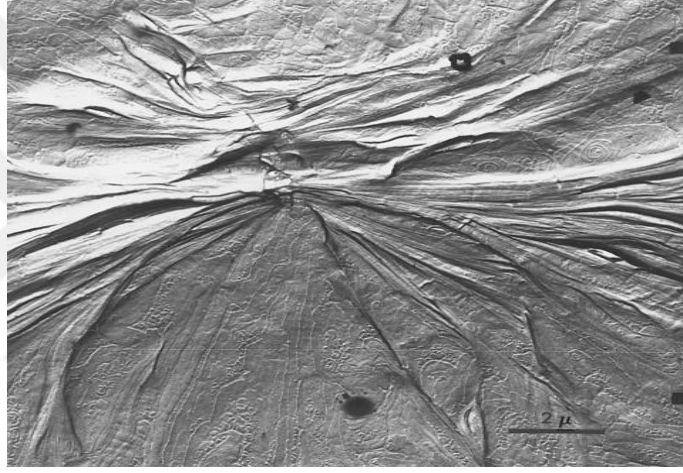
Seyreltik olmayan çözeltilerden yapılan kristallendirmelerde yüksek viskozite ve zincir dolaşmaları nedeniyle karmaşık kristal geometrileri gözlenir. Bu çözeltilerden yapılan kristallendirmelerde en sık rastlanan kristal yapılardan biri, lamellerin spiral oluşturacak şekilde üst üste yığıldığı yapıdır. (Şekil 2.13)



Şekil 2.13: Yeterince seyreltik olmayan polimer çözeltilerinden yapılan kristallendirme ile elde edilen yığışımlı kristal görüntüsü [23].

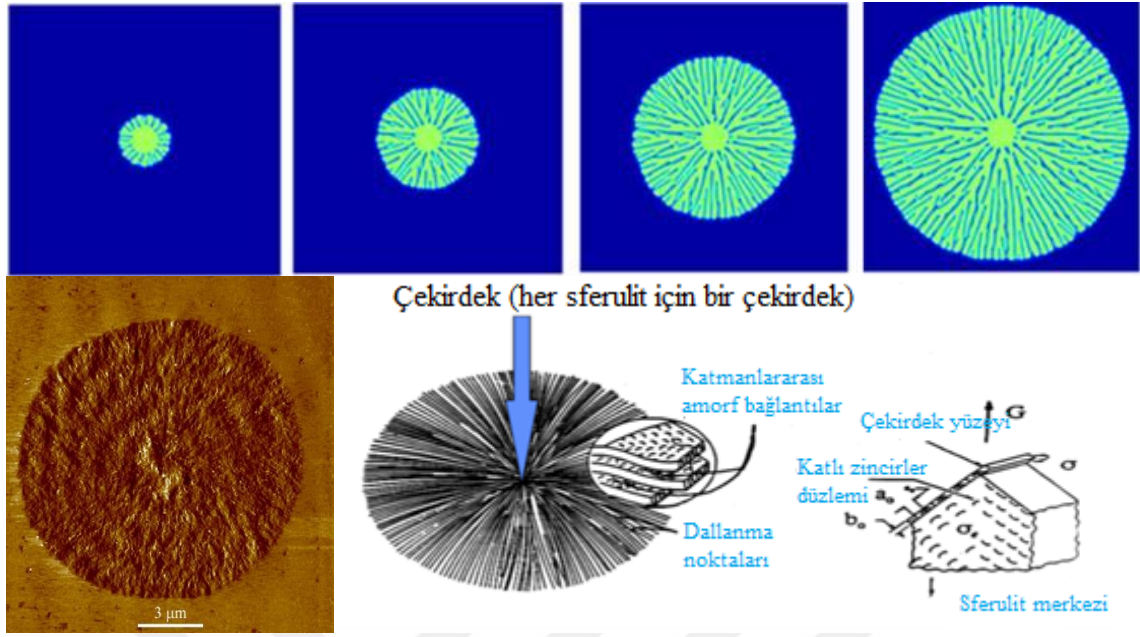
Erimiş polimer sistemleri, en derişik polimer çözeltileri olarak düşünülebilir. Bu nedenle erimiş polimer zincirleri arasındaki dolaşmalar, polimer çözeltilerinden her zaman daha

yoğundur. Erimiş haldeki polimerler hızla soğutulduğunda yüksek derecede dolaşmış halde bulunan zincirler için kristallenmeye yeterli zaman kalmaz ve çoğu polimer tam amorf yapıda katılaşır. Erimiş haldeki polimerleri uygun bir soğutma hızıyla katılaştırarak yarı kristal polimerler elde etmek mümkündür. Bu yöntemle hazırlanan filmler üzerine yapılan optik mikroskop çalışmalarından, kristal bölgelerin genelde “*spherulite*” denilen yapıda olduğu anlaşılmıştır (Şekil 2.14). Spherulite yapı, bir merkezden başlayarak açısall büyümüş lameller topluluğudur. Kristalleşme çekirdek noktalarından başlar ve her bir spherulite büyüyerek olgunlaşır. Yarı kristal bir polimerde, amorf bölgeler içerisine gömülmüş milyarlarca spherulite bulunur[6].



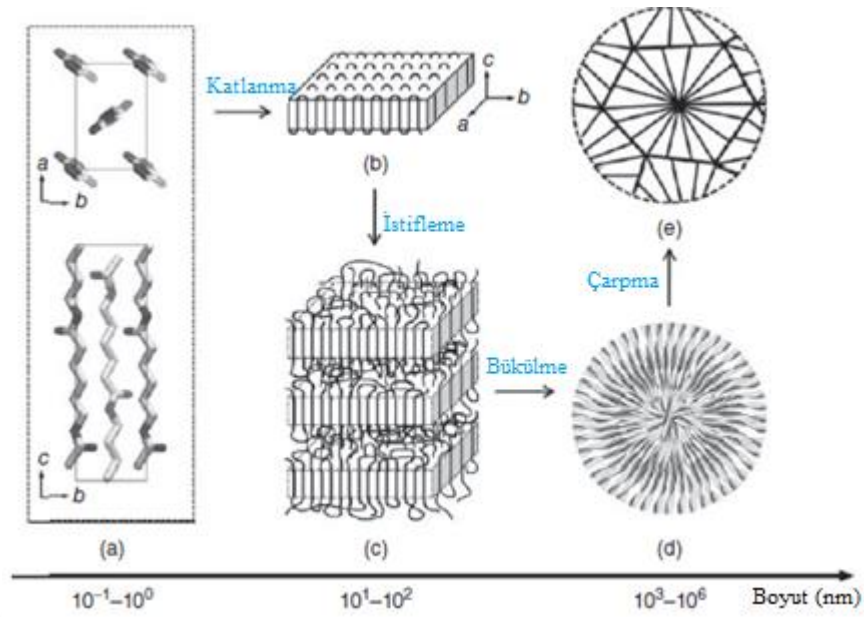
Şekil 2.14: Spherulite yapı.

Kristallenme prosesi çekirdeklenme ile başlar ve kristal büyümesi ile devam eder. Kristalizasyonun ilk evrelerinde, düzenlenen polimer zincirlerinin bazı kısımları kümelenmeye başlar. Bu kümelenme durumu rasgele hareketler ile oluşur ve kararlı değildir, tekrar eriyebilir. Kritik boyutu aştığında çekirdek rolünü alır. Çekirdeklenme, heterojen ya da homojen olabilir. Homojen çekirdeklenmede kristal çekirdekleri, eriyik haldeki polimerden uygun şartlarda rastgele oluşurken, heterojen çekirdeklenmede kristal çekirdekleri eriyik polimer içindeki safsızlıklardan, tam olarak erimemiş bölgelerden veya dolgu maddeleri vb. maddelerden oluşur. Çekirdeklenme merkezi çevresindeki zincirler, kristal (lamella) yüzeyine gelmek ve orada düzgün, daha düşük enerjili ve kararlı istiflenme düzenine geçmek için kıvrılırlar.(Folding)[7].



Şekil 2.15: Kristalizasyon süreci [24].

Kristal büyümesi, kristallerin(lamela) bir çekirdeklenme merkezinden dairesel ve üç boyutlu olarak yayılması ile meydana gelir. Her lamel kendi kristal küresinin iskeletini oluşturarak lineer olarak büyür. Boşlukları doldurmak için lamel dallanır ve amorf bölgelerin arasına girerek form alır. Bu küresel üst yapı spherulit olarak adlandırılır. Küresel spherulitler uygun şartlarda sınırları diğer bir spherulit ile çakışana dek büyürler. Veya yeterli derecede hareketli zincirlerin büyümesi sonlanana dek ve bu zincirler arasındaki ikincil bağ kuvvetleri daha az hareketli bir molekülü çekmek için etkisiz kalana dek büyüme devam eder[7].



Şekil 2.16: Eriyikten kristallendirmede kristal forma geçişin şematik gösterimi[8].

Polimer zincirleri enerji düzeylerini düşürmek için bir düzen içerisine girmek isterler. Ancak, polimer zincirleri entropilerinin daha yüksek olduğu rastgele konformasyonda kalmaya da eğilimlidirler. Bu iki zıt etki bir noktada dengelenir ve polimer örgüsünde belli oranda kristal yapı oluşur. Yarı kristal polimerlerde gözlemlenen amorf bölge yüzdesi (veya kristal bölge yüzdesi) %35-65 aralığındadır. Kristallenme sonucu birbirlerine yaklaşan zincirler arasında ikincil etkileşimlerin kurulma ihtimali artar ve zincirler birbirlerine daha sıkı tutunur. Bu açıdan değerlendirildiğinde polimer yapısındaki kristal bölgeler, amorf bölgeleri birbirine bağlayan çapraz bağ noktaları olarak yorumlanabilir. Kristal çapraz bağ olarak adlandırılacak bu etki polimeri sağlam ve sert yapar.

2.3 POLİMERLERDE KRİSTALLENMEYE ETKİ EDEN FAKTÖRLER

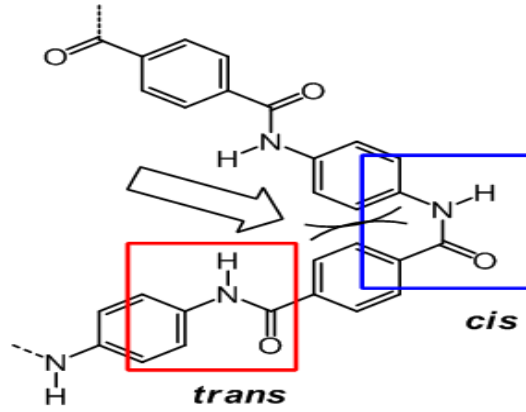
2.3.1.Moleküler Yapı Kaynaklı Etkiler

Polietilen gibi simetrik zincirlere sahip polimerler kolay kristallenir. Doğrusal polietilen, zincir boyunca esnek $-\text{CH}_2-$ gruplarının yinelendiği bir polimerdir. Bu yapısı nedeniyle belli oranda kristalindir. Kristal bölgelerin katkısıyla, camsı geçiş sıcaklığı üzerinde olduğu halde esnek termoplastik davranış gösterir ve belli boyutsal kararlılığa sahiptir. Kristallenmeyi

zincir esnekliği de etkiler. Ana zincirinde - O -, - COO - , -CONH - veya benzeri daha karmaşık gruplar bulunan bazı polimerler de kristallenmeye yatkındır.

Polimer ana zincirlerinde bulunabilecek cis-çift bağlar zincir bükülmelerine neden olacağından zincirin doğrusallığını bozar ve paketlenmeyi zorlaştırır. Ayrıca cis-çift bağlarda dönme ve bükülme hareketleri de bir dereceye kadar engellenir. Trans-çift bağlarda ise zincirler doğrusaldır, kolay istiflenirler.

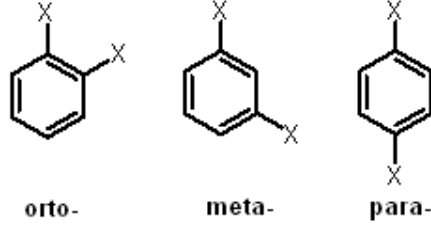
Polimerlerde ana zincirlerde bulunan tek bağlar göz önüne alındığında ayrı bir trans-konformasyon ve cis-konformasyon tanımlaması yapılır. Aromatik poliamidlerden olan kevların ana zincirlerinde, amid grupları bağlanmış p-fenilen halkaları yinelenir. Kevlar için amid gruplarında bulunan C-N bağına göre yazılacak cis- ve trans- yapıları şekil 2.17’de verilmiştir. Polimer zincirleri C-N bağının aynı tarafında bulunduğu cis-, karşı taraflarda bulunduklarında trans- konformasyondan söz edilir. Kevlarda sterik engel nedeniyle cis-konformasyonda C-N bağları fazla görülmez, trans- konformasyon daha baskındır. Trans-konformasyon kristallenmeye yatkındır. Sterik engel ok işareti ile gösterilmiştir.



Şekil 2.17: Kevların C-N bağına göre cis- ve trans- konformasyonları.

Kevlarda kolay kristallenmeyi sağlayan bir başka faktör de p-fenilen halkalarıdır. p-fenilen halkaları polimer zincirlerinin doğrusal olmasını sağlar. Bu nedenle kevlar, yüksek derecede kristalin, lif yapımına uygun ve dayanıklıdır. Poli(etilenteraftalat) ve poliester polimerlerinde de kristallenmeyi sağlayan temel faktör p-fenilen gruplarının varlığıdır.

Zincirlerde bulunan o- veya m- fenilen halkaları ise zincir bükülmesine neden olduğundan kristallenmeyi zorlaştırır.



Şekil 2.18: orto meta para izomerleri.

Hidrojen bağları ve polar etkileşimler türü ikincil kuvvetler, zincirler arası etkileşimleri artırarak kristallenmeye yardımcı olur. Hidrojen bağları naylon 6-6, naylon 6-10 gibi poliamidlerde kristal oranının yüksek olmasını sağlayan ve lif yapımına uygunluk için gerekli mekanik dayanımı bu polimerlere veren temel faktördür.

Dallanmalar zincirlerin birbirlerine yaklaşmalarını engeller ve kristallenmeyi olumsuz yönde etkiler. Yüksek basınçta üretilen polietilende dallanma nedeniyle kristal oranı düşüktür. Düşük basınçta üretilen polietilende ise fazla dallanma gözlenmez, kristal oranı yüksektir.

$\text{CH}_2=\text{CHR}$ yapısındaki vinil monomerlerinden elde edilen polimerlerde, monomer üzerindeki $-\text{R}$ gruplarının zincir boyunca diziliş biçimi farklı olabilmektedir. $-\text{R}$ yan gruplarının konumuna bağlı olarak; sindiyotaktik, izotaktik ve ataktik polimer yapıları ortaya çıkar. Bu tür düzenlemelere taktisite adı verilir. Tam uzanmış bir polimer zincirinde gözlenebilecek sindiyotaktik, izotaktik ve ataktik türü taktik yapılar bölüm 2.1.2’de belirtilmiştir.

İzotaktik polimerlerde $-\text{R}$ yan grupları polimer zinciri boyunca aynı yönde bulunurlar. Yan grupların tamamının aynı yönde olması, polimer zincirlerinin düzenli şekilde bir araya gelmelerine yardım ederek polimerin kristallenme yeteneğini artırır. Sindiyotaktik polimerlerde $-\text{R}$ yan grupları zıt konfigürasyonda sıralanır. Kristallenme için önemli bir kriter olan simetri, sindiyotaktik polimerler tarafından kolayca sağlanır ve bu polimerler de kristallenmeye yatkındırlar. Ataktik polimerlerde $-\text{R}$ yan gruplarının zincir boyunca yerleşme geometrilerinde belirli bir düzen yoktur. Simetri gösteremedikleri için kristallenmeye eğilimli

değildirler. Örneğin; izotaktik polipropilenin erime noktası 160 °C civarında iken, ataktik polipropilenin erime noktası 75 °C dir [6].

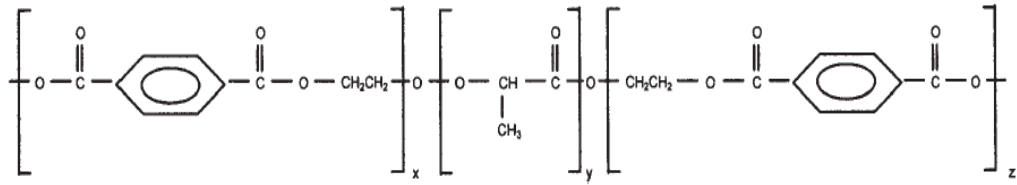
2.3.2. Isı ve Mekanik Etkiler

Moleküler yapı kaynaklı etkilerin yanında ısı ve mekanik etkilerin bilinmesi kristalizasyon prosesinin daha iyi anlaşılmasını sağlar.

Erimiş polimerler hızla soğutulduğunda düşük kristallenme sıcaklıklarıyla, yavaş soğutulduğunda yüksek kristallenme sıcaklıklarıyla karşılaşılır. Hızlı soğutmada biraz daha zaman verildiğinde konformasyonlarını değiştirerek en az hacim kaplayacak şekilde düzenlenebilecek zincirlerin hareketleri engellenir ve polimer zincirleri yeterince iyi paketlenmeye zaman bulamazlar. Sonuçta zincirlerin arasında daha fazla hacim kalır. Böyle bir polimer yeniden ısıtıldığında erime sıcaklığına daha düşük sıcaklıklarda ulaşılır.

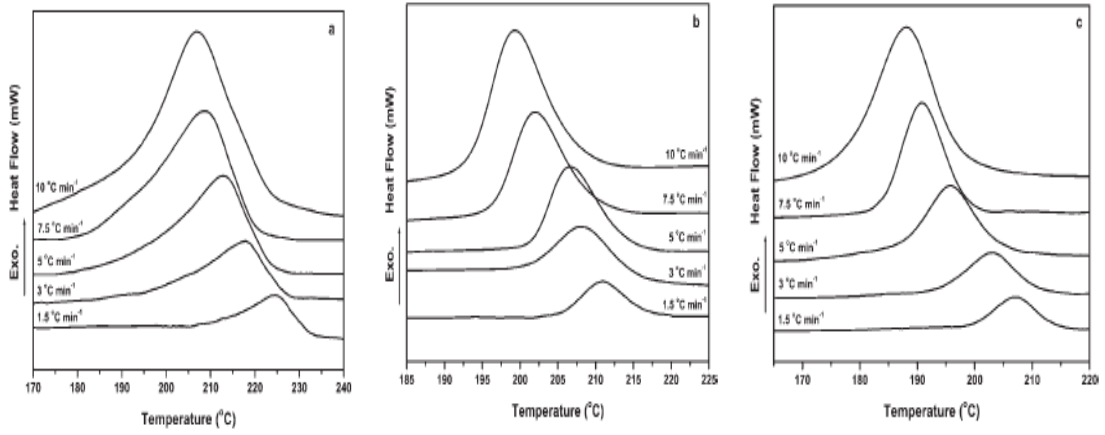
Poli(etilen tereftalat)-Poli(laktik asit) kopolimerinin non-izotermal kristalizasyonunun incelendiği çalışmada[9] soğutma hızının kristallenme davranışına etkisi gösterilmiştir.

Çalışmada üç farklı numune hazırlanmış olup, P100, P90 ve P50 olarak belirtilmiştir ve sayılar sırasıyla PET'in bileşim içerisindeki kütlece yüzdesini ifade etmektedir. (100 PET/0 PLA, 90 PET/10 PLA, 50 PET/50 PLA).



Şekil 2.19: PET-*b*-PLA-*b*-PET blok kopolimerinin kimyasal yapısı.

5-8 g ağırlığında alınan numuneler alüminyum krözede oda sıcaklığından 310 °C'ye kadar 20 °C/dk hızla ısıtılmıştır. Numuneler bu sıcaklıkta 5 dk boyunca bekletilerek termal geçmiş giderilmiştir. Sonrasında, sabit soğutma hızında soğutularak kristalizasyonu incelenmiştir. Soğutma hızı değerleri, 1.5, 3, 5, 7.5, 10 °C/dk şeklindedir. Numunelerin farklı soğutma hızlarındaki kristalizasyon eğrileri aşağıdaki gibidir.



Şekil 2.20: PET-*b*-PLA-*b*-PET blok kopolimerlerine ait farklı soğutma hızlarındaki kristallenme eğrileri. (a) P100, (b) P90, (c) P50 [9].

PET-PLA kopolimerleri farklı bileşimlerine rağmen benzer kristallenme davranışları göstermiştir. Uygulanan soğutma hızı düştükçe kristallenme sıcaklığının yükseldiği gözlemlenmiştir.

Kristallik; polimerlerin sertliğini artırır, sıcaklık değişimlerinden az etkilenmesini sağlar, kimyasallara karşı direnç kazandırır. Bu nedenle çoğu kez polimerlerde kristal oranının yüksek olması istenir.

Polimer kristalliğinin artırılmasında uygulanan basit tekniklerden biri de film ve liflere uygulanan germe-çekme işlemidir. Polimerler film ya da lif halinde şekillendirilirken bir miktar kendiliğinden kristallenme gözlenir, ancak kristal bölgelerin oranı çok düşük düzeyde kalır. Ayrıca, polimer zincirlerinde yeterli yönlendirmeden söz edilemez. Yönlendirme; polimer zincirlerinin birbirlerine paralel olacak şekilde düzenlenmeleri anlamında kullanılan bir terimdir. Polimer zincirleri yönlendirme ile birbirlerine yaklaşır ve polimer zincirleri arasındaki ikincil etkileşimler artar. Bunun sonucunda polimerin kopma kuvveti gibi mekanik özellikleri gelişir, kristal oranı yükselir.

Lif ya da film halindeki polimerik örnekler, laboratuvar şartlarında elle uygulanacak germe-çekme işlemi ile yönlendirilebilirler. Endüstride yönlendirme uygun makinalarla yapılır. Liflerin yönlendirilmesinde uygulanan yöntemlerden biri, bir bobinde bulunan lifi daha hızlı dönen başka bir bobine sarmaktır. Lifin sarılacağı bobinin dönme hızı ayarlanarak germe-çekme

oranı kontrol edilir. Bir başka uygulamada ise lif, kendisinin bulunduğu bobinden, daha büyük çaplı ve aynı hızla dönen bir başka bobine sarılır. Germe-çekme işlemi sırasında lif bir noktada aniden inceler (boğaz oluşumu) ve germe-çekme süresince çekilmiş bölgedeki lifin çapı değişmez. Lifin incelendiği ilk yere boğazlanma noktası veya akma noktası adı verilir. Germe-çekme işlemi polimerin camsı geçiş sıcaklığı altında uygulandığında soğuk çekme adını alır. Soğuk çekmede, zincir hareketliliğini sağlayarak yönlenmeye neden olacak enerji, mekanik enerjinin ısı enerjisine dönüşümüyle karşılanır. Endüstride daha sık kullanılan yöntem sıcak germe-çekmedir. Bu yöntemde lif veya film halindeki ürün, polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklara ısıtılır ve çekilir. Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde polimer zincirleri yeterli hareket yeteneğine sahip oldukları için kolayca yönlenirler. Yönlenmenin kalıcılığı ise hızlı soğutma yapılarak sağlanır.



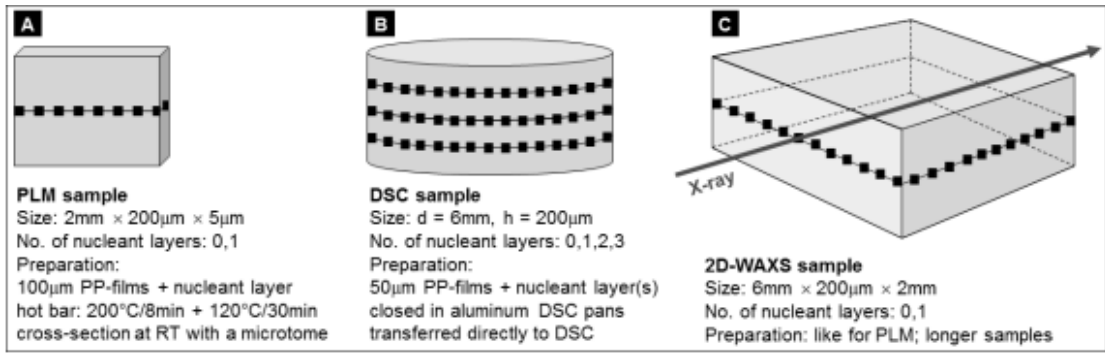
Şekil 2.21: Germe yapılmamış filament (sol) ve germe yapılmış filamentin (sağ) mikro yapısına ait şematik gösterim [25].

2.3.3. Bileşim Kaynaklı Etkiler

Ticari polimerlerin çoğu (PE,PP,PS,PET ve PVC %90 dan fazlasını temsil etmektedir) genellikle yarı kristalin yapıdadır ve kristal yapı, polimerlerin mekanik performansları açısından önemlidir. İnorganik katkıları ile polimerlerin kristal yapı ve özellikleri iyileştirilebilmektedir[10].

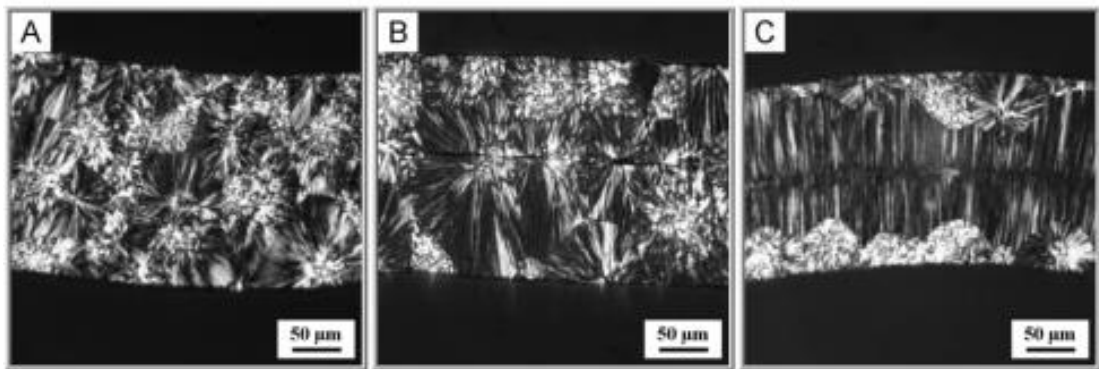
Slouf ve diğ. tarafından yapılan çalışmada[10] Ti esaslı partiküller (TiX) ile hazırlanan PP kompozitlerinin kristalizasyonu incelenmiştir. Bileşimler sandviç metodu ve standart eriyik karıştırma metodu ile hazırlanmıştır.

Sandviç metoduna göre PLM (Polarize ışık mikroskobu), DSC ve 2D WAXS (Geniş açı X-ışını saçılımı) yöntemleriyle nükleasyon aktiviteleri incelenmek üzere hazırlanan kompozit numunelerin hazırlama metodları aşağıda belirtilmiştir.



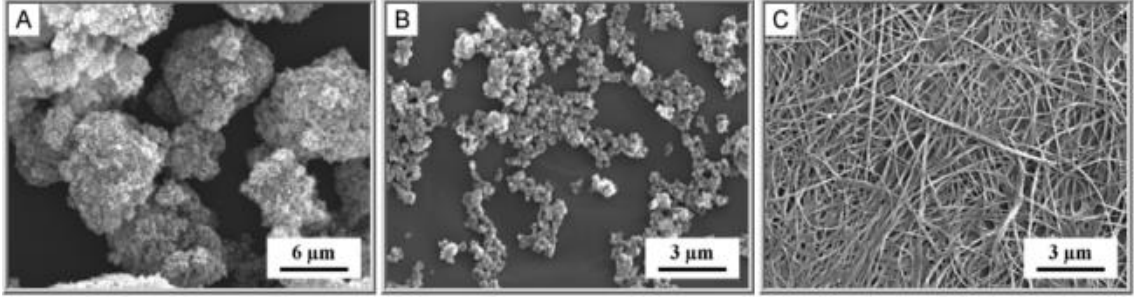
Şekil 2.22: Sandviç metodu ile hazırlanan PLM, DSC ve 2D WAX numuneleri[10].

PLM sonuçlarına göre; dolgu ilavesi yapılmamış PP'nin gelişigüzel kristallenme gösterdiği görülmüştür. PP/TiNT bileşiminde ise birkaç noktanın çevresinde toplanmış kristal toplulukları görülmüştür. PP/α ticari nükleasyon ajanı (Hyperform HPN-68; Milliken Chemical) bileşimi incelendiğinde ise önemli ölçüde karşı kristallenme (trans crystallization) görülmüştür.



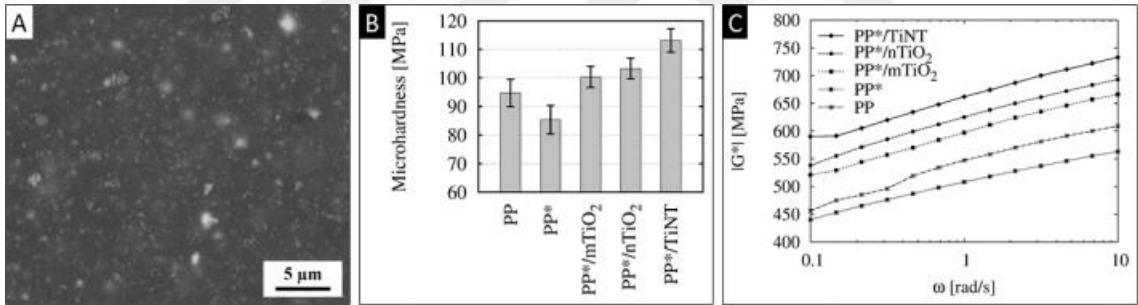
Şekil 2.23: Sandviç metodu ile hazırlanan PLM numunelerinin görüntüleri (A) PP, (B) PP/TiNT, (C) PP/α-NA [10].

Çalışmanın devamında PP kompozitleri, standart eriyik karıştırma yöntemi ile de hazırlanmıştır. Çalışmada üç farklı dolgu kullanılmıştır (TiO₂ mikropartikülleri, TiO₂ nanopartikülleri ve Ti nanotüpleri).



Şekil 2.24: Nükleasyon ajanı olarak kullanılan bazı inorganik taneciklerin SEM görüntüleri (A) TiO_2 mikropartikülleri, (B) TiO_2 nanopartikülleri, (C) TiNT partikülleri [10].

Polar olmayan PP ile polar TiX dolguları arasındaki uyumu artırmak için, PP'nin bir bölümü yüksek enerji elektronları (200 kGy) ile uyarılmıştır. Uyarılan PP (PP* ağırlıkça %17,5) ve işlem görmemiş PP (ağırlıkça %77,5), TiX dolguları ile (ağırlıkça %5) eriyik halde karıştırılmıştır. Hazırlanan numunelerin sertlik derecesi şu şekilde sıralanmıştır: $\text{PP}^* < \text{PP} < \text{PP}^*/\text{mTiO}_2 < \text{PP}/\text{nTiO}_2 < \text{PP}^*/\text{TiNT}$.



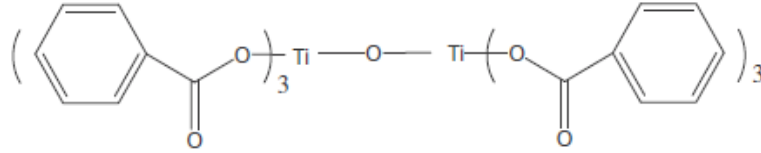
Şekil 2.25: (A) PP/TiO₂ ve PP/TiNT kompozitlerinin SEM görüntüsü, (B) mikrosertlik ve (C) kayma modülü değişimleri [10].

Çalışmalar sonucunda; mikroskobik düzeyde polimer nanokompozitleri hazırlamak için sandviç metodunun basit ve iyi bir araç olduğu, sandviç nanokompozitlerinin kristalizasyon çalışmaları için uygunluğu, TiNT partiküllerinin PP kristalizasyonunu çekirdeklettiği ve TiO_2 mikro/nano partiküllerine kıyasla malzemenin sertliğini artırdığı görülmüştür.

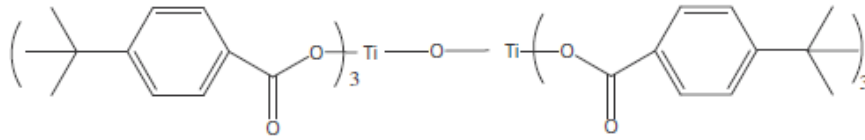
Nükleasyon ajanı ilavesi, kristal yapıyı değiştirmek amacıyla uygulanan en önemli metotlardan biridir. Nükleasyon ajanı, çekirdeklenmeyi ve kristallenme sıcaklığını artırır, esneklik modülü ve sertlik gibi mekanik özellikleri iyileştirir.

Wang ve diğ. tarafından yapılan çalışmada[11]; titanyum(4) izopropoksit ve benzoik asitten (ya da 4-tert-bütil benzoik asitten) sentezlenen nükleasyon ajanlarının, izotaktik polipropilen üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Titanyum (4) izopropoksit, belirli oranlarda (1:3:5) benzoik asit (ya da 4-tert-bütil benzoik asit) ilavesi ile bir balona konularak atmosferik vakum distilasyon ünitesinde 80-110 °C'ye kadar 2 saat ısıtılır. Üretilen izopropanol hacmine göre reaksiyon sonlanır. Sonrasında bir miktar susuz etanol karışıma ilave edilir. Karışım 40 °C sıcaklıkta bir saat hidrolize edilerek nükleasyon ajanı TB (ya da TD) elde edilir.

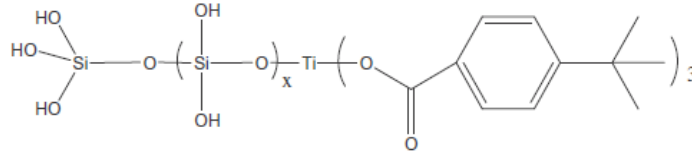


Şekil 2.26: Nükleasyon ajanı TB.



Şekil 2.27: Nükleasyon ajanı TD.

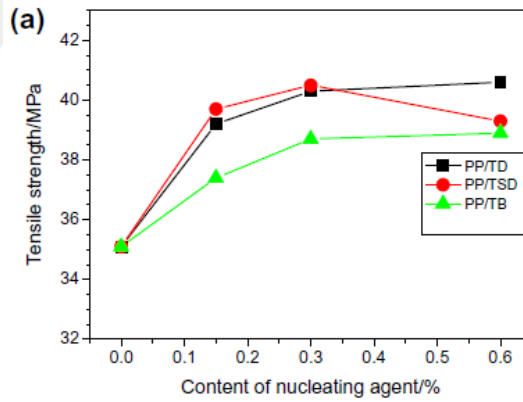
Titanyum (4) izopropoksit, belirli oranlarda (1:3:5) 4-tert-bütil benzoik asit ilavesi ile bir balona konularak atmosferik vakum distilasyon ünitesinde 80-110 °C'ye kadar 2 saat ısıtılır. Üretilen izopropanol hacmine göre reaksiyon sonlanır. Sonrasında susuz etanol ile etil silikat karışıma ilave edilerek 80-90 °C'de çözülür. Karışım 40 °C sıcaklıkta bir saat hidrolize edilerek nükleasyon ajanı TSD elde edilir.



Şekil 2.28: Nükleasyon ajanı TSD.

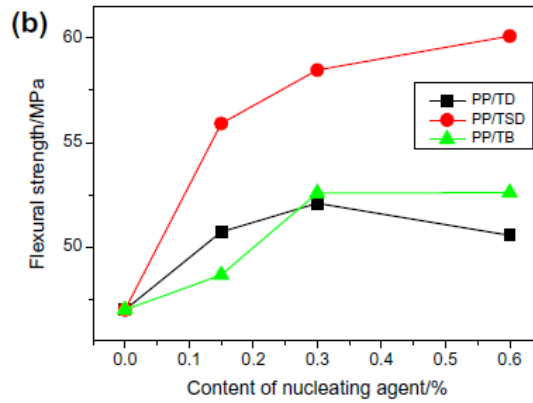
Nükleasyon ajanları TB, TD ve TSD; ağırlıkça %0.15, %0.3, %0.6, %1 oranlarında iPP ile karıştırılarak, 200 °C’de tek vidalı ekstrüderden geçirilmiştir.

Çalışmada öncelikli olarak nükleasyon ajanlarının mekanik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Şekil 2.29’da iPP/TB, iPP/TD, iPP/TSD kompozitlerinin kütlece %0-0.6 arasındaki nükleasyon ajanı içeriğine karşılık gelen gerilme dayanımı grafiği verilmiştir. Her bileşim için en yüksek değer, sırasıyla 38.9 MPa, 40.51 MPa, 40.54 MPa olarak hesaplanmıştır.



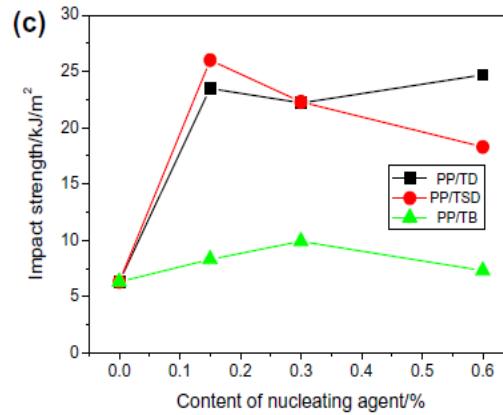
Şekil 2.29: Nükleasyon ajanı içeriğinin PP’nin gerilme dayanımına etkisi [11].

Bükülme dayanımı incelendiğinde TSD ajanının diğer iki ajana göre daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. TSD varlığı, katıksız iPP ile kıyaslandığında bükülme dayanımının %27.9 arttığı görülmüştür.



Şekil 2.30: Nükleasyon ajanı içeriğinin PP'nin bükülme dayanımına etkisi [11].

iPP/TB, iPP/TD ve iPP/TSD bileşimlerinin darbe dayanımı incelendiğinde, sırasıyla en yüksek değerlerin 9.3 kJ/m^2 , 24.7 kJ/m^2 , 26 kJ/m^2 olduğu belirlenmiştir. PP'nin katkısız hali ile kıyaslandığında dayanım değerlerinin %47.6, %292.6, %312.7 oranlarında arttığı görülmüştür.



Şekil 2.31: Nükleasyon ajanı içeriğinin PP'nin darbe dayanımına etkisi [11].

Mekanik özellikler ile ilgili sonuçların grafiklerde incelenmesiyle, çalışmanın devamında nükleasyon ajanı içeriği %0.3 olarak belirlenmiştir. Hazırlanan numunelerin kristallenme davranışı DSC'de incelenmiştir. Numuneler $10 \text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ hızla $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılmıştır ve bu sıcaklıkta 3 dk tutularak termal geçmiş giderilmiştir. Devamında $20 \text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ hızla oda sıcaklığına soğutularak kristallenme işlemi tamamlanmıştır.

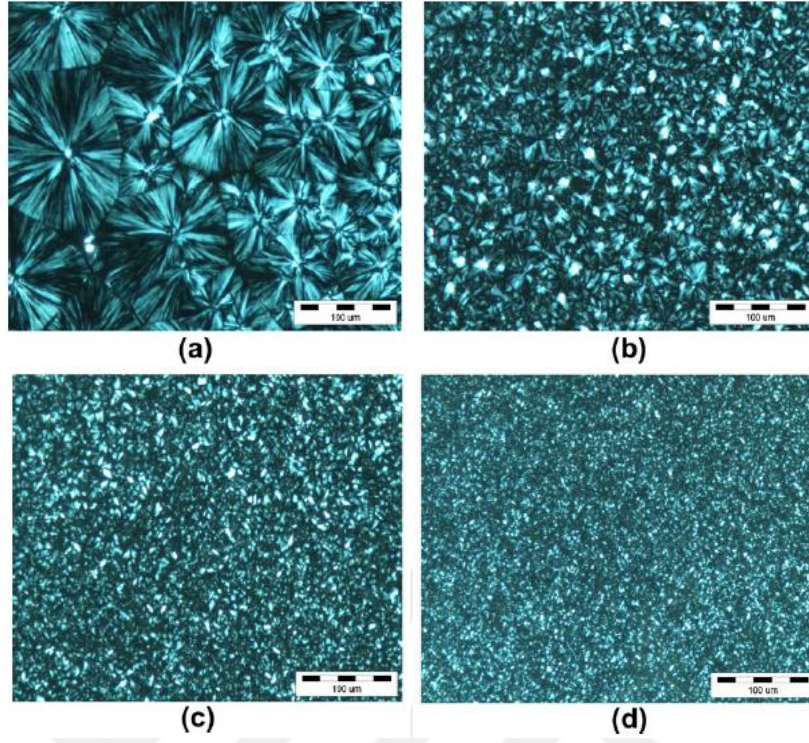
Aşağıdaki tabloda iPP, iPP/TB, iPP/TD, iPP/TSD bileşimlerinin kristalizasyon sıcaklıkları gösterilmiştir. Kristallenme başlangıç sıcaklığı ve kristallenme sıcaklığı arasındaki farkın nükleasyon ajanı çeşidine göre değişkenlik gösterdiği ve nükleasyon ajanı varlığının kristallenme sıcaklığını artırdığı görülmüştür. TSD ajanının, iPP'nin kristallenme hızını ve entalpi değerini diğer iki ajana kıyasla daha fazla artırdığı görülmüştür. Kristallenme derecesinin de TSD ajanı varlığında en fazla artış gösterdiği görülmüştür.

Kristallenme derecesi (X_c), kristalizasyon entalpisi (ΔH_c) kullanılarak hesaplanabilir. ΔH_0 , iPP'nin kristallenme entalpisidir ve X_c değeri $X_c = \Delta H_c / \Delta H_0$ olarak belirlenebilmektedir.

Tablo 2.2: PP, iPP/TB, iPP/TD, iPP/TSD bileşimlerinin kristalizasyon parametreleri[11].

Örnek	T_c (°C)	T_{onset} (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)	$T_{onset} - T_c$ (°C)
iPP	117,7	122,1	92,8	44,4	4,4
iPP/TB	126,6	131,0	105,2	50,3	4,4
iPP/TD	130,1	133,4	110,8	53	3,3
iPP/TSD	133,6	136,4	112,9	54	2,8

Kristallenme sıcaklığının artışı, nükleasyon ajanının çekirdeklenmeye olan etkisinden kaynaklanmaktadır. Nükleasyon ajanlarının, iPP içerisinde mikrokristal halde olmaları nedeniyle nükleasyon ajanı içeren bileşimlerde katıksız iPP'ye kıyasla daha fazla çekirdeklenme gözlemlenir. PLM görüntülerinden de anlaşılabileceği üzere, nükleasyon ajanları kristal topluluklarının boyutlarını önemli ölçüde azaltır. Nükleasyon ajanı varlığında nükleasyon hızı artar ve daha fazla sayıda çekirdeklenme gözlemlenir. Katıksız iPP'de nükleasyon hızının yavaş olması ve çekirdeklenen sayının az olması nedeniyle büyük kristal toplulukları görülür.



Şekil 2.32: Farklı nükleasyon katkıları içeren PP kristallerinin PLM (poliarize ışık mikroskobu) görüntüleri (a) katıksız iPP, (b) iPP/TB, (c) iPP/TD ve (d) iPP/TSD[11].

iPP zincirleri ve nükleasyon ajanları uyumu, tert bütıl grupları varlığı ile artmıştır. Aynı zamanda tert bütıl grupları hidrojen bağlarını artırmıştır. Bu sayede erime sıcaklığı yükselmiş ve çekirdeklenme yeteneğı gelişmiştir. iPP ve katkıları arasındaki tutunma ile iPP'den katkıları gerilim enerjisi transferiyle malzemenin enerji absorplama yeteneğı artmıştır. Bununla beraber malzemenin ısı dayanımı, kristallenme davranışı ve mekanik özelliklerinin geliştiğı açıkça görülmüştür.

Sonuç olarak TB, TD, TSD ajanları varlığı iPP kristalizasyonunda önemli rol oynamaktadır. Bu ajanların ilavesi ile kristallenme ve kristallenme sıcaklığı ciddi ölçüde artmıştır, ısı ve mekanik özellikleri gelişmiştir. TSD'nin, kristalizasyon davranışı ve mekanik özellikler bakımından diğeri iki ajana kıyasla daha etkili olduğu görülmüştür.

2.4 POLİMERLERİN KRİSTALLENME KİNETİĞİ

Polimerlerde kristal yapı ve morfoloji, bu malzemenin şekillendirilmesiyle üretilen son ürünlerin fiziksel özellikleriyle doğrudan ilişkili olduğundan, kristal yapının doğası ve kristallenme mekanizmasının bilinmesi, istenilen mekanik özelliklere sahip ürünler elde etmek için oldukça önemlidir. Yarı kristal yapı polimerlerin kristalizasyonunda çekirdeklenme (nükleasyon) ve kristal büyüme adımlarının kinetiği üzerinde yapılan çalışmalar, özellikle endüstriyel olarak çok sık uygulanan ekstrüzyon, enjeksiyonla kalıplama gibi şekillendirme prosesleri boyunca, mikro yapı oluşumunun daha iyi anlaşılabilmesine olanak sağlamaktadır.

Eriyikten kristallendirilen polimerlerin en bilinen morfolojik yapıları spherulitlerdir. Nükleasyon ve kristalizasyon kinetiği spherulit yapıyı kontrol eder. Sabit sıcaklıkta büyüyen spherulitlerin gelişimi optik mikroskop (POM) ile izlenebilmektedir. İzotermal kristalizasyon sırasında büyüme hızı sabit olduğu için küre çapı genellikle zamana bağlı lineer fonksiyon olarak ifade edilir. Bu uygulama, büyüme hızı değerini yüksek doğrulukta verir ancak çok uzun sürer. Ayrıca bu tekniğin bazı sınırlamaları vardır. Spherulitlerin çok küçük olduğu yüksek yoğunluklu polimerler kristallenme esnasında sürekli izlemek için uygun değildir. Yüksek kırılma indisli katkıların varlığı, ışık mikroskobu altındaki polimer numunelerinin gözlemlenmesine engel olur. Çeşitli konsantrasyonlarda farklı büyüme hızına sahip spherulitler varsa, büyüme hızını ölçmek zorlaşır[7].

Bu tip sınırlamalar nedeniyle kristallenme kinetiği incelenmesinde DSC tercih edilmektedir. Birçok araştırmacı izotermal ve izotermal olmayan koşullarda DSC ile polimerlerin kristal büyümelerinin kinetik analizi konusunda çalışmıştır. Polimerlerin çekirdeklenme ve kristal büyümesi esnasında meydana gelen ısı ve entalpi değişimlerinden dolayı DSC kristallenme prosesi hakkında bilgi verebilmektedir. DSC, tüm kristallenme hızı verilerini sağlamakla beraber, nükleasyonun ve büyüme hızının ayrı ayrı katkılarının bilinmesine de olanak sağlamaktadır.

Kristalizasyon teorileri, düşük molekül ağırlıklı maddeler için geliştirilmiş ve sonradan polimerlere uyarlanmıştır. Çalışmalardaki ilk teorilerden biri serbest büyüme olarak formüle edilmiştir (Göler ve Sachs). Büyüme, belirli merkezden kontrolsüz ve diğer çekirdeklerden

bağımsız olarak gerçekleşir. Dönüşmeyen birim kütlenin (tüm malzemenin katı halde olduğu ya da sıvı hale geçmeye başlamak üzere olan kütle) kararlı halde nükleasyon hızı N' olarak ifade edilir ve τ anında büyümeye başlayan kristalin t anındaki kütlesi $w(t, \tau)$ olarak ifade edilir. ($\tau \leq t$)

$$1 - \lambda(t) = \int_0^t w(t, \tau) * N'(\tau) * \lambda(\tau) * dt \quad (2.1)$$

$\lambda(t)$ ise t anında dönüşmeyen kütlenin bağıl kesrini ifade eder. $\lambda(t)$ değeri 1 ile 0 arasındadır, malzemenin tamamen amorf olduğu $t=0$ anında $\lambda=1$ değerine karşılık gelir. Doygun halde standart kristalizasyon derecesine ulaşana dek dönüşüm devam eder.

Polimerin yapısını iki fazlı model olarak tanımlayarak ve fazların yoğunluklarını kristal faz (ρ_c) ve sıvı faz (ρ_l) olarak düşünerek yukarıda belirtilen eşitlik şu şekilde yazılabilmektedir:

$$1 - \lambda(t) = \frac{\rho_c}{\rho_l} \int_0^t v(t, \tau) * N(\tau) * \lambda(\tau) * dt \quad (2.2)$$

$N(\tau)$, bu denklemde dönüşmeyen birim hacmin nükleasyon frekansıdır. $v(t, \tau)$ ise τ anında büyümeye başlayan kristalin t anındaki hacmidir ($\tau \leq t$). Bu eşitliği çözebilmek için, çekirdeklenme ve büyüme hızını ayrıntıları ile belirtmek gereklidir. Çekirdeklerin sabit nükleasyon hızı olduğu düşünülerek serbest büyüme lineer olarak karakterize edilebilir. Avrami eşitliği, yukarıdaki eşitliğin çözümlerinden biridir ve basitleştirilmiş ifadesi ile;

$$1 - X_c(t) = \exp(-kt^n) \quad (2.3)$$

şeklindedir. X_c , malzemenin hacimsel bağıl kesrini ifade eder. “n” Avrami katsayısı, “k” kristalizasyon hız sabitidir. Avrami eşitliğinde sabit nükleasyon hızı ve sabit lineer büyüme olduğu kabul edilir. Avrami denklemi gerekli matematiksel türetmeler yapıldıktan sonra aşağıdaki gibi doğrusal bir denkleme dönüştürülebilir.

$$\log[-\ln[1 - X_c(t)]] = \log(k) + n \log(t) \quad (2.4)$$

Bu denklemde, $\log(t)$ ile $\log(-\ln(1 - X_c))$ arasında çizilecek grafikten Avrami sabitini ve kristallenme hız sabitini hesaplamak mümkündür[7].

Kristallenme kinetiği çalışmalarında matematiksel hesaplamaların önemli değişkenlerinden biri olan “bağlı kristallenme” kavramı; farklı ısıtma/soğutma şartlarında kristallen polimerin, uygulanan deneysel şartlardaki kristallenmesi görece olarak %100 kabul edildiğinde, belirli bir kristallenme sıcaklığında ya da zamanında oluşan kristal miktarının görece kısma oranı olarak tanımlanır.

Polimerlerin sabit hızda (nonizotermal) soğutulmaları halinde gerçekleşen kristallenme kinetiği için en bilinen denklem Ozawa eşitliğidir. Ozawa modeli de Avrami denkleminden türetilmiştir. Ozawa, sabit hızda soğutulan bir polimerin kristallenmesini, çok küçük izotermal kristallenme adımlarının birleşimi olarak kabul etmiştir[12]. Ozawa denklemi;

$$X_c = 1 - \exp \frac{-K(T)}{\Phi^m} \quad (2.5)$$

X_c : Bağlı kristallenme

Φ : Sabit soğutma hızı

m : Ozawa sabiti

$K(T)$: Kristallenme hız sabiti

Avrami denklemindeki türetilmelerle Ozawa denklemi için de ikili logaritmik bir doğru denklemi yazmak mümkündür. Ozawa denkleminin ikili logaritmik türetmeyle elde edilen doğrusal şekli denklem 2.6’daki gibidir.

$$\log (-\ln (1 - X_c)) = \log K(T) - m \log \Phi \quad (2.6)$$

Bu eşitlik sayesinde $\log(-\ln (1 - X_c))$ ile $\log \Phi$ arasında çizilecek grafikten, Ozawa sabiti ve kristallenme hız sabiti hesaplanabilir. Ozawa modelinin özelliği, belirli bir hızda soğutulma şartlarında gerçekleşen kristallenmenin kinetik sonuçlarının izotermal şartlarda gerçekleşen ve Avrami yöntemiyle hesaplanan kristallenme kinetiği sonuçlarıyla kıyaslanabilir olmasıdır.

Kristallenme kinetiği ile ilgili matematiksel bir diğer yaklaşım M_0 ve arkadaşlarına aittir. M_0 , kristallen bir sistemde bağlı kristallenmenin, sıcaklığın ve zamanın belli bir değerinde Avrami ve Ozawa denklemlerinin sağ taraflarının birbirine eşit olacağını kabul ederek yeni kinetik sabitler türetmiştir. Bu kabul ile Avrami ve Ozawa denklemlerinin sağ tarafları

eşitlendiğinde Mo (ya da Liu-Mo) denklemi olarak bilinen ifade ortaya çıkmış olur [13].
Denklem;

$$\log k + n \log t = \log K(T) - m \log \Phi \quad (2.7)$$

şeklindedir. Gerekli matematiksel düzenlemeler sonrasında Mo denklemi son halini alır.

$$\log \Phi = \log F(T) - a \log t \quad (2.8)$$

$$\log F(T) = \left[\frac{K(T)}{k} \right]^{\frac{1}{m}} \quad (2.9)$$

Mo denkleminin son halinde $\log \Phi$ ile $\log t$ arasında çizilecek grafikten kinetik sabitler hesaplanır. Denklemdeki $F(T)$ değeri, sistemin belli bir kristallenme derecesine ulaşabilmesi için birim kristallenme zamanında gerekli soğutma hızını ifade eder. “a” ise izotermal ve nonizotermal kinetik sabitlerin oranıdır ($a = n/m$).

Kristallenme kinetiğinde bir diğer önemli kinetik parametre de kristallenme yarı zamanıdır ($t_{1/2}$). Bu değer, bağıl kristallenme (X_c) ile zaman (t) arasında çizilecek grafikte, kristallenmenin başladığı andan %50 tamamlanana dek geçen süredir. Avrami eşitliğine dayanarak, eğer bir polimerin kristallenmesinin başlangıcından, belli bir bağıl kristallenme derecesine ulaşıldığı ana kadar geçen süre biliniyorsa kristallenme hız sabiti (k) doğrudan hesaplanabilir. Avrami eşitliği bu durum için tekrar yazıldığında denklem 2.10 halini alır [14].

$$k = -\ln(1-X_c) / t_{x_c} \quad (2.10)$$

Kristallenme süresi doğrudan deneysel verilerden elde edilebildiğinden, Avrami modeli Hoffmann ve arkadaşları tarafından öne sürülen büyüme hızı teorisine dayanan, polimerlerin izotermal kristallenmelerindeki rejim davranışlarının incelenmesine de uyarlanabilir. Hoffmann teorisine göre bir polimerin kürecik büyüme hızı (G) şu şekilde yazılabilir [15].

$$G = G_0 \exp \left[\frac{-U^*}{R(T_c - T_\infty)} - \frac{K_g}{T_c(\Delta T)f} \right] \quad (2.11)$$

U^* : Sıcaklığa göre polimerin hareketliliğini belirleyen birim gevşeme hareketinin aktivasyon enerjisi

G_0 : Sabit

T_c : Kristallenme sıcaklığı

T_∞ : Moleküler hareketin sıfır olarak kabul edildiği sıcaklık (genelde $T_\infty = T_g - 30$)

R : Gaz sabiti

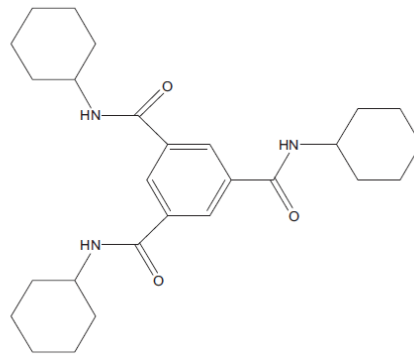
ΔT : T_m° (denge erime sıcaklığı) - T_c

f : $2 T_c / (T_c + T_m^\circ)$

K_g : Çekirdeklenme sabiti

Daha önce de belirtildiği gibi polimerlere nükleasyon ajanı ilavesi, polimerin kristalizasyona ve morfolojisine bağlı özelliklerini geliştirmekte etkili bir metottur. Wang ve diğ. yaptığı çalışmada[16] iPP'nin kristalizasyon davranışı, morfoljisi ve kristal yapısı DSC ve POM(Polarize Optik Mikroskop) ile incelenmiş ve kristallenme kinetiği bahsedilen modeller ile analiz edilmiştir. Çalışmada; Lanzhou Petroleum Chemical F401 ticari isimli iPP (%97 taktisite oranı) kullanılmıştır. Ortalama molekül ağırlığı 530 kg/mol'dür. Nükleasyon ajanı olarak kullanılan multiamid kompaund (TMC-328) ise N,N',N''-sikloheksil-1,3,5-benzotrikarboksilamid'dir.

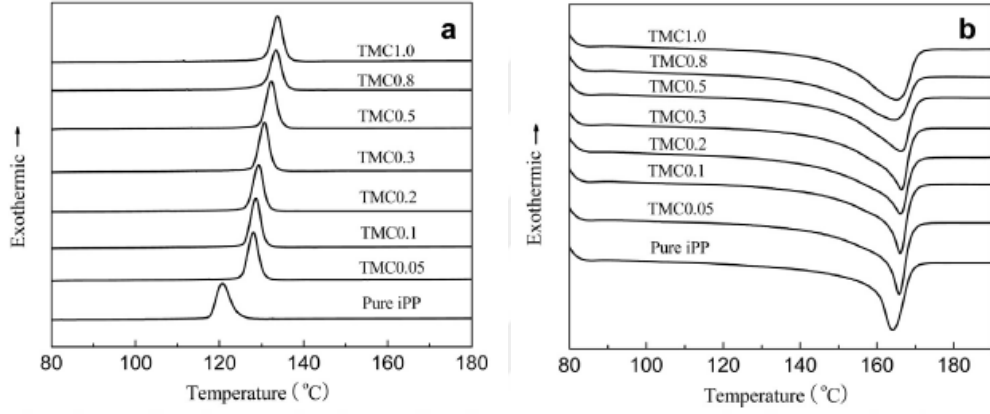
Saf iPP ve iPP/TMC harmanları 180 °C sıcaklıkta ve 20 rpm devirde Haake karıştırıcı haznesinde direkt olarak 8 dakika karıştırılmıştır. TMC'nin karışımlarda ağırlıkça yüzde oranları 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8 ve 1 olarak seçilmiş ve sırasıyla iPP, TMC0.05, TMC0.1, TMC0.2, TMC0.3, TMC0.5, TMC0.8, TMC1 olarak adlandırılmıştır.



Şekil 2.33: TMC-328 in kimyasal yapısı.

Katıksız iPP ve iPP/TMC harmanlarının kristalizasyon davranışı DSC'de incelenmiştir. Çalışılan numuneler 7 mg'dır. Nonizotermal kristalizasyonda, numuneler 20 °C /dk hızıyla

200 °C sıcaklığa ısıtılmış ve termal geçmişi silmek için bu sıcaklıkta 5 dk tutulmuştur. Devamında, eriyik malzemenin kristallenmesi için 2 °C /dk hızında soğutma işlemi uygulanmıştır. Sonrasında tekrar 10 °C /dk hızında 200 °C sıcaklığa ısıtılarak erime davranışı gözlemlenmiştir. İzotermal kristalizasyonda ise numuneler yine 20 °C /dk hızıyla 200 °C sıcaklığa ısıtılmış ve termal geçmişi silmek için 5 dk bu sıcaklıkta tutulmuştur. Sonrasında eriyik malzeme, seçilen kristallenme sıcaklığına hızlıca soğutularak DSC sonuçları gözlemlenmiştir. Nonizotermal kristalizasyonda TMC etkisi Şekil 2.34 teki grafiklerde gösterilmektedir.



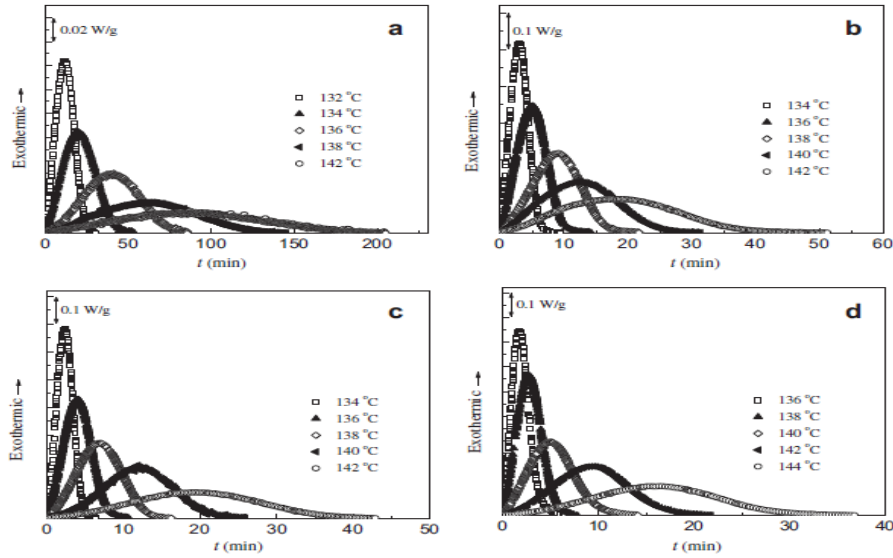
Şekil 2.34: (a) Nonizotermal kristalizasyon DSC eğrileri (b) Kristallenme devamında farklı oranlarda TMC içeren iPP/TMC numunelerinin erime davranışları[16].

Kristallenme pik sıcaklığı (T_p), erime sıcaklığı (T_m), kristallenme sırasında açığa çıkan ısı (ΔH_c) ve mutlak kristallik derecesi (X_c) gibi termal özelliklerin sonuçları DSC analizi ile elde edilebilmektedir. Tablo 2.3’de sonuçlar, özet tablo olarak verilmiştir.

Tablo 2.3: Nonizotermal kristalizasyon ve devamında erime prosesinin karakteristik verileri[16].

Örnek	$T_p(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{J/g})$	$X_c(\%)$
Katkısız iPP	120,7	164,1	114,5	54,8
TMC0,05	128,1	165,7	118,6	56,7
TMC0,1	128,7	166,1	117,1	56
TMC0,2	129,3	166,1	114,7	54,9
TMC0,3	130,7	166,3	117,6	56,3
TMC0,5	132,3	166,2	116	55,5
TMC0,8	133,4	164,4	114,1	54,6
TMC1	133,8	165,1	118	56,5

X_c , açığa çıkan ısınnın (ΔH_c), mükemmel kristal için olan değerine (ΔH_m^0) oranının yüzdesini ifade eder. Elde edilen verilerden anlaşıldığı üzere TMC içeriği kristallenme ve erime davranışını etkilemektedir. TMC0.05 ile katıksız iPP kıyaslandığında, T_p değerinin TMC0.05’de katıksız iPP’den 7 °C daha yüksek olduğu görülmektedir. T_p değeri TMC içeriği artışına paralel olarak yükselmektedir. X_c değerinin ise %55-57 aralığında değiştiği ve X_c değerindeki değişimin TMC içeriğine bağlı olmadığı görülmektedir.

**Şekil 2.35 :** Farklı oranlarda nükleasyon katkısı içeren PP’lerin izotermal kristallenme eğrileri (a) iPP, (b) TMC0.05, (c) TMC0.1, (d) TMC0.5 [16].

İzotermal kristalizasyonda TMC etkisi, Şekil 2.35’de yer alan DSC grafiklerinde gösterilmektedir. Görüldüğü üzere, katıksız iPP’nin kristallenme piki çok geniştir. TMC ile birleşimi sonrasında kristallenme piki keskinleşmiş ve kısalmıştır.

Bağıl kristallik, $X(t)$, t kristallenme anındaki ekzoterm eğrilerinin alanının, ekzotermal pikin altında kalan tüm alana oranı olarak hesaplanabilir.

$$X(t) = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH}{dt}\right) dt}{\int_0^\infty \left(\frac{dH}{dt}\right) dt} \quad (2.12)$$

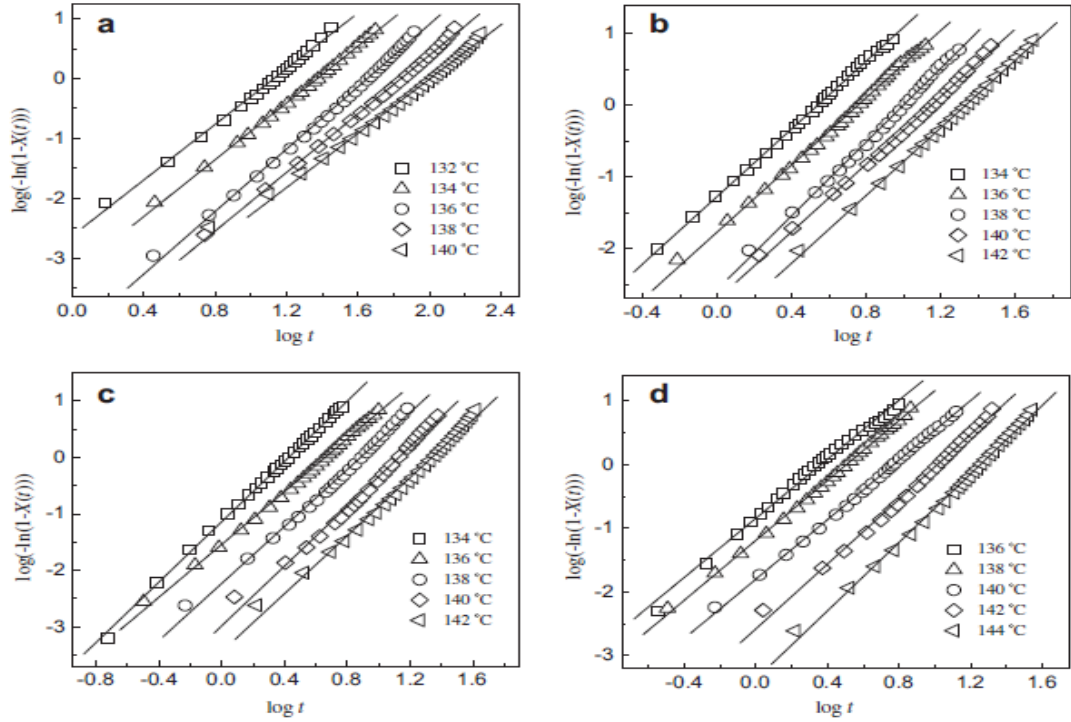
Avrami eşitliği, izotermal kristalizasyon kinetiğinde bağıl kristallik değerini zamana bağlı olarak aşağıdaki denklemde ifade etmektedir.

$$1-X(t) = \exp(-kt^n) \quad (2.13)$$

Denklemde n , kristallerin büyüme geometrisi ve nükleasyonuna bağlı Avrami katsayısı, k , kristalizasyon hız sabitidir. Matematiksel türetme sonrasında denklem şu hale getirilir.

$$\log [-\ln(1-X(t))] = \log k + n \log t \quad (2.14)$$

Denklemden yararlanarak çizilen Şekil 2.36'daki grafikler ile n ve k hesaplanabilir.



Şekil 2.36: Farklı oranlarda nükleasyon katkısı içeren PP'lerin Avrami grafikleri (a) katıksız iPP, (b) TMC0.05, (c) TMC0.1 (d) TMC0.5 [16].

Elde edilen n ve k değerleri, Tablo 2.4'te özetlenmiştir. n değerinin katıksız iPP'de 2,3 ile 2,6 arasında değiştiği görülmektedir. TMC içeren iPP lerin de n değerinin 2,3 ile 2,6 arasında değiştiği görülmektedir. Bu sonuçlardan TMC varlığının, kristallenme mekanizmasını değiştirmediği anlaşılmaktadır. k değerinin ise iPP/TMC blendlerinde katıksız iPP'den aynı sıcaklıkta daha yüksek olduğu görülmektedir. TMC içeriğinin artması ile k değeri de artmaktadır.

$t_{1/2}$ değeri denklem 2.15 ile hesaplanmaktadır.

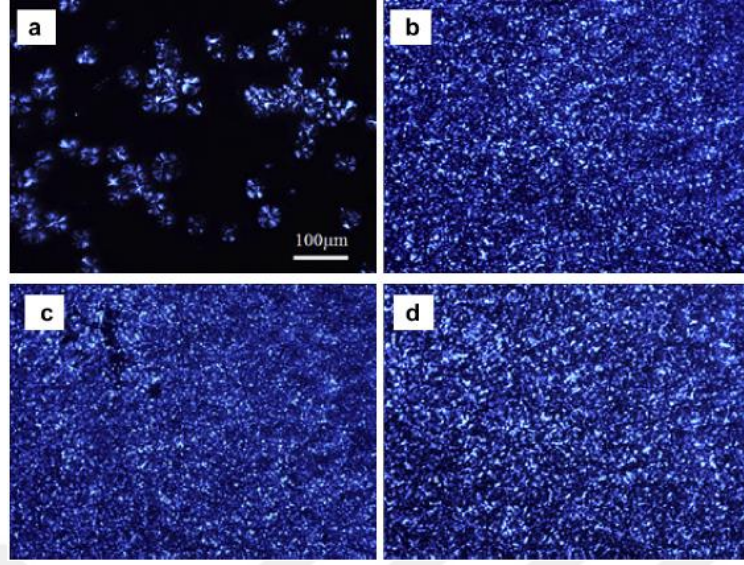
$$t_{1/2} = (\ln 2/k)^{1/n} \quad (2.15)$$

%0.1 TMC içerikli blend incelendiğinde 136 °C sıcaklıkta kristallenme yarı zamanı değerinin 39,41 dakikadan 3,97 dakikaya düştüğü görülmektedir. Bu da TMC içeriğinin iPP'nin kristallenmesindeki önemini göstermektedir.

Tablo 2.4: Farklı oranlarda TMC içeren numunelerin izotermal kristalizasyon parametreleri[16].

Örnek	T _c (°C)	n	k(min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
Katkısız iPP	132	2,3	2,37*10 ⁻³	11,81
	134	2,4	5,61*10 ⁻⁴	19,42
	136	2,6	4,92*10 ⁻⁵	39,41
	138	2,4	3,13*10 ⁻⁵	64,65
	140	2,3	2,90*10 ⁻⁵	80,05
TMC0,05	134	2,4	5,36*10 ⁻²	2,91
	136	2,4	1,67*10 ⁻²	4,69
	138	2,6	2,68*10 ⁻³	8,47
	140	2,4	1,95*10 ⁻³	11,57
	142	2,4	7,12*10 ⁻⁴	17,59
TMC0,1	134	2,7	7,34*10 ⁻²	2,30
	136	2,3	2,90*10 ⁻²	3,97
	138	2,5	5,89*10 ⁻³	6,73
	140	2,6	1,05*10 ⁻³	12,16
	142	2,6	3,62*10 ⁻⁴	18,29
TMC0,5	136	2,3	1,44*10 ⁻¹	1,98
	138	2,3	6,51*10 ⁻²	2,80
	140	2,3	1,60*10 ⁻²	5,15
	142	2,5	2,66*10 ⁻³	9,26
	144	2,7	4,29*10 ⁻⁴	15,42

Tüm numunelerde, T_c değeri arttıkça kristalizasyon hızında azalma gözlemlenmektedir. Seçilen sıcaklıkta, artan TMC içeriği ile kristalizasyon hızı yükseliş göstermiştir. iPP/TMC blendleri ve katkısız iPP'nin spherulit morfolojisi POM analizi yapılarak kıyaslanmıştır. Şekil 2.37'de POM fotoğrafları görülmektedir. POM verileri, numunelerin 140 °C sıcaklıkta 20 dk. çalışılarak elde edilen sonuçlarıdır. Katkısız iPP, katkılı olanlara kıyasla daha büyük boyutlu ve daha düşük yoğunluklu spherulitlere sahiptir. TMC içeriği, nükleasyon yoğunluğunu artırmıştır.



Şekil 2.37: (a) katkısız iPP, (b) TMC0.05, (c) TMC0.1 (d) TMC0.5 nin 140 °C’de 20 dk izotermal kristalizasyonu ile çalışılan POM görüntüleri [16].

Eriyik harmanlama yöntemine göre hazırlanan değişken TMC içerikli numunelerin kristallenme davranışı ve kristal yapısı detaylı olarak incelendiği bu çalışmada sonuç olarak; izotermal kristalizasyon verilerine göre, genel kristalizasyon hızının TMC içeren ürünlerde daha yüksek olduğu ve TMC içeriğinin artması ile kristalizasyon hızının artış gösterdiği anlaşılmıştır. TMC varlığının, iPP’nin kristalizasyon mekanizmasını değiştirmedeği görülmüştür. TMC varlığının çekirdek yoğunluğunu önemli ölçüde artırdığı gözlemlenmiştir. Elde edilen tüm veriler ve yapılan gözlemler, TMC’nin iPP için etkili bir nükleasyon ajanı olduğunu göstermektedir.

Yarı kristalin termoplastiklerin endüstriyel uygulamalarda ikincil süreçlerle modifikasyonu çok mümkün olmadığından, genellikle katkı/dolgu ilavesi (örn. nükleasyon katkıları) ile bileşim modifikasyonu ya da proses koşullarının manipülasyonu ile ürünlerin kristallenme davranışı düzenlenmektedir.

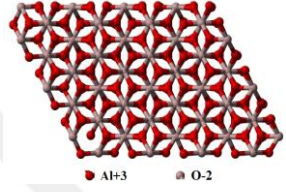
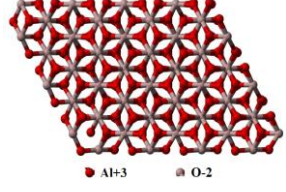
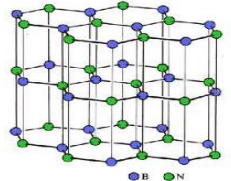
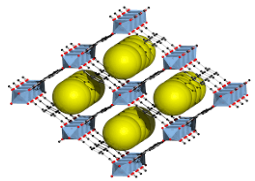
Yapılan çalışmalarda nükleasyon ajanı içeriği 0-1% arasında incelendiğinde, kristallenme sıcaklığının artış gösterdiği görülmüştür. Bu nedenle yapılacak çalışmada nükleasyon ajanı içeriği 1% olarak öngörülmüştür. Farklı tip ve farklı geometrik özelliklere sahip mikro ve nano boyutlu dolguların iPP’in izotermal ve nonizotermal koşullardaki eriyikten kristallenme davranışına ve kinetiğine etkileri değerlendirilecektir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 MALZEMELER

Çalışmada kullanılan izotaktik polipropilenin ticari ismi ExxonMobil Exxtral™ CNK 010 Performance Polyolefin'dir. 0,900 g/cm³ yoğunluğundadır ve 1 g/10 dk (2,16 kg yük ve 230 °C sıcaklıkta) eriyik akış değerine sahiptir [17].

Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan nano dolguların özellikleri.

Nano-dolgu	Partikül boyutu	Kimyasal yapı
Alüminyum oksit-nano tel (AlNW)	D = 2-6 nm L = 200-400 nm	
Alüminyum oksit-nano tanecik (AlNP)	<50 nm partikül boyutu >40 m ² /g yüzey alanı	
Hegzagonal bor nitrür (hBN)	microflake 9-12 µm	
Poliheral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)	D = 1-3 nm	
Metal organik kafes (Basolite® A100) (MIL-53)	31,5 µm (1100-1500m ² /g)	

Çalışmada; Alüminyum oksit nano tel, Alüminyum oksit nano tanecik, Hegzagonal bornitrür, Polihedral Oligomeric Silsesquioxane ve Metal Organik Kafes MIL53 (Matériaux de l'Institut Lavoisier, (Al)-Basolite A100) olmak üzere 5 farklı tip nano dolgu kullanılmıştır. Dolguların tanecik boyutları ve kimyasal yapıları Tablo 3.1'de gösterilmiştir [18,19,20,21,22].

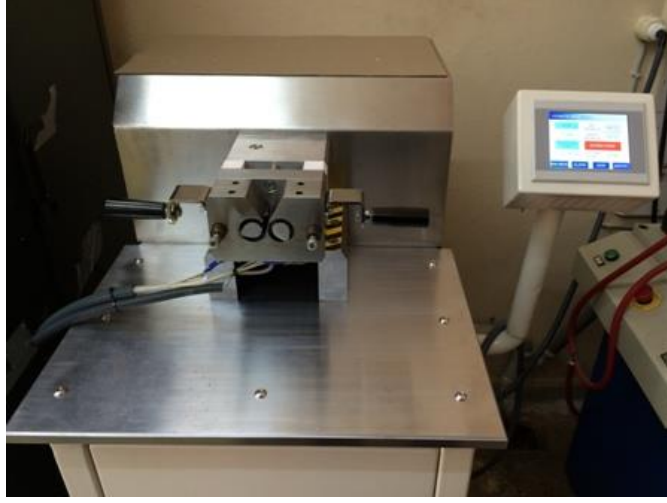
Kullanılan dolguların nanopartikül olmasından dolayı sisteme kolaylıkla katılamaması ve proseste topaklanması gibi bazı dezavantajları vardır. Nanopartiküllerin polimerik matris içerisinde homojen olarak dağılamaması ile karşılaşılabilir. Bunu gidermek amacıyla iki yapının birbiri arasındaki etkileşimi artıran uyumlaştırıcı kullanılmıştır. Çalışmada uyumlaştırıcı olarak ise Sigma-Aldrich ürünü (426512) maleik anhidrit aşılı polipropilen (PP-g-MA) kullanılmıştır. Uyumlaştırıcı polimerin malzeme bilgi formunda; MFI değerinin 115 g/10 dk., (190 °C, 2.16 kg), yoğunluğunun 0.95 g/cm³, erime sıcaklığının 152 °C (DSC) ve maleik anhidrit aşılama oranının ağı. %0.6 olduğu belirtilmektedir.

3.2 CİHAZLAR VE YÖNTEMLER

3.2.1 Kap-tipi Eriyik Karıştırıcı

Numelerin eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmasında kullanılan proses ekipmanı, Şekil 3.1'de fotoğrafı görülen KökBir marka, laboratuvar ölçekli, ısıtıcılı kompaundlama cihazıdır. Cihaz, kontrollü ısıtma yapılabilen 50 cm³ hacminde bir kovan (kap) ve karıştırma motoruna bağlı, dönme hızı ayarlanabilen iki yoğurma (*kneading*) bıçağından oluşmaktadır.

Dolgulu ve dolgusuz örnekler lab. ölçekli eriyik harmanlama cihazında 195 °C'de, 50 devir/dk. vida hızında 10 dakika süreyle karıştırılarak hazırlanmıştır. Her numune için toplamda 20 g karışım hazırlanmış ve dolgulu numunelerin bileşimleri ağı. %96 iPP, %3 uyumlaştırıcı ve %1 dolgu olacak şekilde düzenlenmiştir. Katkısız iPP %3 oranında uyumlaştırıcı içermektedir.



Şekil 3.1: Kap-tipi eriyik karıştırıcı.

3.2.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

Hazırlanan örneklerin erime ve kristallenme davranışları, SII Nanotechnology marka, DSC6200 model diferansiyel taramalı kalorimetre cihazında gerçekleştirilen ısı analizler ile belirlenmiştir. Cihazın sıcaklık, entalpi ve baseline (boş sinyal) kalibrasyonları saf metaller kullanılarak gerçekleştirilmiş ve yazılımdaki katsayılar yine kalibrasyon metallerinin literatürdeki ısı geçiş değerleri ile doğrulanmıştır. Isı analizler, 6-8 mg arasında tartılan örneklerle ve azot akımı altında gerçekleştirilmiştir.

Non-izotermal şartlarda yapılan çalışmada; örnekler 0 °C'den 220 °C'ye kadar 10 °C/dk hızla ısıtılmış ve bu sıcaklıkta örneklerin tamamen erimelerinin sağlanması ve termal geçmişlerinin silinmesi amacıyla 3 dakika tutulmuştur. Daha sonra, örnekler 220 °C'den 0 °C'ye kadar farklı soğutma hızlarında (2, 5, 10, 15 ve 20 °C/dk) soğutularak non-izotermal koşullarda kristallendirilmiştir. Kontrollü soğutma işlemi DSC cihazına bağlı Thermo Scientific marka, EK90C model elektrikli soğutma cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı soğutma hızlarında kristallendirilen örneklerin erime davranışlarını belirlemek için, ısı program yeniden 0 °C'den 220 °C'ye kadar 10 °C/dk hızla ısıtılma şeklinde uygulanmıştır. Örneklerin her bir ısıtma-soğutma kademesindeki ısı davranışlarına ait pik başlangıç, pik tepe ve entalpi değerleri belirlenmiştir.

İzotermal şartlarda yapılan ısı analizlerde ise, belirtilen miktardaki örnek parçaları, 0 °C'den 220 °C'ye kadar 10 °C/dk hızla ısıtılmış ve bu sıcaklıkta örneklerin tamamen erimelerinin

sağlanması ve termal geçmişlerinin silinmesi amacıyla 3 dakika tutulmuştur. Devamında 40 °C/dk. hızla ani soğutulularak belirlenen kristallenme sıcaklığına getirilmiş ve bu sıcaklıkta kristallenmenin tamamlanması beklenmiştir.



Şekil 3.2: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre.

Örneklere uygulanan farklı non-izotermal ve izotermal şartlardaki kristallenme koşulları Tablo 3.2’de özet olarak sunulmuştur.

Tablo 3.2: Örneklere uygulanan kristallenme koşulları.

Örnek	Non-izotermal soğutma hızı (°C/dk.)	İzotermal kristallenme sıcaklıkları (°C)										
PP	2 5 10 15 20	115	116	117	118	120						
AlNP							120	122	124	126	128	
AlNW							120	122	124	126	128	
hBN								122	124	126	128	130
POSS								122	124	126	128	130
MIL53								122	124	126	128	130

3.2.3 Taramalı Elektron Mikroskobu

DSC krözesi içinde belirli kristallenme koşulunda (122 °C) katılaştırılan örneklerin morfolojik özellikleri, FEI marka, Quanta FEG 450 model, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobunda (*field emission scanning electron microscope*, FE-SEM) incelenerek belirlenmiştir. Krözeden alınan örnekler iletken metal ile kaplama sonrası mikroskopta

incelenerek görüntü çekimleri gerçekleştirilmiştir. Analizde kullanılan elektron mikroskopunun fotoğrafı Şekil 3.3’te görülmektedir.



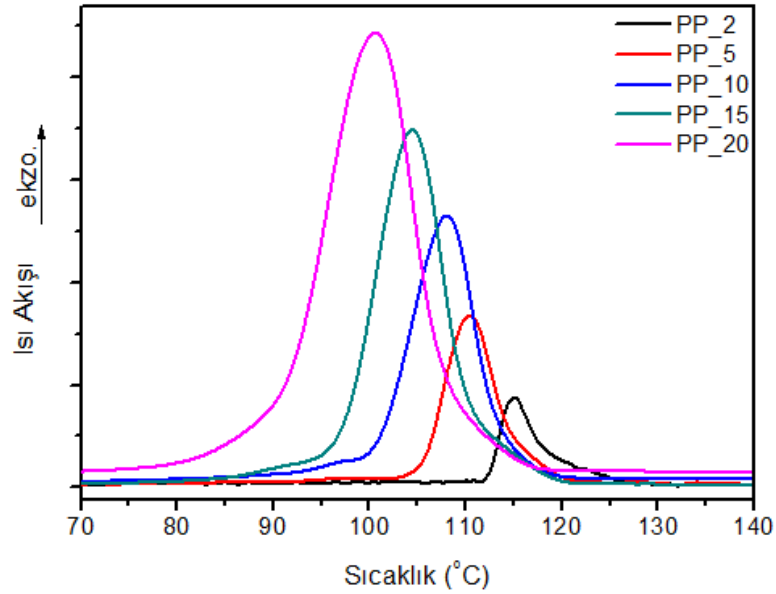
Şekil 3.3: Taramalı Elektron Mikroskobu.

4. BULGULAR

4.1 NON-İZOTERMAL KRİSTALLENME KİNETİĞİ

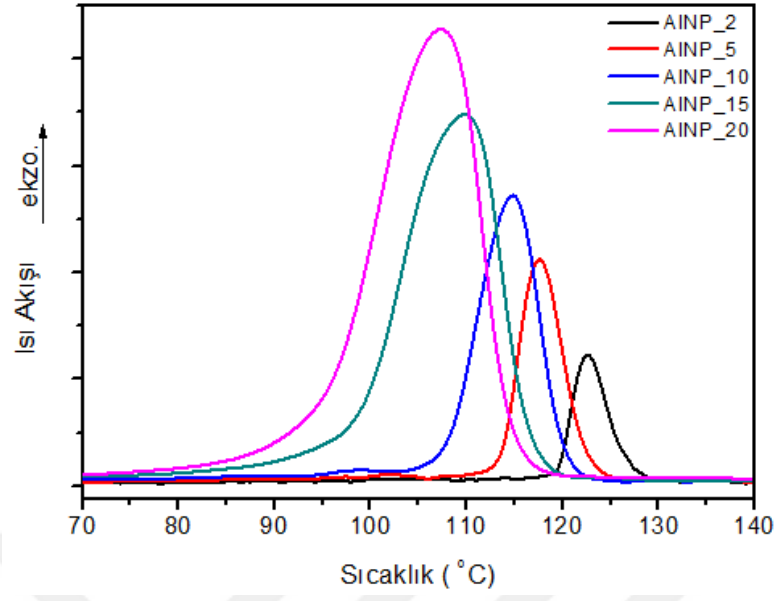
Polipropilen'in non-izotermal kristalizasyonuna dolgu etkisi DSC'de incelenmiştir. Farklı dolgular içeren numunelerin ve katkısız PP'nin soğutma sırasında kaydedilen DSC eğrileri Şekil 4.1-4.6 grafiklerde görülmektedir.

PP'nin 2,5,10,15 ve 20 °C/dk soğutma hızlarındaki kristallenme davranışlarının tek ekzotermik pikleri Şekil 4.1'de görülmektedir. Soğutma hızının yavaşlamasıyla kristallenme pik sıcaklığının arttığı görülmüştür.

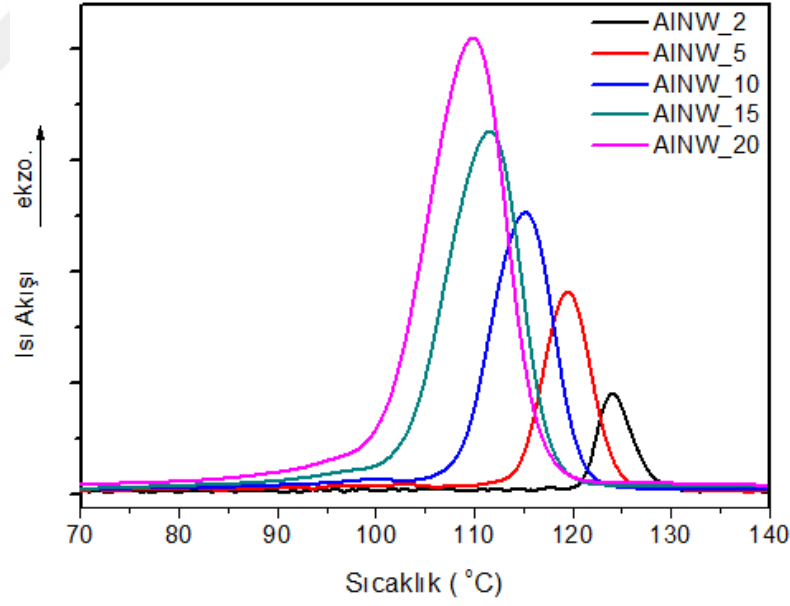


Şekil 4.1: PP'nin farklı soğutma hızlarındaki kristallenme eğrileri.

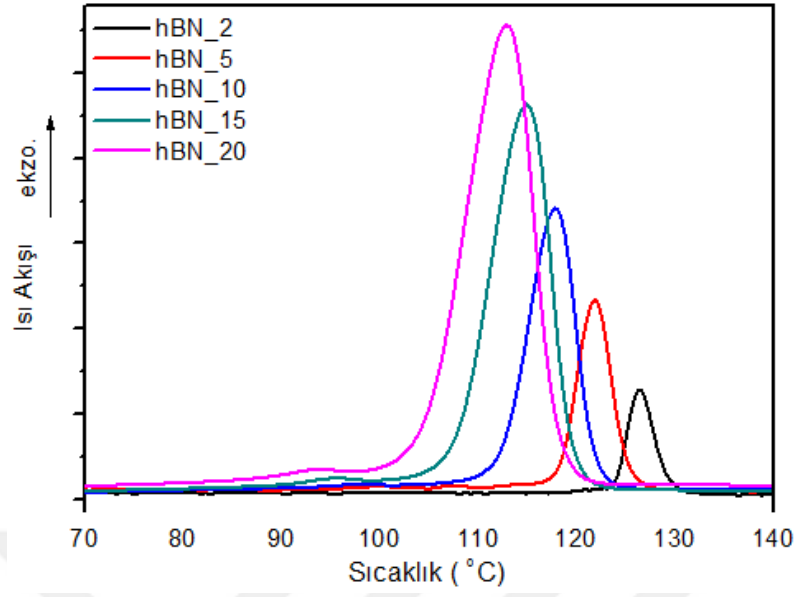
AlNP, AlNW, hBN, POSS ve MIL-53 içeren numunelerin 2,5,10,15 ve 20 °C/dk soğutma hızlarındaki kristallenme davranışlarının ekzotermik pikleri Şekil 4.2-4.6'da görülmektedir. Dolgu ilavesi ile tüm örneklerde kristallenme pik sıcaklığının arttığı görülmüştür.



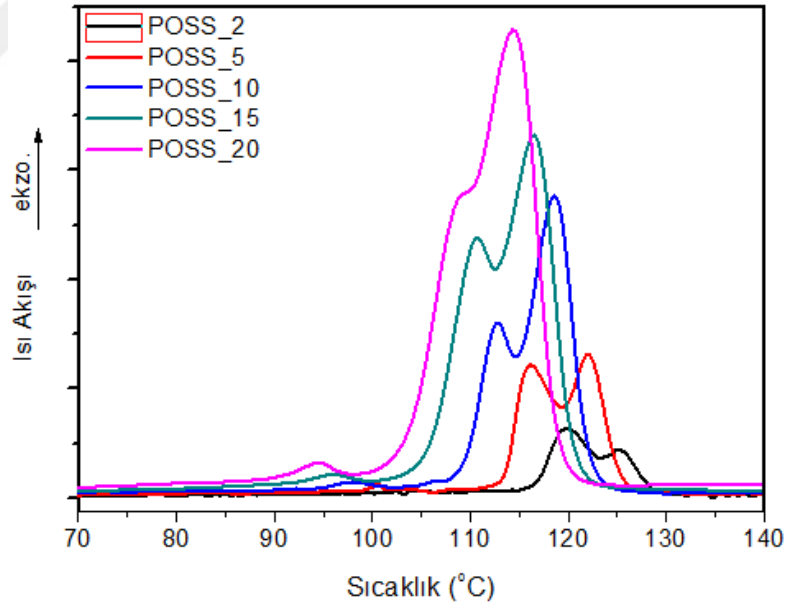
Şekil 4.2: %1 AINP içeren bileşimlerin farklı soğutma hızlarındaki kristallenme eğrileri.



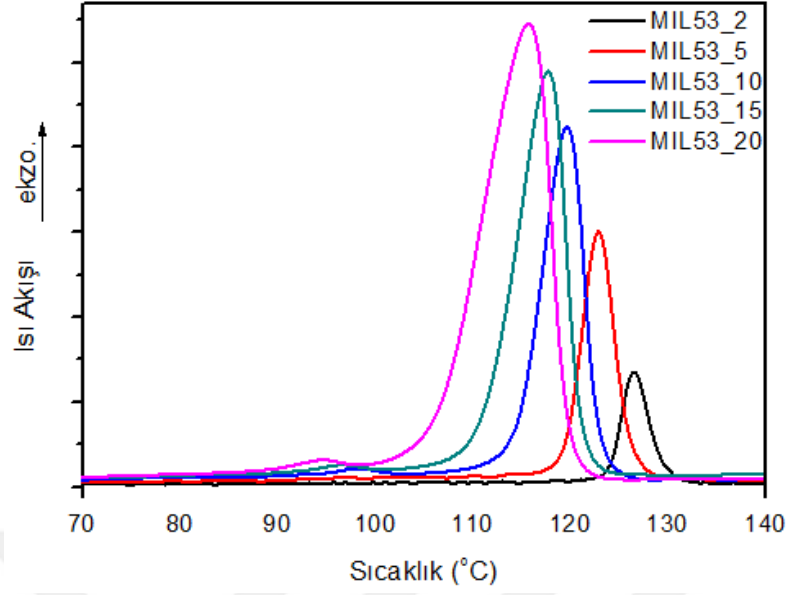
Şekil 4.3: %1 AINW içeren bileşimlerin farklı soğutma hızlarındaki kristallenme eğrileri.



Şekil 4.4: %1 hBN içeren bileşimlerin farklı soğutma hızlarındaki kristallenme eğrileri.



Şekil 4.5: %1 POSS içeren bileşimlerin farklı soğutma hızlarındaki kristallenme eğrileri.



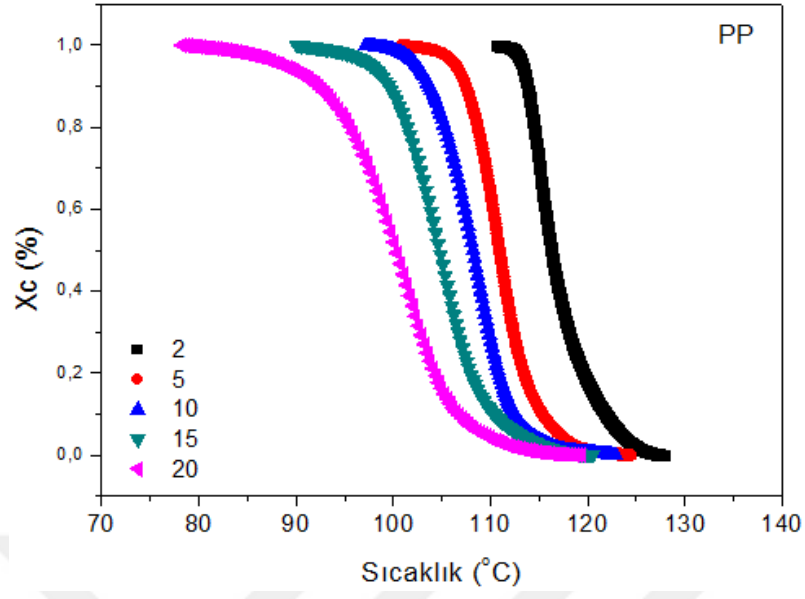
Şekil 4.6: %1 MIL 53 içeren bileşimlerin farklı soğutma hızlarındaki kristallenme eğrileri.

PP'nin kristalizasyon pik sıcaklığı, ilave edilen tüm dolgular ile artmıştır. İlave edilen dolgular, kristalizasyonda çekirdek rolü oynar ve kristallenmeyi kolaylaştırır. Örneğin 15 °C/dk soğutma hızında PP'nin kristallenme pik sıcaklığı 104 °C iken, metal organik kafes ajanı varlığında 118 °C'ye yükselerek 14 °C'lik bir artış göstermiştir. Yine grafiklerden görüldüğü üzere, soğutma hızının artmasıyla kristalizasyon piki genişlemektedir. Hızlı soğutma ile zincirlerin düzenlenmesi zorlaşmakta ve kristallenme düşük sıcaklıklarda daha geniş sıcaklık aralığında meydana gelerek daha geniş piklere neden olmaktadır.

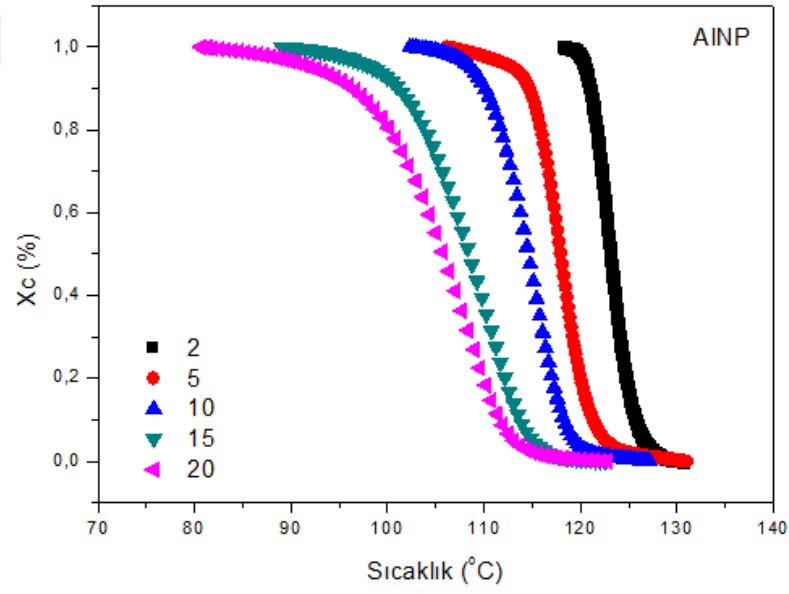
DSC soğutma eğrilerinin altında kalan alanlar integral ile hesaplanarak, farklı soğutma hızlarındaki bağıl kristallenme değerleri elde edilebilir. Bu durum denklem 4.1'de ifade edilmiştir.

$$X(t) = \frac{\int_{T_0}^T \frac{dH_c}{dT} dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \frac{dH_c}{dT} dT} \quad (4.1)$$

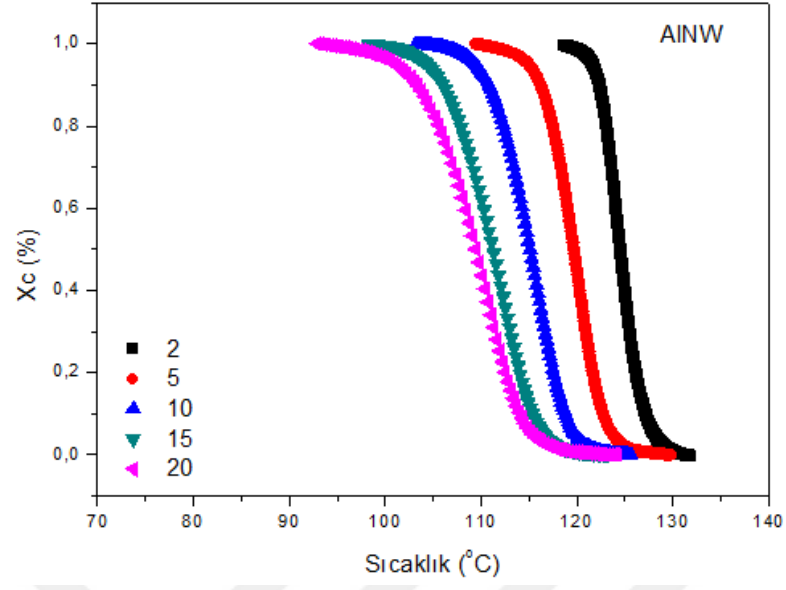
T_0 ve T_∞ , başlangıç ve bitiş kristalizasyon sıcaklıklarını ifade etmektedir. Örneklerin bağıl kristallenmelerinin zaman ve sıcaklıkla değişimi Şekil 4.7 - 4.12'de gösterilmiştir.



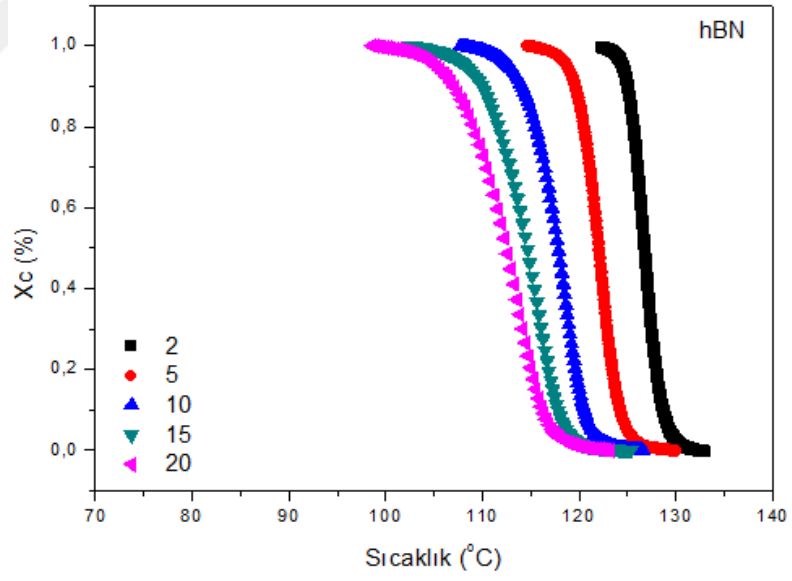
Şekil 4.7: PP'nin farklı soğutma hızlarındaki bağıl kristallenme-sıcaklık grafiği.



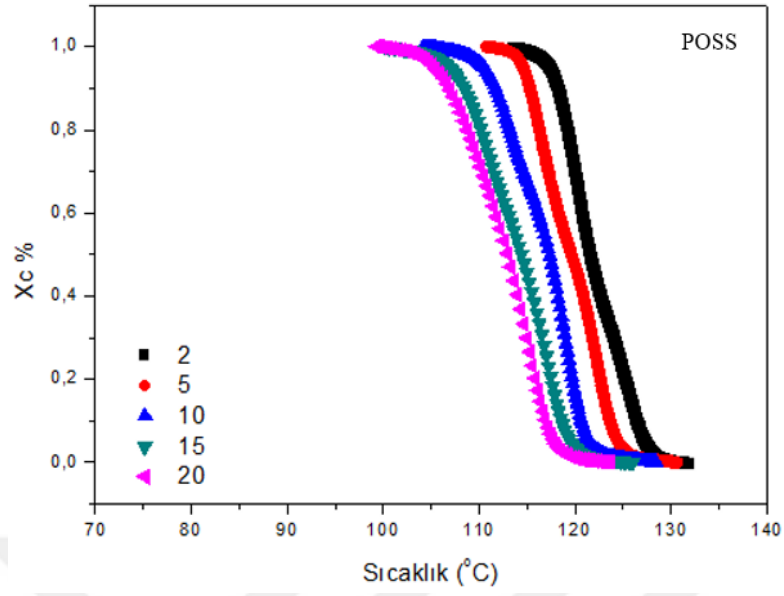
Şekil 4.8: PP/AlNP'nin farklı soğutma hızlarındaki bağıl kristallenme-sıcaklık grafiği.



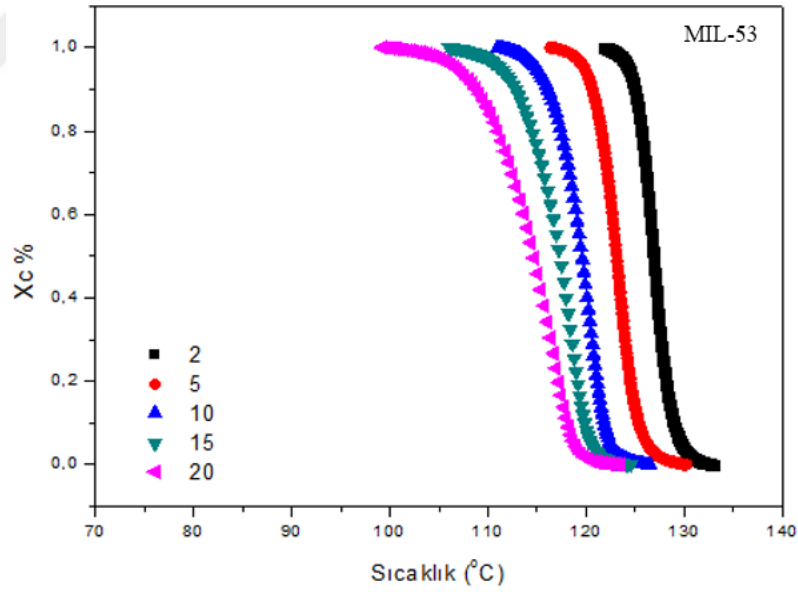
Şekil 4.9: PP/AlNW'nin farklı soğutma hızlarındaki bağıl kristallenme-sıcaklık grafiği.



Şekil 4.10: PP/hBN'nin farklı soğutma hızlarındaki bağıl kristallenme-sıcaklık grafiği.



Şekil 4.11: PP/POSS'un farklı soğutma hızlarındaki bağıl kristallenme-sıcaklık grafiği.

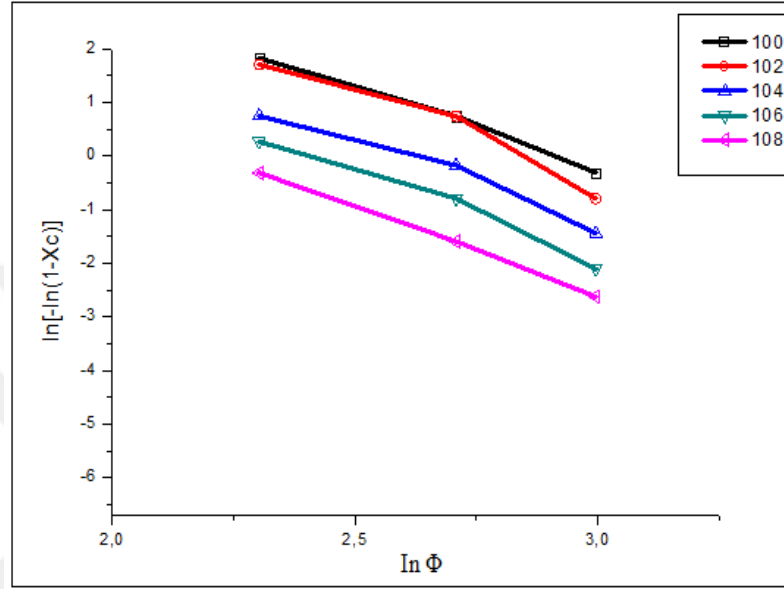


Şekil 4.12: PP/MIL 53'ün farklı soğutma hızlarındaki bağıl kristallenme-sıcaklık grafiği.

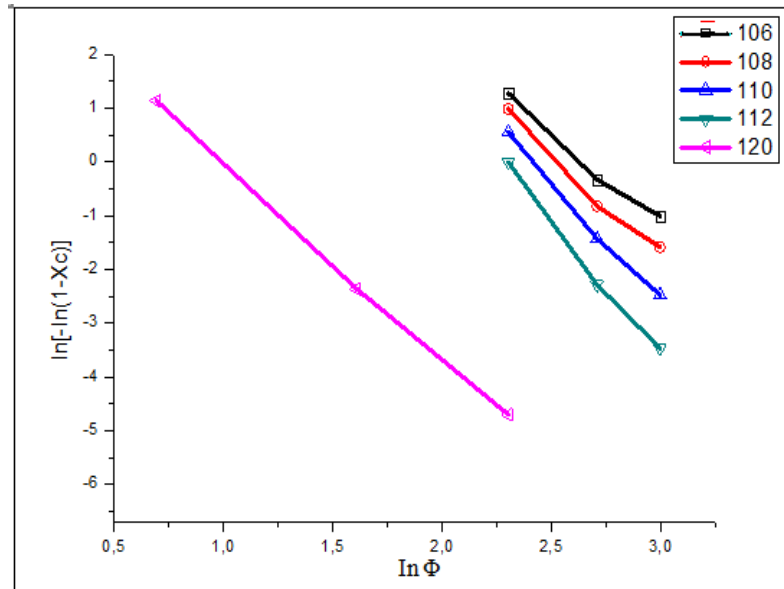
Bağıl kristallenme-sıcaklık grafiklerinden, her soğutma hızı için belirli sıcaklıktaki bağıl kristallenme değeri tespit edilebilmektedir. Bu verilerden yararlanarak, non-izotermal kristallenme kinetiği hesaplamaları için Ozawa modeli uygulanmıştır. Ozawa eşitliği için türetilen logaritmik doğrusal denklem;

$$\ln K(T) - m \ln \Phi = \ln [-\ln(1 - X_c)] \quad (4.2)$$

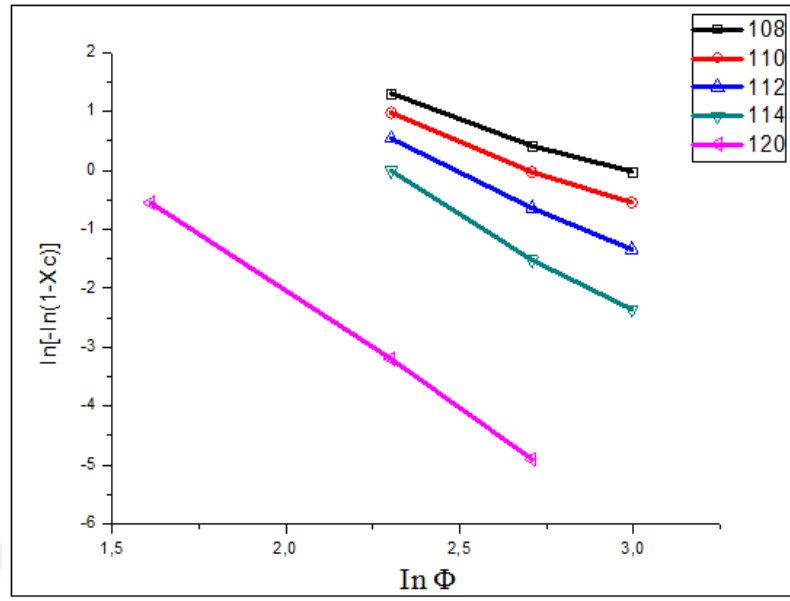
Şeklindedir. X_c , belirli sıcaklıktaki bağıl kristalizasyon derecesi, $K(T)$, kristalizasyon hız sabiti, m ise kristal büyümesinin boyutuna bağlı Ozawa sabitidir. $\ln[-\ln(1-X_c)]$ ile $\ln\Phi$ arasında çizilen grafikler ile $\ln K(T)$ ve m değerlerine ulaşılır. Ozawa eğrileri Şekil 4.13-4.18 grafiklerinde görülmektedir.



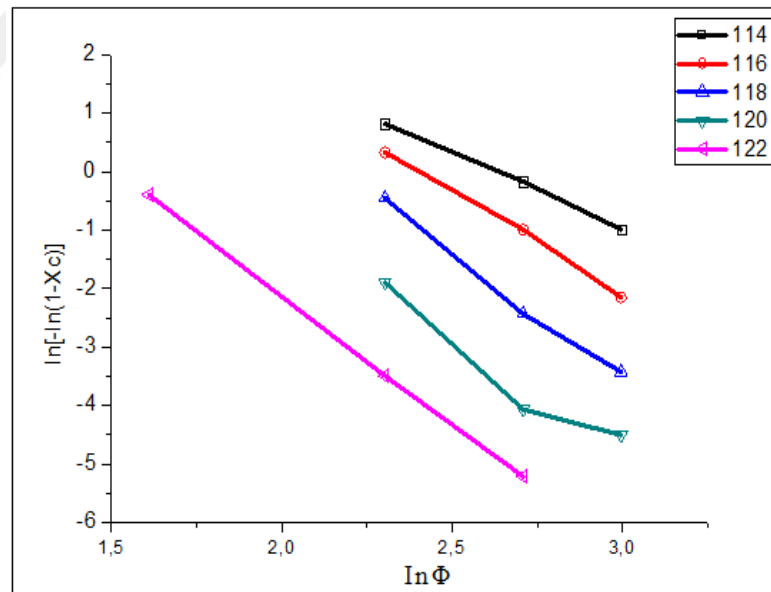
Şekil 4.13: PP Ozawa eğrileri.



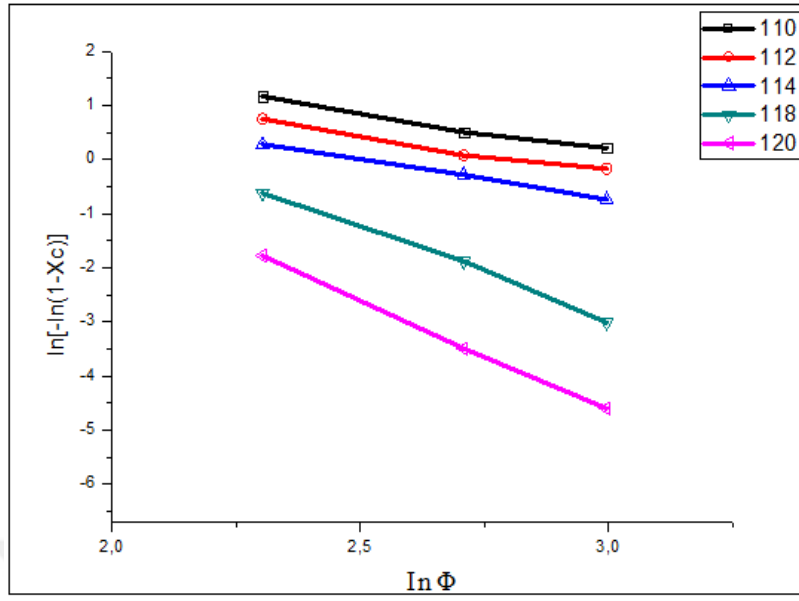
Şekil 4.14: PP/AlNP Ozawa eğrileri.



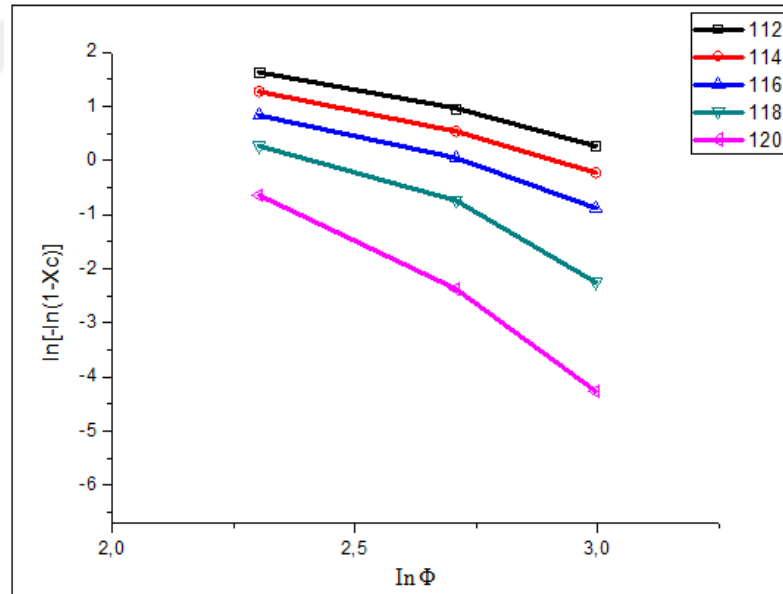
Şekil 4.15: PP/AlNW Ozawa eğrileri.



Şekil 4.16: PP/hBN Ozawa eğrileri.



Şekil 4.17: PP/POSS Ozawa eğrileri.



Şekil 4.18: PP/MIL 53 Ozawa eğrileri.

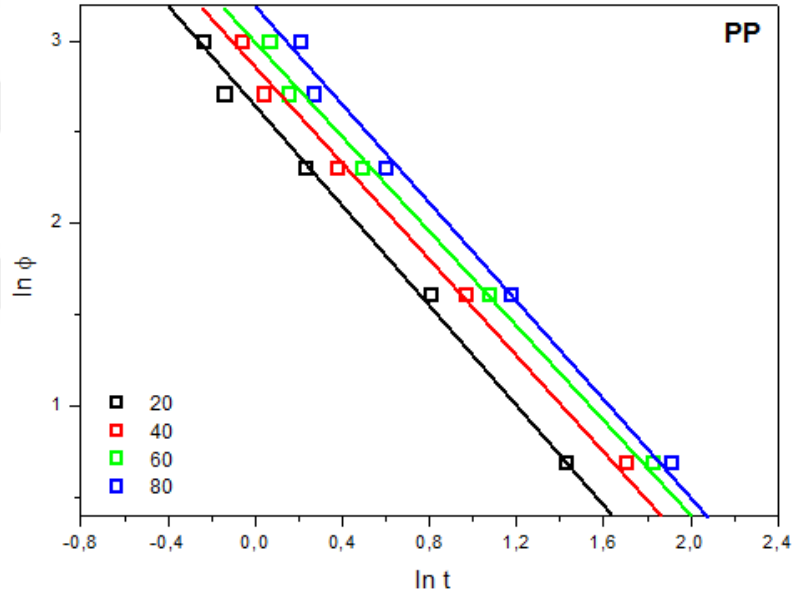
Tablo 4.1: Ozawa kinetik parametreleri.

Örnek	Sıcaklık (°C)	m	K(T)
PP	100	3,05	7378
	102	3,50	21354
	104	3,10	3348
	106	3,36	2919
	108	3,31	1549
AINP	106	2,68	1895
	108	3,02	3212
	110	3,53	7570
	112	4,04	15455
	120	2,93	27
AINW	108	1,93	304
	110	2,22	424
	112	2,73	898
	114	3,42	2520
	120	3,16	54
hBN	114	2,60	913
	116	3,55	5115
	118	4,32	12582
	120	3,89	992
	122	4,39	778
POSS	110	1,39	78
	112	1,39	52
	114	1,46	38
	118	1,39	52
	120	1,46	38
MIL 53	112	1,94	467
	114	2,14	513
	116	2,44	665
	118	3,56	5400
	120	5,16	85392

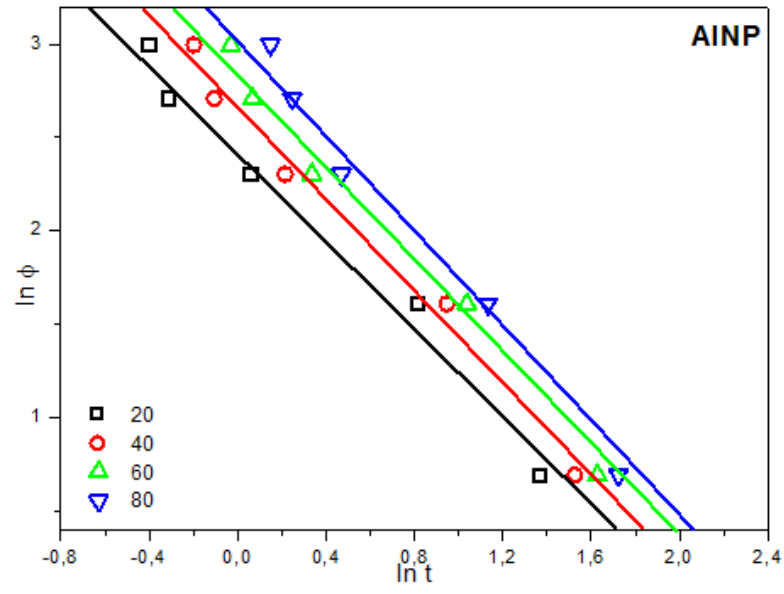
Liu-Mo metodunda kristalizasyon davranışı, belirli bağıl kristallinite değerinde soğutma hızı ve kristalizasyon zamanı arasındaki değişim ile açıklanmaktadır. Avrami ve Ozawa eşitliklerinin birleştirilmesiyle elde edilen bu denklem (2.8) $\ln \Phi$ ifadesi ile yazılırsa;

$$\ln \Phi = \ln F(T) - a \ln t \quad (4.3)$$

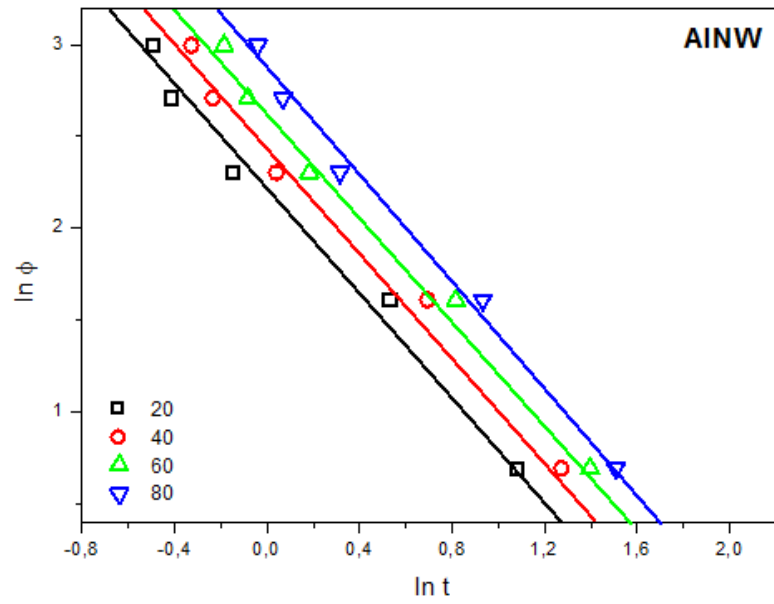
Şeklini alır. $F(T)$, birim kristalizasyon zamanında belirli bağıl kristalliniteye ulaşması için gerekli soğutma hızını ifade eder. $\ln \Phi$ ile $\ln t$ arasında çizilecek grafiğin eğimi “a” değerini, grafiğin X eksenini kestiği nokta ise $\ln F(T)$ değerini verecektir. Liu-Mo grafikleri Şekil 4.19 – 4.24 grafiklerinde görülmektedir.



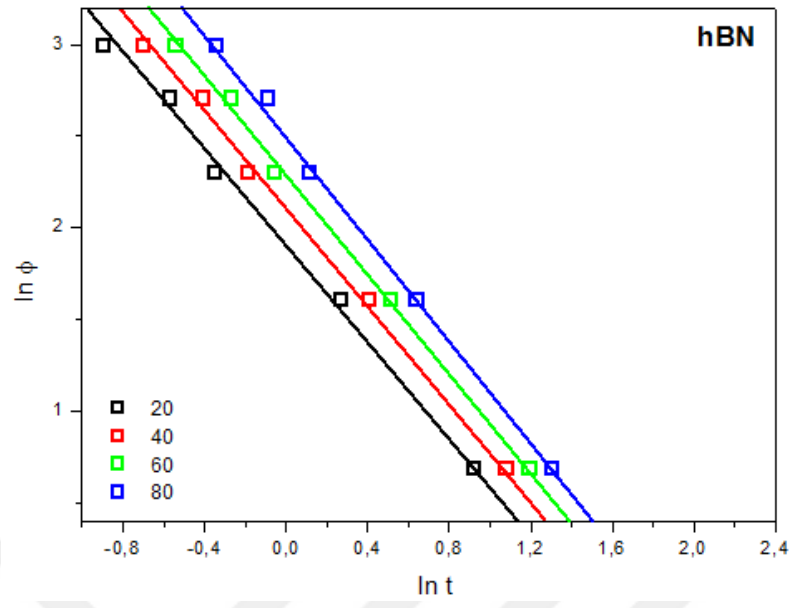
Şekil 4.19: PP Liu-Mo grafiği.



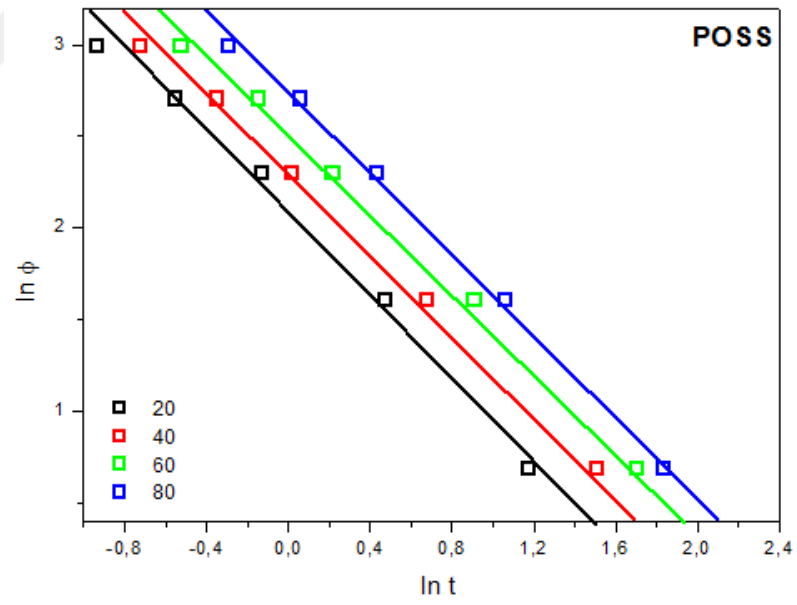
Şekil 4.20: PP/AlNP Liu-Mo grafiği.



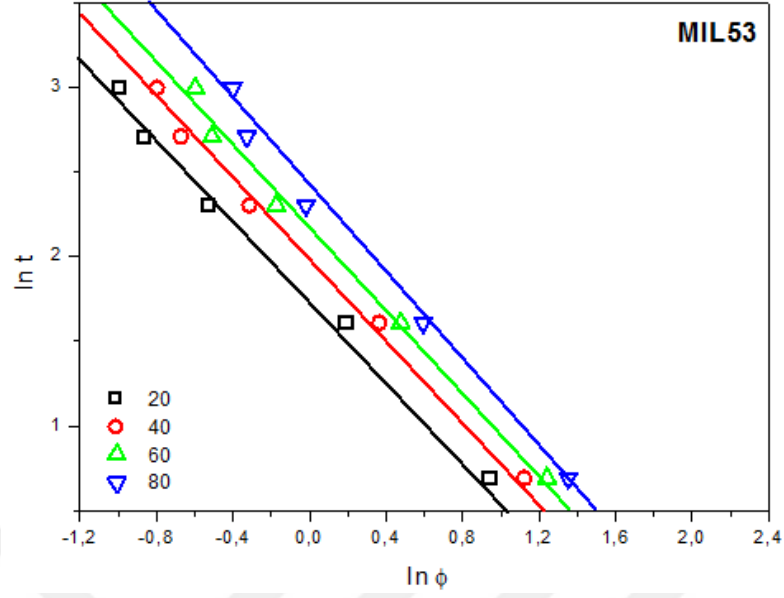
Şekil 4.21: PP/AlNW Liu-Mo grafiği.



Şekil 4.22: PP/hBN Liu-Mo grafiği.



Şekil 4.23: PP/POSS Liu-Mo grafiği.



Şekil 4.24: PP/MIL-53 Liu-Mo grafiği.

$F(T)$ değerinin yüksek olması, birim kristalizasyon zamanında belirli bağıl kristalliniteye ulaşabilmek için gerekli soğutma hızının yüksek olması gerektiğini ifade eder. Diğer bir ifadeyle, kristalizasyon prosesinin zorluk derecesini gösterir. Buna göre birim kristalizasyon zamanında daha yüksek bağıl kristalliniteye ulaşabilmek için soğutma hızı artırılmalıdır. Tablo 4.2’de sunulduğu üzere, bağıl kristalliliğin artmasıyla $F(T)$ değeri artar. Bağıl kristallik değeri %20’den %80’e artarken tüm örneklerde ihtiyaç duyulan soğutma hızı artmıştır. Aynı bağıl kristallik değerine ulaşabilmek için, tüm dolgu ilaveli numuneler katkısız PP’ye kıyasla daha düşük soğutma hızına ihtiyaç duymaktadır. Bu da dolgu ilavesinin kristalizasyon hızını artırdığını göstermektedir.

Tablo 4.2: Liu-Mo kinetik parametreleri.

Örnek	X(t)	a	F(T)
PP	20	-1,32	13,67
	40	-1,26	16,83
	60	-1,26	19,58
	80	-1,29	22,99
AlNP	20	-1,20	11,35
	40	-1,24	14,23
	60	-1,30	17,34
	80	-1,38	21,89
AlNW	20	-1,36	9,12
	40	-1,35	11,61
	60	-1,38	14,12
	80	-1,41	17,26
hBN	20	-1,28	6,68
	40	-1,30	8,25
	60	-1,34	9,83
	80	-1,41	12,42
POSS	20	-1,10	7,89
	40	-1,05	9,93
	60	-1,04	12,30
	80	-1,10	15,42
MIL53	20	-1,14	5,90
	40	-1,15	7,33
	60	-1,20	8,72
	80	-1,25	10,61

Kristalizasyon prosesinin aktivasyon enerjisi (E_a), kristalizasyon pik sıcaklığı ve soğutma hızının ilişkilendirilmesiyle türetilen Kissenger eşitliği ile hesaplanabilir.

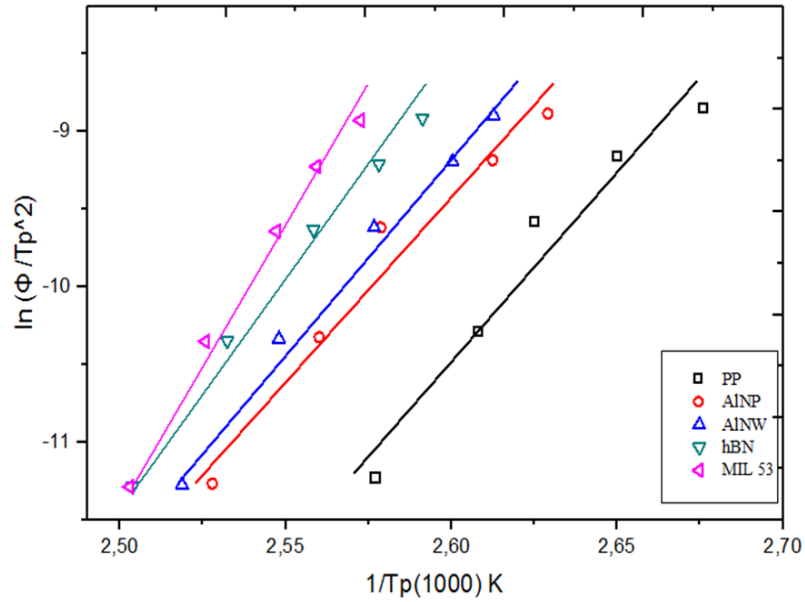
$$\frac{d[\ln(\frac{\phi}{T_p})]}{d[\frac{1}{T_p}]} = -\frac{E_a}{R} \quad (4.4)$$

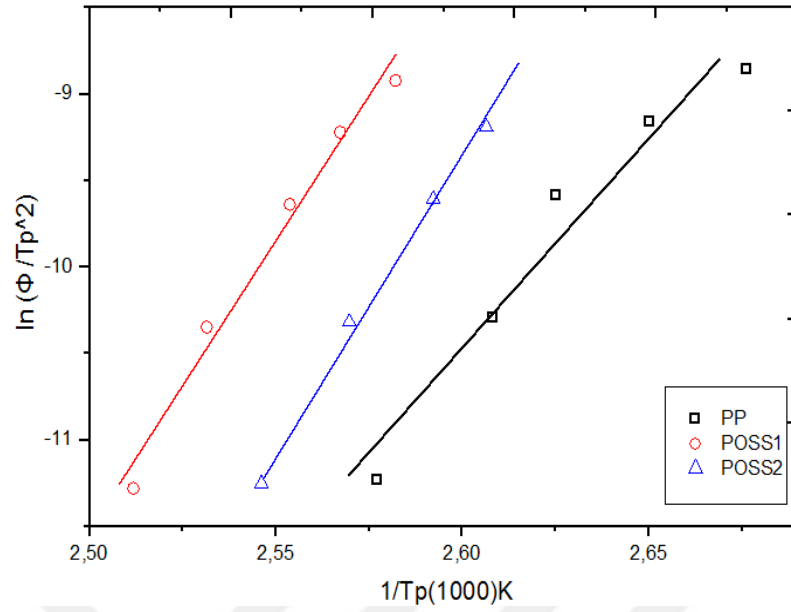
R gaz sabiti, T_p kristalizasyon pik sıcaklığı, ϕ soğutma hızı ve E_a , moleküllerin eriyik halden büyüyen kristal yüzeyine taşınması için gerekli aktivasyon enerjisidir. $\ln(\phi/T_p)$ ile $1/T_p$ arasında çizilecek doğruların eğimi ile aktivasyon enerjisi değerine ulaşılabilir. Hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri Tablo 4.3'te gösterilmiştir.

Tablo 4.3: Örneklerin non-izotermal şartlardaki kristallenme aktivasyon enerjileri.

Örnek	Kristallenme Aktivasyon Enerjisi(kJ/mol)
PP	-203,11
AlNP	-192,39
AlNW	-205,52
hBN	-223,65
POSS2	-278,02
POSS1	-284,59
MIL53	-283,26

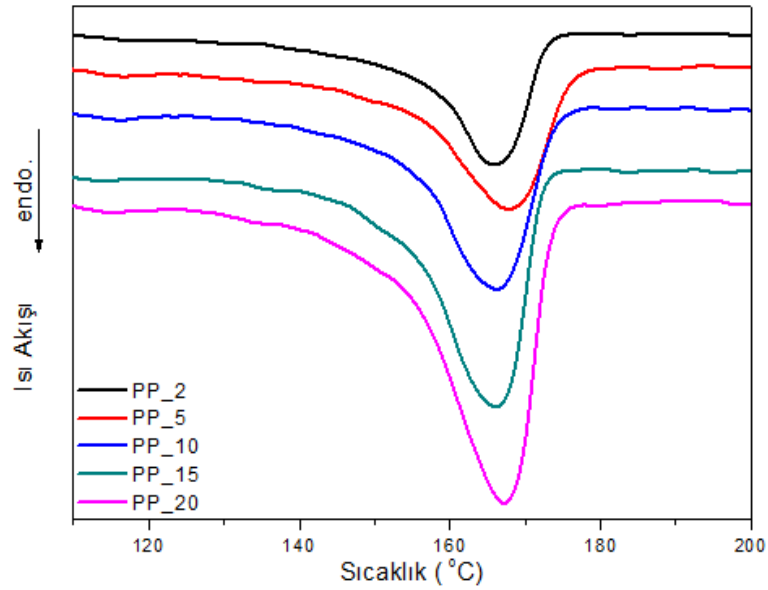
PP ve AlNP, AlNW, hBN ve MIL-53 dolgu ilaveli numunelerin Kissenger doğruları Şekil 4.25'deki grafikte gösterilmiştir. Şekil 4.26'da da POSS dolgu ilaveli numunelerin Kissenger grafiği görülmektedir. POSS1 düşük sıcaklıkta oluşan kristallenme ile ilgili POSS2 ise yüksek sıcaklıkta oluşan kristallenme verilerini temsil etmektedir. Kristalizasyon aktivasyon enerjisi, nükleasyon ve kristal büyüme proseslerinin aktivasyon enerjilerinin toplamını ifade eder.

**Şekil 4.25:** Kissenger doğruları.

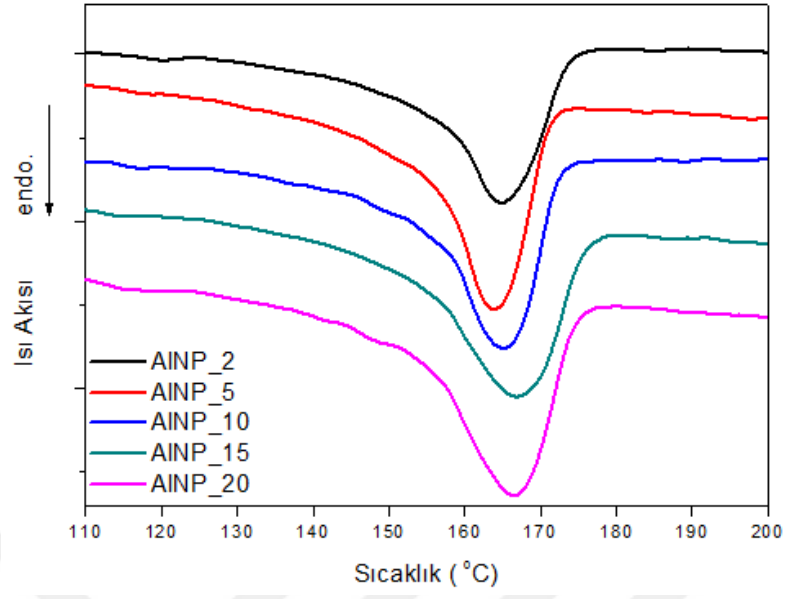


Şekil 4.26: POSS dolgu ilaveli numunelerin Kissenger doğruları.

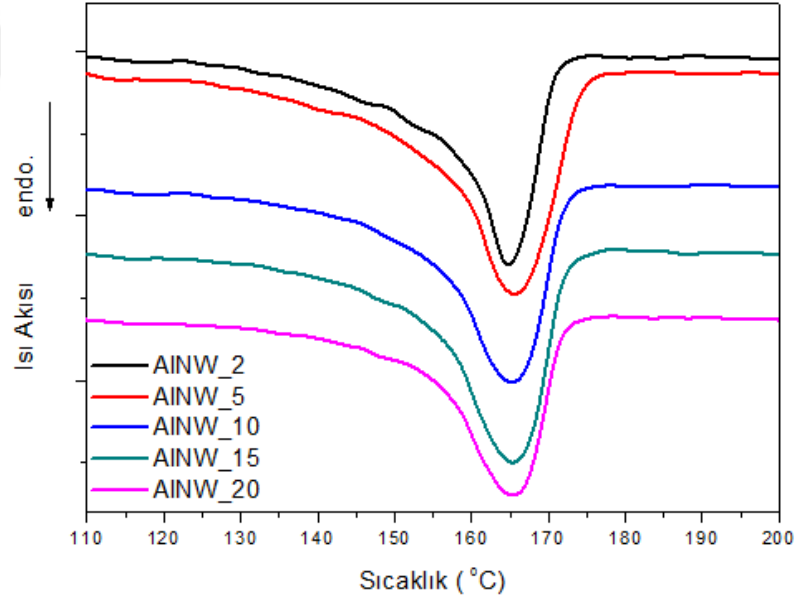
Belirli soğutma hızlarında (2,5,10,15 ve 20 °C/dk) kristallenen numunelerin erime endotermi Şekil 4.27-4.32 arası grafiklerde görülmektedir. Endotermi, numunelerin grafikte belirtilen hızlarda soğutulmasından sonra 10°C/dk ısıtma hızı ile ikinci kez eritilmeleri esnasında kaydedilmiştir.



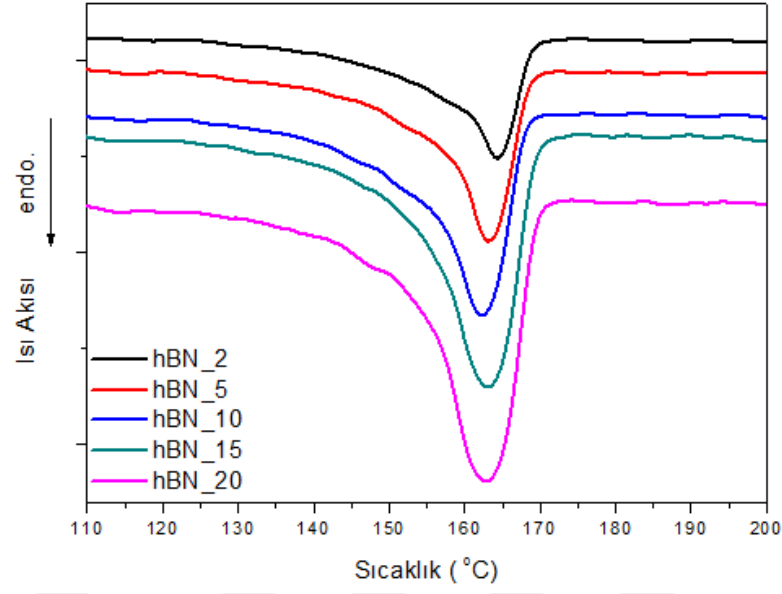
Şekil 4.27: Farklı soğutma hızlarında kristallenen PP'nin kristallenme sonrası erime eğrileri.



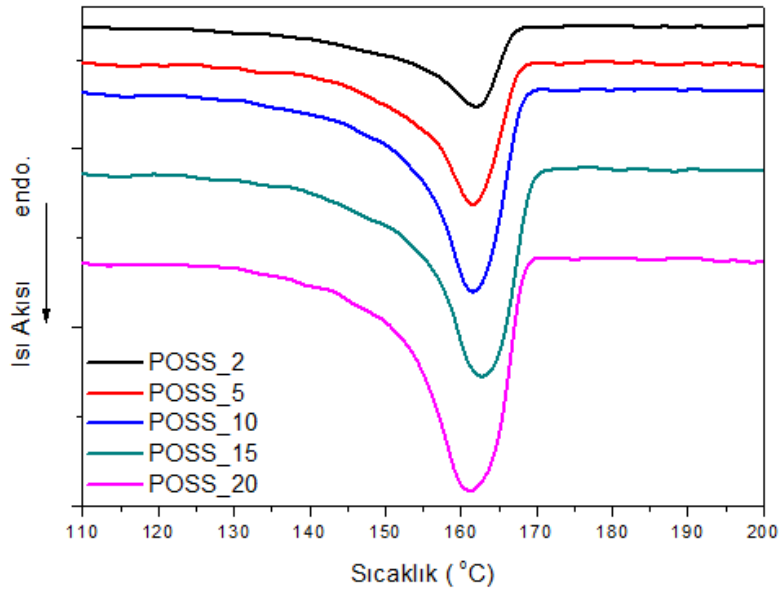
Şekil 4.28: Farklı soğutma hızlarında kristallenen PP/AINP bileşimine ait kristallenme sonrası erime eğrileri.



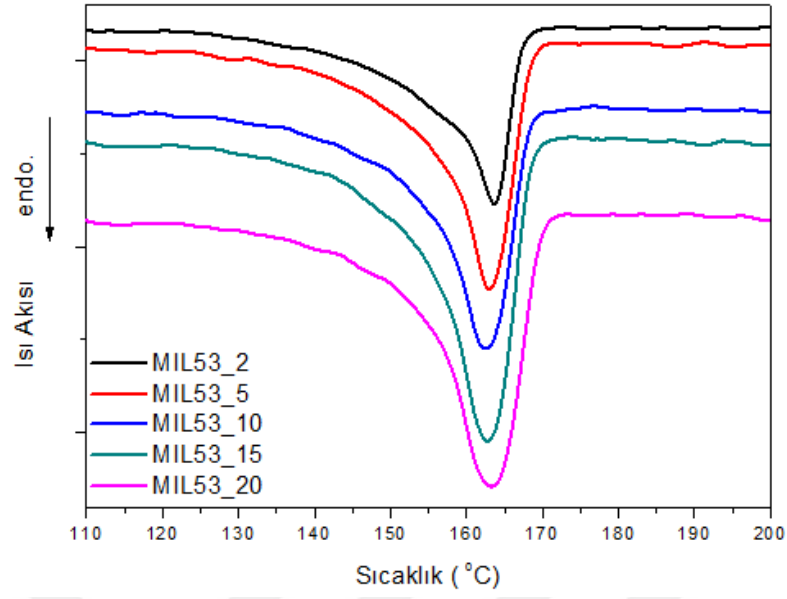
Şekil 4.29: Farklı soğutma hızlarında kristallenen PP/AINW bileşimine ait kristallenme sonrası erime eğrileri.



Şekil 4.30: Farklı soğutma hızlarında kristallenen PP/hBN bileşimine ait kristallenme sonrası erime eğrileri.



Şekil 4.31: Farklı soğutma hızlarında kristallenen PP/POSS bileşimine ait kristallenme sonrası erime eğrileri.



Şekil 4.32: Farklı soğutma hızlarında kristallen PP/MIL-53 bileşimine ait kristallenme sonrası erime eğrileri.

Farklı ısıtma hızı ile soğutulmuş örneklerden ve bu örneklerin ısıtılması ile elde edilen erime eğrilerinden elde edilen veriler: Kristallenme pik sıcaklığı (T_c), erime sıcaklığı (T_m), erime entalpi değeri (ΔH_c) ve toplam kristallenme oranı (X_c) Tablo 4.4'te özet olarak sunulmuştur. Kristallenme oranı, erime entalpi değerinin %100 kristal PP'nin erime entalpi değerine (209 J/g) oranı ile hesaplanmıştır.

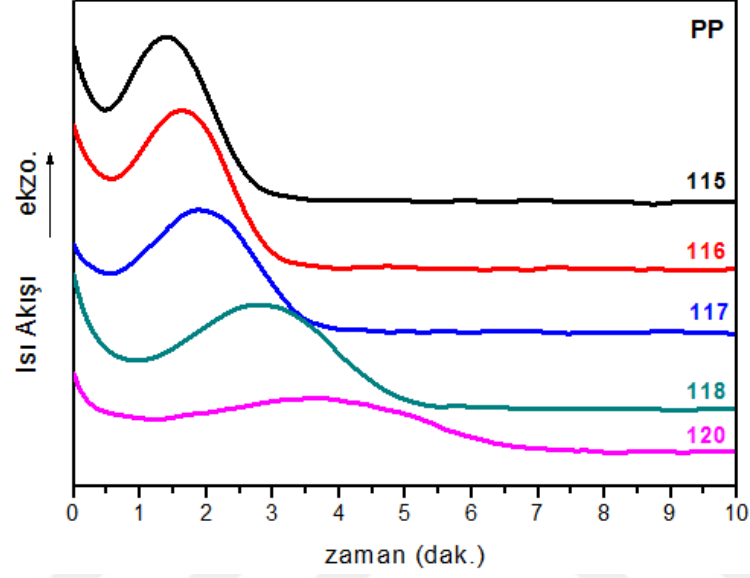
$$X_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_f^\circ} \times 100 \quad (4.5)$$

Tablo 4.4: Örneklerin toplam kristallenme oranı değerleri ve DSC sonuçları (non-izotermal).

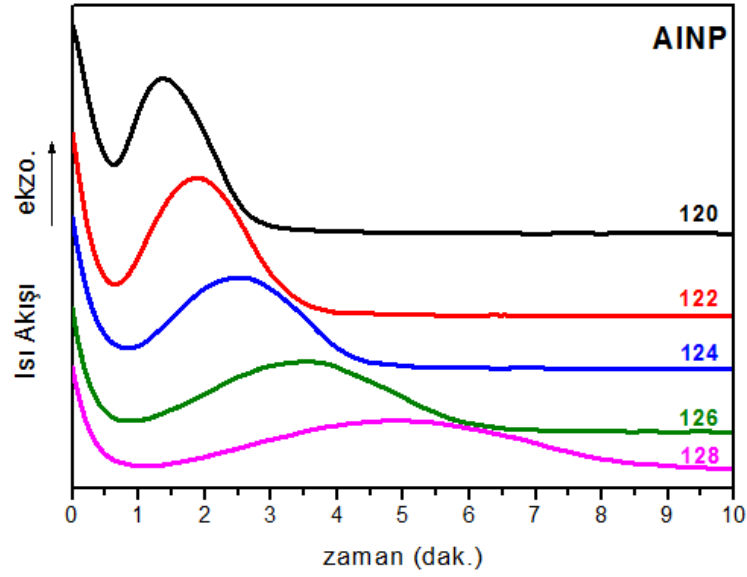
Örnek	Soğutma hızı (°C/dk.)	T _m (°C)	T _c (°C)	H _c (J/g)	X _c (%)
PP	2	166	115	64,8	31,0
	5	168	110	58,8	28,1
	10	166	108	66,4	31,8
	15	166	104	61,5	29,4
	20	167	101	62,7	30,0
AlNP	2	165	123	68,4	33,1
	5	164	118	67,1	32,4
	10	165	115	67,8	32,8
	15	167	110	60,5	29,2
	20	166	107	63	30,4
AlNW	2	165	124	72,5	35,0
	5	166	119	69,7	33,7
	10	165	115	67,6	32,7
	15	165	112	63,1	30,5
	20	165	110	59,7	28,9
hBN	2	164	126	73,6	35,6
	5	163	122	71,2	34,4
	10	162	118	69,3	33,5
	15	163	115	69,5	33,6
	20	163	113	70,3	34,0
MIL-53	2	164	127	76,7	37,1
	5	163	123	71,1	34,4
	10	163	120	66,8	32,3
	15	163	118	69,3	33,5
	20	163	116	70,1	33,9
POSS	2	162	125/120	73,6	35,6
	5	162	122/116	70,6	34,1
	10	162	119/113	73,3	35,4
	15	163	117/111	68,9	33,3
	20	161	114/109	64,2	31,0

4.2 İZOTERMAL KRİSTALLENME KİNETİĞİ

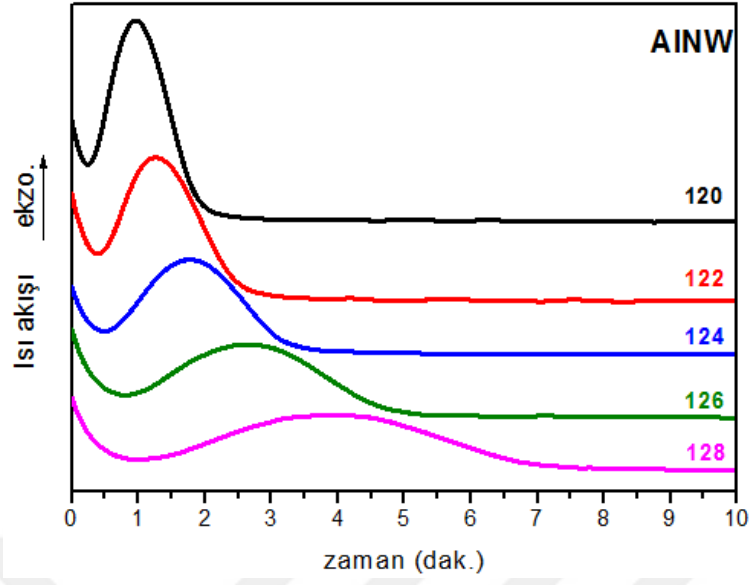
Polipropilen'in izotermal kristalizasyonuna dolgu etkisi DSC'de incelenmiştir. Farklı dolgular içeren numunelerin ve dolgu içermeyen PP'nin farklı sabit sıcaklıklardaki DSC eğrileri Şekil 4.33-4.38'de görülmektedir.



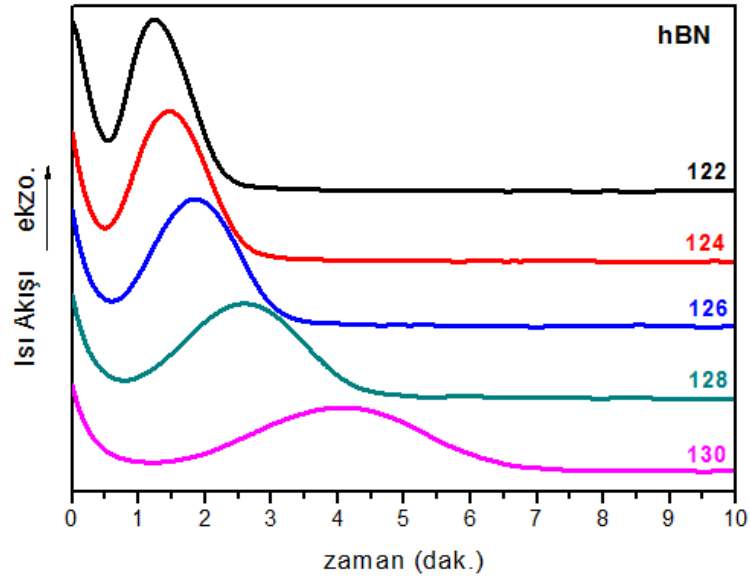
Şekil 4.33: PP'nin izotermal kristalizasyonunun DSC eğrileri.



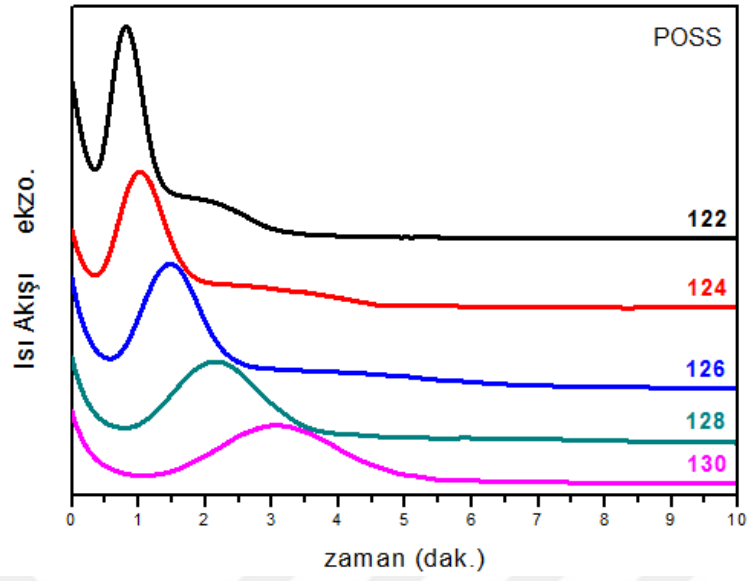
Şekil 4.34: PP/AINP'nin izotermal kristalizasyonunun DSC eğrileri.



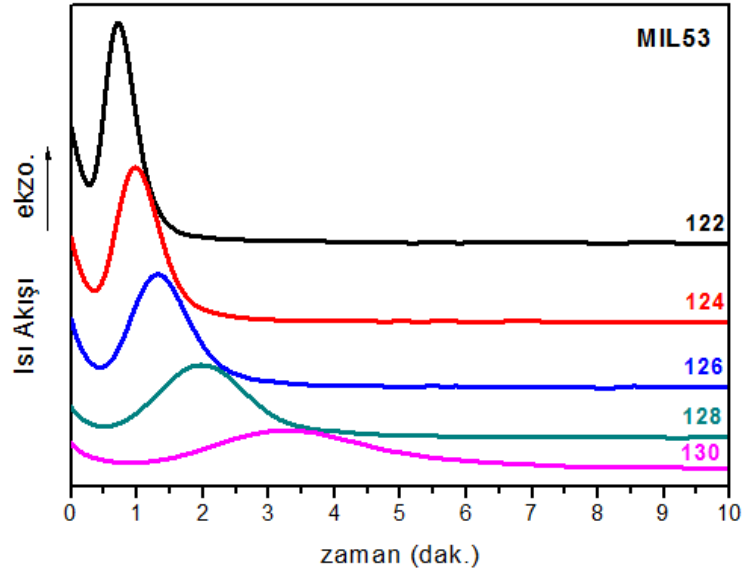
Şekil 4.35: PP/AlNW'nin izotermal kristalizasyonunun DSC eğrileri.



Şekil 4.36: PP/hBN'nin izotermal kristalizasyonunun DSC eğrileri.



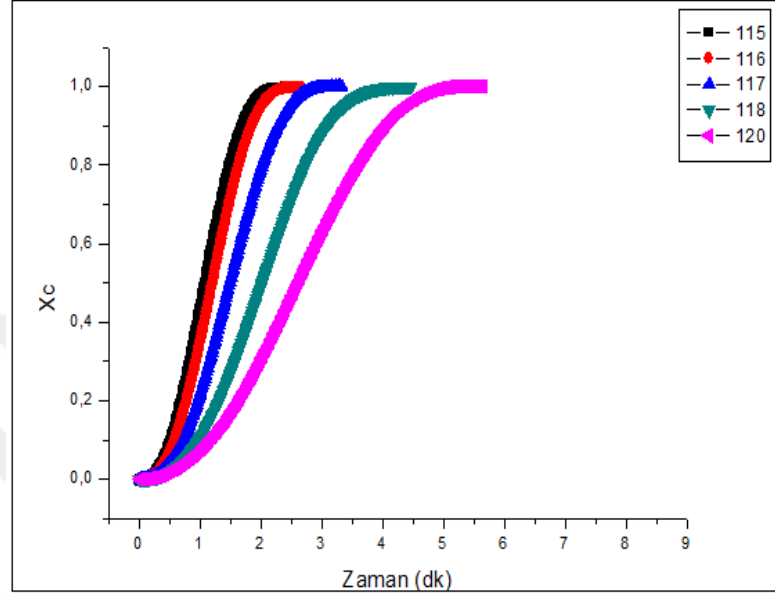
Şekil 4.37: PP/POSS'un izotermal kristalizasyonunun DSC eğrileri.



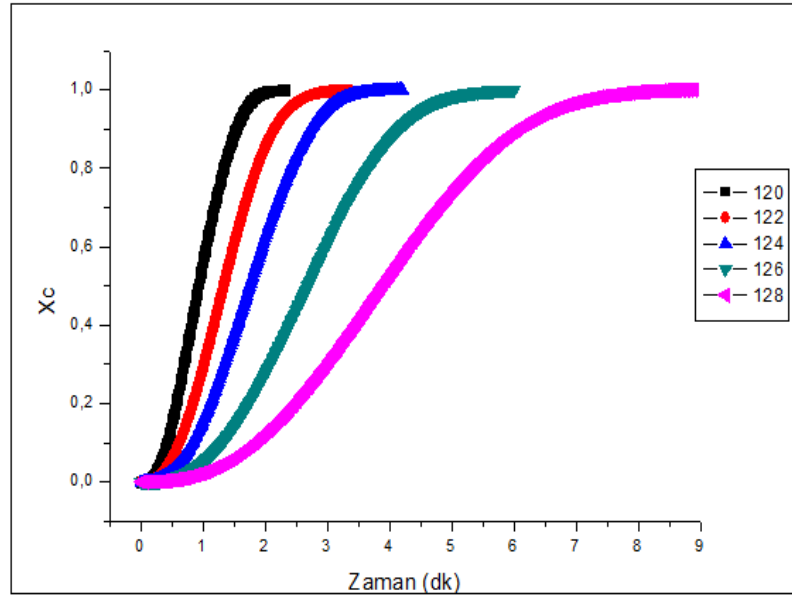
Şekil 4.38: PP/MIL53'ün izotermal kristalizasyonunun DSC eğrileri.

Grafiklerde görüldüğü üzere kristalizasyon sıcaklığının artışı ile ekzoterm pikleri sağa doğru kaymakta ve genişlemektedir. Piklerin genişlemesi, kristalizasyon hızının daha yavaş olduğunu göstermektedir. Şekil 4.33'de dolgu içermeyen PP'nin kristalizasyon piklerinin oldukça geniş olduğu görülmektedir. Özellikle aynı sıcaklıklardaki (120-122°C) pikler karşılaştırıldığında pik tepe noktalarının dolgu ilavesi ile belirli şekilde daraldığı ve

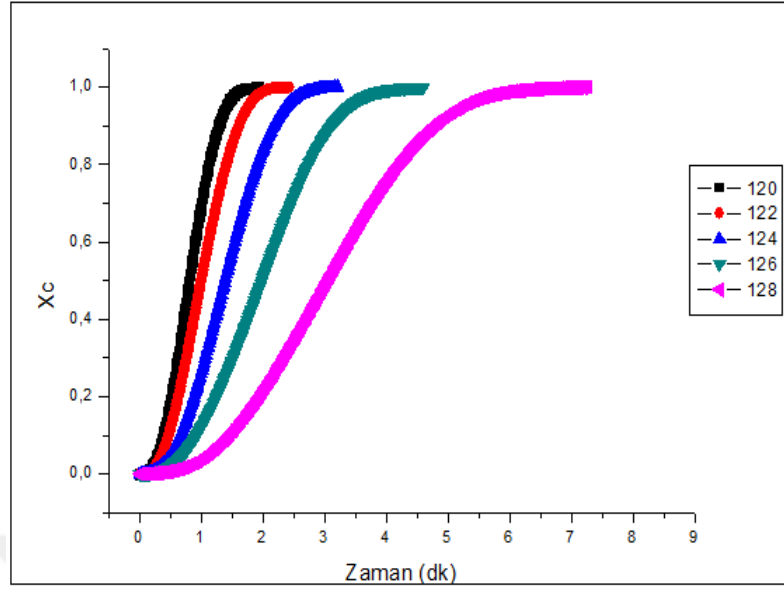
kristalizasyon zamanının kısaltıldığı görülmektedir. Bağıl kristallik, (X_c), t kristalizasyon anındaki ekzoterm alanının, ekzoterm pikinin tüm alanına oranını ifade eder. Örneklerin farklı sıcaklıklardaki bağıl kristallenme-zaman grafikleri Şekil 4.39-4.44'te görülmektedir.



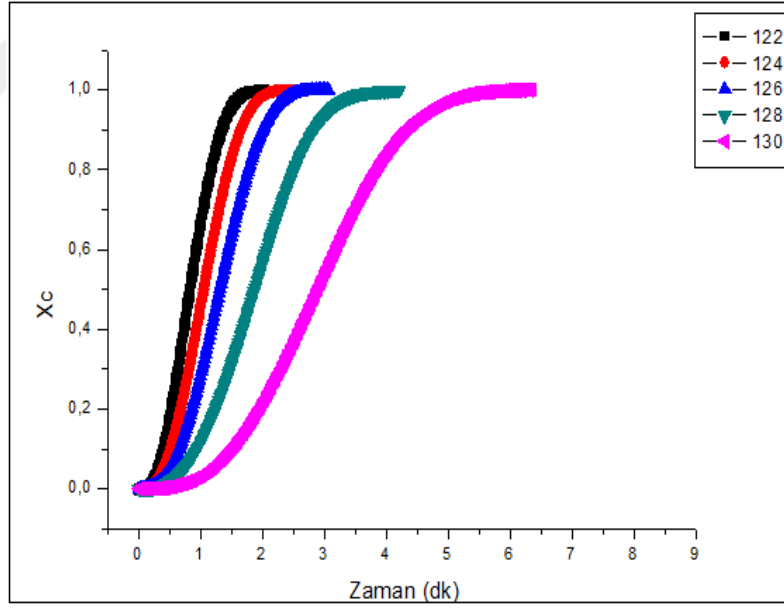
Şekil 4.39: PP'nin farklı sıcaklıklardaki bağıl kristallenme-zaman grafiği.



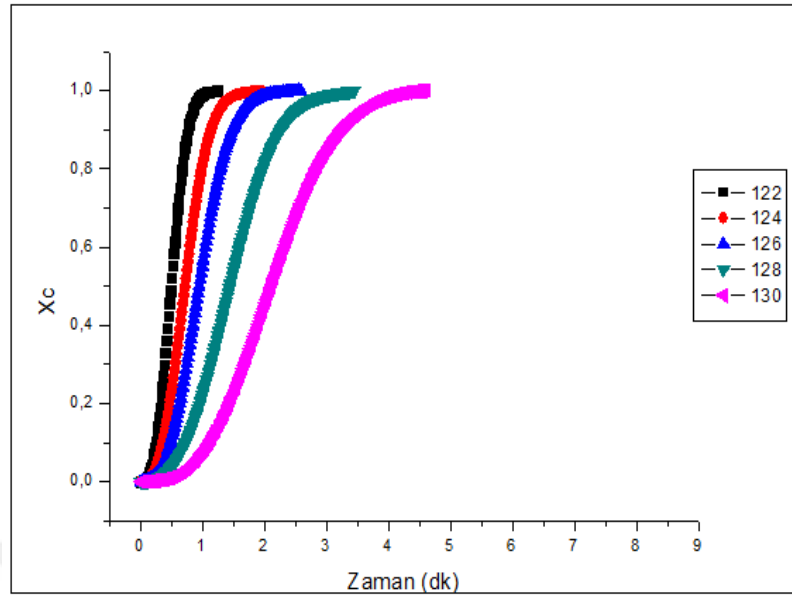
Şekil 4.40: PP/AlNP'nin farklı sıcaklıklardaki bağıl kristallenme-zaman grafiği.



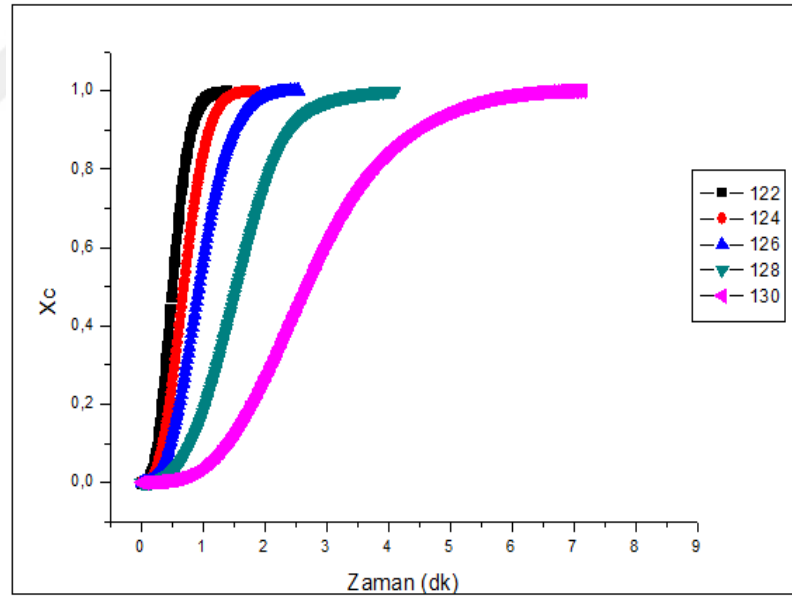
Şekil 4.41: PP/AlNW'nin farklı sıcaklıklardaki bağıl kristallenme-zaman grafiği.



Şekil 4.42: PP/hBN'nin farklı sıcaklıklardaki bağıl kristallenme-zaman grafiği.

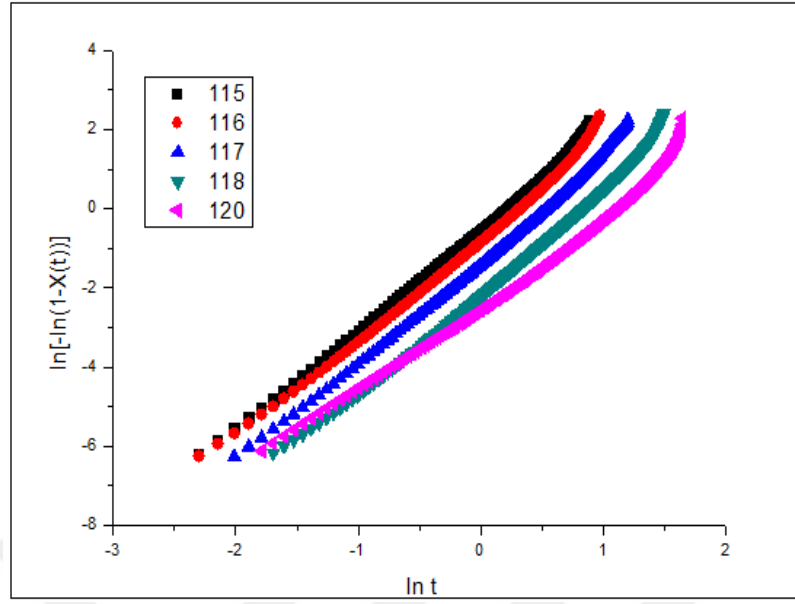


Şekil 4.43: PP/POSS'un farklı sıcaklıklardaki bağıl kristallenme-zaman grafiği.

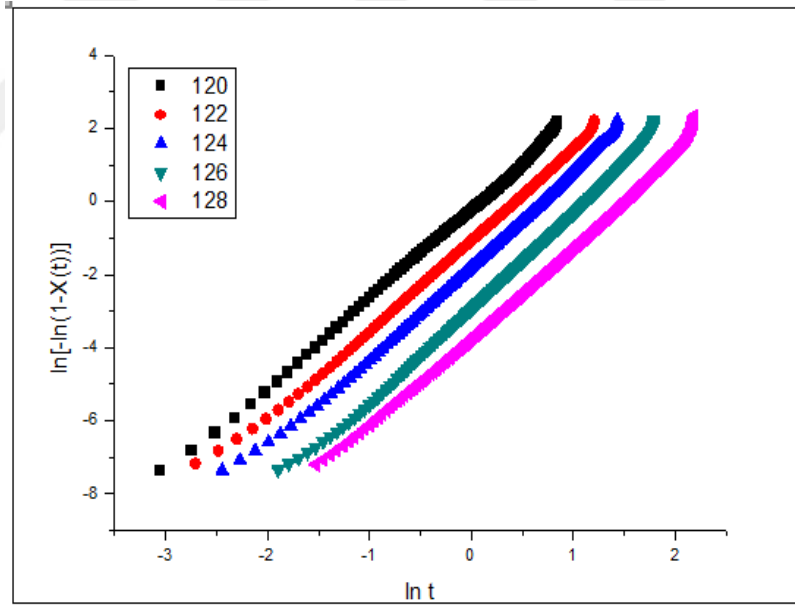


Şekil 4.44: PP/MIL-53'ün farklı sıcaklıklardaki bağıl kristallenme-zaman grafiği.

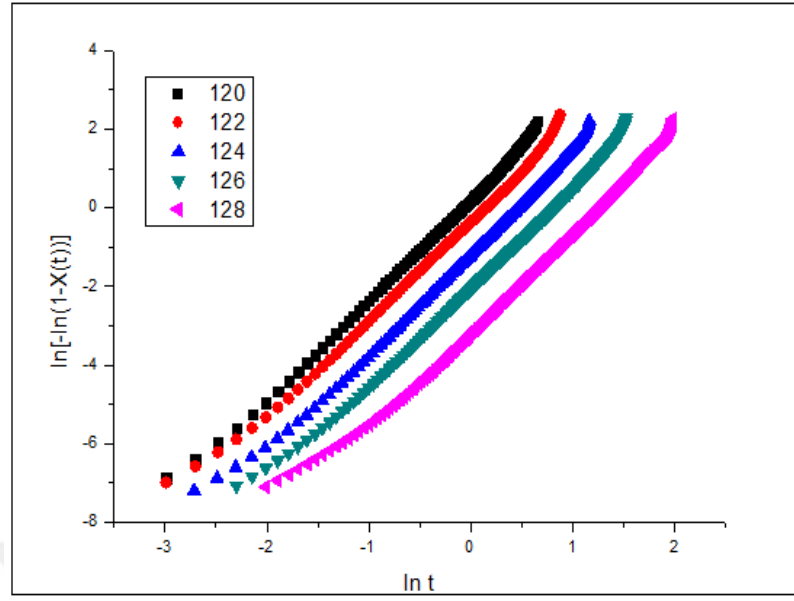
İzotermal kristalizasyon kinetiği, bağıl kristallığın kristalizasyon zamanı ile değiştiği Avrami eşitliği ile ifade edilebilmektedir. $\ln[-\ln[1 - X(t)]]$ ile $\ln(t)$ arasında çizilen grafiklerden n ve k değerleri elde edilebilir.



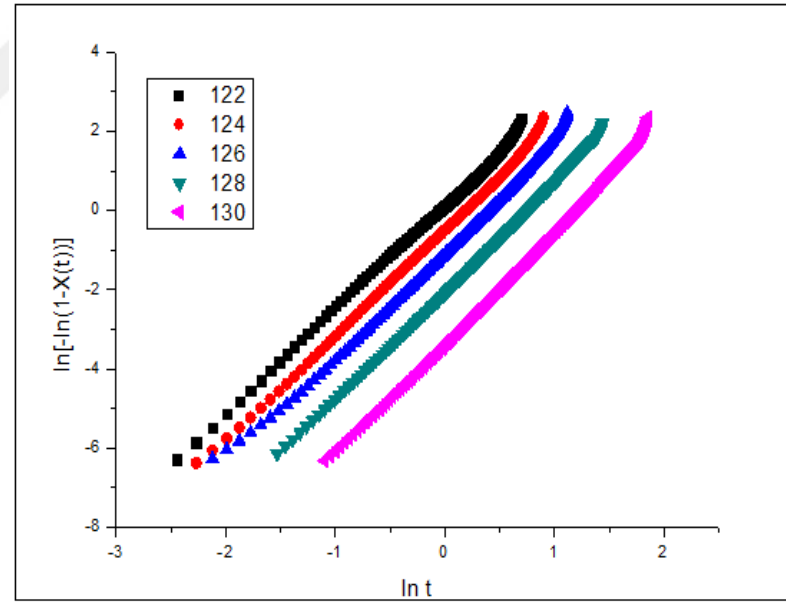
Şekil 4.45: PP'nin farklı sıcaklıklardaki Avrami eğrileri.



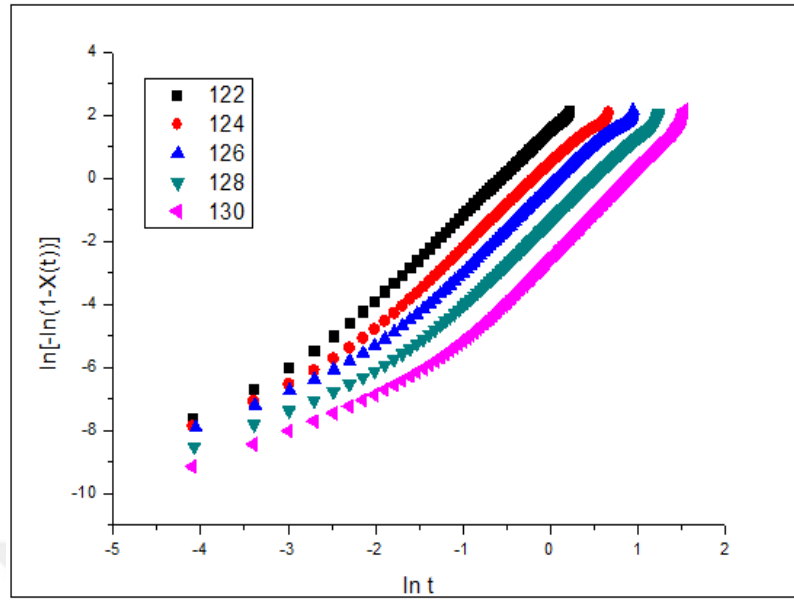
Şekil 4.46: PP/AlNP'nin farklı sıcaklıklardaki Avrami eğrileri.



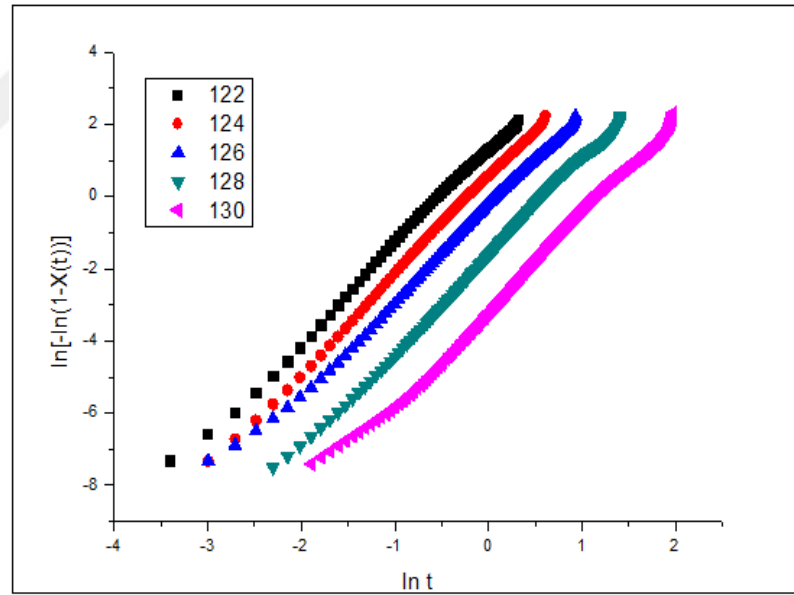
Şekil 4.47: PP/AlNW'nin farklı sıcaklıklardaki Avrami eğrileri.



Şekil 4.48: PP/hBN'nin farklı sıcaklıklardaki Avrami eğrileri.



Şekil 4.49: PP/POSS'un farklı sıcaklıklardaki Avrami eğrileri.



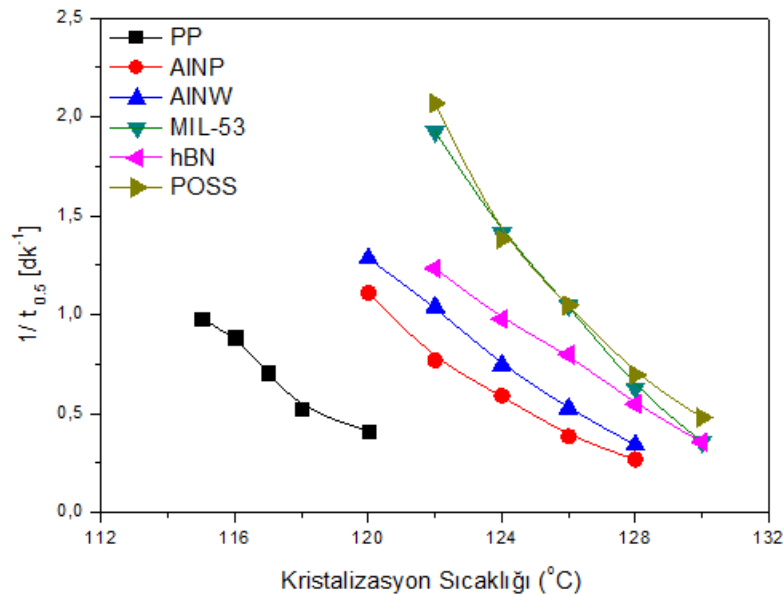
Şekil 4.50: PP/MIL 53'ün farklı sıcaklıklardaki Avrami eğrileri.

Bir bağıl kristallenme aralığında, $\ln[-\ln(1-X(t))]$ ile $\ln(t)$ arasında çizilen eğrinin doğrusallığı, Avrami eşitliğinin kristalizasyon prosesini doğru tanımladığının göstergesidir. Avrami sabiti “n” ve kristalizasyon hız sabiti “k” değerleri Tablo 4.3’de sunulmuştur. İncelenen kristalizasyon sıcaklık aralığında, dolgu içermeyen PP numunelerinin Avrami sabitleri ortalama değerinin 2,44 olduğu görülmektedir. Dolgu içeren numunelerin Avrami

sabitlerinin ortalama değerleri ise 2,4-2,6 aralığında değişiklik göstermektedir. Bu veriler, çalışmada kullanılan dolguların, polipropilenin kristalizasyon mekanizmasını değiştirmediğini göstermektedir.

Kristallenme sıcaklığının artışı ile kristalizasyon hız sabiti değeri (k), tüm numunelerde azalmaktadır. Bu durum, yüksek kristallenme sıcaklığında kristalizasyon hızının düşük olduğunu gösterir. Kristalizasyon hız sabiti değeri, dolgu içeren tüm numunelerde artış göstermiştir. Çalışmada kullanılan dolguların tamamı kristalizasyon hızını artırmaktadır.

Polimerlerin kristalizasyon hızını ifade etmek için literatürde sıkça kullanılan bir diğer terim ise kristalizasyon yarı zamanıdır ($t_{1/2}$). $t_{1/2}$, bağıl kristalliğin %50'ye ulaştığı süreyi ifade eder. Kristalizasyon yarı zamanının yüksek olması, kristalizasyon hızının düşük olduğunu gösterir. $t_{1/2}$ değeri, Avrami eşitliğinde $X_t=0,5$ yazılarak oluşturulacak denklem ile hesaplanabilmektedir. Numunelerin $t_{1/2}$ değerleri Tablo 4.5'de sunulmuştur. $t_{1/2}$ değerleri incelendiğinde dolgu ilavesinin kristalizasyon hızını artırdığı açıkça görülmektedir. şekil 4.51 farklı nükleasyon maddelerinin ilavesi durumunda sıcaklığa bağlı olarak kristalizasyon hızının ($1/t_{1/2}$) değişimini göstermektedir.



şekil 4.51: Kristalizasyon hızının sıcaklığa bağlı değişimi.

Tablo 4.5: İzotermal kristalizasyon kinetiği parametreleri.

ÖRNEK	Sıcaklık	n	k	t(1/2)
PP	115	2,49	0,66	1,02
	116	2,47	0,51	1,13
	117	2,51	0,29	1,42
	118	2,48	0,14	1,92
	120	2,27	0,09	2,44
AINP	120	2,39	0,89	0,90
	122	2,38	0,37	1,30
	124	2,45	0,19	1,70
	126	2,48	0,06	2,60
	128	2,40	0,03	3,74
AINW	120	2,47	1,28	0,78
	122	2,41	0,76	0,96
	124	2,42	0,34	1,34
	126	2,39	0,15	1,90
	128	2,35	0,06	2,93
hBN	122	2,57	1,19	0,81
	124	2,58	0,65	1,02
	126	2,54	0,39	1,25
	128	2,61	0,14	1,83
	130	2,66	0,04	2,82
POSS	122	2,52	4,33	0,48
	124	2,41	1,51	0,72
	126	2,39	0,78	0,95
	128	2,40	0,29	1,44
	130	2,49	0,11	2,08
MIL53	122	2,58	3,76	0,52
	124	2,62	1,71	0,71
	126	2,48	0,78	0,96
	128	2,56	0,21	1,60
	130	2,47	0,05	2,80

Kristalizasyon prosesinin termal olarak gerçekleştiği düşünülürse, Arhenius eşitliği kristalizasyon aktivasyon enerjisini hesaplamak için kullanılabilir. Arhenius denklemi;

$$k^{1/n} = k_0 \cdot \exp(-\Delta E/RT) \quad (4.6)$$

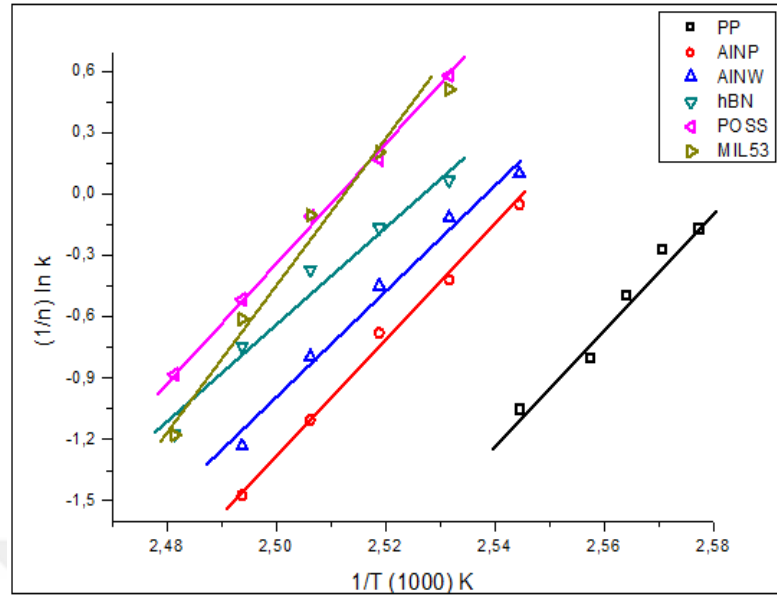
şeklindedir. k_0 , sıcaklıktan bağımsız pre-eksponansiyel faktör, R gaz sabiti, T izotermal kristalizasyon sıcaklığı ve ΔE kristalizasyon aktivasyon enerjisidir. Her iki taraf $\ln$ ifadesi ile yazılırsa;

$$(1/n) \cdot \ln k = \ln k_0 - \frac{\Delta E}{RT} \quad (4.7)$$

halini alır. $(1/n) \cdot \ln k$ ile $1/T$ arasında çizilecek grafiğin (Şekil 4.52) eğiminden kristalizasyon aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.6’da sunulmuştur.

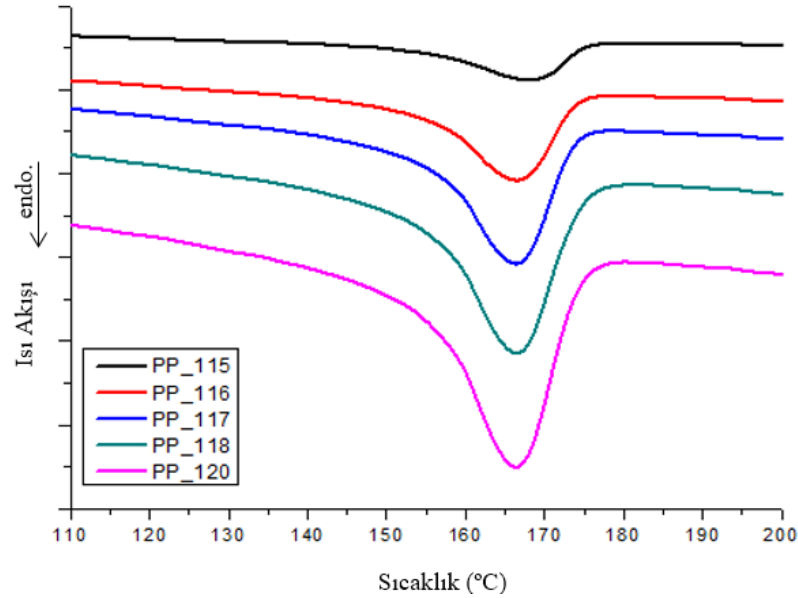
Tablo 4.6: Örneklerin izotermal şartlardaki kristallenme aktivasyon enerjileri.

Örnek	Kristallenme Aktivasyon Enerjisi(kJ/mol)
PP	-239,45
AINP	-231,24
AINW	-219,01
hBN	-202,18
POSS	-239,09
MIL53	-277,63

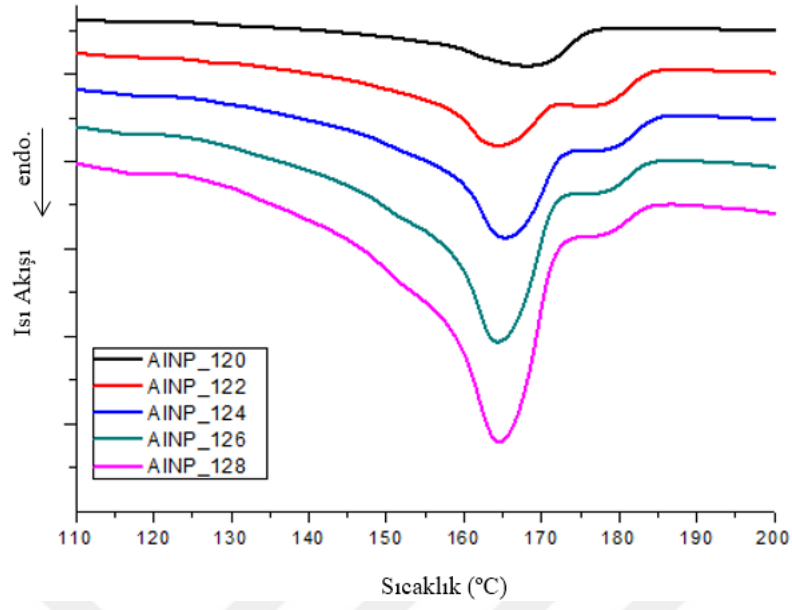


Şekil 4.52: İzotermal kristalizasyona ait $(1/n) \ln k - 1/T$ (K) eğrileri.

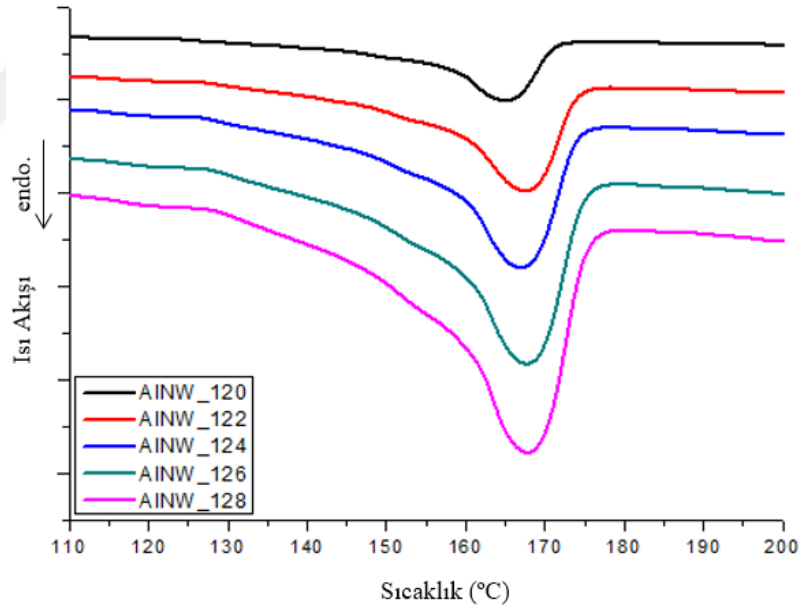
Sabit sıcaklıklarda tutularak kristallenen numunelerin erime endotermi Şekil 4.53-4.58 arası grafiklerde görülmektedir. Endotermi, numunelerin $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile ikinci kez eritilmeleri esnasında kaydedilmiştir.



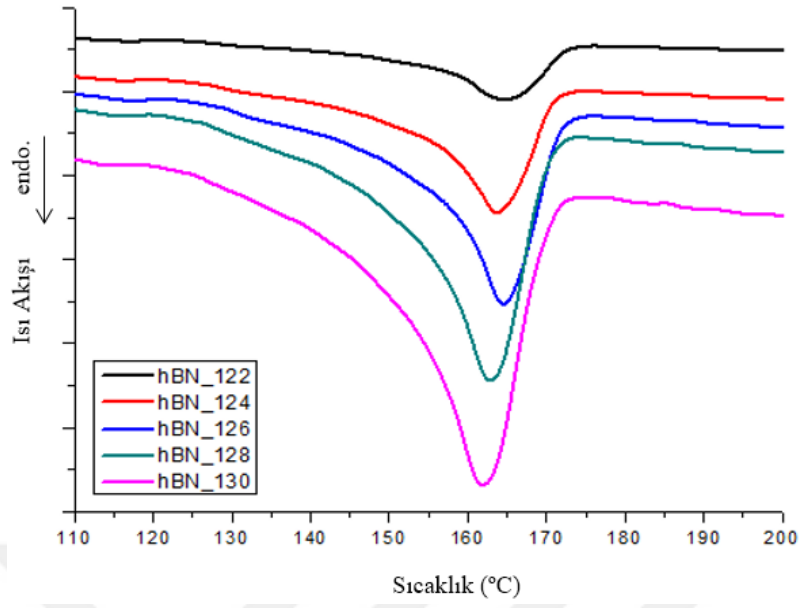
Şekil 4.53: Farklı sıcaklıklarda kristallenen PP'nin kristallenme sonrası erime eğrileri.



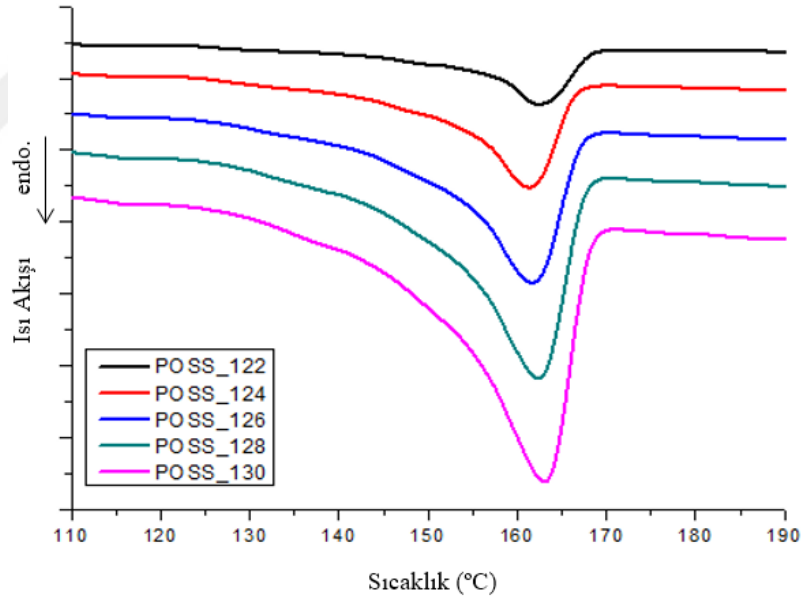
Şekil 4.54: Farklı sıcaklıklarda kristallenen PP/AINP bileşimine ait kristallenme sonrası erime eğrileri.



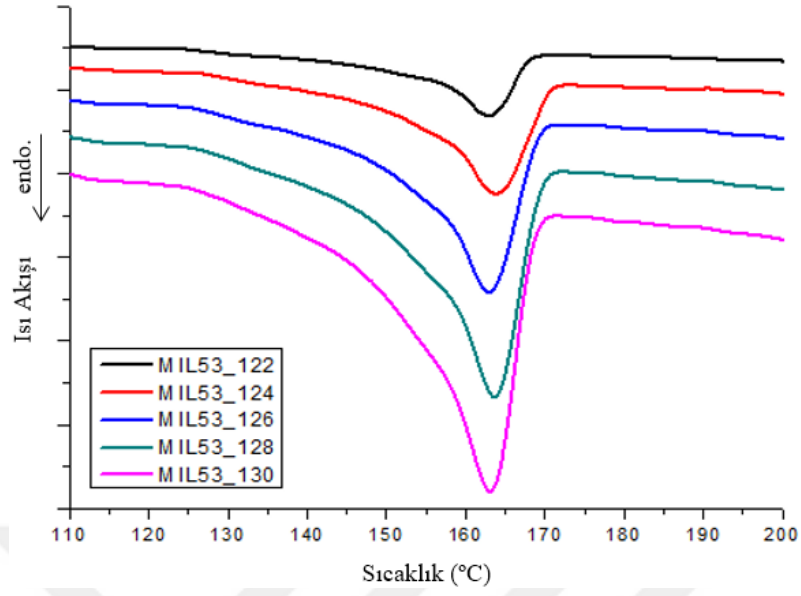
Şekil 4.55: Farklı sıcaklıklarda kristallenen PP/AINW bileşimine ait kristallenme sonrası erime eğrileri.



Şekil 4.56: Farklı sıcaklıklarda kristallenen PP/hBN bileşimine ait kristallenme sonrası erime eğrileri.



Şekil 4.57: Farklı sıcaklıklarda kristallenen PP/POSS bileşimine ait kristallenme sonrası erime eğrileri.



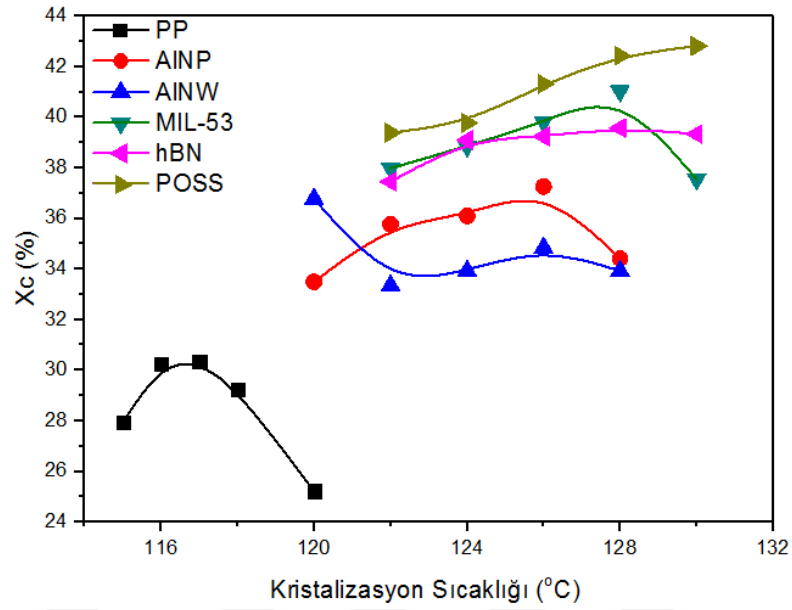
Şekil 4.58: Farklı sıcaklıklarda kristallenen PP/MIL-53 bileşimine ait kristallenme sonrası erime eğrileri.

DSC analizi ile kristalizasyon esnasında yayılan ısı (ΔH_c) değerleri belirlenerek ve ΔH_c değerinin mükemmel kristalin füzyon ısısı ($\Delta H_m^0 = 209 \text{ J/g}$) değerine oranı ile mutlak kristallinite değeri (X_c); hesaplanmış olup sonuçlar Tablo 4.7’de özet olarak verilmiştir.

Tablo 4.7: Örneklerin toplam kristallenme oranı değerleri ve DSC sonuçları (izotermal).

Örnek	Kristallenme sıcaklığı (°C)	T _m (°C)	H _c (J/g)	X _c (%)
PP	115	168	58,4	27,9
	116	166	63,2	30,2
	117	166	63,4	30,3
	118	169	61,1	29,2
	120	167	52,7	25,2
AlNP	120	168	69,3	33,5
	122	164	74	35,8
	124	165	74,7	36,1
	126	164	77,1	37,3
	128	165	71,2	34,4
AlNW	120	165	76,1	36,8
	122	167	69,0	33,4
	124	165	70,2	34,0
	126	168	72,1	34,9
	128	166	70,2	34,0
hBN	122	165	77,5	37,5
	124	164	80,9	39,1
	126	164	81,2	39,2
	128	165	81,9	39,6
	130	165	81,4	39,3
MIL-53	122	163	78,6	38,0
	124	163	80,4	38,9
	126	163	82,4	39,8
	128	164	84,9	41,0
	130	164	77,7	37,6
POSS	122	162	81,5	39,4
	124	166	82,3	39,8
	126	164	85,5	41,3
	128	163	87,8	42,4
	130	164	88,6	42,8

Şekil 4.59’da numunelerin belirli kristalizasyon sıcaklığındaki X_c değerleri görülmektedir. Grafik incelendiğinde kristalizasyon hızı yüksek olan örneğin kristallenme oranının da yüksek olduğu görülmektedir.

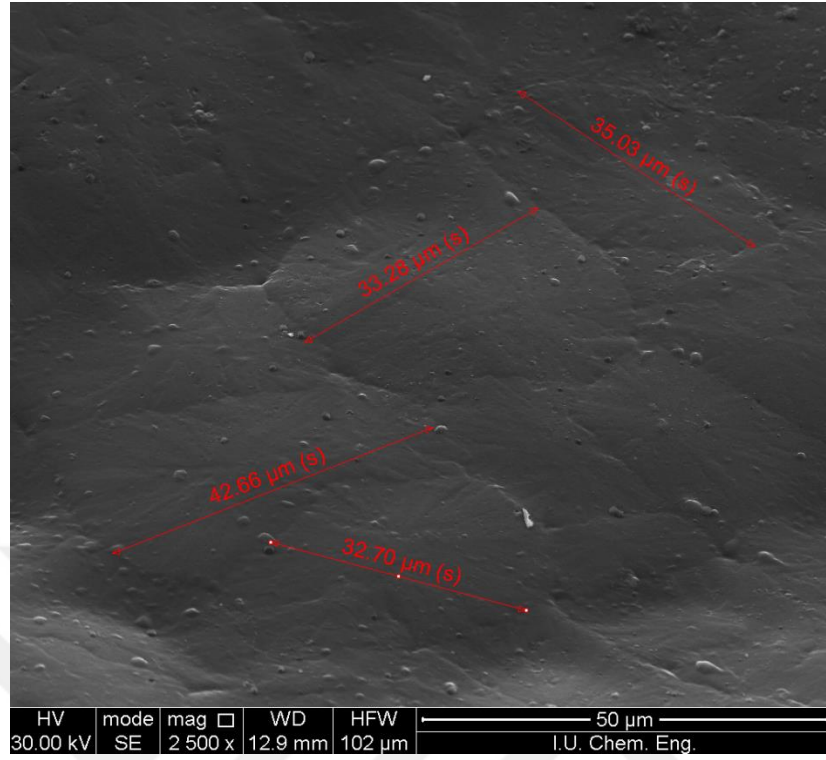


Şekil 4.59: İzotermal kristalizasyona ait Xc-Sıcaklık grafiği.

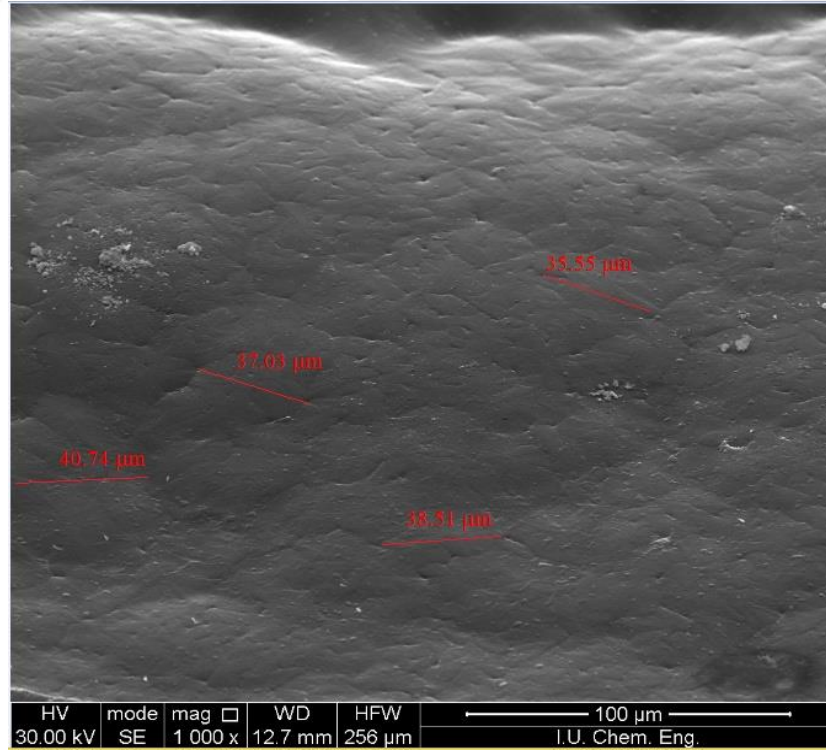
4.3 MORFOLOJİK KARAKTERİZASYON

Katkı ilaveli numuneler ile katkısız PP'nin morfolojik karakterizasyonu SEM görüntüleri incelenerek karşılaştırılmıştır. PP ve katkılı örneklerin SEM görüntüleri Şekil 4.60 - 4.69 arasında verilmiştir. Örneklerin mikro-yapı görüntüleri incelendiğinde, katkısız PP kristallerinin katkılı örneklerle oranla daha küçük ve daha yoğun olduğu görülmektedir.

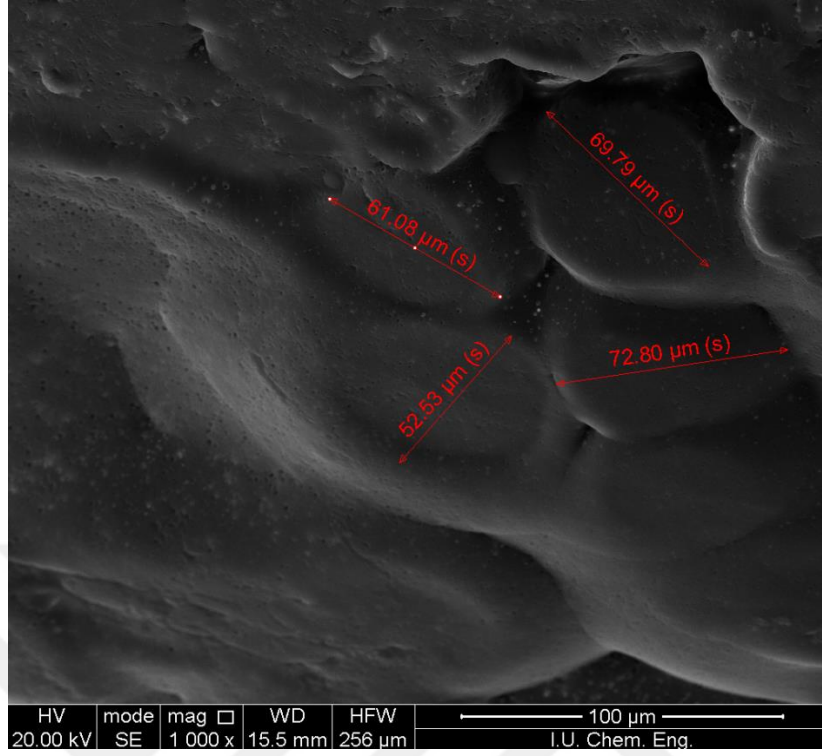
SEM görüntüleri üzerinde gerçekleştirilen boyut analizine göre; 120 °C'de kristallendirilen PP'nin ortalama kristal büyüklüğünün $37 \pm 3.5 \mu\text{m}$, 122 °C'de kristallendirilen katkılı örneklerin ortalama kristal büyüklüklerinin ise AINP için $63 \pm 7.0 \mu\text{m}$, hBN için $46 \pm 4.0 \mu\text{m}$, POSS için $88 \pm 7.0 \mu\text{m}$ ve MIL53 için $25.6 \pm 2.7 \mu\text{m}$ şeklinde olduğu bulunmuştur.



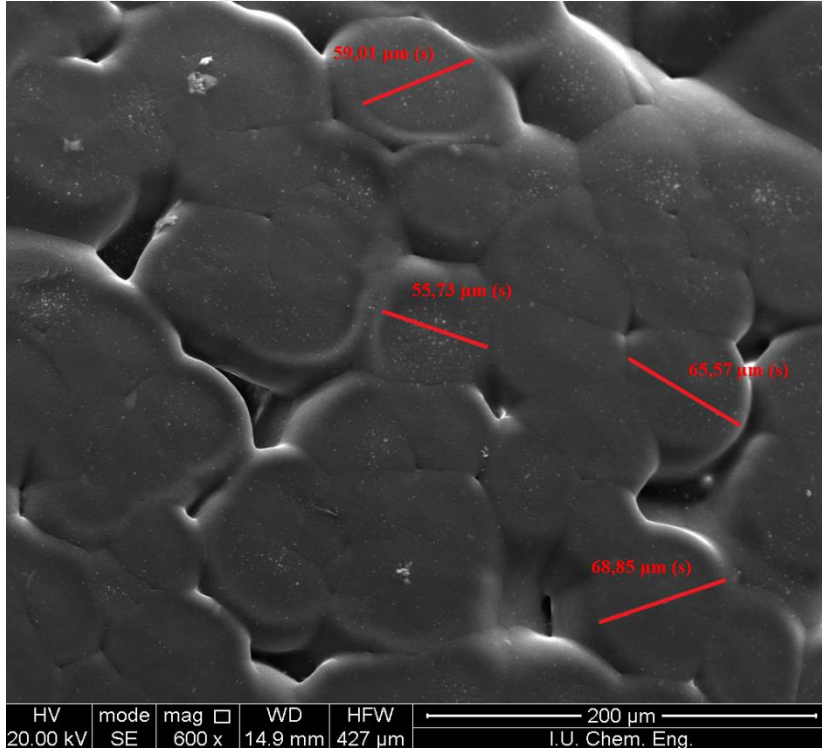
Şekil 4.60: 120 °C’de kristallendirilen PP’nin SEM görüntüsü (x 2500).



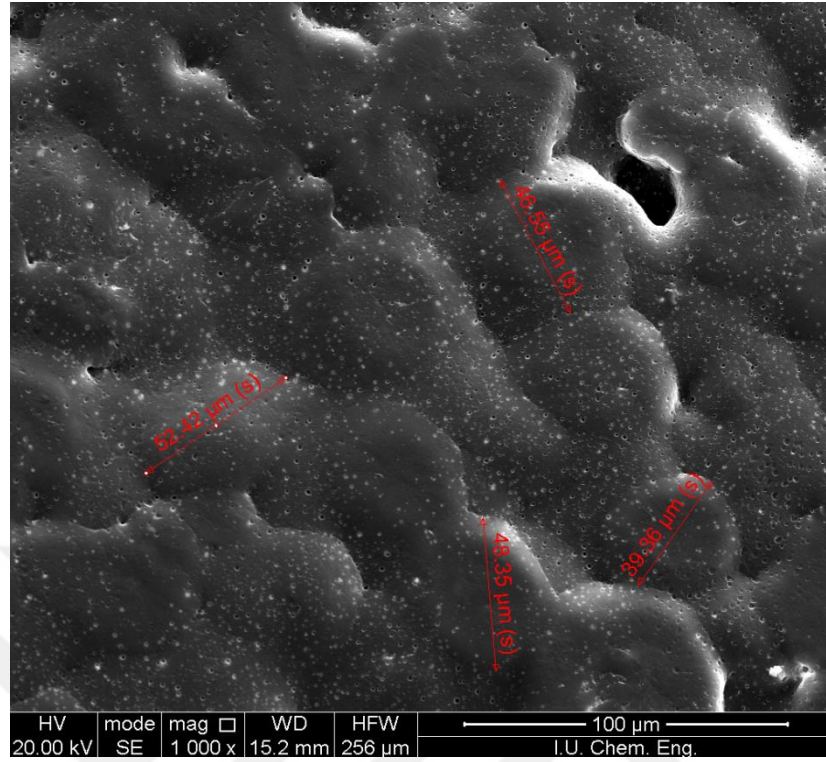
Şekil 4.61: 120 °C’de kristallendirilen PP’nin SEM görüntüsü (x 1000).



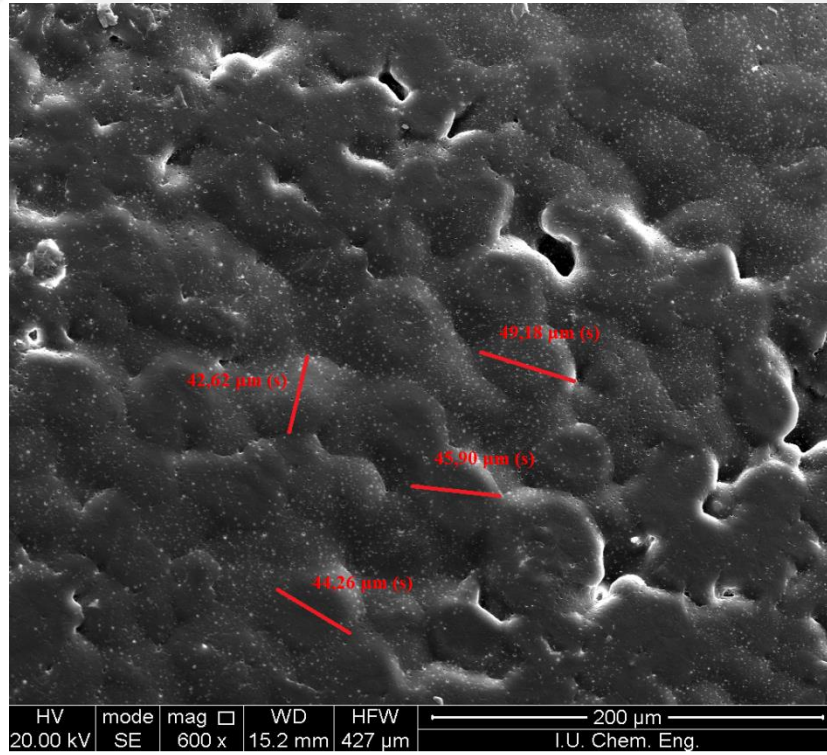
Şekil 4.62: 122 °C’de kristallendirilen PP/AlNP’nin SEM görüntüsü (x 1000).



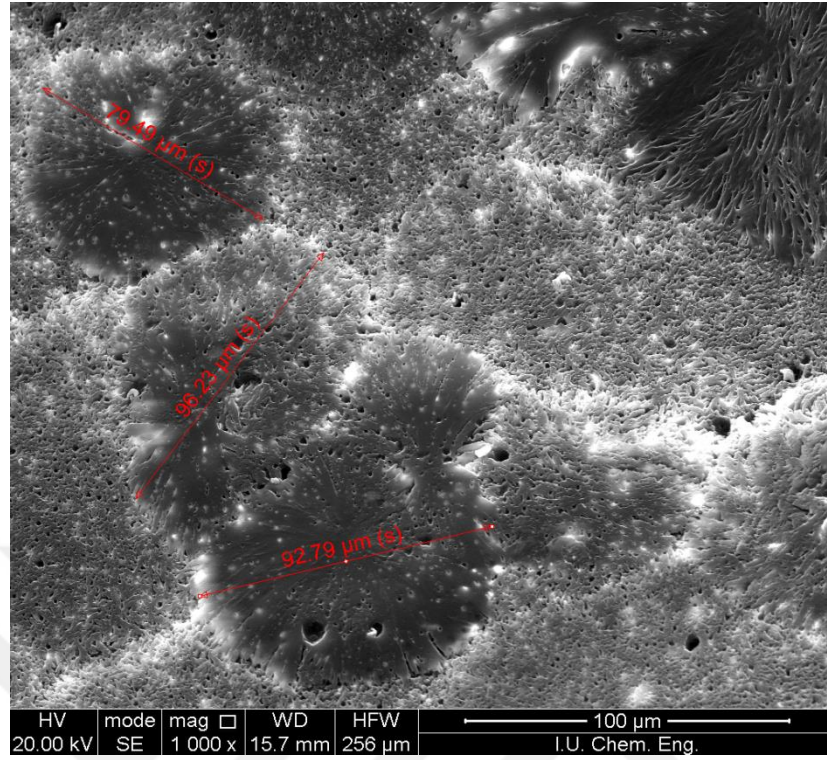
Şekil 4.63: 122 °C’de kristallendirilen PP/AlNP’nin SEM görüntüsü (x 600).



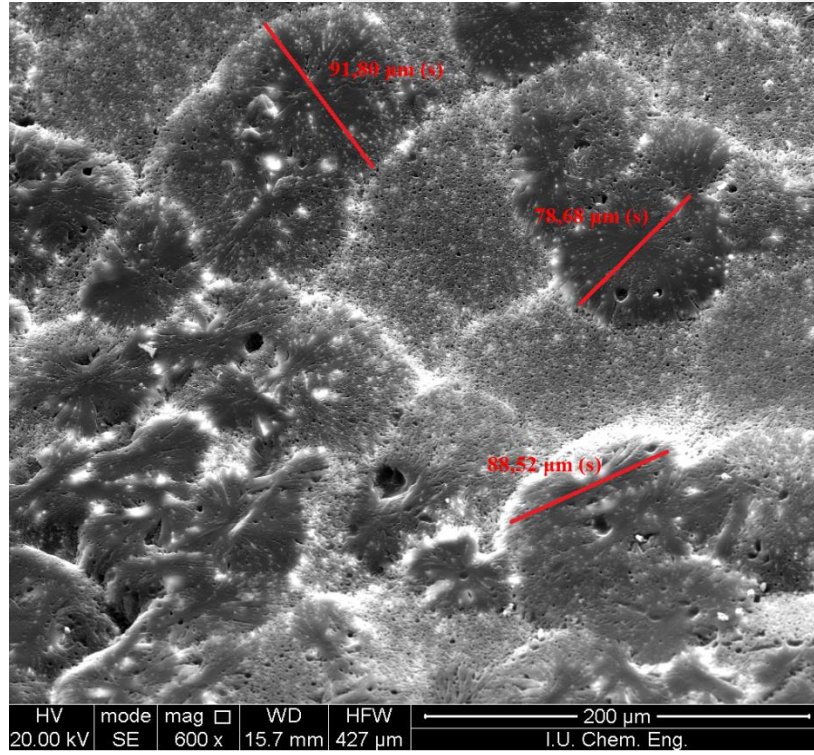
Şekil 4.64: 122 °C’de kristallendirilen PP/hBN’nin SEM görüntüsü (x 1000).



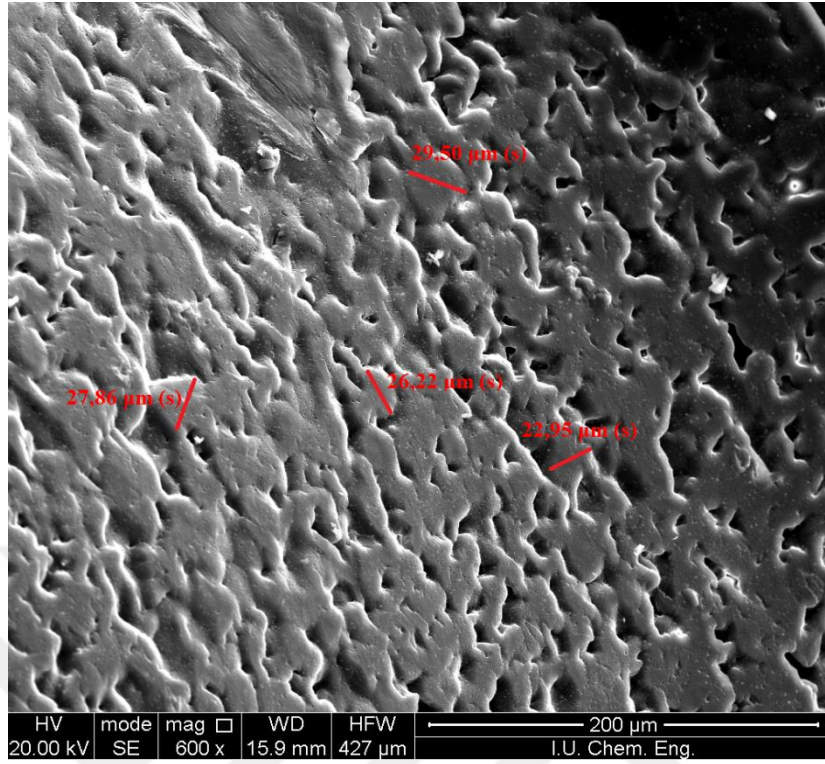
Şekil 4.65: 122 °C’de kristallendirilen PP/hBN’nin SEM görüntüsü (x 600).



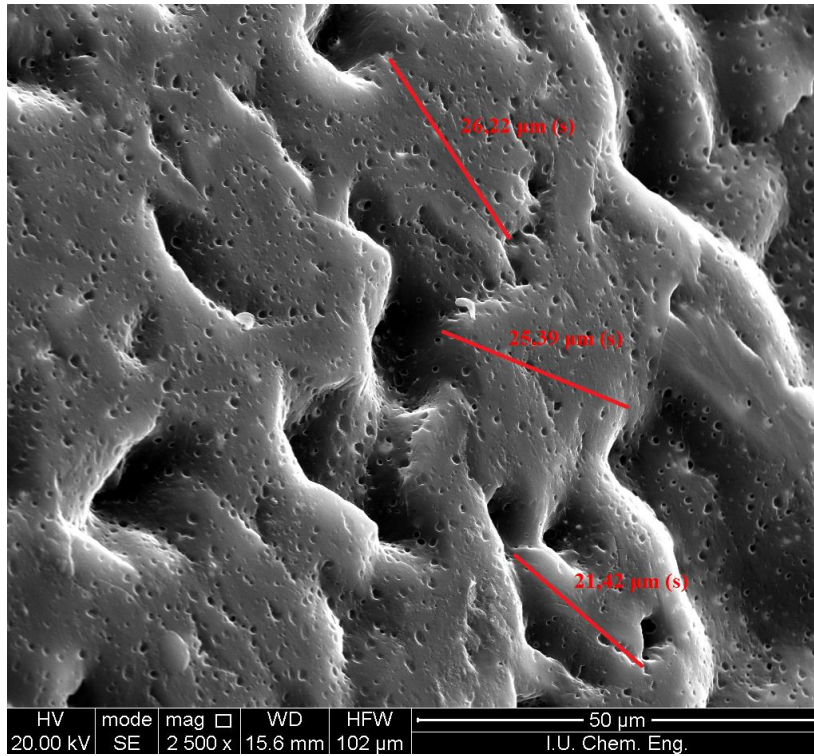
Şekil 4.66: 122 °C’de kristallendirilen PP/POSS’un SEM görüntüsü (x 1000).



Şekil 4.67: 122 °C’de kristallendirilen PP/POSS’un SEM görüntüsü (x 600).



Şekil 4.68: 122 °C’de kristallendirilen PP/MIL 53’ün SEM görüntüsü (x 600).



Şekil 4.69: 122 °C’de kristallendirilen PP/MIL 53’ün SEM görüntüsü (x 2500).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, farklı fiziksel ve geometrik özelliklere sahip inorganik taneciklerin (AlNW, AlNP, hBN ve POSS) ve mikro gözenekli, organik-inorganik hibrit yapıları bir bileşiğin (MIL-53) polipropilenin non-izotermal ve izotermal şartlardaki kristallenme kinetiğine etkileri incelenmiş ve bu malzemelerin polipropilen için nükleasyon katkısı olarak kullanılabilirlikleri değerlendirilmiştir. Eriyik harmanlama yöntemi ile belirli oranda (ağ. %1) katkı içeren örnekler hazırlanmış, bu örneklerin (kompaund) kristallenme davranışları DSC’de gerçekleştirilen ısı testleriyle belirlenmiş ve farklı matematiksel modeller ile kristallenme sürecine ait kinetik parametreler hesaplanmıştır. Belirli koşullarda kristallenen örneklerin morfolojisi, taramalı elektron mikroskopunda incelenerek kristal oluşum ve büyüklükleri karşılaştırılmıştır. Örneklerdeki katkı ve uyumlaştırıcı oranı sabit tutularak, bileşim değişiminin değil, öncelikle inorganik taneciğin tipi ve geometrik farklılıkların kristallenme sürecine etkisi incelenmiştir.

Örneklerin non-izotermal şartlardaki kristallenme davranışları beş farklı soğutma hızında (2, 5, 10, 15 ve 20 °C/dak.) incelenmiştir. Soğutma hızının artmasıyla, polipropilenin kristallenme pik sıcaklığının düştüğü ve piklerin genişleyerek kristallenmenin daha uzun sürede gerçekleştiği tespit edilmiştir. Katkı ilavesi ile PP’nin kristallenme pik sıcaklığının ve kristallenme hızının arttığı bulunmuştur. Numunelerin non-izotermal kristallenme hızları, Ozawa ve Liu-Mo kinetik modelleri ile analiz edilmiştir. PP’ye ilave edilen katkının tipine bağlı olarak, Ozawa denklemi ile hesaplanan hız parametreleri $[K(T)]$ belirli bir sıcaklık değeri için veya aynı grup örneklerde farklı sıcaklıklar için karşılaştırıldığında katkıların kristallenmeyi hızlandırıcı etkilerinin sistematik olmadığı görülmüştür. Soğutma hızının karşılık geldiği aynı sıcaklıklarda örneklerin kristallenme dereceleri yaklaşık aynı seviyelerde (bölgelerde) olmayabileceği gibi, kristallenme kimi örneklerde başlangıç bölgesinde kimi örneklerde ise tamamlanmaya doğru olduğu bölgede olabilir. Soğutma hızına bağlı olarak aynı kristalizasyon sıcaklığında, yavaş soğutmada kristalizasyon tamamlanırken, hızlı soğutmada ise yeni başlıyor olabilir. Bu durumda hız sabitleri ölçüm alınan noktaya göre ciddi farklılıklar göstereceğinden örnek gruplarının kendi içlerinde veya birbirleri ile mukayesesi güvenilir değildir.

Liu-Mo denklemi ile hesaplanan kinetik parametrelere göre; birim kristalizasyon zamanında belirli kristallenme değerine ulaşmak için gerekli soğutma hızını ifade eden $F(T)$ değerleri karşılaştırılmıştır. Tüm örnekler için kristallenme oranı arttıkça $F(T)$ değerinin arttığı tespit edilmiştir. $F(T)$ 'nin sayısal değeri kristallenmenin kolaylık ya da zorluğunu belirten bir ölçü olup, düşük $F(T)$ değerleri daha kolay kristallenmeyi belirtmektedir. Örneğin %60 kristallenme oranı için $F(T)$ değerleri karşılaştırıldığında; sıralamanın $MIL53 < hBN < POSS < AlNW < AlNP < PP$ şeklinde olduğu bulunmuştur. Yani; birim zamanda aynı kristallinite değeri için dolgu ilaveli numunelerde, PP'ye oranla daha düşük soğutma hızına ihtiyaç duyulmaktadır.

Örneklerin izotermal şartlarda beş farklı sıcaklıktaki kristallenme davranışları incelenmiştir. İzotermal kristalizasyonda, sıcaklık artışı ile kristallenme ekzotermelerinin daha yayvan ve genişlediği yani kristalizasyonun yavaşladığı görülmektedir. Bu yavaşlama her bir bileşim için $t_{1/2}$ değerindeki artış ile de net bir şekilde görülmektedir. Belirli bir sıcaklık değerinde katkı ilavesi ile PP'nin daha kısa sürede kristallendiği yani kristallenme hızının arttığı görülmüştür. Kristal oranlarında artış olmakla birlikte $120^{\circ}C$ 'deki $t_{1/2}$ değerleri dikkate alındığında katkısız PP için 2,44 olan değer katkılı polimerler için yaklaşık olarak 0,48-0,90 aralığında olduğu görülmüştür. İzotermal koşullarda, Avrami modeli kullanılarak elde edilen kinetik verilere göre, özellikle Avrami sabitinin (n) tüm örnekler ve tüm ısı koşulları için yaklaşık 2,5 civarında olması, kullanılan farklı tip dolguların PP'nin kristalizasyon mekanizmasını değiştirmedikçe ve PP kristallerinin disk şeklinde veya üç boyutlu küresel bir şekilde büyüdüğünü göstermektedir. Mekanizma değişmezken katkının tipine bağlı olarak kristallenme hızlarının etkilendiği görülmüştür. Örneğin; POSS ilaveli örneğin $122^{\circ}C$ 'deki kristallenme hız sabiti değerinin (k) 4,33, katkısız PP'nin $120^{\circ}C$ 'deki kristalizasyon hız sabiti değerinin ise 0,09 olduğu bulunmuştur. Bu sonuca göre; PP'ye ağırlık %1 oranında POSS ilavesi PP'nin kristalizasyon hızını, kristallenme sıcaklığı daha yüksek olmasına rağmen, yaklaşık 50 kat artırmaktadır. Örneklerin belirli bir kristallenme sıcaklığındaki ($122^{\circ}C$) hız sabiti değerleri karşılaştırıldığında farklı tip katkıların PP'nin kristalizasyon hızını artırma etkisinin $POSS > MIL-53 > hBN > AlNW > AlNP$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Alüminyum oksit in geometrik olarak farklı iki tipinin PP'nin kristallenme hızına etkilerinin farklı olduğu görülmüştür. Nanotel şeklindeki Al_2O_3 (AlNW), nanotanecik şeklindeki (AlNP) benzeşiğine kıyasla PP'nin kristallenme hızını daha fazla artırmaktadır. Bu durumun muhtemel sebebinin;

nanotel şekilli dolgunun, uzun çubuksu yapısının polimer zincirlerinin belirli bir yönde düzenlenmesini kolaylaştırdığı ya da kristalizasyonun başlangıcında birim hacimde daha fazla sayıda çekirdek oluşumuna yol açarak kristallenmenin daha erken ve hızlı gerçekleşmesine sebep olduğu düşünülmektedir. Numunelerin izotermal koşullardaki kristalizasyon süreçlerine ait aktivasyon enerjisi (ΔE_a) değerleri karşılaştırıldığında, Al_2O_3 , hBN ve POSS ilavesinin PP'nin aktivasyon enerjisini düşürdüğü tespit edilmiştir. Kristallenme için daha düşük enerji bariyeri, kristallenmenin daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer yandan, PP'ye MIL53 ilavesinin PP'nin hem kristallenme hızını hem de aktivasyon enerjisini arttırdığı bulunmuştur. Arrhenius denklemi ile hesaplanan aktivasyon enerjisi, nükleasyon ve kristal büyüme süreçlerinin tümünü içeren (*overall*) ortalama bir değerdir. Bu nedenle, MIL53 varlığında nükleasyon aktivasyon enerjisi düşük olsa bile, kristal büyümesi için gerekli aktivasyon enerjisi yüksek olabileceğinden toplam enerji değerinin daha yüksek hesaplanmış olması mümkündür. MIL53 taneciklerinin PP'nin nükleasyonunu arttırdığı fakat muhtemelen PP-MIL53 ara yüzey etkileşimlerinin diğer dolgulara oranla daha yüksek olması nedeniyle amorf bölgedeki polimer zincirlerinin büyüyen kristal yüzeylerine taşınma hızını azalttığı düşünülmektedir. SEM görüntülerinden belirlendiği gibi kristallenme oranı daha düşük olmamakla birlikte kristal boyutlarının daha küçük olması yani birim hacimdeki kristal merkezi sayısının yüksek olması da bunu destekler nitelikte olarak değerlendirilmiştir.

Ayrıca hazırlanan örneklerin kristallenme sonrası ikinci erime davranışları da incelenmiş ve kristallenme oranları ($\%X_c$) tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; farklı sıcaklıklarda kristallendirilen PP'nin X_c değerlerinin %25-30 arasında değiştiği, fakat farklı tip katkıları içeren örneklerin X_c değerlerinin ise %33-43 arasında olduğu bulunmuştur. Belirli bir sıcaklıkta (örn. 122 °C) kristallendirilen örneklerin $\%X_c$ değerlerinin POSS>MIL-53>hBN>AlNP>AlNW şeklinde olduğu görülmüştür.

Hazırlanan örneklerin SEM görüntüleri incelendiğinde katkı ilavesi ile oluşan küresel kristallerin PP'nin kristallerine oranla daha büyük olduğu, 122 °C'de kristallendirilen katkılı örneklerin kristal büyüklüklerinin ise POSS> Al_2O_3 >hBN>MIL-53 şeklinde sıralandığı tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmada farklı türdeki katkı malzemelerinin polipropilenin kristallenmesine etkisi incelenmiştir. Çalışma kapsamında denenen katkı boyut ve yüzey özellikleri açısından birbirlerinden farklı oldukları için bu katkı maddelerinin etkisinin tam olarak ortaya konması açısından aynı yüzey özelliklere sahip farklı boyutlardaki katkı veya benzer boyut ve şekillere sahip farklı yüzey özellikli katkı kullanılarak çalışmanın genişletilmesi bu çalışma için tamamlayıcı olacaktır ve bu türde bir çalışma ilerisi için öngörülmektedir.



KAYNAKLAR

- [1]. PAGEV, 2015, *Dünya ve Türkiye Polipropilen(PP) Raporu*.
- [2]. Saçak M., 2012, *Koordinasyon, Halka Açılma, Grup Transfer, Olefin Metatez, Atom Transfer ve Siklopolimerizasyon*, Polimer Kimyası, In: Sarıkaya D.(ed), 7, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara, 375-377.
- [3]. Hindle C., 2016, *Polypropylene* <http://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/pp>, [Ziyaret tarihi: 15 Ekim 2016].
- [4]. Saçak M., 2014, *Polimer Teknolojisi*, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara, ISBN: 978-975-8895-82-3.
- [5]. Beşergil B., 2007, *Hampetrolden Petrokimyasallara El Kitabı*, Tükelmat A.Ş., İzmir.
- [6]. Saçak M., 2012, *Polimerlerin Stereokimyası, Isıl Davranışı ve Kristal Yapısı*, Polimer Kimyası, In: Sarıkaya D.(ed), 2, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara, 75-124.
- [7]. Guo Q., 2016, *Polymer Morphology Principles, Characterization and Processing*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- [8]. Guo Q., 2016, *Isothermal Crystallization Kinetics of Polymers*, Polymer Morphology Principles, Characterization and Processing, 11, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- [9]. Acar I., 2007, Nonisothermal crystallization kinetics and morphology of poly(ethylene terephthalate) modified with poly(lactic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 106, 4180-4191.
- [10]. Slouf M., 2011, Nucleated crystallization in PP/TiX nanocomposites and its impact on structure and properties, *J Appl Pol Sci*.
- [11]. Zhiping L., 2011, Design and properties of a novel nucleating agent for isotactic polypropylene, *Materials and Design* 37(2012) 73-78.
- [12]. Li M. H., 2007, Non-isothermal crystallization kinetics of syndiotactic polystyrene-polystyrene functionalized SWNTs nanocomposites, *Express Polymer Letters* Vol.1, No.7 416-425.
- [13]. Huang J.C., 2006, Non-isothermal crystallization kinetic behaviour of alumina nanoparticle filled poly(ether ether ketone), *Materials Chemistry and Physics* 99 258-268.
- [14]. Zhang Y., 2014, Isothermal and non-isothermal crystallization of isotactic polypropylene nucleated with 1,3,5-benzenetricarboxylic acid tris (cyclohexylamide), *Thermochimica Acta*, 590, 226-231.

- [15]. Durmuş A., 2001, *Şekillendirilmiş Poliolefinlerin DSC ile İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [16]. Wang Y., 2014, Crystallization behaviour and nucleation analysis of isotactic polypropylene with a multiamide nucleating agent, *Polymer Testing* 36(2014) 62-68.
- [17]. Exxonmobil, 2014, *Exxtral Performance Polyolefin CNK010 Polypropylene*, <http://exxonmobilchemical.ides.com/datasheet.aspx?I=82928&FMT=PDF&CULTURE=en-US&PS=PP&E=244330>, [Ziyaret tarihi: 7 Haziran 2016].
- [18]. Zhang C., 2013, *Molecular Dynamics Simulation of Nanoidentation Test of Corundum α -Al₂O₃ on (0001) Surface*, The Degree of Master of Science, The Graduate School of The University of Florida.
- [19]. Bortek, 2016, *hBN*, <http://www.borteknolojileri.com/home/content/kurumsal/hbn>, [Ziyaret tarihi: 16 Eylül 2016].
- [20]. Sarkar B., 2012, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Containing Polymer Nanocomposites, *Nanomaterials*, 2, 445-475.
- [21]. Hiroki M., 2016, Substrate-transfer Technique Using h-BN for GaN-based High-power Transistors, Regular Articles, *NTT Technical Review*.
- [22]. Li F., 2015, The Metal-Organic Framework MIL-53(Al) Constructed from Multiple Metal Sources: Alumina, Aluminum Hydroxide, and Boehmite, *Chemistry-A European Journal* 21(18).
- [23]. Puiggali J., 2015, Preferential Incorporation of Azelaic Acid Units into the Crystalline Phase of the Copoly(Alkylene Dicarboxylate) Derived from 1,9-Nonanediol and an Equimolar Mixture of Pimelic and Azelaic Acids, *Polymers* 2015, 7(9), 1871-1894.
- [24]. Zaeem M., 2012, Simulation of Polymer Crystal Growth With Various Morphologies Using a Phase-Field Model, *Ache Meeting*.
- [25]. İsmail U., 2001, *Temel İplik Bilgisi*, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, TEK 263.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Uğur Küçükler
Doğum Yeri	İstanbul
Doğum Tarihi	09.12.1988
Uyruğu	☒ T.C. ☐ Diğer:
Telefon	05352135973
E-Posta Adresi	ugurkucukler@hotmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2012

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği
Programı	Kimyasal Teknolojiler
Mezuniyet Tarihi	2017