

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MİKROPARTİKÜL TANELİ KOLEMANİT BOR MADDESİNİN  
POLİPROPİLEN MALZEMESİNİN TERMAL ÖZELLİKLERİNE  
ETKİSİ**

**Ece YÜCEL**

**KOCAELİ 2012**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MİKROPARTİKÜL TANELİ KOLEMANİT BOR MADDESİNİN**  
**POLİPROPİLEN MALZEMESİNİN TERMAL ÖZELLİKLERİNE**  
**ETKİSİ**

**Ece YÜCEL**

**Yrd. Doç. Dr. Tülin Reyhanoğlu ŞAHİN**  
**Danışman, Kocaeli Üniversitesi**

**Prof. Dr. Ahmet ÜNAL**  
**Jüri Üyesi, Yıldız Teknik Üniversitesi**

**Yrd. Doç. Dr. Adalet ZEREN**  
**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi**

  
.....  
  
.....  
  
.....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 20.06.2012**

## **ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR**

Bor mineralleri insanlık tarihi boyunca kullanılmaktadır. Bugün, dünya çapında bilimsel ve teknolojik gelişmelerin getirdiği çağdaş uygulamalara baktığımızda bor ürünlerinin, bazıları alternatifsiz olmak üzere, pek çok uygulamada kullanıldığı görülmektedir. Bu bakımdan bor minerali pek çok açıdan ekonomileri etkileyen bir unsur haline gelmiştir. Ülkemizin sahip olduğu bor yatakları göz önüne alındığında ise önemli ve stratejik bir kaynak olarak değerlendirilmesi gerektiği aşikârdır.

Gerçekleştirilen çalışmada polipropilen malzeme, bor cevherinin bir ürünü olan kolemanit ile katkılandırılmış ve termal özelliklerinde meydana gelen değişimler ele alınmıştır.

Bu çalışmayı gerçekleştirirken her türlü desteği veren değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Tülin ŞAHİN'e ve Yrd. Doç. Dr. Şenol ŞAHİN'e, hayatımın her anında yanımda olduğunu bildiğim annem Leyla Serpil EROĞLU'na ve kardeşim Egemen CENGİZ'e, ve bu çalışma esnasında bana sabırla destek veren eşim Muhammet Ali YÜCEL'e teşekkür etmeyi borç bilmekteyim.

Çalışmanın ülkemiz plastik sektörüne katkıda bulunmasını dilerim.

Temmuz-2012

Ece YÜCEL

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	iv
TABLolar DİZİNİ .....	vii
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR .....	viii
ÖZET .....	ix
ABSTRACT .....	x
GİRİŞ .....	1
1. LİTERATÜR ÇALIŞMASI .....	3
1.1. Polimerlerin Termal Özellikleri .....	3
1.1.1. Camı geçiş sıcaklığı.....	5
1.1.2. Isıl genişleme.....	7
1.2. Polipropilen (PP).....	8
1.2.1. Homopolimer PP.....	9
1.2.2. Random kopolimer PP .....	10
1.3. Mikro Partikül Takviyeli Dolgu Malzemeleri .....	12
1.3.1. Kalsiyum karbonat .....	15
1.3.2. Silikatlar .....	16
1.3.3. Wollastonite .....	17
1.3.4. Kolemanit.....	18
1.4. Mikro Partikül Takviyeli Dolgu Malzemelerinin Termal Özelliklere Etkisi .....	18
1.4.1. DSC deneyi sonuçlarına etkisi .....	18
1.4.2. TMA deneyi sonuçlarına etkisi .....	19
1.5. Çalışmanın Amacı .....	19
2. DENEYSEL ÇALIŞMA .....	20
2.1. Malzeme .....	20
2.1.1. Polipropilen .....	20
2.1.2. Öğütülmüş kolemanit bor maddesi .....	21
2.1.3. Kaydırıcı wax maddesi .....	23
2.1.4. Maleik anhidrit (Bondyram) .....	23
2.2. Harmanlama .....	24
2.3. Numuneler ve Karışım Oranları .....	25
2.4. DSC Deneyi .....	28
2.5. TMA Deneyi .....	29
2.6. SEM Analizi .....	32
3. DENEY SONUÇLARI .....	33
3.1. DSC Deneyi Sonuçları .....	33
3.1.1. PP homopolimer malzemenin DSC deneyi sonuçları .....	33
3.1.2. PP kopolimer malzemenin DSC deneyi sonuçları .....	39
3.2. TMA Deneyi Sonuçları .....	47
3.2.1. PP Homopolimer .....	47
3.2.2. Polipropilen random kopolimerin TMA sonuçları .....	54
3.3. SEM Analizi Sonuçları .....	60

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	67
KAYNAKLAR .....	68
ÖZGEÇMİŞ .....	73

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Amorf, yarı-kristal ve tam kristal maddelerin sıcaklıkla özgül hacimlerdeki değişim .....	5
Şekil 1.2.	Polipropilen random kopolimer zincir yapısı .....	11
Şekil 2.1.	Elek altı 28 µm olan öğütülmüş kolemanitin tane boyu analizi.....	22
Şekil 2.2.	Elek altı 38 µm olan öğütülmüş kolemanitin tane boyu analizi.....	22
Şekil 2.3.	Elek altı 75 µm olan öğütülmüş kolemanitin tane boyu analizi.....	22
Şekil 2.4.	Örnek Polipropilen DSC Eğrisi.....	29
Şekil 2.5.	Polipropilenin genleşme modunda yapılmış TMA deneyi eğrisi.....	32
Şekil 3.1.	Ortalama tane boyutu 6,473 µm olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı .....	33
Şekil 3.2.	Ortalama tane boyutu 6,473 µm olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin DSC Eğrileri .....	34
Şekil 3.3.	Ortalama tane boyutu 13,192 µm olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı .....	34
Şekil 3.4.	Ortalama tane boyutu 13,192 µm olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin DSC Eğrileri .....	35
Şekil 3.5.	Ortalama tane boyutu 20,596 µm olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı .....	35
Şekil 3.6.	Ortalama tane boyutu 20,596 µm olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin DSC Eğrileri .....	36
Şekil 3.7.	Ortalama tane boyutu 13,192 µm olan kolemanit ve Bondyram ilaveli PPH malzemenin kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı .....	36
Şekil 3.8.	Ortalama tane boyutu 13,192 µm olan kolemanit ve Bondyram ilaveli PPH malzemenin DSC eğrileri.....	37
Şekil 3.9.	Ortalama tane boyutu 13,192 µm olan kolemanit ilaveli PPH malzeme ile ortalama tane boyutu 13,192 µm olan kolemanit ve bondyram ilaveli PPH malzemenin kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı eğrilerinin karşılaştırılması .....	38
Şekil 3.10.	Ortalama tane boyutu 20,596 µm olan kolemanit ilaveli PHK ve PHEK malzemenin kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı eğrileri .....	39
Şekil 3.11.	Ortalama tane boyutu 6,473 µm olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı eğrileri.....	40
Şekil 3.12.	Ortalama tane boyutu 6,473 µm olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin DSC Eğrileri .....	40
Şekil 3.13.	Ortalama tane boyutu 13,192 µm olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı eğrileri.....	41
Şekil 3.14.	Ortalama tane boyutu 13,192 µm olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin DSC Eğrileri .....	42
Şekil 3.15.	Ortalama tane boyutu 20,596 µm olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı eğrileri.....	42
Şekil 3.16.	Ortalama tane boyutu 20,596 µm olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin DSC Eğrileri .....	43

Şekil 3.17. Ortalama tane boyutu 13,192 $\mu\text{m}$ olan kolemanit ve bondyram ilaveli PRK malzemenin kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı eğrileri .....	44
Şekil 3.18. Ortalama tane boyutu 12,192 $\mu\text{m}$ olan kolemanit ve bondyram ilaveli PRK malzemenin DSC Eğrileri .....	45
Şekil 3.19. Ortalama tane boyutu 13,192 $\mu\text{m}$ olan kolemanit ilaveli PRK malzeme ile ortalama tane boyutu 13,192 $\mu\text{m}$ olan kolemanit ve bondyram ilaveli PRK malzemenin DSC eğrilerinin karşılaştırılması .....	46
Şekil 3.20. Ortalama tane boyutu 6,473 $\mu\text{m}$ olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin TMA eğrileri.....	47
Şekil 3.21. Ortalama tane boyutu 6,473 $\mu$ olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin termal genişleme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri .....	48
Şekil 3.22. Ortalama tane boyutu 13,192 $\mu\text{m}$ olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin TMA eğrileri.....	48
Şekil 3.23. Ortalama tane boyutu 13,192 $\mu$ olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin termal genişleme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri .....	49
Şekil 3.24. Ortalama tane boyutu 20,596 $\mu\text{m}$ olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin TMA eğrileri.....	50
Şekil 3.25. Ortalama tane boyutu 20,596 $\mu$ olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin termal genişleme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri .....	50
Şekil 3.26. Ortalama tane boyutu 13,192 $\mu\text{m}$ olan kolemanit ve bondyram ilaveli PPH malzemenin TMA eğrileri .....	51
Şekil 3.27. Ortalama tane boyutu 13,192 $\mu\text{m}$ olan kolemanit ve bondyram ilaveli PPH malzemenin termal genişleme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri.....	51
Şekil 3.28. Ortalama tane boyutu 13,192 $\mu\text{m}$ olan kolemanit ilaveli PHK malzemenin ve bondyram ilaveli PHKB malzemenin termal genişleme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrilerinin karşılaştırılması .....	52
Şekil 3.29. Ortalama tane boyu 20,596 $\mu\text{m}$ olan kolemanit ilaveli PHK ve PHEK malzemenin 40 °C 'deki termal genişleme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri .....	53
Şekil 3.30. Ortalama tane boyutu 20,596 $\mu\text{m}$ olan kolemanit ilaveli PHK ve PHEK malzemenin 80 °C 'deki Termal Genleşme Katsayısı ve Yumuşama Sıcaklığı eğrileri.....	53
Şekil 3.31. Ortalama tane boyu 6,473 $\mu\text{m}$ olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin TMA eğrileri.....	54
Şekil 3.32. Ortalama tane boyutu 6,473 $\mu$ olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin termal genişleme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri .....	55
Şekil 3.33. Ortalama tane boyutu 13,192 $\mu\text{m}$ olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin TMA eğrileri.....	55
Şekil 3.34. Ortalama tane boyutu 13,192 $\mu$ olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin termal genişleme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri .....	56

Şekil 3.35. Ortalama tane boyutu 20,596 µm olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin TMA eğrileri.....	57
Şekil 3.36. Ortalama tane boyutu 20,596 µm olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin termal genişleme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri .....	57
Şekil 3.37. Ortalama tane boyutu 13,192 µm olan kolemanit ve bondyram ilaveli PRK malzemenin TMA eğrileri .....	58
Şekil 3.38. Ortalama tane boyutu 13,192 µm olan kolemanit ve bondyram ilaveli PRK malzemenin termal genişleme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri.....	59
Şekil 3.39. Ortalama tane boyutu 13,192 µm olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin ve bondyram ilaveli PRKB malzemenin termal genişleme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrilerinin karşılaştırılması .....	60
Şekil 3.40. Kolemanit bor maddesi'ne ait SEM görüntüleri (x250 büyütme) .....	61
Şekil 3.41. Kolemanit bor maddesi'ne ait SEM görüntüleri (x4000 büyütme) .....	61
Şekil 3.42. Kolemanit bor maddesi'ne ait SEM görüntüleri (x1200 büyütme) .....	62
Şekil 3.43. PHK natürel malzemeye ait SEM görüntüleri (Çentik dibi x65 büyütme) .....	62
Şekil 3.44. PHK natürel malzemeye ait SEM görüntüleri (Çentik dibi x1000 büyütme) .....	63
Şekil 3.45. PHK7510 kodlu malzemeye ait SEM görüntüleri (Çentik dibi x65 büyütme) .....	63
Şekil 3.46. PHK7510 kodlu malzemeye ait SEM görüntüleri (Çentik dibi x1000 büyütme) .....	64
Şekil 3.47. PRK natürel malzemeye ait SEM görüntüleri (Çentik dibi x65 büyütme) .....	64
Şekil 3.48. PRK natürel malzemeye ait SEM görüntüleri (Çentik dibi x1000 büyütme) .....	65
Şekil 3.49. PRK7510 kodlu malzemeye ait SEM görüntüleri (Çentik dibi x65 büyütme) .....	65
Şekil 3.50. PRK7510 kodlu malzemeye ait SEM görüntüleri (Çentik dibi x1000 büyütme) .....	66
Şekil 3.51. PRK7510 kodlu malzemeye ait SEM görüntüleri (Çentik dibi x1500 büyütme) .....	66

## TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Moplen HP500N polipropilen homopolimerin fiziksel özellikleri .....	20
Tablo 2.2. ECOLEN HZ10K polipropilen homopolimerin fiziksel özellikleri.....	20
Tablo 2.3. RAE130E polipropilen random kopolimerin fiziksel özellikleri .....	21
Tablo 2.4. Kolemanit bor maddesinin özellikleri.....	21
Tablo 2.5. Kaydırıcı PE-Wax maddesine ait üretici verileri .....	23
Tablo 2.6. Maleik anhidrit maddesine ait üretici verileri .....	24
Tablo 2.7. Polipropilen homopolimer malzemenin üretim parametreleri .....	24
Tablo 2.8. Polipropilen random kopolimer malzemenin üretim parametreleri .....	24
Tablo 2.9. Ortalama partikül boyutu 6,473µm olan kolemanit içeren Moplen HP500N polipropilen homopolimerin karışım tablosu.....	25
Tablo 2.10. Ortalama partikül boyutu 13,192 µm olan kolemanit içeren Moplen HP500N polipropilen homopolimerin karışım tablosu.....	25
Tablo 2.11. Ortalama partikül boyutu 20,596 µm olan kolemanit içeren Moplen HP500N polipropilen homopolimerin karışım tablosu.....	26
Tablo 2.12. Ortalama partikül boyutu 13,192 µm olan kolemanit ve bondyram içeren Moplen HP500N polipropilen homopolimerin karışım tablosu .....	26
Tablo 2.13. Ortalama partikül boyutu 6,473µm olan kolemanit içeren RA130E polipropilen random kopolimerin karışım tablosu.....	26
Tablo 2.14. Ortalama partikül boyutu 13,192µm olan kolemanit içeren RA130E polipropilen random kopolimerin karışım tablosu.....	27
Tablo 2.15. Ortalama partikül boyutu 20,596 µm olan kolemanit içeren RA130E polipropilen random kopolimerin karışım tablosu.....	27
Tablo 2.16. Ortalama partikül boyutu 13,192µm olan kolemanit ve bondyram içeren RA130E polipropilen random kopolimerin karışım tablosu .....	27
Tablo 2.17. Ortalama partikül boyutu 20,596 µm olan kolemanit içeren ECOLEN HZ10K polipropilen homopolimerin karışım tablosu.....	28

## SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

%c	:Yüzde kristalleşme derecesi
$\Delta H$	:Erime entalpi değeri
$\Delta L$	:Boydaki değişim
K	:Kelvin
l	:Uzunluk
Lo	:İlk boy
T	:Sıcaklık
Tg	:Camsı geçiş sıcaklığı
Tm	:Erime sıcaklığı
Ty	:Yumuşama sıcaklığı
V	:Hacim
$\alpha$	:Isıl genleşme katsayısı

### Kısaltmalar

CaCO <sub>3</sub>	:Kalsiyum Karbonat
DSC	:Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
iPP	:İzotaktik polipropilen
PE	:Polietilen
PET	:Poli (etilen teraftalat)
PP	:Polipropilen
PS	:Polistiren
PVC	:Polyvinyl chloride
TMA	:Thermomechanical analysis (Termomekanik Analiz)

## **MİKROPARTİKÜL TANELİ KOLEMANİT BOR MADDESİNİN POLİPROPİLEN MALZEMESİNİN TERMAL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

### **ÖZET**

Plastik hammaddeler çeşitli yöntemlerle (özellikle şekillendirme sırasında büyük basma kuvveti uygulayabilen) ürünlere dönüştürülürken, nihai ürünün gerek maliyetlerini azaltmak, gerekse kalitesini iyileştirmek için şekillendirme öncesinde veya şekillendirme esnasında ana plastik hammaddesine, birtakım mikro tane boyulu (mikronize) dolgu ve katkı maddeleri ilave edilir. Poliolefin grubu plastiklerinden olan polipropilen (PP) ve polietilen (PE) hammaddelerinden, alışlagelmiş olarak büyük basma kuvveti uygulayabilen yöntemlerle üretilen ürünlerde de mikronize dolgular kullanılabilir. Günümüze kadar bu dolgu ve katkı maddeleri ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada da Türkiye'nin, dünyanın en büyük bor cevheri üreticisi olmasından yola çıkarak, bor cevherinin bir ürünü olan kolemanitin de dolgu maddesi olarak kullanılabilmesi öngörülmüştür. Bu amaçla termoplastik malzeme çeşitli oran ve tane boylarında kolemanit ile katkılandırılıp termal özellikleri incelenmiştir.

Termoplastik malzeme olarak polipropilen homopolimer ve polipropilen kopolimer malzemeler seçilmiştir. Eti Maden Bigadiç tesislerinden temin edilen en büyük tane boyu 75 mikron olan kolemanit bor maddesi temin edilmiştir. Farklı tane boylarında eleme yapılarak (en büyük tane boyu 75, 38, 28 mikron) elde edilen kolemanit bor maddesi ile polipropilen malzemeler farklı oranlarda ve polipropilen ile kullanımın en yaygın olan mikronize dolgu maddesi kalsiyum karbonat ve talk ile harmanlanarak yeni malzemeler elde edilmiştir. Elde edilen tüm malzemelere DSC (diferansiyel taramalı analiz) ve TMA (termomekanik analiz) deneyleri uygulanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Dolgu Maddeleri, Kolemanit, Polipropilen (PP), Termal Analiz, Termal Özellikler.

## **EFFECT OF COLEMANITE BOR MATERIAL TO POLYPROPYLENE MATERIAL'S THERMAL PROPERTIES**

### **ABSTRACT**

Plastic raw materials are converted into products in a variety of ways, both to reduce the cost and to improve the quality some micro-grain sized (micronized) fillers and additives are added before or during forming and shaping process. Micronized fillers may also be used to form polypropylene and polyethylene (polyolefin group of plastics) based products which are conventionally produced applying large pushing force. Until now, a lot of studies has been done about fillers and additives. Aim of this study is proposing colemanite as a filler material where colemanite is one of the side products of boron ore and Turkey is the world's largest producer of boron ore. For this purpose, thermoplastic material is filled with various size and ratio of colemanite and then thermal properties were examined.

The materials used in this study were homopolymer and copolymer of polypropylene. Colemanite which has a maximum grain size of 75 micron was supplied from Bigadiç plant of Eti Mine. Experiments were performed with the materials of polypropylene reinforced with smaller grain sizes of colemanite as 75, 38, 28 microns. The colemanite was added to polypropylene with different amounts for each grain size and also calcium carbonate and talk, which were the most used additives, were added. DSC and TMA experiments were performed to examine thermomechanical properties.

**Keywords:** Fillers, Colemanite, Polypropylene (PP), Thermal analysis, Thermal Properties.

## GİRİŞ

Doğada kendiliğinden oluşan kauçuk, selüloz, protein gibi polimerik yapıda bazı “doğal polimerler” bulunmaktadır. Doğal polimerler insanların ilk kez kullandığı ve günümüze kadar da kullanımını sürdürdükleri polimerlerdir.

Eski uygarlıklar doğal kauçuğu elastik ve su geçirmez malzemelerin yapımında kullanmışlar; kaplumbağa kabuklarını ve hayvan boynuzlarını biçimlendirerek değişik ürünler yapmışlardır. Proteinler (enzimler, yün, kas, saç), karbonhidratlar (polisakkaritler, nişasta, selüloz), nükleik asitler (DNA, RNA), canlılarda bulunan diğer doğal polimerlere örnektir.

Bazı uygulamalarda doğal polimerlerin kimyasal yapıları değiştirilir ve başka özelliklere sahip polimerler hazırlanır. Doğal polimerlerin yapılarının değiştirilmesi ile elde edilen polimerlere “yarı sentetik polimerler” adı verilir. Selülozun nitrolanması Alexander Parkes ve Hyatt kardeşler tarafından 1860’larda gerçekleştirilmiş ve sözü edilen araştırmacılar selülozu düşük oranda nitrolayarak “selüloid”i sentezlemişlerdir. Selüloid, ticari açıdan ümit verici ilk yarı-sentetik polimer olmuştur. Sıcaklık ve basınç altında biçimlendirilen selüloitten o dönemlerde; otomobil emniyet camları, fotoğraf filmi, tarak, kutu, bıçak sapı, golf topu, bilardo topları (fildişi yerine), gibi değişik malzemeler üretilmiş, en önemli ticari başarısını ise takma diş yapımında kullanılmasıyla kazanmıştır. Selüloid, ilk yarı-sentetik polimer olarak kabul edilir.

Küçük moleküllerden yola çıkılarak hazırlanan ilk sentetik polimer fenol ve formaldehitten sentezlenen “bakalit”tir. Bakalit, 1909’da Leo Baekeland tarafından ticari bir ürün haline getirilmiş ve vana parçaları, bıçak veya alet sapları, düğme gibi kalıplanarak hazırlanan parçaların yapımında kullanılmıştır.

Yukarıda verilen örnekler, polimerik maddelerin varlığının ve yapılarının bilinmediği dönemlerdeki uygulamalardır. Polimerlerin yapısının aydınlatılmasından sonra

(1930), uygun monomer veya çıkış maddelerinden yola çıkılarak çok sayıda sentetik polimerin sentezi yapılmış ve ticari üretimi başlamıştır.

Polimerler, son ürün haline getirilirken içlerine çoğu kez plastikleştirici, boya, antioksidant, stabilizator vb. katkı ve dolgu maddeleri karıştırılır (Saçak, 2005).

Dolgu malzemeleri katı katkılardır ve plastik matrislerden farklı olarak polimerlere özelliklerini arttırmak amacıyla eklenirler, genellikle de inorganiklerdir. Aktif olmayan dolgu malzemeleri polimerin bulk modülünü arttırırken fiyatını düşürür, aktif dolgu maddeleri ise belirli fiziksel ve/veya mekanik özelliklerde spesifik geliştirmeler yapar; bu nedenle de katkı malzemeleri olarak da adlandırılabilirler.

Günümüzde katkı ve dolgu malzemelerinin bu kadar geniş bir alanda kullanılması, bu malzemelerin önemini gösterir. İlk başlarda kullanım amaçları sadece üretim maliyetlerini azaltmak olsa da artık günümüzde belirli plastik malzemelerin özelliklerinde seçilebilir modifikasyon yapmak amacıyla kullanılırlar (Schlumpf, 1993). Katkı ve dolgu malzemeleri genellikle şu amaçlar için kullanılırlar:

- İşlenebilirliği arttırmak
- Malzemenin fiyatını düşürmek
- Büzülmeyi azaltmak
- Tepki gösteren malzemeleri seyrelterek veya azaltarak daha yüksek pişirme sıcaklıklarına izin verebilmek
- Yüzey kalitesini arttırmak
- Genleşme katsayısı, esneklik, iletkenlik gibi termal özellikleri değiştirmek
- İletkenlik ve direnç gibi elektriksel özellikleri arttırmak
- Üretim ve kullanım esnasındaki bozunmalardan kaçınma
- İstenilen renk ve tona ulaşabilme
- Modül, dayanım, sertlik, aşınma dayanımı ve tokluk gibi mekanik özellikleri arttırmak
- Sürtünme katsayısını azaltmak (Richardson ve Lokensgard, 1997).

## 1. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

### 1.1. Polimerlerin Termal Özellikleri

Plastiklerin sıcaklık karşısında gösterdiği özellikler, işlenmelerini ve kullanılmasını etkileyen en önemli özelliklerdir. Plastikler özellikle termoplastikler, sıcaklıkta önce yumuşarlar, daha sonra erirler ve soğutuldukları zaman tekrar eski haline dönerler. Aynı şekli almasalar bile aynı yapılarını korurlar (Kaya, 2005).

Polimer zincirlerinden oluşan bir kütleye (polimer madde) ısı şeklinde enerji verildiğinde, polimer zincirlerinin hareketliliğinde artışlar meydana gelir. Başlangıçta polimer zincirinin küçük küçük parçalarında oluşan bu hareketlilik, ısı arttıkça giderek büyük parçaları kapsar ve tümüne yayılır. Bu konumda polimer zincirleri birbiri üzerinden kaymaya başlar ve katı polimer, eriyerek akar. Polimerleri şekillendirirken; polimer malzemenin belli sıcaklık değerinde sıvı hale geçmesi olayından faydalanılır. Böylece karışım, ters işlemle soğutulup katılaştırılmakta ve plastik parça kalıptan çıkarılarak kullanıma sokulabilmektedir. Bazı plastiklerde istenildiğinde bu katı plastik, tekrar ısıtılıp eritilebilir, soğutulup karıştırılabilir ve tamamen fiziksel ve tersinir olan bu dönüşüm tekrarlanabilir. Bu tür plastiklere “termoplastik” adı verilmektedir. Çok yaygın olarak kullanılan polimerlerin hemen hemen hepsi (PE, PVC, PS, PP gibi) termoplastiktir.

Bunun yanı sıra, ısı ile farklı bir davranış gösteren ikinci grup polimer ailesi de bulunmaktadır. Isı ile bir kez şekil verildikten sonra tekrar ısıtıldıklarında bozunan bu grup “termoset” polimerlerdir ve bunlar ısıtıldıklarında yumuşamaz ve ergimezler (fenol-formaldehit, üre-formaldehit gibi) (Savaşçı ve diğerleri, 2002).

Termoplastikler, sıcaklık karşısında yumuşama ve bozunma göstermesi nedeniyle yüksek sıcaklıkta uzun süre kullanılmazlar. Diğer taraftan termosetler ısı ile çapraz bağlanarak ve kür olarak eriyen ve çözünmeyen bir durumdan, çözünmez, erimez, katı ve sert bir konuma geçer.

Plastikler, metallere ve cama göre ısı ile daha fazla genişlerler. Özellikle termoplastiklerin genişlemesi yaklaşık 2-10 kat daha fazladır. Isı ile genişleme, sıcaklıktaki bir derecelik değişikliğin plastik maddenin uzunluğunda yaptığı değişiklik olarak tanımlanabilir. Her plastik maddenin ısı ile genişleme katsayısı farklıdır.

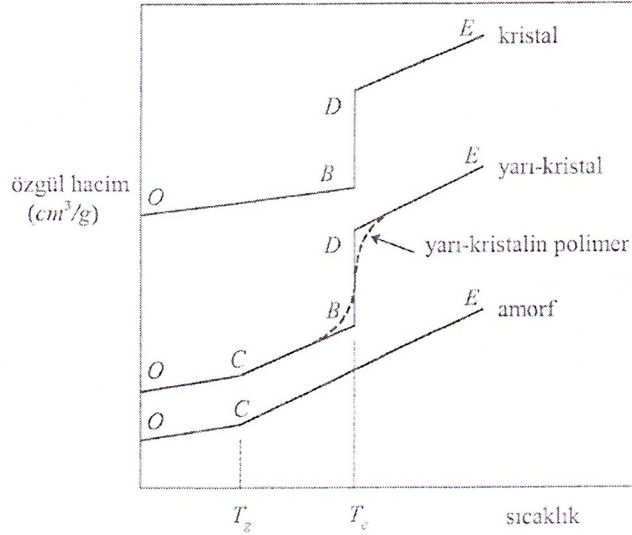
Polimerler viskoelastik malzemeler olduklarından, sıcaklığa bağlı olarak camsı bir yapıdan, katı, kauçuğumsu bir yapıya geçebildikleri gibi sıvı halde de bulunurlar. Tüm plastikler belli bir sıcaklığın altına kadar soğutulduğunda sert, kırılğan, cama benzer özellik gösterirler. Plastiklerin cama benzer özellik gösterdikleri sıcaklık camsı geçiş sıcaklığıdır ( $T_g$ ). Bu sıcaklığın altında polimerin uzaması ve esnekliği az, sertliği fazladır. Bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda polimer kauçuğumsu bir şekil almaktadır.

Amorf yapıda olan plastikler, düşük sıcaklıkta tok, kırılğan, cama benzer malzeme özelliği gösterirler ve yüksek sıcaklıkta yumuşak, deforme olabilen ve kauçuğumsu bir yapıya geçerler. Kristal yapıda olan polimerler ise yüksek sıcaklıkta yumuşarlar ve erirler. Soğutuldukları zaman tekrar eski kristal yapılarına dönerler. Bazı polimerler hem kristal yapı hem de amorf yapı içerirler. Bu tür polimerler, hem erime sıcaklığı hem de camsı geçiş sıcaklığına sahiptirler. Ancak böyle bir polimerde erime, polimerin kristal yapı içeren bölümü için geçerlidir.

Camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) gibi erime sıcaklığı da ( $T_m$ ) plastikler için önemli bir özelliktir. Erime sıcaklığı plastiklerin işlenmesiyle ilgili bir özelliktir. Bazı plastikler yüksek sıcaklıkta işlenebilir ve kullanılabilirler. Ancak genel olarak plastikler yüksek sıcaklığa pek dayanıklı değildir ve yüksek sıcaklıkta bozunurlar. Artan sıcaklıkla önce yumuşarlar, mekanik özelliklerini kaybederler, belirli bir sıcaklıkta erirler ve daha da yüksek sıcaklıkta bozunarak kimyasal özelliklerini kaybederler (Kaya, 2005).

### 1.1.1. Camsı geçiş sıcaklığı

Doğrusal ve dallanmış zincirlerden oluşan amorf ve yarı-kristal polimerler camsı geçiş sıcaklığı üzerinde yumuşarlar. Sıcaklık yumuşama noktası üzerinde arttırıldığında yarı-kristal polimerler belli bir sıcaklıkta erir, amorf polimerler ise kağıuçugumsu, zamksı davranışlar üzerinden geçerek sıvı görüntüsü alırlar. Sözü edilen ısıl geçişler sırasında polimerlerin özgül hacim ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ), özgül ısınma ısısı ( $\text{J}/\text{kgK}$ ) gibi bazı özelliklerinde değişme gözlenir. Isıtılan (veya soğutulan) bir polimer örneğinin bu tür özellikleri izlenerek camsı geçiş ve erime sıcaklıkları bulunabilir. Şekil 1.2.'de amorf, yarı kristal ve kristal maddeler için tipik sıcaklık-özgül hacim ilişkileri verilmiştir.



Şekil 1.1. Amorf, yarı-kristal ve tam kristal maddelerin sıcaklıkla özgül hacimlerdeki değişim

Tam kristal maddelerin özgül hacimleri erime noktasına kadar belli bir hızla artar. Erime noktasına ulaşıldığında kristal yapı bozunur ve madde erir. Kristal yapının tamamen bozunmasını sağlayacak ısı alınana kadar sistemin sıcaklığı değişmez (erime süresince). Erime sırasında gerçekleşen katı-sıvı faz değişimi nedeniyle hacimde sıçrama biçiminde bir artış gözlenir. Hal değişiminin gözlemlendiği bu tür ısıl geçişlere, birincil ısıl geçişler denir.

Camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan amorf bir madde ısıtıldığında özgül hacim tam kristal maddelerdeki gibi belli bir hızla artar. Bu artış Şekil 1.1'de OC doğrusuyla verilmiştir. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde özgül hacmin sıcaklıkla değişim hızı

yükselir ve sıcaklık özgül hacim doğrusunda bir kırılma gözlenir. Bu tür geçişte madde hal değiştirmemiş, sabit basınç altındaki ısınma ısısının büyüklüğü değişmiştir (ikincil geçiş).

Yarı-kristal polimerlerin sıcaklık-özgül hacim grafikleri, amorf ve tam kristal maddelerin grafiklerinin birleşimine benzer. Camsı geçiş sıcaklığına ulaşıldığında polimer örgüsünde amorf bölgelerin katkısıyla özgül hacmin sıcaklıkla artış hızı yükselir ve sıcaklık-özgül hacim doğrusunda bir kırılma gözlenir. Erime noktasına ulaşıldığında ise polimerin kristal bölgeleri erir.

Camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan polimerlerin amorf ya da kristal bölgelerindeki zincirlerde yer alan atomlar ötelenme, titreşim gibi küçük moleküller için de geçerli olan atom hareketlerini sürdürürler. Ancak, zincirler eğilip bükülme türü hareketleri yapamazlar. Bu nedenle polimer zincirleri, dışarıdan yapılan mekaniksel etkiler altında biçimlerini değiştiremezler ve aşırı zorlamalarda kovalent bağlar üzerinden kırılırlar.

Camsı geçiş sıcaklığına ulaşıldığında amorf bölgelerdeki zincirlerin eğilip bükülme hareketleri yapılabilmesi için gerekli enerji karşılanır ve polimer yumuşar. Bu anlamda camsı geçiş sıcaklığı, zincir hareketlerinin başladığı sıcaklıktır. Polimerlerde camsı geçiş sıcaklığına gelmeden önce bir dereceye kadar yumuşama gözlenebilmektedir (Saçak, 2005, Richardson ve Lokensgard, 1997).

Tam amorf polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılmaları sürdürülürse, polimer zincirlerinin enerjisi dolayısıyla hareketliliği dereceli artar ve polimer kauçuğumsu, zamksı davranışlar üzerinden sıvılaşır.

Camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki yarı-kristal polimerlerin zincirleri, kristal bölgelerin etkisinden dolayı dışarıdan kesme, koparma gibi bir etki yapılmadıkça erime noktasına kadar birbirlerinden ayrılmazlar. Erime noktası üzerinde ise zincirler bağımsız hareket edebilir.

Polimerlerin özellikleri ve kullanım yerleri camsı geçiş sıcaklıklarına yakından bağlıdır. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde kullanılan polimerlerde, dıştan yapılan mekaniksel etkiler zincir hareketleriyle karşılanır ve polimere yüklenen enerji

polimer örgüsü içerisinde kolayca dağıtılır. Alışveriş poşetleri genelde camsı sıcaklığı yaklaşık  $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$  olan polietilenden yapılır. Polimer normal kullanımında yumuşama noktası üzerinde bulunduğundan katlama, buruşturma, bükme gibi mekaniksel etkilerden zarar görmez.

Ayran ve yoğurt kaplarının yapımında camsı geçiş sıcaklığı  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  dolayında olan polistiren, plastik su şişelerinin yapımında camsı geçiş sıcaklığı  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  dolayında olan poli (etilen tereftalat) (PET) kullanılır. Her iki polimerin kullanım sıcaklıkları camsı geçiş sıcaklıklarının altındadır ve bu polimerlerden yapılmış malzemeler bir kaç kez avuç içinde büküldüğünde kırılırlar.

Camsı geçiş sıcaklığının anlamı, ayrıca, serbest hacim kavramı üzerinden de yorumlanmaktadır. Polimerin kırılğan yapıdan yumuşak bir yapıya geçebilmesi için polimer zincirlerinin kendi etraflarında eğilip-bükülme hareketlerini yapabilmeye yetecek kadar bir hacme gereksinimleri vardır. Serbest hacim, toplam polimer hacmi içerisinde polimer zincirlerinin kendi hacimleri dışında kullanabilecekleri diğer boş yerlerin tamamı anlamındadır. Bir başka tanımı, toplam polimer hacmi içerisinde polimer molekülleri tarafından kullanılmayan hacim şeklinde yapılabilir (Saçak, 2005).

### **1.1.2. Isıl genleşme**

Çoğu malzemeler ısıtıldığında genişler (hacmi artar), soğutulduğunda ise büzülür (hacmi azalır). Polimerler ısıtıldıklarında, zincirler üzerinde bulunana atomların titreşimleri artarak birbirlerinden belli derecede uzaklaşırlar ve sonuçta polimerde genleşme gözlenir. Polimerlerin genleşme değerleri metal ve seramiklerden daha fazladır, ısıtıldıklarında metallerden 5-10 kat fazla genişleyebilirler.

Polimerlerin ısı etkisindeki hacimlerinin artması, birden fazla parça bir araya getirilerek üretilen malzemelerde ve içlerine metal yerleştirilen polimerik ürünlerde önemlidir. Bu tür malzemeler yapımlarında kullanılan metal ve plastiklerden yapılan dişliler gibi sürtünme etkisinde kalan parçalarda, sürtünme ısısından dolayı polimerin genleşmesi kaçınılmazdır (Saçak, 2005, Richardson ve Lokensgard, 1997).

Malzemenin birim uzunluğu başına boyundaki uzama doğrusal ısı genleşme şeklinde tanımlanır. Şekilde polimerden yapılmış bir malzemenin doğrusal ısı genleşmesi gösterilmiştir. Malzemenin ilk boyu  $L_0$ , ısıtma sonunda malzeme uzunluğundaki değişim  $\Delta L$  ise, doğrusal ısı genleşme;

$$\text{Doğrusal ısı genleşme} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (1.1)$$

bağıntısıyla verilir. Doğrusal ısı genleşme birimsizdir, ancak sıkça mm/mm, mm/m vb. birimler kullanılır.

Malzemelerin ısı genleşmelerinin karşılaştırılmasında, ısı genleşme katsayısı ( $\alpha$ ) adı verilen özelliğin karşılaştırılması daha yararlıdır. Isı genleşme katsayısı, birim sıcaklık artışı başına malzeme boyutlarından birisindeki (genellikle uzunluk) değişmeyi gösterir ve uzunluktaki değişim göz önüne alındığında Denklem (1.2) ile ısı genleşme katsayısı ifade edilir.

$$\alpha = \left( \frac{\Delta L}{L_0} \right) \frac{1}{\Delta T} \quad (1.2)$$

Bağıntıdaki  $\Delta T$ , ölçüm yapılan sıcaklık aralığıdır. Isı genleşme sabitinin birimi  $1/^\circ\text{C}$  olmakla birlikte çoğunlukla  $\text{mm}/(\text{mm}^\circ\text{C})$  veya  $\text{m}/(\text{m}^\circ\text{C})$  birimleri ile verilir (Saçak, 2005).

## 1.2. Polipropilen (PP)

Polipropilen sanayide geniş kullanım alanı olan kolay işlenebilirliği ve iyi mukavemet performansı, yüksek kimyasal direnç ve aşınma direncinden dolayı en yaygın kullanılan plastiklerdendir (Chand N., Dwivedi U. K., 2006) Polipropilen, monomeri olan propilen moleküllerinin polimerizasyonu sonucunda elde edilen termoplastik bir malzemedir. Monomerleri birbirine bağlamanın pek çok yöntemi vardır, fakat pek çok çeşidiyle ticari olarak en çok kullanılan durumdaki polipropilen kristallenebilir polimer zincirleri oluşturacak şekilde katalize edilir. Bu durum malzemeye iyi bir fiziksel, mekanik ve termal özellik sağlayan yarı kristal katı durumunda bir yapı sağlar.

Çoğu termoplastik malzemede olduğu gibi, PP'nin erime durumundaki temel özellikleri polimer zincirlerinin ortalama uzunluğuna ve malzemedeki polimer

zincirlerinin uzunluğunun dağılımına bağlıdır. Katı halde, PP'nin temel özellikleri, polimer zincirlerinden oluşmuş olan amorf ve kristalin bölgelerin miktarı ve çeşidini yansıtmaktadır.

Yarı-kristalin PP, kristal ve amorf fazların her ikisini de içeren termoplastik bir malzemedir. Her fazın göreceli miktarı, polimer zincirlerinin yapısal ve sterokimyasal karakteristiklerine ve resin malzemenin hangi şartlar altında ekstüzyon, ısıll şekillendirme ve kalıplama yöntemiyle fiber, film veya çeşitli geometrik şekillerdeki son ürünlere dönüştürüldüğüne bağlıdır (Kissel ve diğerleri, 2003). Polipropilen, halojenleri içeren kimyasallar, nitrik asit ve çok kuvvetli oksitleyici maddelerden başka kimyasal maddelerce etkilenmez. Oda sıcaklığında polipropileni çözebilecek hiçbir çözücü yoktur. Her poliolefin gibi polipropilen de su, tuzlu ve asidik çözeltilere karşı mükemmel dayanıklılık göstermektedir. 80 °C'nin üzerinde toluen, ksilen ve trikloroetilen gibi klorlu hidrokarbonlarda çözünmektedir. Kuvvetli sülfürik asit polimeri etkilemektedir. Gaz geçirgenliği düşüktür (Kaya, 2005).

PP, oda sıcaklığında mükemmel fiziksel, mekanik ve termal özelliklere sahiptir. Nispeten sert ve yüksek ergime noktasına, düşük yoğunluğa sahiptir ve göreceli olarak darbeye dayanıklıdır. Bu özellikler, zincirlerin düzenini (taktisitesi), içeriğini, dağılımını ve ortalama zincir uzunluğunu değiştirilmesi ve polimer zincirine örneğin etilen gibi bir komonomerin eklenmesi, resin malzemeye darbe düzenleyici eklenmesi gibi basit yöntemlerle değiştirilebilir. Örneğin PP Random kopolimerin erime sıcaklığı 145 °C iken PP homopolimerin erime sıcaklığı 160 °C civarındadır.

PP, yarı-kristalin katı formda yalnızca propilen monomeri içeriyorsa homopolimer PP, zincirlerde %1-8 oranında komonomer olarak etilen içeriyorsa random kopolimer PP olarak adlandırılır (Kissel ve diğerleri, 2003) .

### **1.2.1. Homopolimer PP**

Kimyasal açıdan en basit yapıdaki plastikler homopolimerlerdir, çünkü tek bir temel yapıları vardır (Richardson ve Lokensgard, 1997).

Homopolimer PP, PP çeşitleri arasında en yaygın kullanıma sahip gruptur. Monomerleri birbirine stereospesifik bir şekilde bağlayan katalizörleri kullanarak, kristallenebilir, polimer zincirleri üreten birden fazla reaktör tasarımı ile üretilebilir.

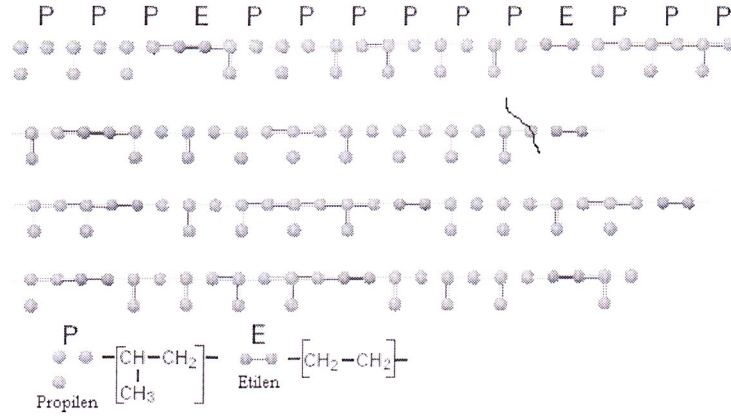
Kristalleşmesi ya da hangi ölçüde kristalleşeceği sıvı fazdan katı faza geçerken polimer zincirlerinin birbirine dolanış şekline ya da ısıtılıp yumuşamış malzemenin fiber çekme gibi daha ileri bir işlem sırasında ne kadar gergin olduğuna bağlıdır.

Homopolimer PP kristal ve kristal olmayan bölgeler içerdiğinden iki fazlı bir sistemdir. Kristal olmayan amorf bölgeler, hem izotaktik PP hem de ataktik PP'den oluşur. Amorf bölgedeki izotaktik PP kristallenebilir. Bu bölgedeki izotaktik PP'ler zincirin dolaşıklığı sınırlayana kadar zamanla yavaş yavaş kristalleşecektir. PP granüllerini ya da tozu kalıpla şekillendirmede, ilk üretim aşamasından sonraki kristalizasyon miktarı sertliği gibi zamanla yavaşça artacaktır. Oldukça yaygın olarak kullanılan homopolimer PP'nin morfolojisi lifler ya da daha yumuşak bir malzeme ile birbirine bağlanmış sert mukavva parçalarından oluşan bir sisteme benzetilebilir (Kissel ve diğerleri, 2003) .

### **1.2.2. Random kopolimer PP**

Bazı plastik malzemelerin yapısında iki veya daha fazla fonksiyonel grup vardır. İki veya daha fazla fonksiyonel grubun bulunduğu yapılar kopolimer olarak adlandırılır (Richardson ve Lokensgard, 1997).

Polipropilen random kopolimer (PP-R), farklı bir monomer molekül bileşiminden oluşan ve polimer zincirlerinin basit yapılarında bulunduğu polipropilen türleridir (Şekil 1.3). İzotaktik polipropilenin (iPP) en çok etilen monomeri ile kopolimerizasyonu sonucu elde edilen PP-R malzemeler, en çok %15 etilen miktarına sahiptirler. Kristalleşme kabiliyeti yüksek olan iPP'nin dezavantajlı özelliklerini iyileştirmek amacıyla gerçekleştirilen kopolimerizasyon işlemi etilen monomerleri iPP molekül zincirinde bozucu eleman olarak bulunurlar. iPP'nin kristalleşme kabiliyetinin %20 etilen miktarına kadar korunabilmesinin yanında, ticari değerdeki PP-R'in özellikleri, etilen miktarının varyasyonları ile değiştirilebilmektedir (Moore, 1996, Neissl ve Diğerleri 1992, Dominghaus, 1992, Akkurt, 1991).



Şekil 1.2. Polipropilen random kopolimer zincir yapısı (Bresser, 2001)

İzotaktik polipropilene göre;

- Yüksek esneklik kabiliyeti ile birlikte ısı etkilerine karşı şeklini daha iyi koruyabilme kabiliyeti,
- Çok yüksek bir saydamlık ve düşük sıcaklıklarda daha büyük darbe mukavemeti,
- Çok iyi bir rijitlik-darbe mukavemeti davranışı göstermektedirler (Krotkine ve diğerleri, 1999, Schöpf ve Schneider, 1997, Huck, 1997, Langius, 1997, Paulik ve diğerleri, 1996, Kunzer ve Wieners, 1996).

Polipropilen random kopolimerlerde, izotaktik polipropilenin kristalleşme derecesini düşürmek amacıyla iPP zincirine bozucu olarak yerleştirilen etilenin, malzeme üzerindeki etkilerinin iyi anlaşılabilmesi için ana malzeme olan polipropilenin tanınması gerekmektedir (Berger ve diğerleri, 1998, Mülhaupt ve Stricker, 1997, Schreiner ve Seiler, 1995).

Random kopolimerler propilen ve az miktardaki etilenin (genellikle %7 ya da daha az oranda) tek bir reaktörde kopolimerlenmesi sonucu elde edilen etilen/propilen kopolimeridir. Kopolimerlenmiş etilen polimer zincirlerinin özelliklerini oldukça değiştirir ve pazarda daha iyi darbe özelliklerine sahip olan, daha berrak, daha az puslu, erime sıcaklığı daha düşük ve esneklik özellikleri gelişmiş bir termoplastik ürünün satılmasına yol açar. PP zincirindeki etilen monomeri kendisini zincir düzenini bozan bir kusurmuş gibi açığa çıkarır ve zincirin kristallenebilirliğini engeller. Etilen oranı arttıkça kristalite oranı kademeli olarak azalır ve bu da daha düşük bir erime noktası olmasına neden olur. Zincire katılacak etilen oranı termal,

optik ve mekanik özellikleri dengeleyecek şekilde ayarlanır (Kissel ve diğerleri, 2003).

### **1.3. Mikro Partikül Takviyeli Dolgu Malzemeleri**

Plastik hammaddelerin farklı yöntemlerle ürünlere dönüştürülmesi esnasında son ürünün gerek maliyetini azaltmak gerekse de mekanik özellikler, görünüm vb. özelliklerini iyileştirmek için şekillendirme esnasında ana plastiğe bir takım katkı ve dolgu maddeleri ilave edilmektedir. Bu bağlamda mikro partikül dolgulu plastik malzemeler yıllardan beri birçok alandaki çeşitli uygulamalar için büyük oranlarda kullanılmaktadır (Mareri ve Diğerleri, 1998, Mısra, 2004, Şahin ve Yayla, 2005, Karger, 1999).

İstenilen amaca uygun mineral dolgu maddeleri kendi aralarında inorganik ve organik olmak üzere iki grupta toplanır. Esas itibari ile plastik malzemelere ilave edilen rijit partiküller bu sınıflandırmanın birinci kısmı yani inorganik dolgular içerisinde yer almakla birlikte daha az sıklıkla organik dolgular da kullanılmaktadır. İnorganik dolgu maddeleri içerisinde talk, mika, wollastonite, kaolin, kalsiyum karbonat (kalsit) termoplastik malzemeler ile beraber kullanılanlar arasında sayılabilir. Bunlar içerisinde talk (magnezyum silikat) ve kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ) en çok kullanılanlardır (Marisa ve diğerleri, 2005, Silva ve diğerleri, 2002).

Polimer yapısı ve morfolojisini modifiye etmenin en yaygın yollarından biri de çekirdeklendiricilerin hammaddeye ilave edilmesidir (Rabello ve White, 1997), (Chacko, 1982). Başlarda polimer yığını arttırmak sureti ile hammadde maliyetini düşürmek hedeflenmiştir. Daha sonra yapılan çalışmalarda mekanik özelliklerde bir dizi iyileştirme kabiliyetlerinin fark edilmesi üzerine plastik malzemelerde dolgu maddelerinin kullanımına olan ilgi daha da arttırmıştır (Osman ve diğerleri, 2004).

Dolgular katı parçacıklar olup kompozisyon ve yapı olarak plastik matrisinden farklıdır. Polimere, yığını arttırmak için ilave edilen durgun veya büyütücü dolgular var olmakla beraber değişik özellikleri iyileştirmek amacı ile de aktif dolgular ilave edilmektedir. Takviye araçlarının ve dolguların geniş bir alanda kullanımı bu malzemelerin önemini göstermektedir. Günümüzde plastiklerin özelliklerinin seçici

modifikasyonu için bu tür ilaveler yapılmaktadır (Marisa ve Diğerleri, 2005, Gachter ve Müller, 1990).

Kalsiyum karbonat dünyada olduğu gibi ülkemizde de en çok rezervi bulunan beyaz mineral dolgudur (Osman ve diğerleri, 2004). Plastik, kauçuk, kağıt, kaplama, yapıştırıcı, tekstil, boya, çocuk bezi, ambalaj, halı gibi endüstrilerde yaygın kullanım alanına sahip bir mineraldir. En çok kullanılan kalsit tane boyu ortalama 20  $\mu\text{m}$ ' nin altındadır. Plastik uygulamalarında ayrı bir yeri olan kalsit, en çok polivinilklorür (PVC) ve termoset polyester alanında kullanılmaktadır (Niraj, 1997). Ayrıca bu mineralin kuvvetlendirici karakteristiği, geniş partikül aralığında kullanılabilirliği, ağırlıkça yüzde 40-50 oranlara kadar yükleme yapılabilirliği ve daha birçok özelliklerinden dolayı çok geniş ölçüde kullanılmasını sağlamaktadır. Dolguların plastiklerde kullanımı sonucu plastiğin darbe dayanımını artırma, iyi kopma uzaması, çekme dayanımı, çatlak ilerleme direnci, daha yüksek elastisite modülü, iyi yaşlanma kararlılığı, plastik reolojisi üzerine yararlı etkiler ortaya çıkmaktadır (Gachter ve Müller, 1990).

Talk,  $\text{CaCO}_3$ , mika, kaolin ve wollastonite gibi dolgu maddelerinin plastik endüstrisinde kalıplanan ürünün üretim maliyetini düşürmek amacıyla kullanımı oldukça yaygındır. Dolgu malzemelerinin yarı-kristalin termoplastiklerin kristal yapı içindeki en önemli etkisi çekirdekleştirici olarak rol almasıdır. Çekirdekleştirici etki, dolgu maddesinin çeşidine, büyüklüğüne ve yüzey işlemlerine bağlıdır (Othman ve diğerleri, 2005). Dolgu maddelerinin polimerlerde yaptığı diğer etkiler şu şekildedir:

- Yoğunluğu değiştirmek
- Plastiğin mekanik özelliklerini geliştirmek
- Isısal genişlemeyi ve büzülme ayarlamak
- Isıya karşı dayanıklılığı geliştirmek
- Elektriksel özellikleri ayarlamak ve geliştirmek
- Kimyasallara karşı direnci artırmak
- Reolojik özellikleri değiştirmek
- Plastiğin işlenmesini kolaylaştırmak
- Plastiğin görünüşünü değiştirmek
- Maliyeti düşürmek

Plastiğe katılan dolgu maddelerinden, yukarıda belirtilen hususların tümünün karşılamasını beklemek değildir. Plastiğe katılan dolgu maddesiyle birden fazla özellik değiştirmekte veya geliştirmektedir.

Dolgu maddelerinin yukarıdaki olumlu özelliklerinin yanında, plastiğin fleksibilitesini düşürmeleri dezavantajları arasında yer almaktadır. Dolgu maddelerinin plastiğe katılması, plastiğin mekanik özelliklerini etkilemektedir. Değişen özellikleri şu şekilde sıralamak mümkündür.

- Esnekliğin ve yumuşaklığın azalması
- Darbeye karşı direncin artması
- Yük altına soğu akma direncinin artması
- Elastisite modülünün artması
- Kopma direncinin artması

Partikül büyüklüğü ve saflığı dolgu maddelerinin iki önemli özelliğidir. Dolgu maddesinin partikül büyüklüğü arttıkça işlenmiş plastiğin yüzeyi matlaşmaktadır. Beyaz renkli bir dolgu maddesinde partikül büyüklüğü azaldıkça, beyazlık artmaktadır. Dolgu maddesinin partikül büyüklüğü yanında saflığı da çok önemlidir. Bazı dolgu maddelerinin düşük konsantrasyonlarda karışıma şeffaflık vermesine rağmen yüksek konsantrasyonlarda opak bir renk vermektedirler. Ayrıca dolgu maddeleri, plastiğe parlaklık ve matlık gibi özellikler kazandırmaktadır.

Katkı maddeleri ilave edilirken, doğu maddesi ve plastikleştiricinin katılma önceliklerine dikkat edilmesi gerekmektedir. Plastikleştirici katılıp iyi bir karışım sağlandıktan sonra dolgu maddesi katılmalıdır. Ayrıca dolgu maddelerinin özelliklerinden olan yağ emme özelliği iyi bilinmeli ve plastikleştirici miktarı buna göre ayarlanmalıdır.

Dolgu maddesinin plastiğe katılacak olan miktarı çok önemlidir. Çok veya az katılması, dolgu maddesinden bekleneni vermediği gibi, plastikten yapılan malzemenin kullanma süresini de etkilemektedir. Genellikle dolgu maddesi miktarı arttıkça yumuşaklık azalmakta kırılabilirlik artmaktadır.

Dolgu maddeleri seçilirken plastiğin kullanılacağı yer dikkate alınmalıdır. Elektriksel direncin istendiği yerde kalsiyum karbonat ve yanmazlığın istendiği yerde antimon trioksit gibi maddeler kullanılmalıdır. Dolgu maddelerinin kimyasal maddelere karşı olan direnci dikkate alınmalıdır (Kaya, 2005).

Plastiklere dolgu maddeleri katılırken şu hususlara dikkat edilmelidir:

- Dolgu maddesi toz halinde ise, uygun tane büyüklüğü ve dağılım göstermelidir. Bu durum dolgu maddesinin kolay akması, tozutmaması gibi işleme sırasında arzu edilen bazı parametreleri etkilediğinden dolayı içine katıldığı plastiğin fiziksel ve mekanik özelliklerinde yaratacağı etki açısından önemlidir.
- Dolgu maddesinin yüzey fiziği ve kimyası, içine katıldığı plastikte iyi bir etkileşim yaratacak şekilde olmalıdır. Zaman zaman dolgu maddeleri özel kimyasal maddelerle etkileştirilerek ya da kaplanarak (coupling agents) yüzey kimya ve fizikleri istenilen sonuçları alınmasını sağlayacak şekilde değiştirilmektedir.
- Plastik matriks içinde homojen bir biçimde dağılabilmelidir.
- İşleme sırasında, işleme makinesinin iç yüzeylerine aşındırıcı bir etki yapmamalıdır.
- İşlenmiş ürüne arzu edilen fiziksel ve mekanik özellikleri kazandırmalıdır.
- Plastiğe katılması sırasında aşırı tozlaşma ve buna bağlı olarak ortaya çıkabilecek tehlikelerde olduğu gibi işçi ve işyeri sağlığı ve güvenliğine ters düşecek özellikler taşımamalıdır.
- Yeterince ucuz olmalıdır. Zira söz konusu maddelerin bir kısmı sadece maliyetin azaltılması amacıyla plastiğe katılmaktadır. Eğer aynı zamanda plastiğin özelliklerinin iyileştirilmesi söz konusu ise, sağlayacağı özellik iyileştirme ile dolgu maddesinin fiyatı arasında bir denge bulunmalıdır (Savaşçı ve diğerleri, 2002).

Polipropilen iyi mekanik özellikleri ve işlenebilirlik kabiliyeti nedeniyle çok sayıda çeşitli doğal ve sentetik dolgu maddesi ile iyi bir uyum sağlamaktadır (Othman ve diğerleri, 2005).

### **1.3.1. Kalsiyum karbonat**

Kalsiyum karbonat, doğada silisyumdan sonra en fazla bulunan maddedir. Tebeşir, kireç taşı ve mermer kalsiyum karbonat ürünleridir (Seymour, 1971, Kaya, 2005).

Kaya olarak çıkarılan kalsiyum karbonat kırılarak ve öğütülerek toz haline getirilmektedir. Değişik partikül büyüklüğünde olan öğütülmüş kalsiyum karbonat kalsit olarak bilinmektedir. Daha çok maliyeti düşürmek amacıyla kullanılan kalsiyum karbonatın plastiğin mekanik, termal ve elektriksel özellikleri üzerine de etkisi bulunmaktadır.

Kalsiyum karbonat plastiğe takviye edici özellik sağlamaz. %10 oranında kullanıldığı takdirde PVC, PE, polipropilen, epoksi, poliester, fenolik reçine ve poliüretan köpüğünün fiziksel özelliklerini geliştirmektedir.

Çökelek kalsiyum karbonat en saf olan kalsiyum karbonattır. Kalsine edilen kireç taşı, suyla söndürülerek kalsiyum hidroksit elde edilmektedir. Kalsiyum hidroksit çözeltisinin üzerinden kalsinasyon esnasında meydana gelen karbon dioksitin geçirilmesiyle kalsiyum karbonat elde edilmektedir. Saf ve beyaz olan çökelek kalsiyum karbonat birçok plastikte özellikle PVC ekstrüzyonu, kalenderleme ve plastisol işlemlerinde kullanılmaktadır. Bir miktar stearik asit katkısıyla yüzeyi kaplanmış olan kalsiyum karbonatın işlenirliği artmaktadır. Kalsiyum karbonatın partikül büyüklüğü ve partikülün dağılımı, plastiğin fiziksel özelliklerin etkilemektedir. Ayrıca kalsiyum karbonatın plastiğe katılan miktarı, plastiğin çekme direnci, darbeye karşı dayanıklılığı ve reolojik özelliklerini de etkilemektedir (Kaya, 2005).

Polipropilene  $\text{CaCO}_3$  takviyesi ile kristalleşme derecesinde önemli bir değişiklik meydana gelmezken, enjeksiyonla kalıplama esnasında daha yüksek sertlik değeri ve kısa çevrim sürelerinde daha yüksek boyutsal kararlılık görülmektedir (Schlumpf, 1990).

### **1.3.2. Silikatlar**

Silikatlar adı altında kaolin, kil, mika ve talk dikkate alınmaktadır. Silikatlar, takviye edici olarak kullanıldıkları zaman, silisyum oksitlerine benzemektedirler. Silikatlar, polimerin sertliğini artırdığı gibi plastiğin kalıptan kolay çıkarılmasını da sağlamaktadır.

Kaolin: Polimer içerisinde iyi dağılmamasına rağmen üstün elektriksel özellik sağladığından plastıklere katılmaktadır. Partikülleri büyük olan kaolin, plastiğin çekme dayanımını, çok ince olan kaolin plastiğin eğilme gücünü ve yüzeyinin düzgün olmasını sağlamaktadır. Kaolini kullanılmasıyla yüksek voltaja dayanıklı kablo ve tellerin elektriksel izolasyonu artırılmaktadır. Ancak yüksek seviyede yağ emmesi bazı plastiklerde kullanılmasını sınırlamaktadır. Polipropilene %50 yüzeyi işlenmiş kaolin katıldığında opak kâğıt gibi bir film elde edilmektedir.

İzolasyon direncini artırmak maksadıyla PVC'ye katılan ve kablo kaplamasında kullanılan kil, PVC'nin bozunma sıcaklığını artırmaktadır.

Kuru ve yaş olarak öğütülen mika termoset plastiklerinin ısı ve elektriksel özelliklerini geliştirmektedir. Asal bir dolgu maddesi olan mika, plastiğe kaydırıcılık, beyazlık, elektriksel özellik, termal iletkenlik, yüksek özgül ısı ve düşük büzülme sağlamaktadır.

Talk: Doğal olarak bulunan magnezyum silikattır. Termoset ve termoplastik reçinelerine katıldığına orta derecede beyazlık temin edilmekte, elektriksel yalıtkanlık, ısı ve rutubete karşı direnç sağlanmaktadır. Asal olması ve iyi işlenirlik isteyen yerlerde kullanılan talk, katıldığı plastiklerde takviye edici madde olarak hareket etmekte ve yük altında sapma sıcaklığını artırmaktadır (Kaya, 2005). Ayrıca talk polipropilenin kristal morfolojisine doğrudan etki eden aktif bir dolgu maddesidir (Othman ve diğerleri, 2005).

### **1.3.2. Wollastonite**

Wollastonite bulunduğu kompozitin sıcaklık değişimlerine karşı dayanımını artırır. Wollastonite sahip olduğu yüksek erime sıcaklığı ile ısı alçaltıcı rol üstlenmektedir ve bu şekilde kompozitin tamamında yüksek sıcaklığın etkisini dengelemektedir (Beck ve diğerleri, 2003). Wollastonite, eşsiz bir fonksiyonel mineral olmasına karşın polipropilen ile geçmişi oldukça kısa bir tarihe dayanır. İğnemsî kristal yapısı ve nispeten yüksek sertlik değeri ile polimere güçlendirici etki yapmaktadır.

Wollastonite, kalsiyum, silisyum ve oksijenden oluşan bir mineraldir. Moleküler formülü  $\text{CaSiO}_3$  ya da  $\text{CaO.SiO}_2$  şeklinde ifade edilebilir. Doğal wollastonite

alüminyum, demir, magnezyum, manganez, potasyum ve sodyum gibi çeşitli mineralleri çok az miktarda içerebilir. Polipropilen / wollastonite kompozitinin özelliklerini arttırmak için poliüretan, silan, aminosilan, CaCO<sub>3</sub>, ve alkisilan wollastonite'nin yüzeyini modifiye etmek amacıyla kullanılır (Meng ve Dou, 2008).

### **1.3.3. Kolemanit**

Kolemanit (Kalsiyum borat), mineraller içeren bordan meydana gelmektedir. Özel yapısı ve boratın (borik asit tuzu) bağlanma karakteristiği, modern günlük sanayi uygulamalarında anahtar olmuştur. Boratlar beyazlatmadaki leke çıkarıcı deterjan ve film üretimlerinde tampon etkisine sahip önemli bir unsurdur. Dahası boratlar, boyaların ve yapıştırıcıların viskozitesini kontrol eder. Termoplastiklerde, termal denge ve dayanıklılıklarından dolayı çeşitli nano dolgu maddeleri nano kompozit matris ve yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Ancak zayıf boyut dengesinden dolayı termoplastik matrisler ve ilgili kompozitler arasındaki ilişki sınırlıdır (URL-1: <http://www.colemanite.co.uk/index.html>). Moleküler formülü Ca<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>.5H<sub>2</sub>O şeklinde ifade edilebilir.

Kolemanit, cam fiberlerde ham madde olarak kullanılır. Türkiye'de ve dünyanın birkaç yerinde bulunur.

## **1.4. Mikro Partikül Takviyeli Dolgu Malzemelerinin Termal Özelliklere Etkisi**

### **1.4.1. DSC deneyi sonuçlarına etkisi**

Polimerlerin katkılandırılıp, DSC deneyi aracılığıyla kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı değişimini incelemek amacıyla pek çok çalışma yapılmıştır (Sorrentino ve diğerleri, 2008, Leong ve diğerleri, 2003a, 2003b, Othman ve diğerleri, 2005, Sahebian ve diğerleri, 2009, Luyt ve diğerleri, 2009, Zhaobin ve diğerleri, 2004). Yarı kristalin polimerlere partikül takviyesinin en öne çıkan özelliği, partiküllerin yapıda çekirdekleştirici etki göstermesidir. Çekirdekleştirici etki dolgu maddesinin tipine, boyutuna ve yüzey işlemlerine bağlıdır (Leong ve diğerleri, 2003, Othman ve diğerleri, 2005). Örneğin talk polipropilenin kristalleşme morfolojisinde güçlü, aktif bir rol oynamaktadır (Leong ve diğerleri, 2003, Schlumpf, 1990). İnce, geniş yüzey alanına sahip mikrokristalin talk kristalleşme derecesini arttırmak amacıyla

kullanılmaktadır. Polipropilene her ne amaçla katılırsa katılsın polimerin kristalleşme derecesini yükseltmektedir (Clark ve Sten, 2003). Kalsiyum karbonat ise polipropilenin kristalleşmesinde etkin olmayan bir rol üstlenerek çok az bir etki değişikliğe neden olmaktadır (Leong ve diğerleri, 2003, Zuiderduin ve diğerleri, 2002). Dolgu maddelerine yüzey işlemleri uygulayarak, kristalleşme derecesi artırılabilir, azaltılabilir ya da değişmeden sabit bırakılabilir (Othman ve diğerleri, 2005, Zuiderduin ve diğerleri, 2003, Meng ve Dou, 2008).

#### **1.4.2. TMA deneyi sonuçlarına etkisi**

Katkılandırılmış polimer malzemelerin termal genleşme katsayısı, camsı geçiş sıcaklığı ve belirli bir yük altındaki termal davranışını incelemek amacıyla TMA deneyi uygulanarak pek çok araştırma yapılmıştır (Lin ve diğerleri, 2009), (Sahebian ve diğerleri, 2009), (Leszczynska ve Pielichowski, 2008). Çeşitli katkı ve dolgu maddeleri ilavesi ile polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları ve termal genleşme katsayıları değerlerinde değişimler gözlenmektedir. Örneğin polipropilene talk ilavesi ile yük ve sıcaklık altındaki boyutsal kararlılık artmaktadır (Schlumpf, 1990).

#### **1.5. Çalışmanın Amacı**

Literatürde yapılmış olan çalışmalarda çeşitli polimer malzemeler çeşitli dolgu maddeleri ile katkılandırılmış ve termal özellikleri incelenmiştir. Fakat mevcut çalışmalarda polipropilenin kolemanit ile katkılandırıp termal özelliklerinin incelendiği çalışmalar bulunmamaktadır. Bu çalışmanın amacı polipropilene kolemanit bor maddesi ile katkılandırıp termal özelliklerindeki değişimi incelemektir.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 2.1. Malzeme

#### 2.1.1. Polipropilen

Resin malzeme olarak Basell firmasından temin edilen Moplen HP500N Polipropilen Homopolimer (PHK), Hellenic Petroleum firmasından temin edilen ECOLEN HZ10K polipropilen homopolimer (PHEK) ve Borealis firmasından temin edilen RA130E Polipropilen random kopolimer (PRK) kullanılmıştır.

Moplen HP500N adlı polipropilen homopolimerin fiziksel özellikleri Tablo 2.1’de, ECOLEN HZ10K polipropilen homopolimerin fiziksel özellikleri Tablo 2.2’de, RAE130E polipropilen random kopolimerin fiziksel özellikleri ise Tablo 2.3’de gösterilmektedir.

Tablo 2.1. Moplen HP500N Polipropilen Homopolimerin Fiziksel Özellikleri

Yoğunluk	0,9 g/cm <sup>3</sup>
MFI	12 g/10 dk. (230 °C/2,16kg)
Çekme modülü	1550 Mpa
Akma Gerilmesi	35 Mpa
Charpy Darbe Dayanımı	0°C’de 30 kJ/m <sup>2</sup> 23 °C’de 110 kJ/m <sup>2</sup>

Tablo 2.2. ECOLEN HZ10K Polipropilen Homopolimerin Fiziksel Özellikleri

Yoğunluk	0,9 g/cm <sup>3</sup>
MFI	3,2 g/10 dk. (230 °C/2,16kg)
Çekme modülü	1450 Mpa
Akma Gerilmesi	34 Mpa
İzod Darbe Dayanımı	23 °C’de 45j/m

Tablo 2.3. RAE130E polipropilen random kopolimerin fiziksel özellikleri

Yoğunluk	0,9 g/cm <sup>3</sup>	
MFI	12 g/10 dk. (230 C/2,16kg)	
Çekme modülü	1450 Mpa	
Akma Gerilmesi	33 Mpa	
Charpy Darbe Dayanımı	0°C'de 3,5 kJ/m <sup>2</sup>	23° C'de 20 kJ/m <sup>2</sup>

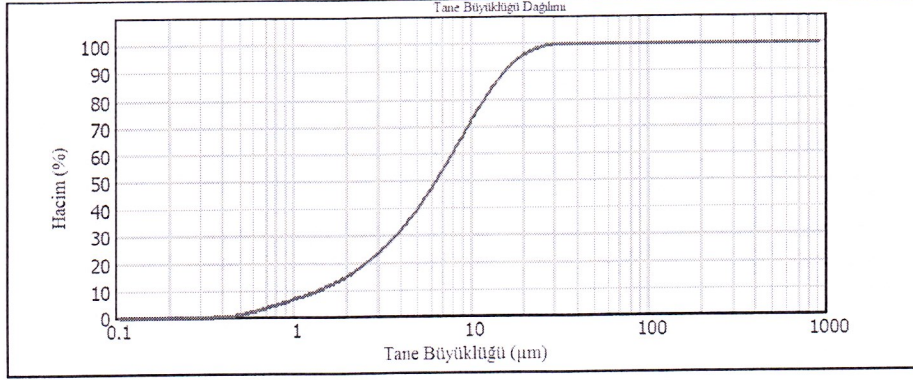
### 2.1.2. Öğütülmüş kolemanit bor maddesi

Öğütülmüş kolemanit bor maddesi Eti Maden Bigadiç tesislerinden Elek altı 75 µ olarak alınmıştır. Fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.4'de gösterilmiştir. Elek altı 75 µm öğütülmüş kolemanitten elek altı 38 µm ve 28 µm olan kolemanit malzemeler Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü bünyesinde bulunan laboratuvarlarında elenerek (kuru eleme ile) elde edilmiştir.

Tablo 2.4. Kolemanit Bor Maddesinin Özellikleri

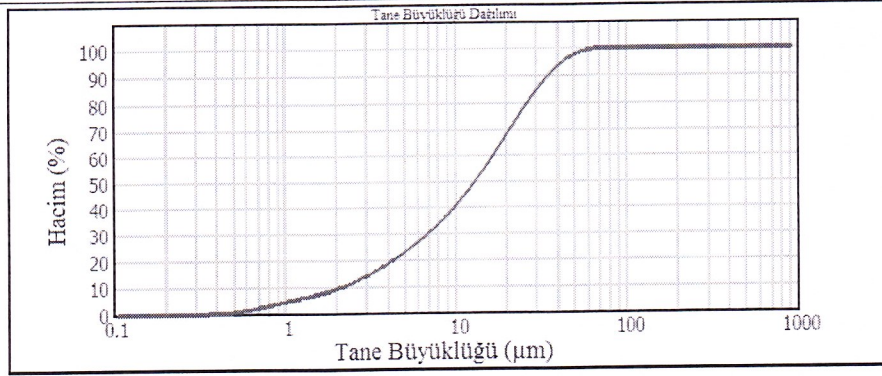
Kimyasal Özellikler		Fiziksel Özellikler		
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42%	Özgül Ağırlık	0,80-1,00 ton/m <sup>3</sup>	
CaO	27%	Birim Hacim Ağırlığı	1.02 gr/cm <sup>3</sup>	
SiO <sub>2</sub>	6,5%	Ortalama Partikül Boyutu	6,473µ	13,192µ
SO <sub>3</sub>	0,5%			20,596µ

d(0.1): 1.421 um d(0.5): 6.473 um d(0.9): 15.979 um



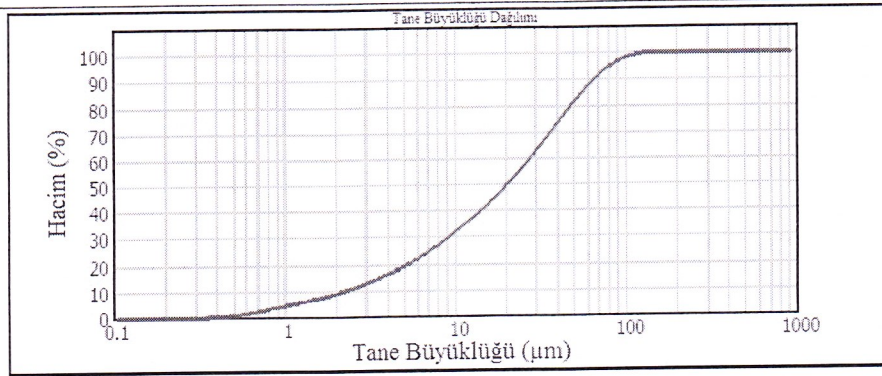
Şekil 2.1. Elek altı 28 µm olan öğütülmüş kolemanitin tane boyu analizi

d(0.1): 2.226 um d(0.5): 13.192 um d(0.9): 35.590 um



Şekil 2.2. Elek altı 38 µm olan öğütülmüş kolemanitin tane boyu analizi

d(0.1): 2.305 um d(0.5): 20.596 um d(0.9): 66.559 um



Şekil 2.3. Elek altı 75 µm olan öğütülmüş kolemanitin tane boyu analizi

### 2.1.3. Kaydırıcı wax maddesi

PE wax masterbatch işlemi esnasında polimer matraste organik ve inorganik pigmentlerin dağılımını arttırır. Ayrıca sistemin yumuşama noktası değerini aşağıya çekerek granül üretimini kolaylaştırır. PVC için çok iyi bir iç yağlayıcıdır. PVC uygulamalarında PE Wax kullanıldığında nihai ürün parlak olmaktadır.

PE Wax kullanımı ayrıca çatlamayı azaltan özellik yüklediğinden ekstrüzyon kapasitesi artmaktadır. PE Wax kullanımı üründe renk değişikliğine neden olmaz çünkü iyi bir oksidasyon dayanımı vardır.

Bu çalışmada homopolimerlerde partikül dağılımına faydalı olabileceğinden, teknik özellikleri Tablo 2.5’de verilen, polietilen (PE) temelli PE-Wax kullanılmıştır.

Tablo 2.5. Kaydırıcı PE-Wax maddesine ait üretici verileri

	Birim Sistemi	PE-Wax
Yapı	-	$n_{av}=700$ (daha az moleküler polimer)
Görünüş	-	Beyaz-toz
Erime Sıcaklığı	°C	95-105
Hacim yoğunluğu	kg/cm <sup>3</sup>	490±20
Asit İndeksi	%	0,00
Soap indeksi	g/100g	0,00

### 2.1.4. Maleik anhidrit (Bondyram)

Polipropilen ile dolgu veya katkı maddelerin ara yüzeyini modifiye etmek için literatürdeki çalışmalar (Doufnoune ve Diğerleri, 2005) incelenerek Maleik Anhidrit (Maleic Anhydride) kullanılmıştır.

Polydram Ram On firmasından ticari ismi Bondyram 1001 olan maleik anhidrit malzemesi polipropilen malzeme ile kolemanit madde ara yüzeyini iyileştirici malzeme olarak kullanılmıştır. Bondyram 1001 ticari isimli maleik anhidrit malzemesine ait üretici verileri Tablo 2.6’da verilmektedir.

Tablo 2.6. Maleik anhidrit maddesine ait üretici verileri

	Test Metodu	Birim Sistemi	Bondyram 1001
Yoğunluk	ISO 1183	g/cm <sup>3</sup>	0,9
MFI (190°C/2,16 kg)	ISO 1133	g/10 dk	100
Erime sıcaklığı	DSC	°C	160
Maleik Anhidrit	FTIR	%	1

## 2.2. Harmanlama

Numunelerin harmanlanmasında çift vidalı ekstrüzyon makinesi kullanılmıştır (Coperion Werner ve Pleiderer ZSK 25 P8.2 E WLE). Ekstrüzyon makinesinin L/D oranı 45 ve helis uzunluğu 1125 mm.'dir. Her malzeme granül haldeyken 8 saat süre ile 80 °C sıcaklıkta nem alma işlemine tabi tutulmuştur.

Tablo 2.7'de polipropilen homopolimerin, Tablo 2.8'de de polipropilen random kopolimerin üretim parametreleri görülmektedir.

Tablo 2.7. Polipropilen homopolimer malzemenin üretim parametreleri

Özellikler	Birim											
Zone ayar	Zone	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Me
sıcaklıkları	°C	-	20	22	22	22	22	22	22	22	22	230
Devir	1/dk	900										
Kapasite	kg/sa	30										
Soğutma suyu	°C	30										
Rejimde oluşan malzeme iç sıcaklığı 252°C												

Tablo 2.8. Polipropilen random kopolimer malzemenin üretim parametreleri

Özellikler	Birim Sistemi											
Zone ayar	ZoneNo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Me
sıcaklıkları	°C	-	17	22	24	24	24	25	25	25	25	270
Devir	1/dk	900										
Kapasite	kg/saat	30										
Soğutma suyu	°C	30										
sıcaklığı												
Rejimde oluşan malzeme iç sıcaklığı 300°C												

Malzemeler ISO 527-2 tip1A çekme numunesi üretim standartlarına göre boyutları 216mm x 10 mm x 4 mm olan Haitian Plastics Machinery HTF 90W marka 46 mm vida çapı ve L/D oranı 20 olan enjeksiyon makinesi ile üretilmiştir. ISO 294-1 standardına uygun olarak enjeksiyon parametreler 235 °C nozul sıcaklığı ve 230°C/225°C/215°C bölge sıcaklıkları olmak üzere sabitlenmiştir. 1000 bar enjeksiyon basıncı, 700 bar bekleme basıncı, 60 s. bekleme süresi ve 30 °C kalıp soğuma sıcaklığı değerleridir. Test numuneleri ISO 291 standartlarına göre kondisyonlanmıştır.

### 2.3. Numuneler ve Karışım Oranları

Numuneler ve karışım şekilleri şu şekildedir:

Tablo 2.9. Ortalama partikül boyutu 6,473µm olan kolemanit içeren Moplen HP500N Polipropilen Homopolimerin karışım tablosu

Numune Adı	Partikül Boyutu (µm)	Kolemanit Oranı (% Ağırlıkça)	Wax Oranı (% Ağırlıkça)
PHK-NAT	0	0	0
PHK285	6,473	5,00	0,5
PHK2810	6,473	10,00	0,5
PHK2815	6,473	15,00	0,5

Tablo 2.10. Ortalama partikül boyutu 13,192 µm olan kolemanit içeren Moplen HP500N Polipropilen Homopolimerin karışım tablosu

Numune Adı	Partikül Boyutu (µm)	Kolemanit Oranı (% Ağırlıkça)	Wax Oranı (% Ağırlıkça)
PHK-NAT	0	0	0
PHK385	13,192	5,00	0,5
PHK3810	13,192	10,00	0,5
PHK3812	13,192	12,50	0,5
PHK3815	13,192	15,00	0,5
PHK3820	13,192	20,00	0,5

Tablo 2.11. Ortalama partikül boyutu 20,596 µm olan kolemanit içeren Moplen HP500N Polipropilen Homopolimerin karışım tablosu

Numune Adı	Partikül Boyutu (µm)	Kolemanit Oranı (% Ağırlıkça)	Wax Oranı (% Ağırlıkça)
PHK-NAT	0	0	0
PHK7510	20,596	10,00	0,5
PHK7515	20,596	15,00	0,5
PHK7520	20,596	20,00	0,5
PHK7525	20,596	25,00	0,5

Tablo 2.12. Ortalama partikül boyutu 13,192 µm olan kolemanit ve bondyram içeren Moplen HP500N Polipropilen Homopolimerin karışım tablosu

Numune Adı	Partikül Boyutu (µm)	Kolemanit Oranı (% Ağırlıkça )	Wax Oranı (% Ağırlıkça)	Bondyram Oranı (% Ağırlıkça)
PHK-NAT	0	0	0	0
PHKB 3805	13,192	5,00	0,5	2
PHKB 3810	13,192	10,00	0,5	2
PHKB 3812	13,192	12,50	0,5	2

Tablo 2.13. Ortalama partikül boyutu 6,473µm olan kolemanit içeren RA130E Polipropilen random kopolimerin karışım tablosu

Numune Adı	Partikül Boyutu (µm)	Kolemanit Oranı (% Ağırlıkça)	Wax Oranı (% Ağırlıkça)
PRK-NAT	0	0	0
PRK285	6,473	5,00	0,5
PRK2810	6,473	10,00	0,5
PRK2815	6,473	15,00	0,5

Tablo 2.14. Ortalama partikül boyutu 13,192µm olan kolemanit içeren RA130E Polipropilen random kopolimerin karışım tablosu

Numune Adı	Partikül Boyutu (µm)	Kolemanit Oranı (% Ağırlıkça)	Wax Oranı (% Ağırlıkça)
PRK-NAT	0	0	0
PRK385	13,192	5,00	0,5
PRK3810	13,192	10,00	0,5
PRK3812	13,192	12,50	0,5
PRK3815	13,192	15,00	0,5
PRK3820	13,192	20,00	0,5

Tablo 2.15. Ortalama partikül boyutu 20,596 µm olan kolemanit içeren RA130E Polipropilen random kopolimerin karışım tablosu

Numune Adı	Partikül Boyutu (µm)	Kolemanit Oranı (% Ağırlıkça)	Wax Oranı (% Ağırlıkça)
PRK-NAT	0	0	0
PRK755	20,596	5,00	0,5
PRK7510	20,596	10,00	0,5
PRK7515	20,596	15,00	0,5
PRK7520	20,596	20,00	0,5

Tablo 2.16. Ortalama partikül boyutu 13,192µm olan kolemanit ve bondyram içeren RA130E Polipropilen random kopolimerin karışım tablosu

Numune Adı	Partikül Boyutu (µm)	Kolemanit Oranı (% Ağırlıkça)	Wax Oranı (% Ağırlıkça)	Bondyram Oranı (% Ağırlıkça)
PRK-NAT	0	0	0	0
PRKB 3805	13,192	5,00	0,5	2
PRKB 3810	13,192	10,00	0,5	2
PRKB 3812	13,192	12,50	0,5	2

Tablo 2.17. Ortalama partikül boyutu 20,596 µm olan kolemanit içeren ECOLEN HZ10K polipropilen homopolimerin karışım tablosu

Numune Adı	Partikül Boyutu (µm)	Kolemanit Oranı (% Ağırlıkça)	Wax Oranı (% Ağırlıkça)
PHEK-NAT	0	0	0
PHEK 7510	20,596	10,00	0,5
PHEK 7515	20,596	15,00	0,5
PHEK 7517	20,596	17,50	0,5
PHEK 7520	20,596	20,00	0,5

#### 2.4. DSC Deneyi

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) bir polimerin fiziksel özelliklerini belirlemede etkili ve yaygın kullanılan analitik bir yöntemdir (Davis, 2004, Schick, 2009). DSC, polimer malzemelerin erime, kristalizasyon ve mezomorfik geçiş sıcaklıkları ile bunlara bağlı olan entalpi ve entropi değişimleri, camsı geçiş karakterizasyonu, ısı kapasitesi gibi diğer özelliklerini saptamamıza imkan verir. Kalorimetri yöntemi diğer termal analiz yöntemleri arasında özel bir yere sahiptir. Basitliği ve üniversallığının yanı sıra kalorimetri ile ölçülen enerji karakteristiği yorum yapmanın zor olduğu durumlarda bile düzgün bir fiziksel anlam taşımaktadır (Schick, 2009).

DSC deneyi, Metler Toledo DSC1 cihazı ve Star System yazılımı kullanılarak 25°C'den 200°C'ye 10 °C/dk ısıtma hızında nitrojen atmosferi altında gerçekleştirilmiştir (ISO 11357-3). Kristalin erime sıcaklığı ve kristalin erime enerjisi deney sonuçlarında elde edilen erime grafiğinden okunmuştur. Yaklaşık 10 mg. ağırlığında olan numunelerin kristalleşme derecesi (%c) malzemenin entalpi

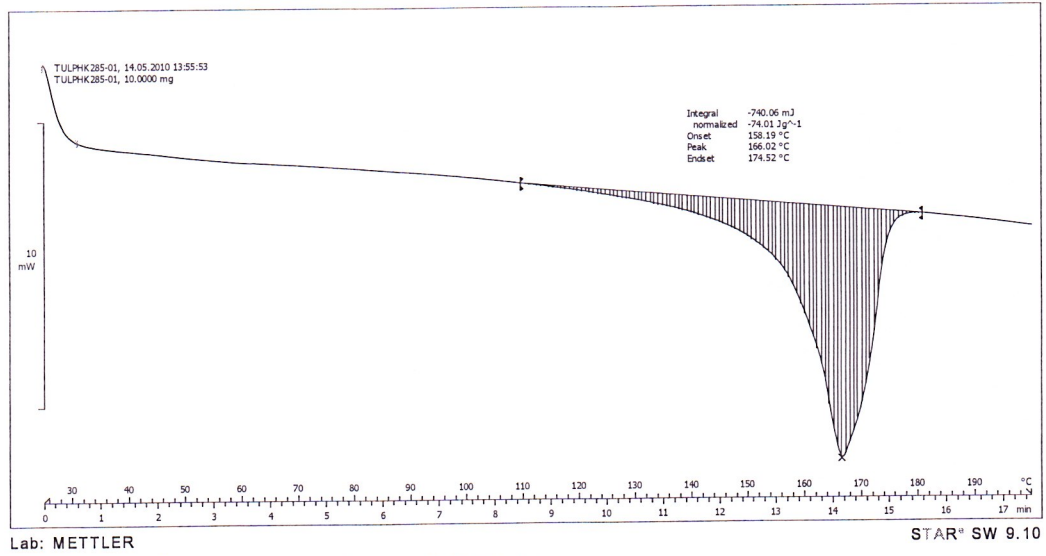
$$c = \frac{\Delta H_{sc}}{\Delta H_c} \cdot 100 \quad (2.1)$$

değerini kullanarak Denklem (2.1) ile hesaplanmıştır. Bu bağıntıda  $\Delta H_{sc}$  yarı kristalin malzemenin erime entalpisi (j/g) , $\Delta H_c$  resin polimer malzemenin erime entalpi değeri (j/g) ve c malzemenin kristalleşme derecesidir (Sorrentino ve

diğerleri,2008, Sperling, 2006). Kristalizasyon ve erime entalpi değerleri ekzotermik ve endotermik pik alanlarından faydalanarak hesaplanmaktadır. Ekzotermik ve endotermik pik sıcaklıkları ise kristalizasyon ve erime sıcaklığın değerlerini tespit etmek amacıyla kullanılmaktadır. (Othman ve diğerleri, 2006)

Kristalizasyon, erime sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıktan daha düşük bir sıcaklığa soğutma esnasında oluşur. Erime gibi kristalizasyon da birinci derece geçiş işlemi olarak tanımlanmaktadır. Yalnızca yarı kristalin polimerler kristalleşebilir yani kristalizasyon olayı yalnızca yarı-kristalin polimerlerde görülmektedir (Nairn, 2003).

Mikro yapıdaki özelliklerin incelenmesinde kullanılan DSC deneyi, kristalizasyon derecesindeki değişimin malzemenin mekanik özelliklerini nasıl etkilediğini incelemek amacıyla kullanılmıştır. Şekil 3.4.de Polipropilene ait DSC deneyi eğrisine bir örnek görülmektedir.



Şekil 2.4. rnek Polipropilen DSC Eğrisi

## 2.5. TMA Deneyi

Termomekanik analiz (TMA), malzemelerin mekanik özelliklerini zaman ve sıcaklığın fonksiyonuna bağlı olarak belirleyen bir metottur. Seğilen lęme modlarına göre malzemelerin termal genleşme, viskoz akış ve elastik davranışları araştırılabilir. Statik yük altında yapılan deneyler TMA olarak adlandırılır (Şahin, 2004).

Termomekanik analiz deney numunesi, sıcaklık kontrollü bir programa maruz bırakıldığında, salınımsız bir yükün sebep olduğu şekil bozukluğunun, sıcaklık ve/veya zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği bir tekniktir. Bir TMA cihazından elde edilen eğri sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak numunenin ölçülen herhangi bir boyutunun kaydının eğrisidir. Deney esnasında salınımsız gerilme altındaki bir malzemenin, sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak şekil bozukluğu tayin edilir (TS 1065 ISO 11359-1, TS 1065 ISO 11359-3, Ertürk, 2007).

Termal analiz yöntemlerinde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütle ve kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır. Termogramlar, hazırlanan çeşitli polimer ürünleri için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Bunlara ek olarak, bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan, bunların tanımlanmalarında da kullanılabilir (Ertürk, 2007).

Bir tersinir ısı genleşmede (termal extention) malzeme ısıtıldığında genişler, tekrar soğutulduğunda da ilk boyutlarına geri döner ve sıcaklıkla boyut değişimi malzemenin termal genleşme katsayısı olarak adlandırılır. Numune ısıtılma sonucu yumuşarsa ve yumuşayan malzeme üzerine mekanik bir yük uygulanırsa, malzeme akar ve sürünür. Bu deformasyon sürekli ve numune soğutularak eski boyutlarına geri dönemeyecektir. Bu olay TMA'da gerçekleştirilerek boyut değişimi ölçülür. Malzemenin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde genel olarak kullanılan tek eksenli çekme (gerilme-uzama diyagramı) veya eğme deneylerinde büyük numuneler kullanılarak incelemeler yürütülürken, TMA deney numunelerinin ise küçük boyutlu olması inceleme avantajı sağlamaktadır. TMA deneyi polimerlerin sıvı durumdaki yumuşama sıcaklıkları hakkında direkt bilgi veren bir tekniktir (Şahin, 2004).

Isıl genleşme, bir deney numunesinin boyutlarında, termodilatometri (termal genleşme ölçer) ile ölçülen sıcaklığa bağlı artıştır. Doğrusal ısı genleşme katsayısı malzemenin birim uzunluk başına, sıcaklıktaki her bir derece için boyutundaki tersinin akışı ifade eder. Doğrusal ısı genleşme için diferansiyel katsayısı ve ortalama doğrusal ısı genleşme katsayısı olmak üzere iki ayrı ısı genleşme katsayısı

tanımlanabilir. Camsı geçiş amorf bir polimerde veya kısmen kristal bir polimerin amorf kısımlarında, viskoz veya kauçuk halden sert ve diğerlerine göre kırılğan bir hale olan tersinir değişim olarak ifade edilebilir (TS1065-2 ISO 11359-2).

Camsı geçiş, amorf polimerlerde ya da yarı-kristalin polimerlerin amorf bölgelerinde oluşan ikinci derecede bir geçiş işlemidir. Hiçbir polimer %100 kristal yapıda olmadığından bütün polimerlerde camsı geçiş özelliği görülmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı her zaman erime ve kristalizasyon sıcaklığının altındadır (Nairn, 2003).

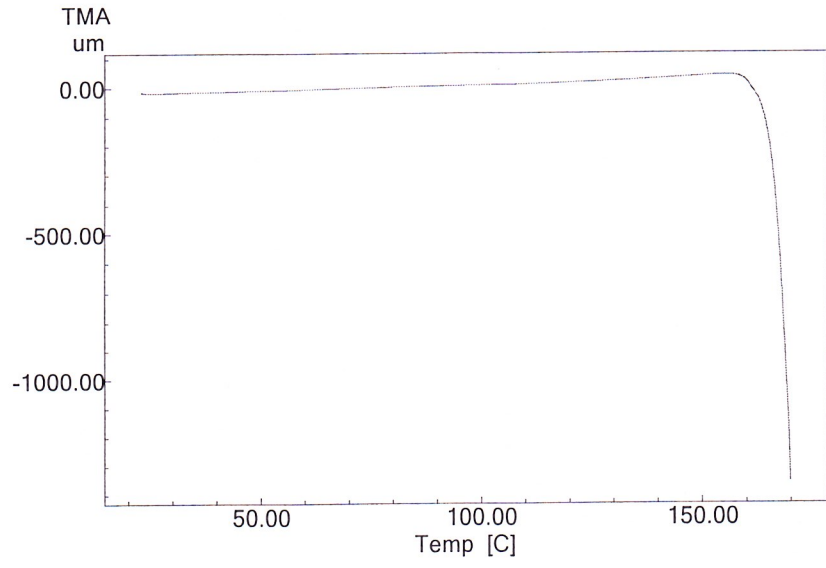
Bu çalışmada TMA-50 Shimadzu marka termomekanik analiz cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz ile genişleme (expansion) modunda deneyler yapılmıştır. Genleşme (expansion) modunda 5 °C/dakika ısıtma hızı ve 0,5 g. Yük uygulanmıştır. Deney için 6x6x3 mm. Boyutlarındaki numuneler kullanılmıştır. Deneylerden elde edilen eğrilerin analizi TA-60WS termal analiz paket programı kullanılarak yapılmıştır. Bu eğrilerden yumuşama sıcaklığı  $T_Y$  [°C], herhangi bir sıcaklık aralığında lineer termal genleşme katsayısı [ $\mu\text{m}$ ] ve [1/K] cinsinden elde edilebilmektedir (Şahin, T., 2004).

Lineer termal genleşme katsayısı, deney sonuçlarını kontrol etmek amacıyla Denklem (2.2) ve Denklem (3.3)'den faydalanılır.

$$\alpha = \frac{1}{V} x \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{1}{3l} x \frac{\partial l}{\partial T} \quad (2.2)$$

$$\alpha (linear) = \frac{1}{l} x \frac{\partial l}{\partial T} \quad (2.3)$$

Burada; V hacim, T sıcaklık ve l malzemenin uzunluğudur (Sahebian ve diğerleri, 2009, Hatakeyama ve Quinn, 1999). Şekil 2.5.'de polipropilenin genleşme modunda yapılmış TMA deneyi eğrisine bir örnek görülmektedir.



Şekil 2.5. Polipropilenin genleşme modunda yapılmış TMA deneyi eğrisi

## 2.6. SEM Analizi

Malzemelerin iç yüzeyleri Jeol 6060 marka SEM cihazında incelenmiştir

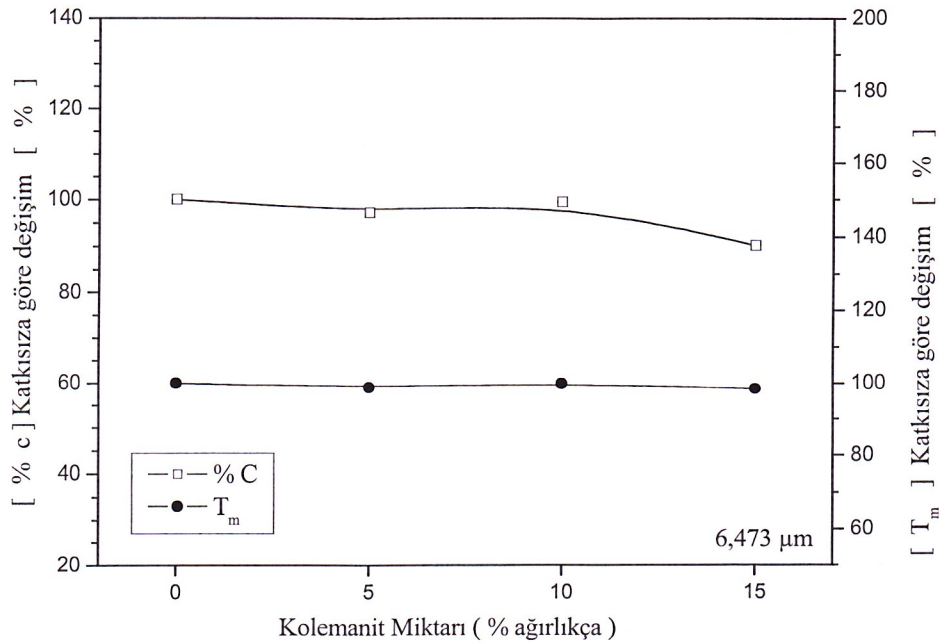
### 3. DENEY SONUÇLARI

#### 3.1. DSC Deneyi Sonuçları

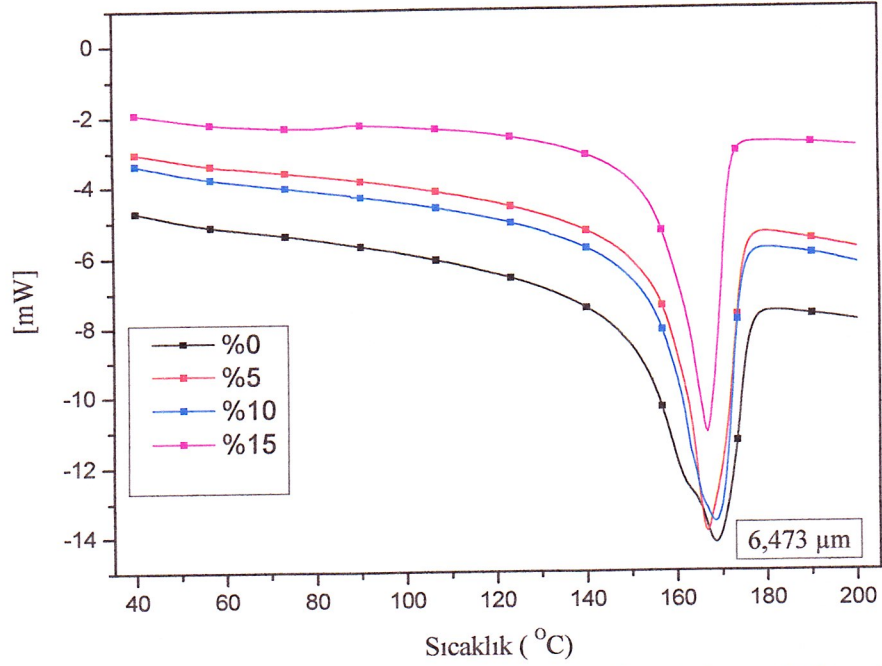
##### 3.1.1. PP homopolimer malzemenin DSC deneyi sonuçları

###### 3.1.1.1. Tane boyutu ve miktarına göre

MOPLen HP500N Polipropilen homopolimer malzeme ortalama tane boyutu 6,473  $\mu$  , 13,192  $\mu$  ve 20,596  $\mu$  olan kolemanit ile katkılandırılmıştır. Erime sıcaklığı ve yüzde kristalizasyon derecesindeki değişimleri gözlemlemek amacıyla DSC deneyi uygulanmıştır. Ağırlıkça %5, %10 ve %15 oranlarında ortalama tane boyutu 6,473  $\mu$  olan kolemanitle katkılandırılmış polipropilen homopolimer malzemenin katkısız göre % kristalizasyon değişimi ve % erime sıcaklığı değişimi Şekil 3.1’de görülmektedir. %10 katkı ilavesi ile % kristalleşme oranında bir miktar azalma görülse de erime sıcaklığında önemli bir değişim görülmemiştir. Şekil 3.2’de 6,473  $\mu$  ortalama tane boyutu ile katkılandırılmış polipropilen malzemenin erime eğrileri görülmektedir.

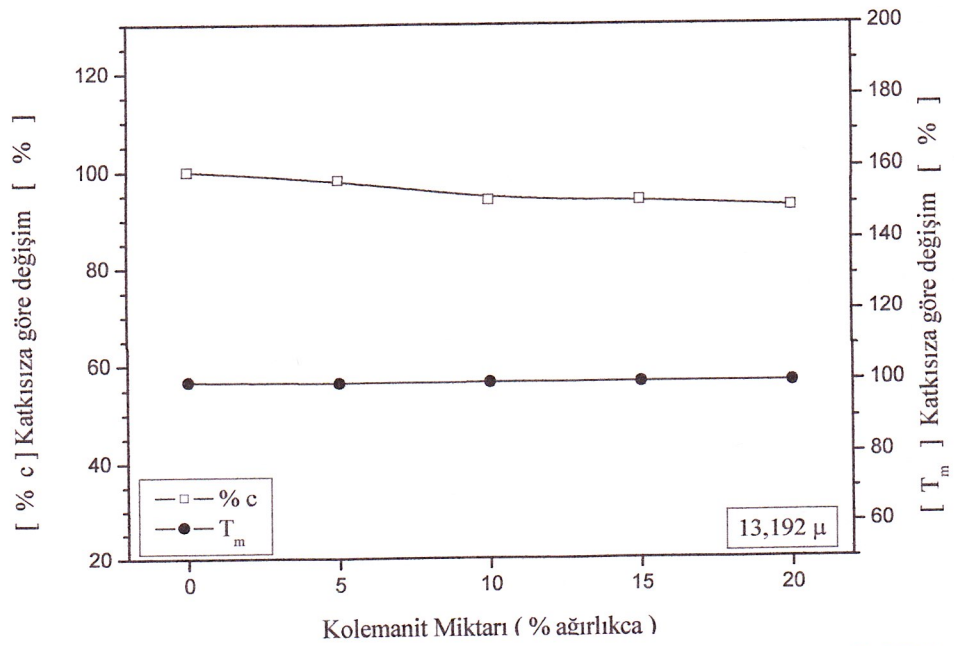


Şekil 3.1. Ortalama tane boyutu 6,473  $\mu$ m olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı

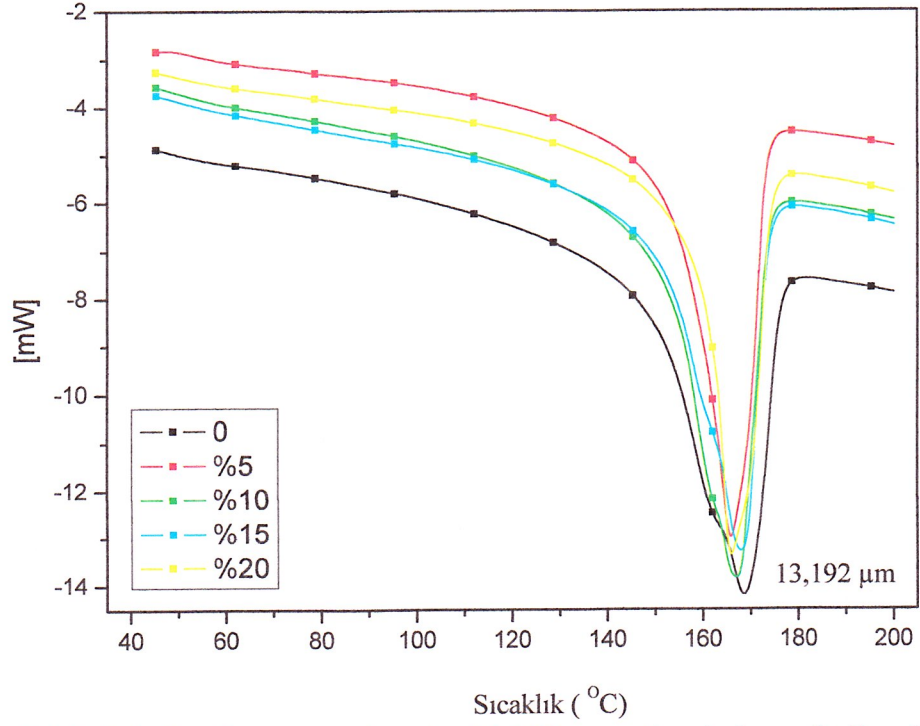


Şekil 3.2. Ortalama tane boyutu 6,473  $\mu\text{m}$  olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin DSC Eğrileri

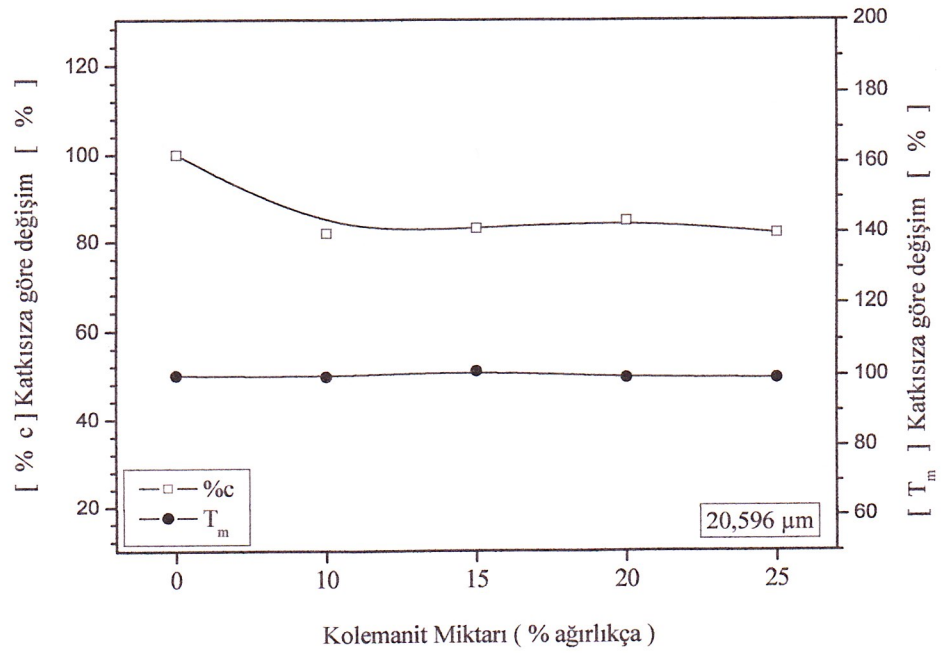
Polipropilenin ortalama tane boyutu 13,192  $\mu\text{m}$  olan kolemanitle katkılandırılması Şekil 3.3'te de görüleceği gibi % kristalleşme değişiminde hafif bir azalma gözlenirken erime sıcaklığında bir değişim gözlemlenmemiştir. Şekil 3.4'te de aynı malzemenin erime eğrileri görülmektedir.



Şekil 3.3. Ortalama tane boyutu 13,192  $\mu\text{m}$  olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı

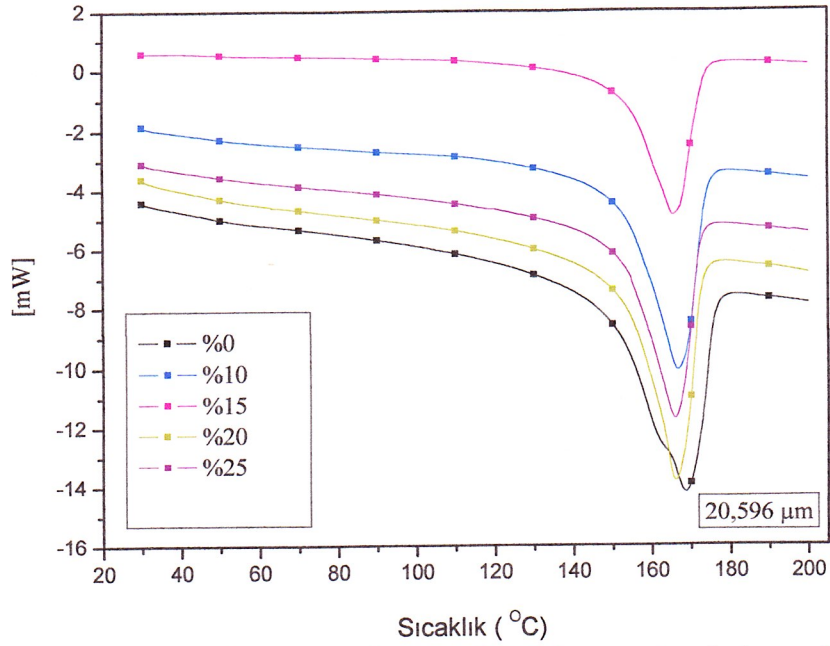


Şekil 3.4. Ortalama tane boyutu 13,192  $\mu\text{m}$  olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin DSC eğrileri

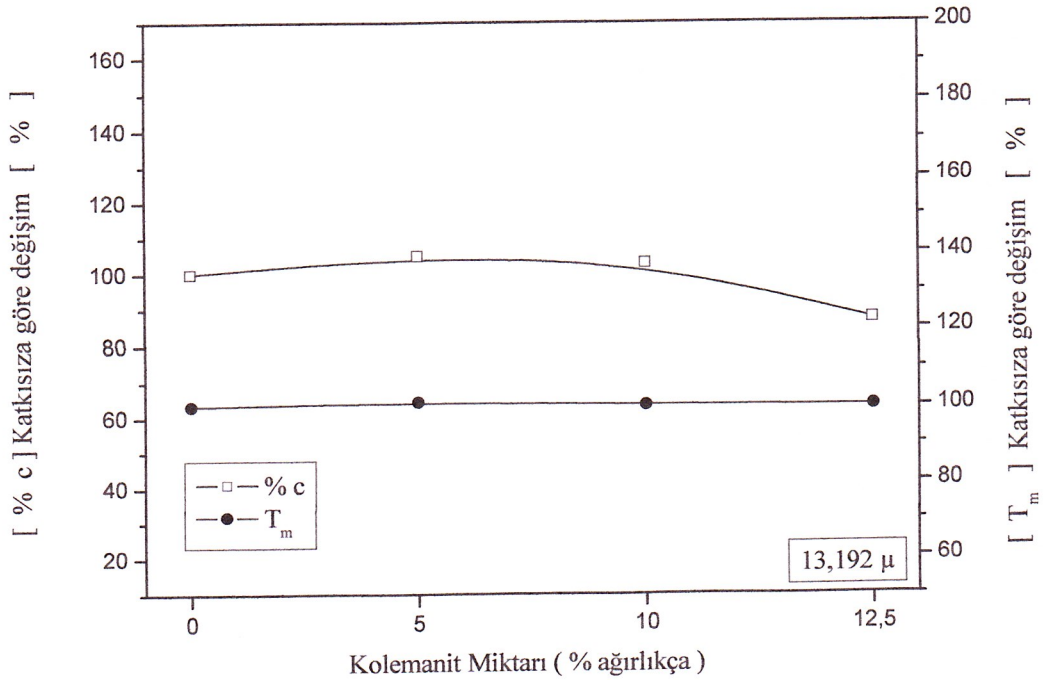


Şekil 3.5. Ortalama tane boyutu 20,596  $\mu\text{m}$  olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı

Şekil 3.5’de görüleceği üzere ortalama tane boyutu  $20,596 \mu\text{m}$ . olan kolemanit ile PPH malzemenin katkılandırılması sonucu erime sıcaklığında bir değişim görülmezken % kristalleşme oranında azalma olduğu görülmüştür. Şekil 3.6’da ortalama tane boyutu  $20,596 \mu\text{m}$ . olan kolemanit ile katkılandırılmış PPH malzemeye ait erime eğrileri görülmektedir.

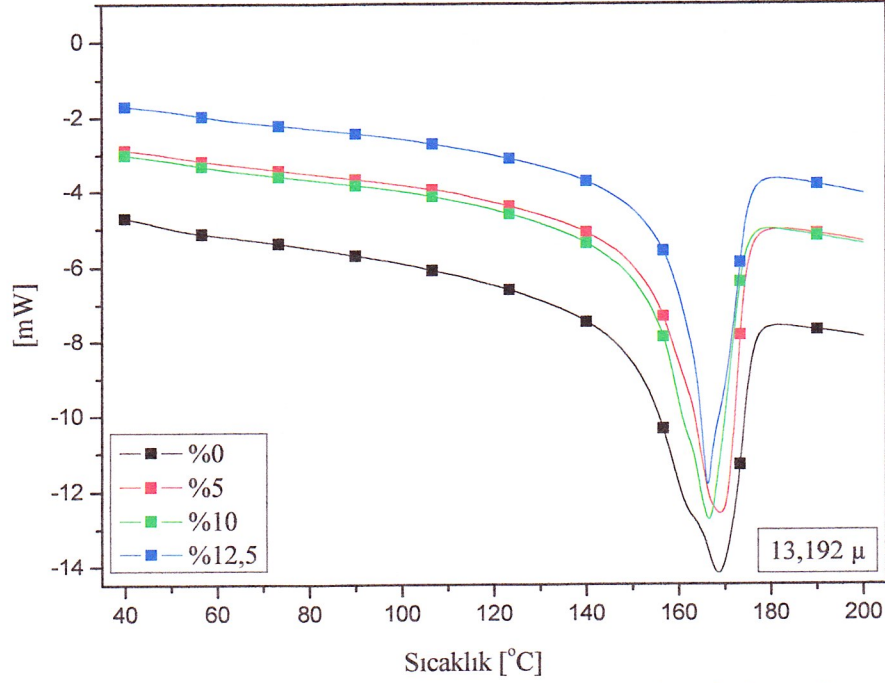


Şekil 3.6. Ortalama tane boyutu  $20,596 \mu\text{m}$  olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin DSC Eğrileri



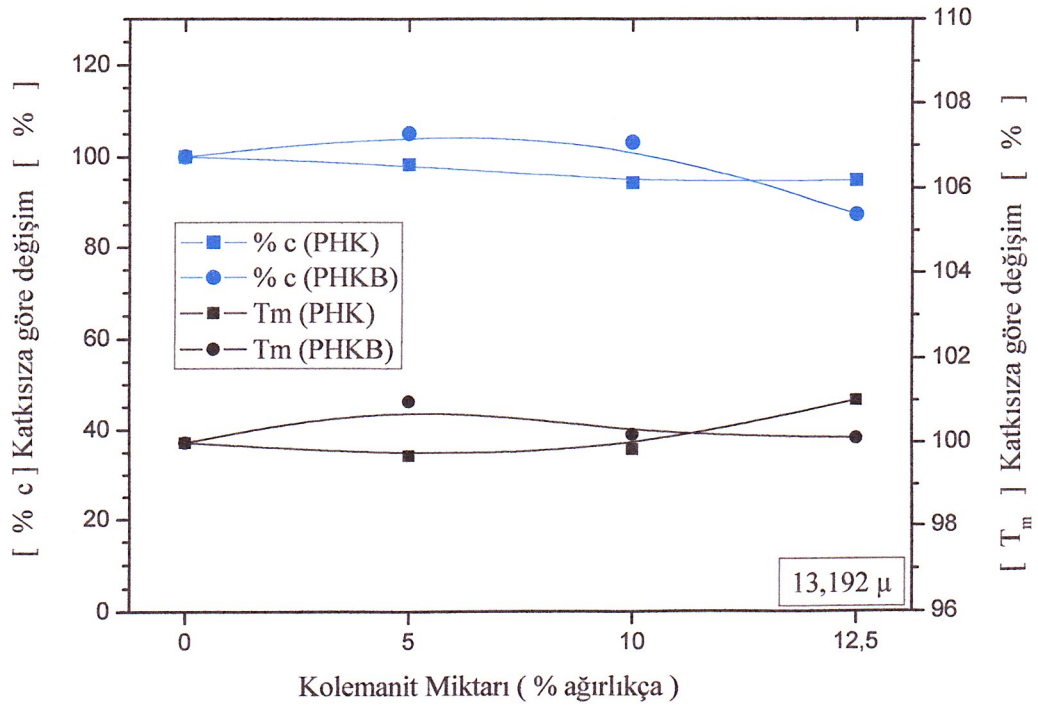
Şekil 3.7. Ortalama tane boyutu  $13,192 \mu\text{m}$  olan kolemanit ve Bondyram ilaveli PPH malzemenin kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı

Şekil 3.7’de ortalama tane boyu 13,192  $\mu$  olan kolemanit ve Bondyram ile katkılandırılmış PPH malzemenin kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı eğrileri görülürken, Şekil 4.8 de erime eğrileri görülmektedir.



Şekil 3.8. Ortalama tane boyutu 13,192  $\mu$  olan kolemanit ve Bondyram ilaveli PPH malzemenin DSC eğrileri

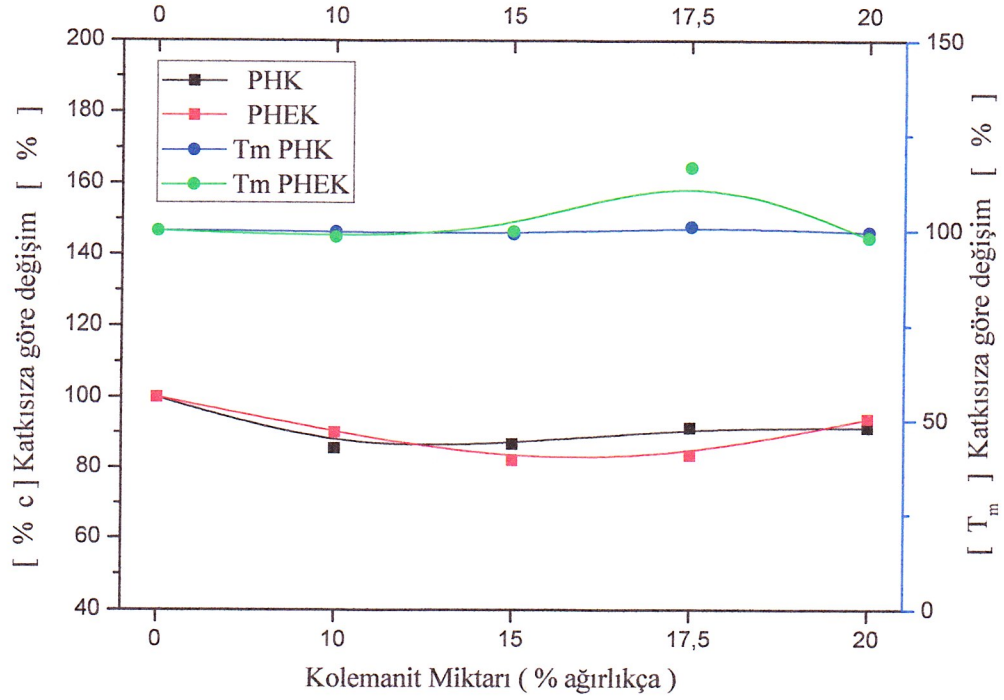
Şekil 3.9’da ortalama tane boyu 13,192  $\mu$  olan kolemanit ile katkılandırılmış PPH ile ortalama tane boyutu 13,192  $\mu$  olan kolemanit ve Bondyram ilaveli PPH malzemelerin % kristalleşme dereceleri ve erime sıcaklığı eğrileri karşılaştırılmıştır. Eğrilere bakıldığında Bondyram olmayan numunelerde erime sıcaklığı artan kolemanit miktarı ile artarken, bondyram katılmış numunede önemli bir artış olmadığı görülmektedir. Bondyram olmayan numunelerde % kristalleşme derecesinde önemli bir değişim olmazken bondyram katılmış numunelerde artan kolemanit miktarı ile azalma görülmüştür.



Şekil 3.9. Ortalama tane boyutu 13,192 µm olan kolemanit ilaveli PPH malzeme ile ortalama tane boyutu 13,192 µm olan kolemanit ve bondyram ilaveli PPH malzemenin kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı eğrilerinin karşılaştırılması

### 3.1.1.2. Resin malzemenin erime akış Oranına göre DSC sonuçları

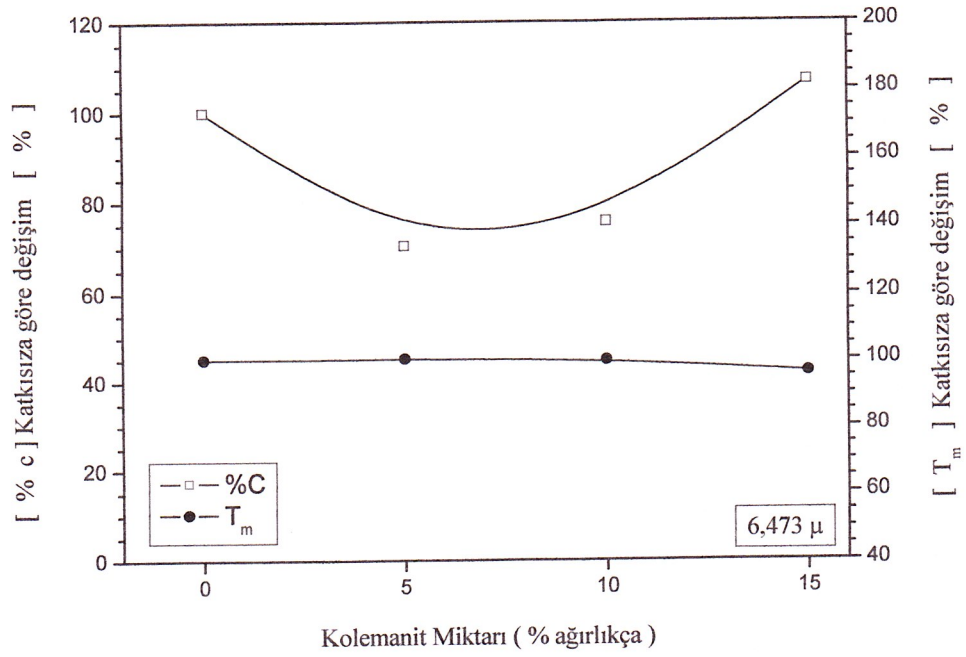
Şekil 3.10'da ortalama tane boyutu 20,596 µm olan kolemanitin farklı MFI değerlerine sahip polipropilen homopolimere etkisi görülmektedir. PHK ile kodlandırılan malzeme MFI değeri 12 g/10 dk (230 °C/2,16 kg.) olan Moplen HP500N Polipropilen Homopolier ve PHEK ile kodlandırılan malzeme ise MFI değeri 3,2 g/10 dk (230 °C/2,16 kg.)olan Ecolen HZ10K Polipropilen Homopolimer malzemedir. Şekil incelendiğinde PHK malzeme kolemanit ilavesi ile erime sıcaklığında bir değişim gözlemlenmezken PHEK malzeme ağırlıkça %17,5 kolemanit ilavesi ile erime sıcaklığında bir artış görülmüştür. Kristalleşme oranında ise kolemanit ilavesi her iki polipropilen malzeme de benzer etkiyi göstermiştir.



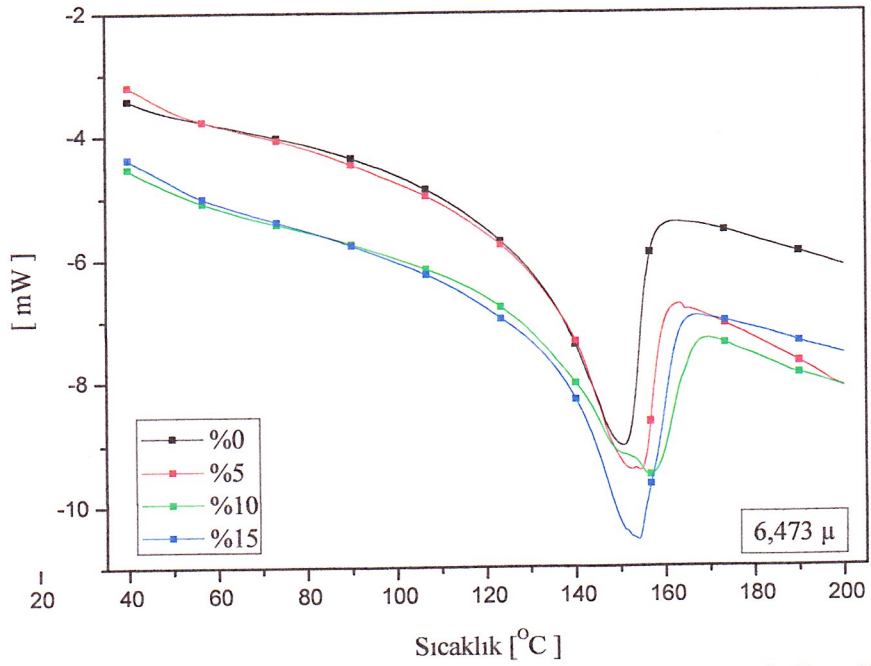
Şekil 3.10. Ortalama tane boyutu 20,596 µm olan kolemanit ilaveli PHK ve PHEK malzemenin kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı eğrileri

### 3.1.2. PP kopolimer malzemenin DSC deneyi sonuçları

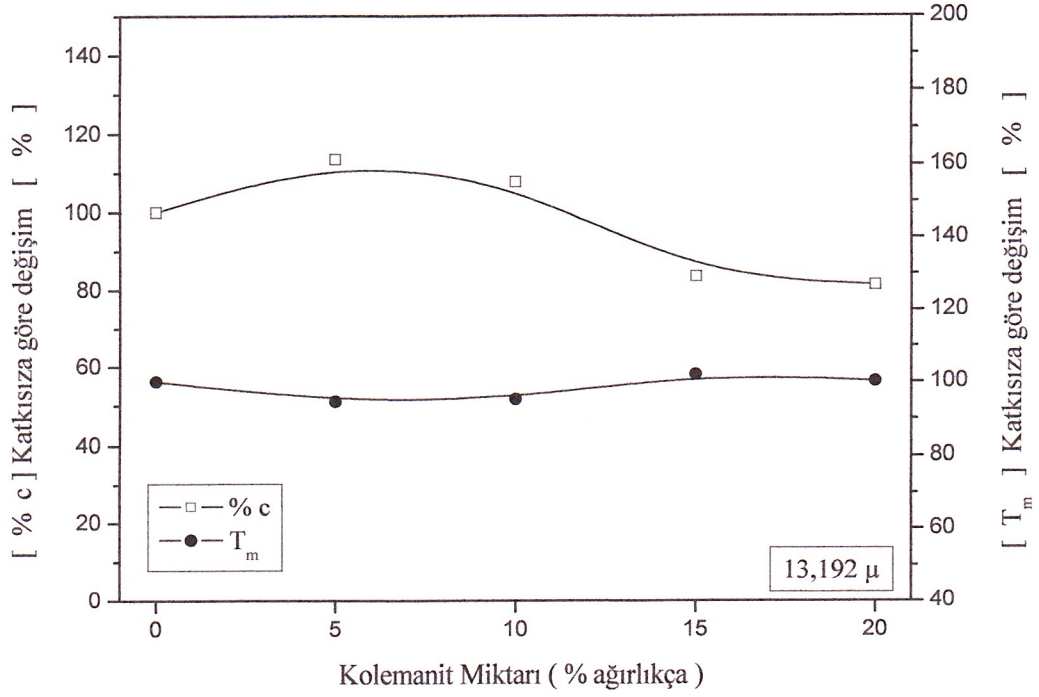
Şekil 3.11’de ortalama tane boyutu 6,473 µ olan kolemanit ile katkılandırılmış polipropilen random kopolimer malzemenin katkısız malzemeye göre %kristalleşme oranı ve erime sıcaklığı değişimi görülmektedir. Şekle göre 6,473 µ tane boyutlu kolemanit ilavesi polipropilen random kopolimer malzemenin erime sıcaklığında bir değişime neden olmamıştır. Şekil 3.12’de aynı malzemeye ait erime eğrileri görülmektedir.



Şekil 3.11. Ortalama tane boyutu 6,473 μ olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı eğrileri

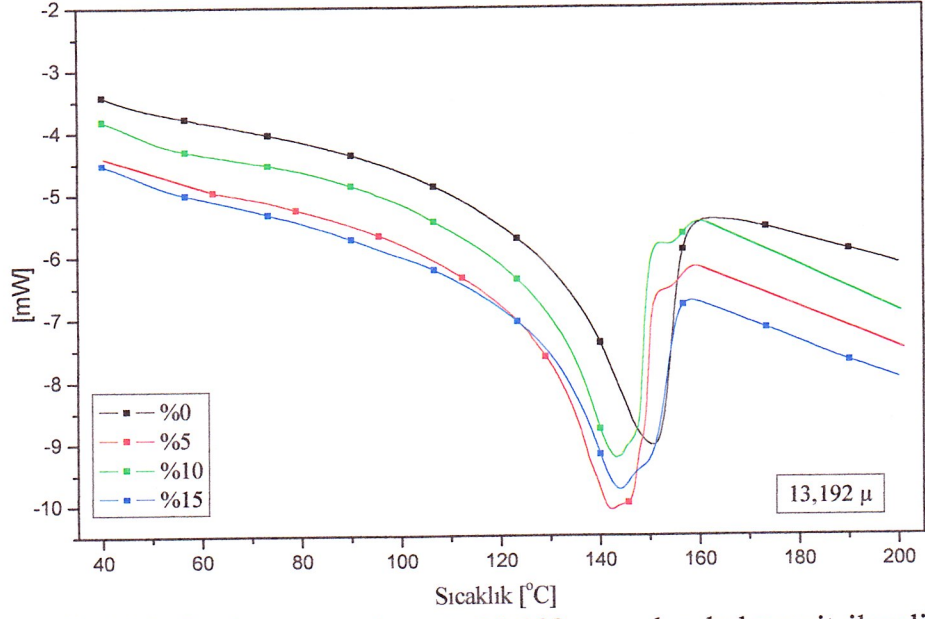


Şekil 3.12. Ortalama tane boyutu 6,473 μ olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin DSC eğrileri

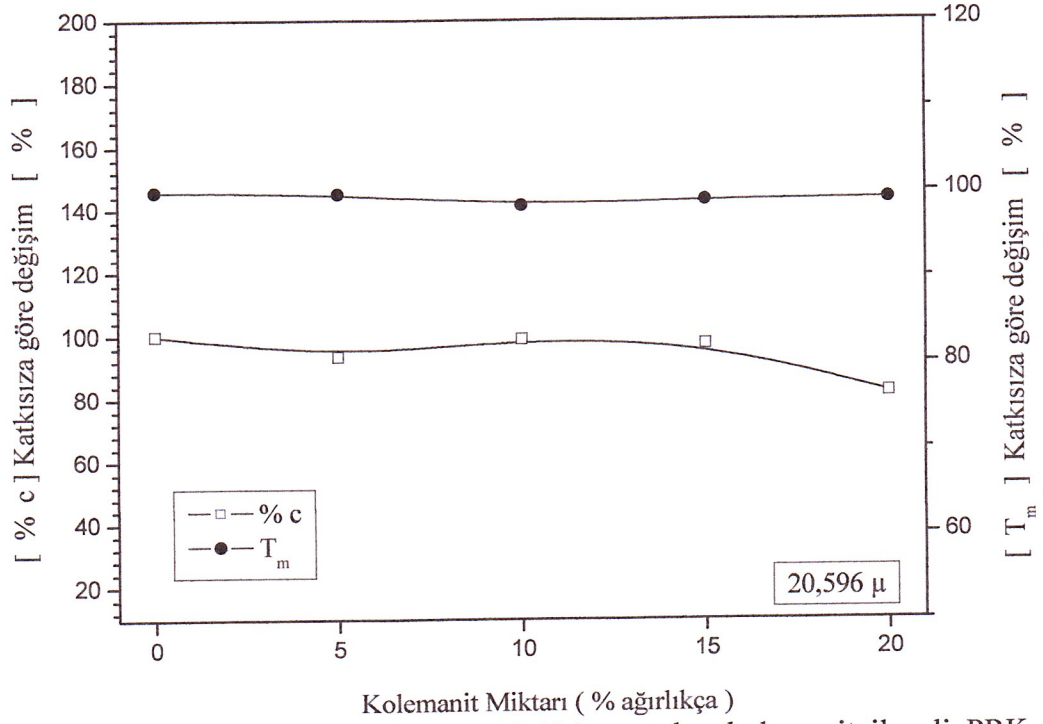


Şekil 3.13. Ortalama tane boyutu 13,192 µm olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı eğrileri

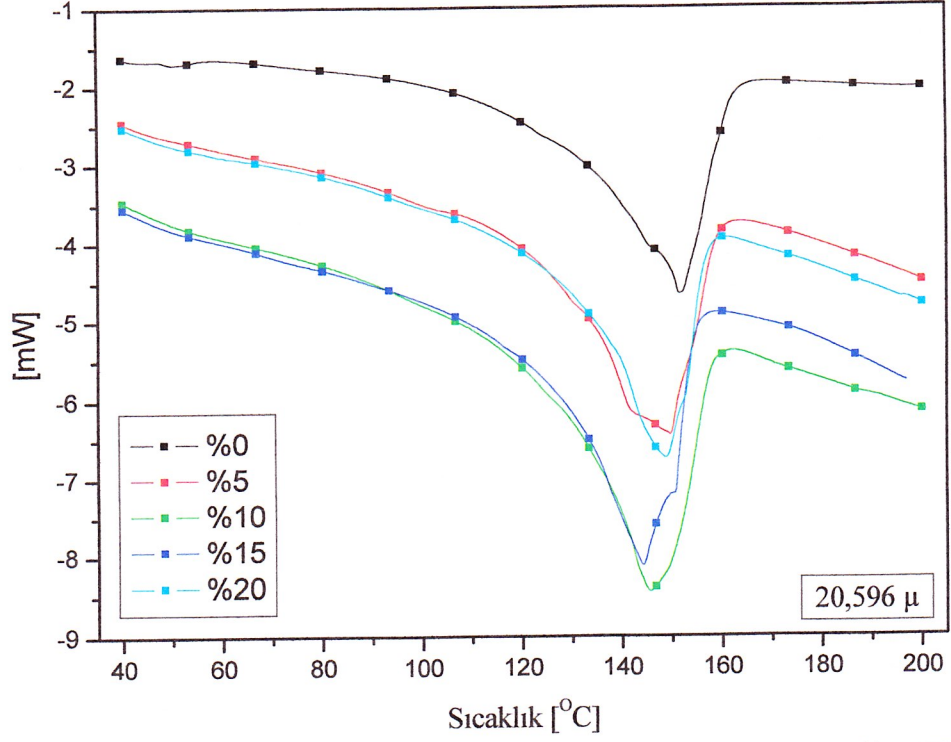
Şekil 3.13'e göre polipropilen random kopolimer malzeme ortalama tane boyutu 13,192 µm olan kolemanit ile katkılandırıldığında erime sıcaklığında çok hafif bir düşüş görülürken, % kristalleşme oranında katkı maddesi ilavesiyle artış, katkı maddesinin oranının artışıyla da azalma görülmüştür. Şekil 3.14'de de 13,192 µm ortalama tane boyuna sahip kolemanit ile katkılandırılan PRK malzemenin erime eğrileri görülmektedir.



Şekil 3.14. Ortalama tane boyutu 13,192  $\mu\text{m}$  olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin DSC eğrileri

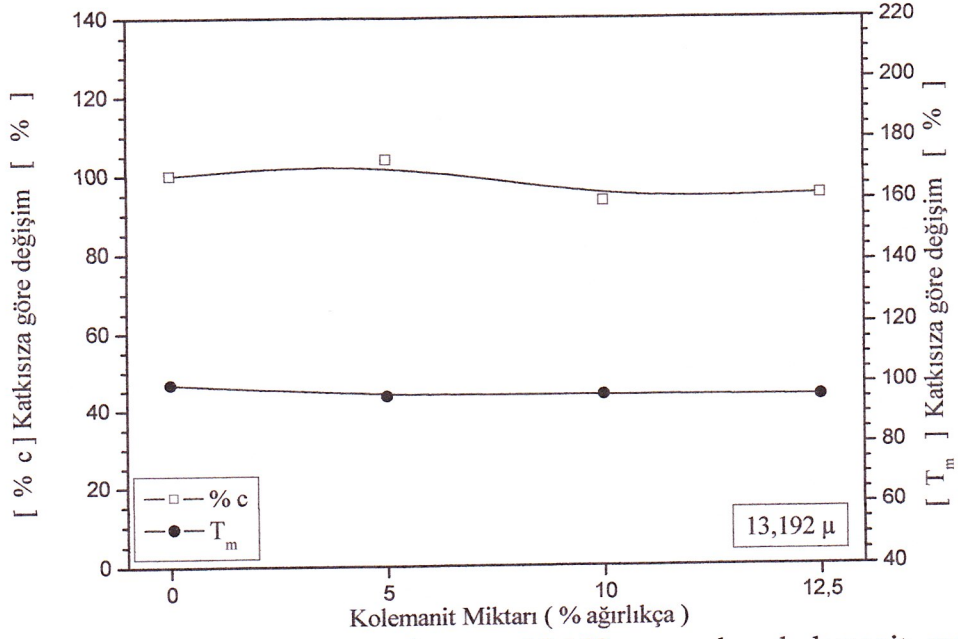


Şekil 3.15. Ortalama tane boyutu 20,596  $\mu\text{m}$  olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı eğrileri



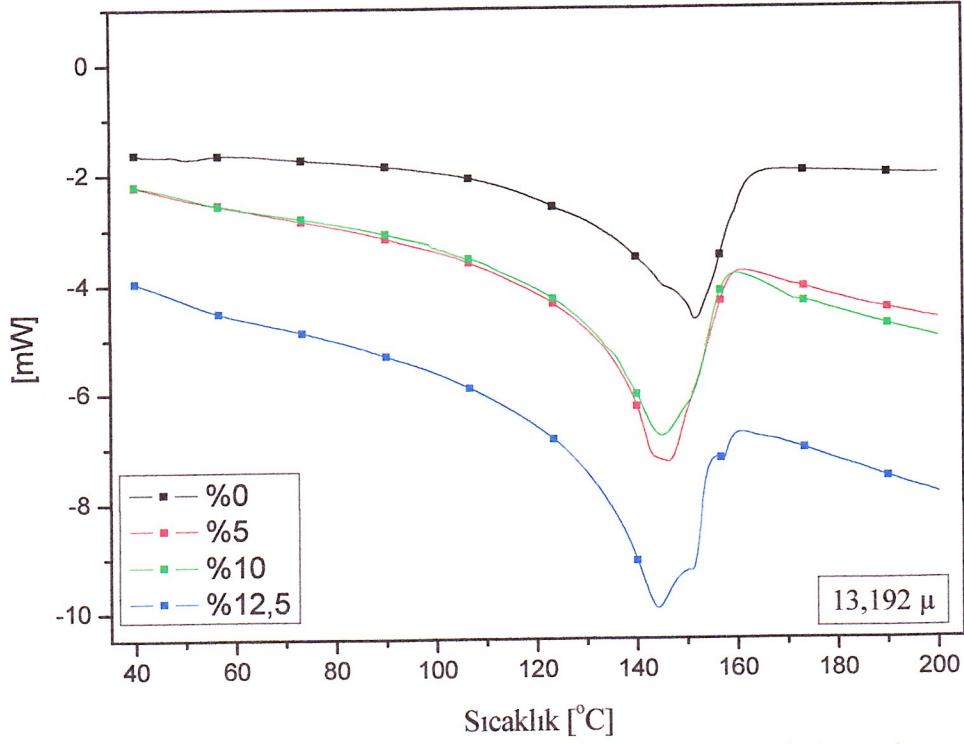
Şekil 3.16. Ortalama tane boyutu 20,596  $\mu$ m olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin DSC Eğrileri

Şekil 3.15’de 20,596  $\mu$  ortalama tane boyuna sahip kolemanit ile katkılandırılan PRK malzemeye ait % kristalleşme oranı ve erime sıcaklığına ait grafik görülmektedir. Şekle göre erime artan katkı oranı ile erime sıcaklığında önemli bir değişme görülmezken % kristalleşme derecesinde çok az bir düşüş gözlemlenmektedir. Şekil 3.16 ‘da aynı malzemeye ait erime diyagramları görülmektedir.



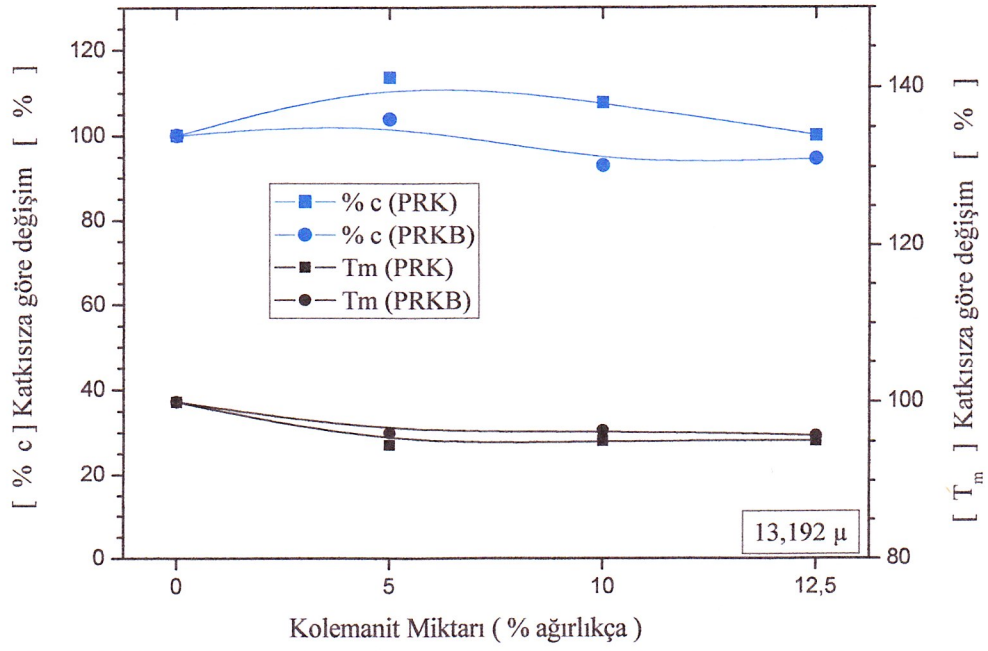
Şekil 3.17. Ortalama tane boyutu 13,192 µm olan kolemanit ve bondyram ilaveli PRK malzemenin kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı eğrileri

Şekil 3.17’de ortalama tane boyu 13,192 µ olan kolemanit ve bondyram ile katkılılandırılmış PRK malzemeye ait % kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı eğrileri görülmektedir. Şekil incelendiğinde erime sıcaklığında ve % kristalleşme derecesinde önemli bir değişim olmadığı görülmektedir. Şekil 3.18’de aynı malzemeye ait erime sıcaklığı eğrileri görülmektedir.



Şekil 3.18. Ortalama tane boyutu 12,192  $\mu$ m olan kolemanit ve bondyram ilaveli PRK malzemenin DSC eğrileri

Şekil 3.19’da ortalama tane boyu 13,192  $\mu$  kolemanit ile katkılandırılmış PRK malzeme ile ortalama tane boyu 13,192  $\mu$  kolemanit ve bondyram ile katkılandırılmış PRK malzemelerin % kristalleşme derecesi ve erime sıcaklığı eğrileri karşılaştırılmıştır. Şekil incelendiğinde bondyram ilavesi erime sıcaklığında bir değişim yaratmazken % kristalleşme oranında az miktarda düşüşe neden olduğu görülmektedir.

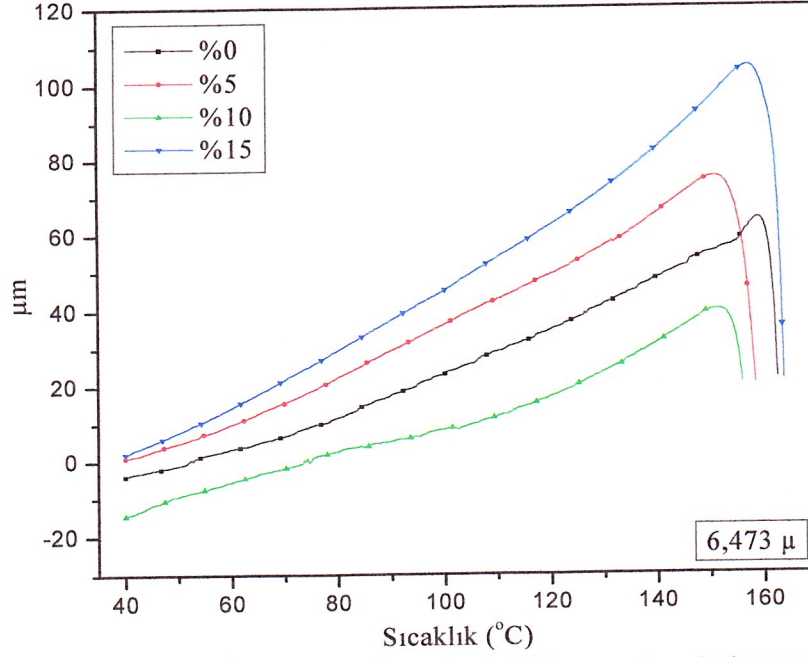


Şekil 3.19. Ortalama tane boyutu 13,192  $\mu\text{m}$  olan kolemanit ilaveli PRK malzeme ile ortalama tane boyutu 13,192  $\mu\text{m}$  olan kolemanit ve bondyram ilaveli PRK malzemenin DSC eğrilerinin karşılaştırılması

### 3.2. TMA Deneyi Sonuçları

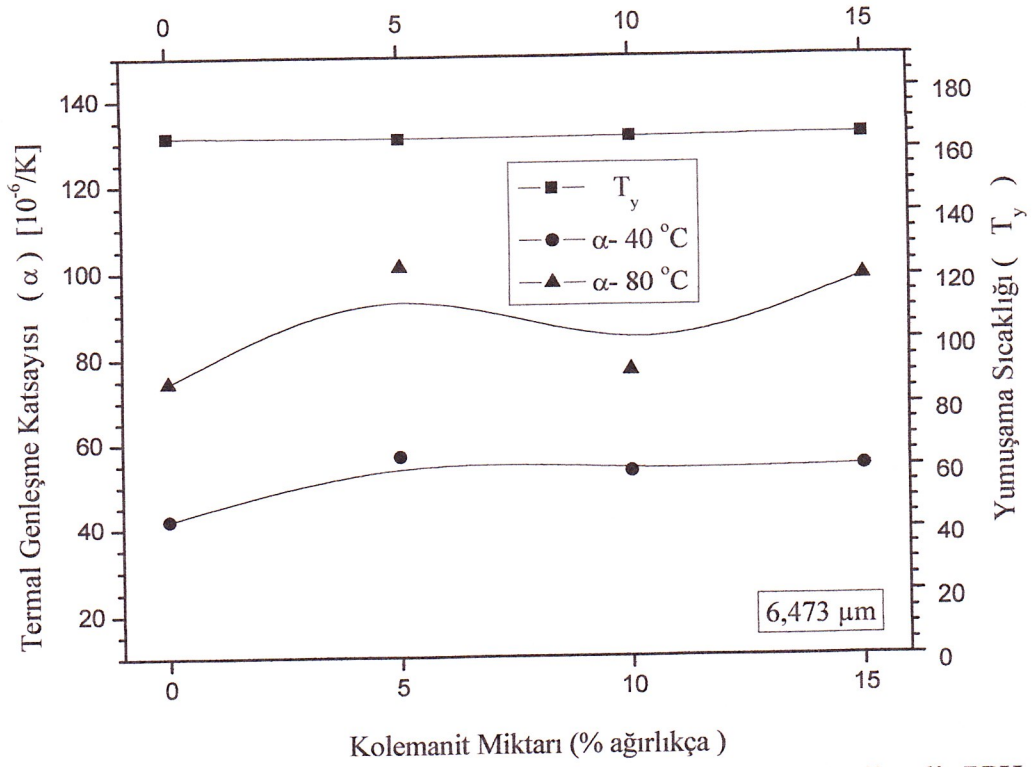
#### 3.2.1. PP Homopolimer

##### 3.2.1.1. Tane boyutu miktarına göre TMA sonuçları

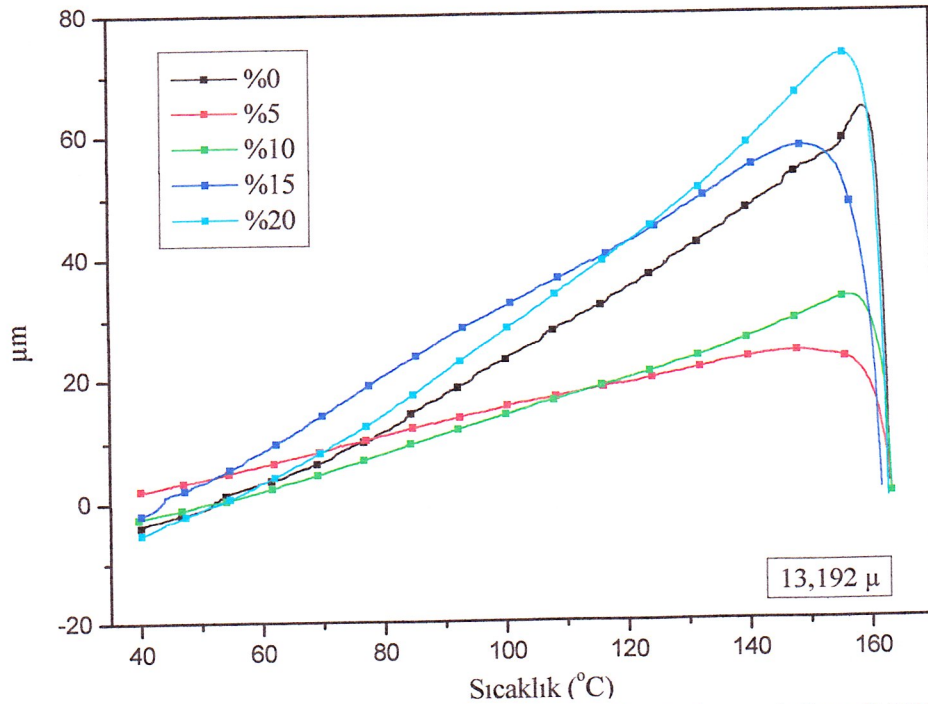


Şekil 3.20. Ortalama tane boyutu 6,473 µm olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin TMA eğrileri

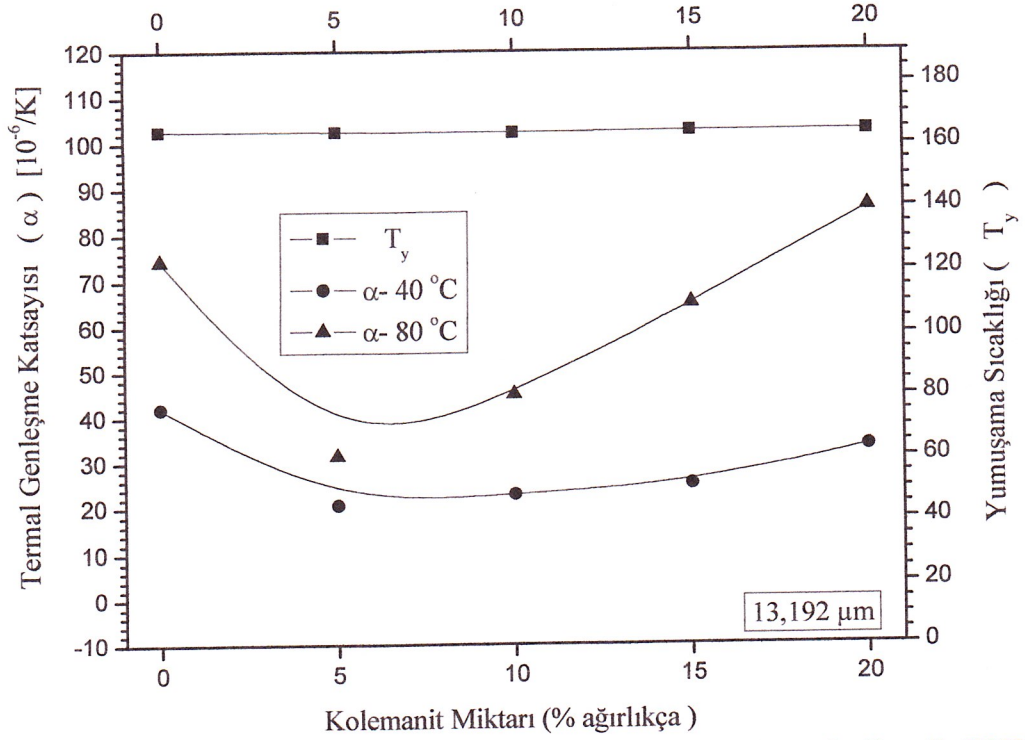
Şekil 3.20’de Ortalama tane boyutu 6,473 µm olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin TMA eğrileri görülmektedir. Şekil 3.21’e göre ortalama tane boyutu 6,473 µm olan kolemanit ile katkılandırılmış PPH malzemenin yumuşama sıcaklığında bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 3.21. Ortalama tane boyutu 6,473  $\mu$  olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin termal genişleme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri



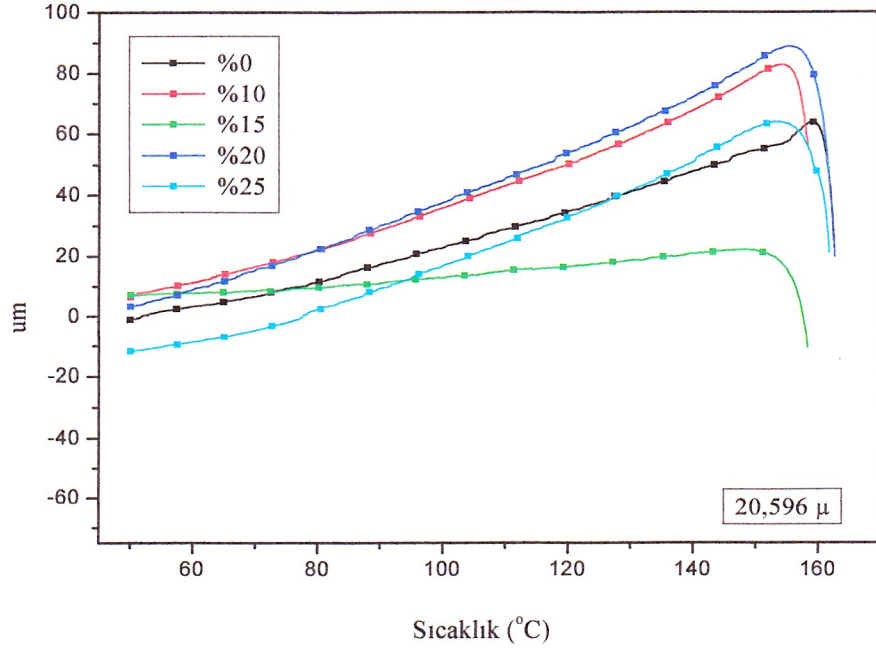
Şekil 3.22. Ortalama tane boyutu 13,192  $\mu$  olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin TMA eğrileri



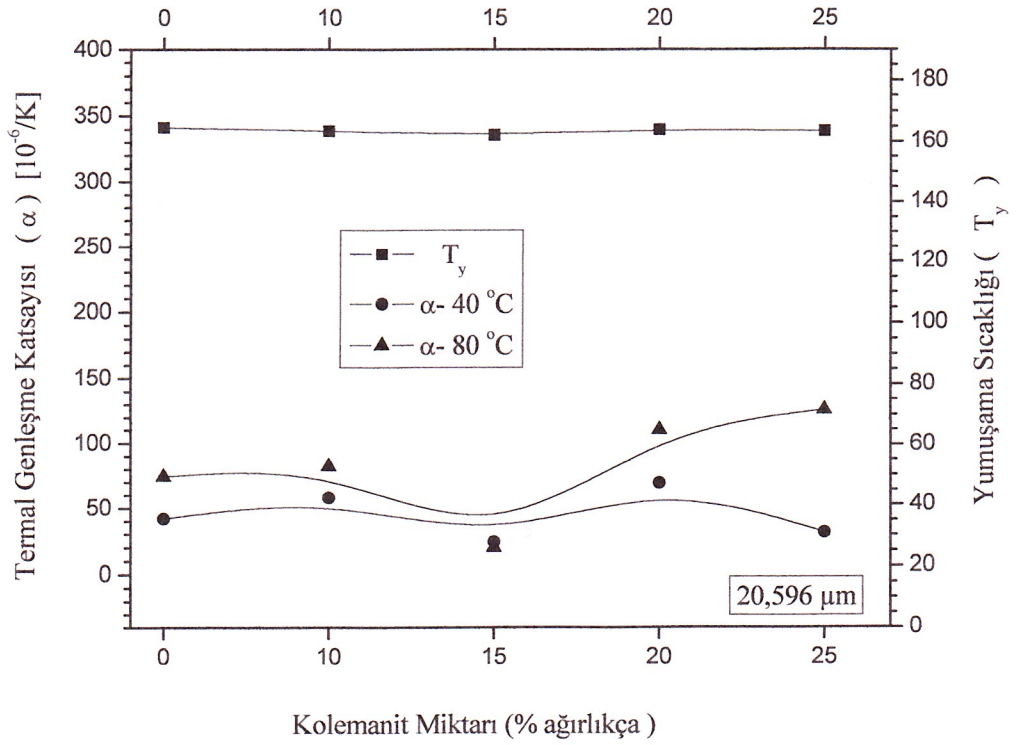
Şekil 3.23. Ortalama tane boyutu 13,192  $\mu$  olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin termal genişleme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri

Şekil 3.22’de Ortalama tane boyutu 13,192  $\mu$  olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin TMA eğrileri görülmektedir. Ortalama tane boyutu 13,192  $\mu$  olan kolemanit ilavesi ile Şekil 3.23’de görüldüğü gibi PPH malzemenin yumuşama sıcaklığında bir değişim gözlenmezken termal genişleme katsayısında saf polipropilene oranla önce bir miktar düşüş, daha sonra ise artış gözlemlenmiştir.

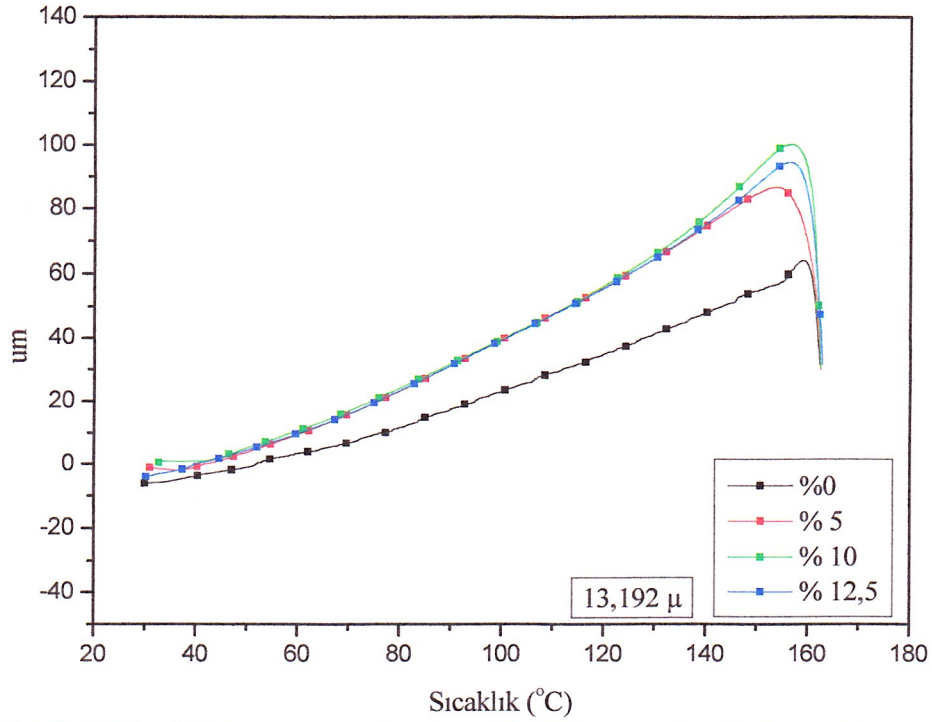
Şekil 3.24’de Ortalama tane boyutu 20,596  $\mu$  olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin TMA eğrileri görülmektedir. Şekil 3.25’te de aynı malzemenin termal genişleme katsayıları ve yumuşama sıcaklığı değişimi eğrileri görülmektedir. Şekle göre yumuşama sıcaklığında artan kolemanit oranı ile bir değişim görülmemektedir.



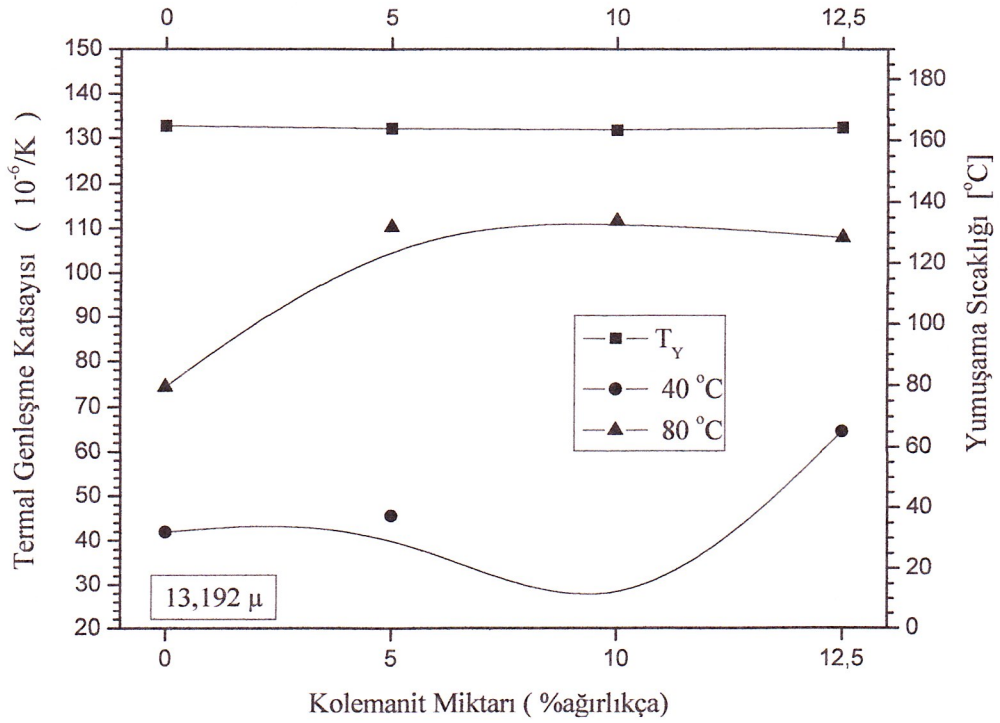
Şekil 3.24. Ortalama tane boyutu 20,596  $\mu\text{m}$  olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin TMA eğrileri



Şekil 3.25. Ortalama tane boyutu 20,596  $\mu\text{m}$  olan kolemanit ilaveli PPH malzemenin termal genleşme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri



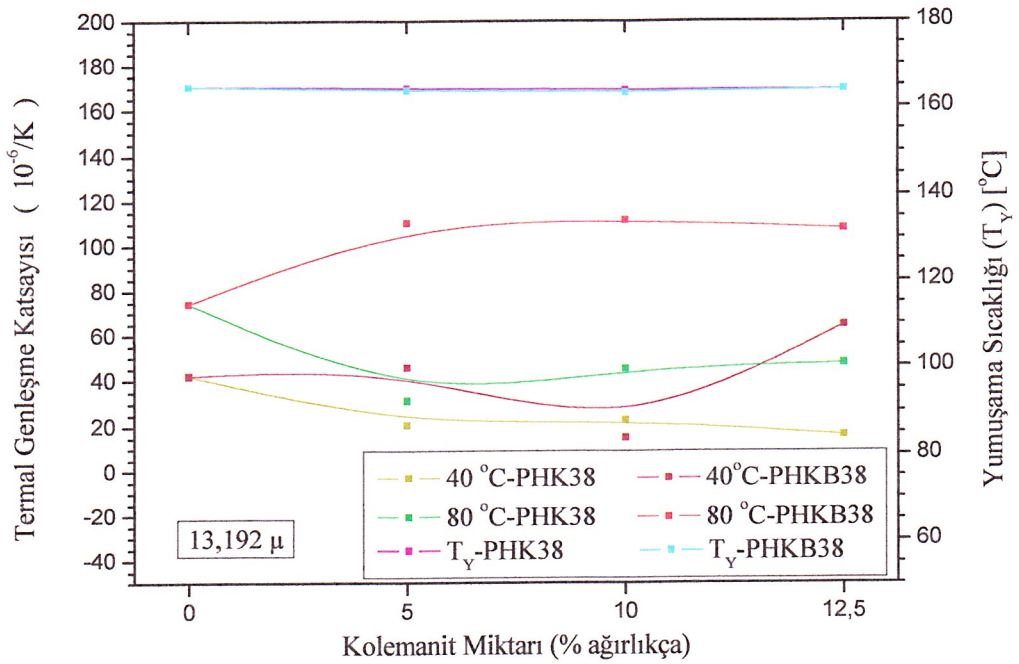
Şekil 3.26. Ortalama tane boyutu 13,192 μm olan kolemanit ve bondyram ilaveli PPH malzemenin TMA eğrileri



Şekil 3.27. Ortalama tane boyutu 13,192 μm olan kolemanit ve bondyram ilaveli PPH malzemenin termal genişleme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri

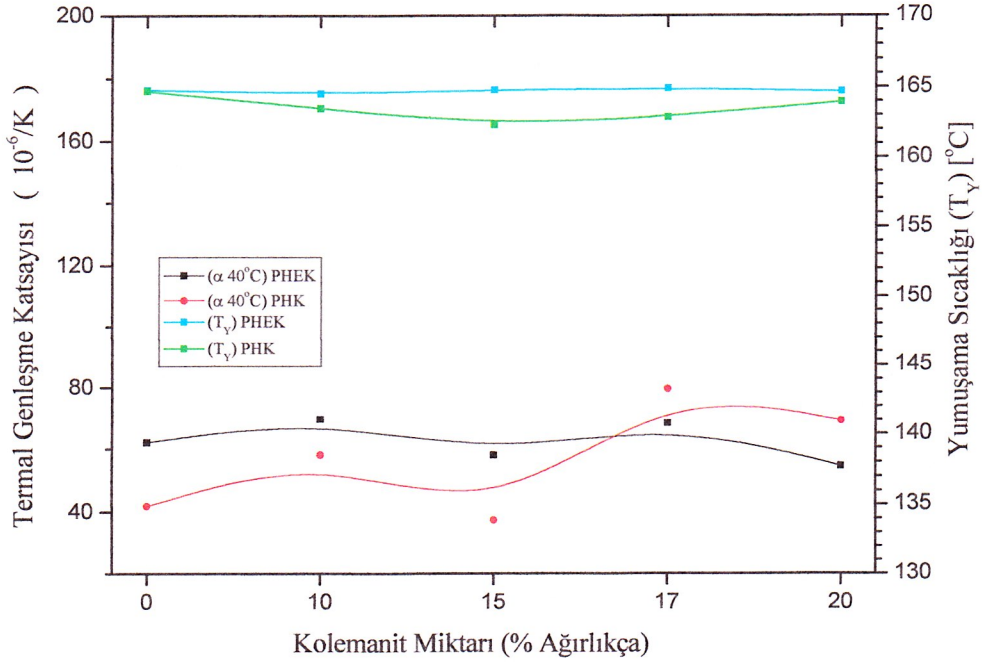
Şekil 3.26’da ortalama tane boyutu 13,192  $\mu\text{m}$  olan kolemanit ve bondyram ilaveli PPH malzemenin TMA eğrileri Şekil 3.27’de termal genleşme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri görülmektedir. Şekil incelendiğinde yumuşama sıcaklığında bir değişim olmadığı görülmektedir.

Şekil 3.28’de ise ortalama tane boyutu 13,192  $\mu\text{m}$  olan kolemanit ile katkılandırılmış bondyram katılmış ve katılmamış PHK malzemenin termal genleşme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri karşılaştırılmıştır. Yumuşama sıcaklığında değişim olmadığı gözlemlenmiştir.

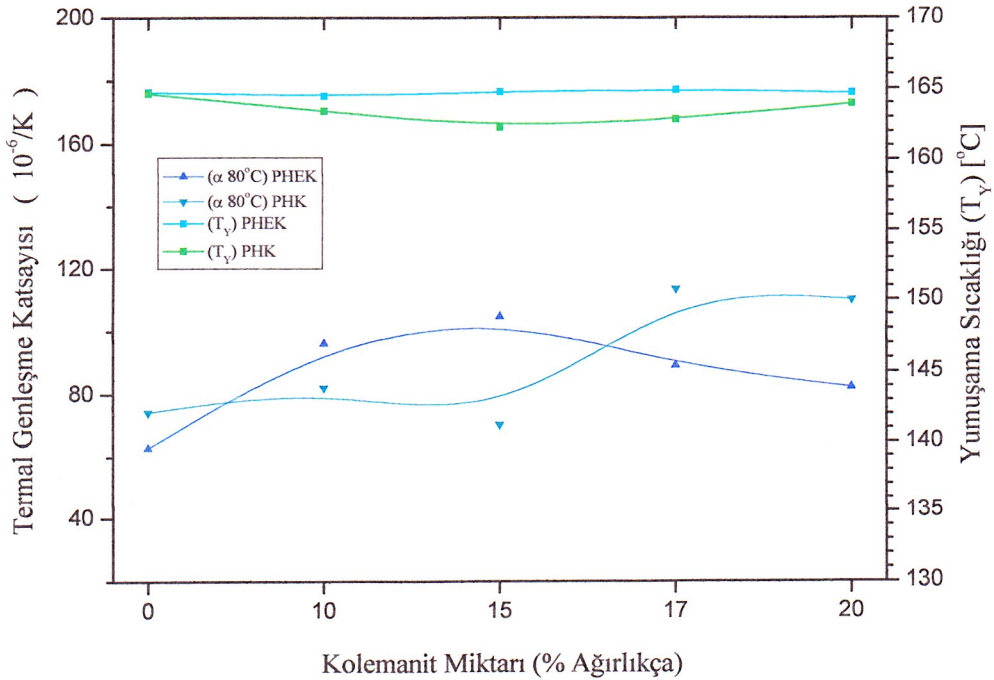


Şekil 3.28. Ortalama tane boyutu 13,192  $\mu\text{m}$  olan kolemanit ilaveli PHK malzemenin ve bondyram ilaveli PHKB malzemenin termal genleşme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrilerinin karşılaştırılması

### 3.2.1.2. Resin malzemenin erime akış oranına göre TMA sonuçları



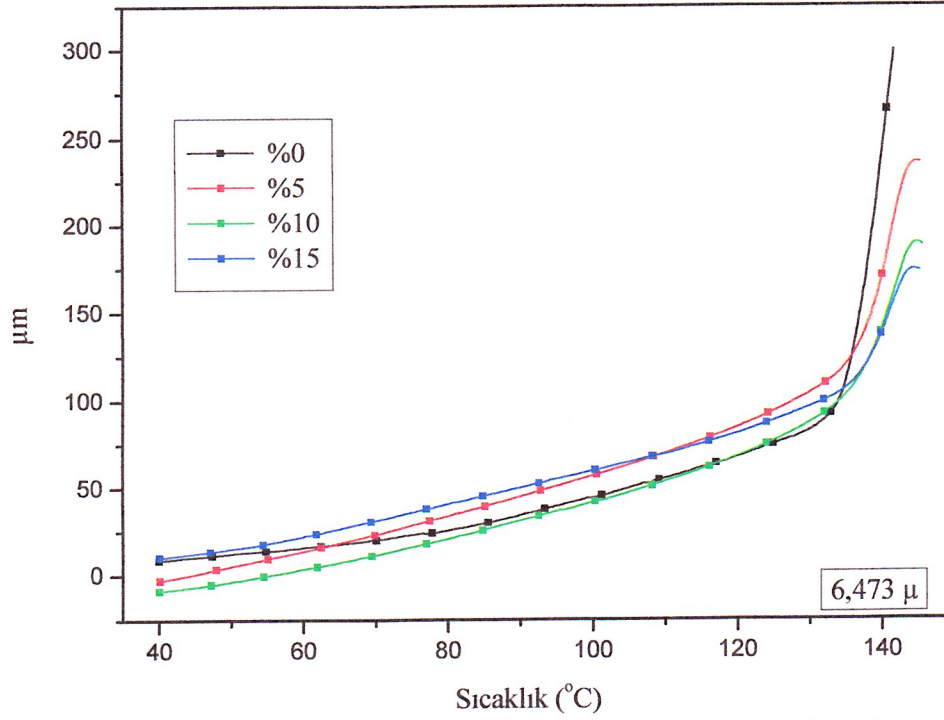
Şekil 3.29. Ortalama tane boyu 20,596  $\mu m$  olan kolemanit ilaveli PHK ve PHEK malzemenin 40 °C 'deki termal genişleme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri



Şekil 3.30. Ortalama tane boyu 20,596  $\mu m$  olan kolemanit ilaveli PHK ve PHEK malzemenin 80 °C 'deki termal genişleme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri

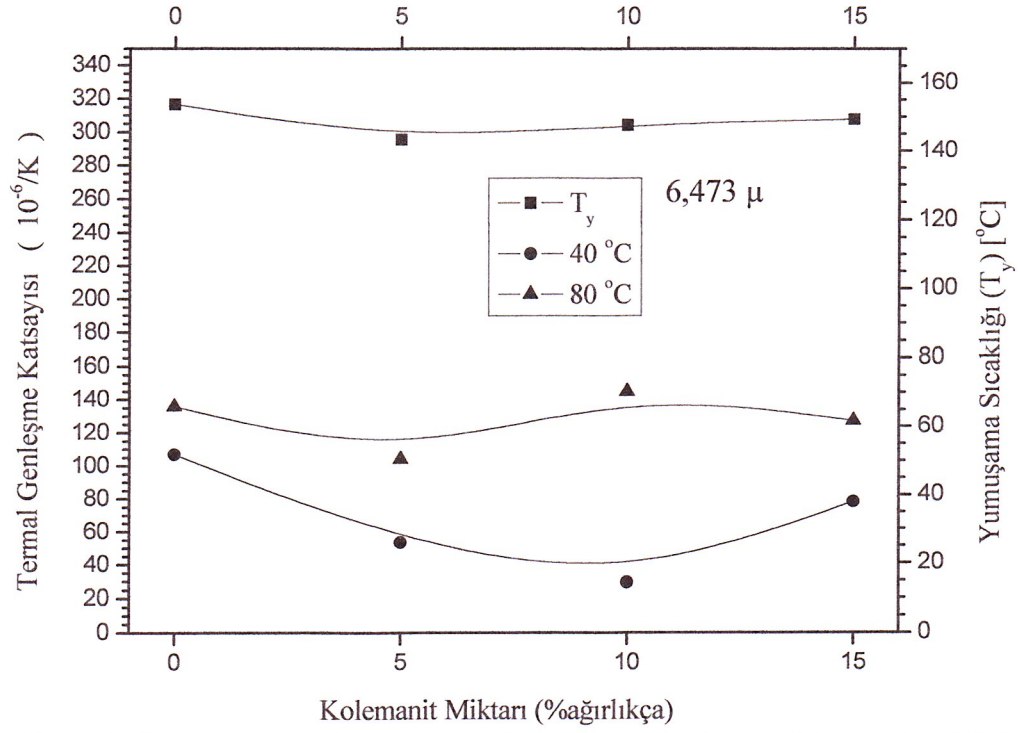
Şekil 3.28 ve 3.29'da ortalama tane boyu 20,596  $\mu$  olan kolemanit ile katkılandırılmış PHK ve PHEK malzemelere ait termal genişleme katsayıları ve yumuşama sıcaklıkları değerleri karşılaştırılmıştır. Her iki malzemede de yumuşama sıcaklığında bir değişim olmadığı görülmüştür.

### 3.2.2. Polipropilen random kopolimerin TMA sonuçları

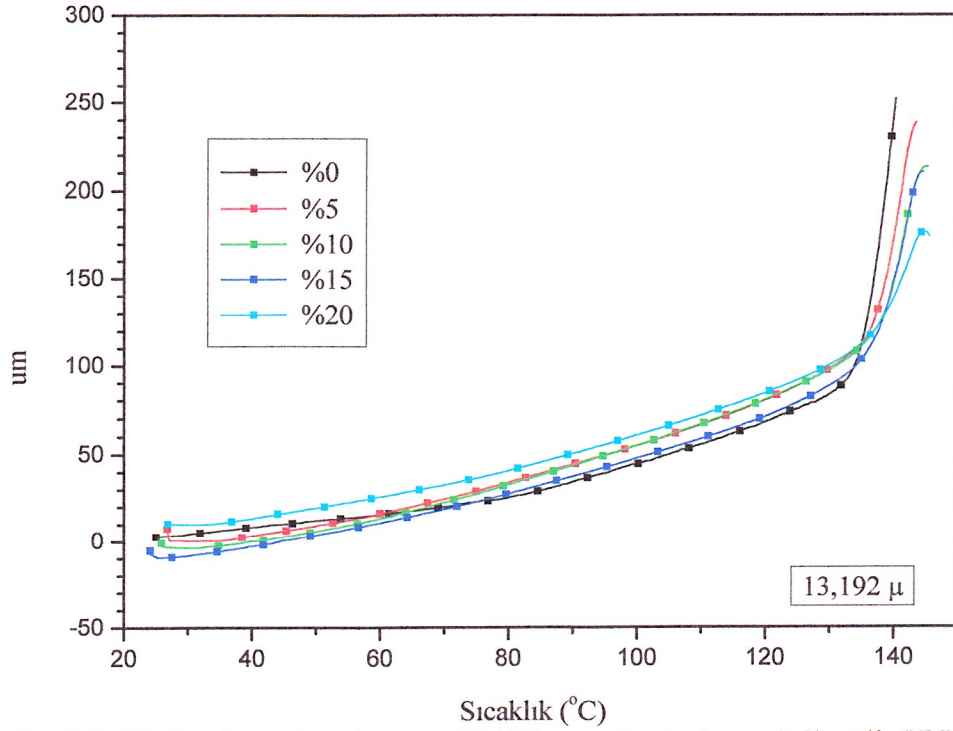


Şekil 3.31. Ortalama tane boyu 6,473  $\mu$  olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin TMA eğrileri

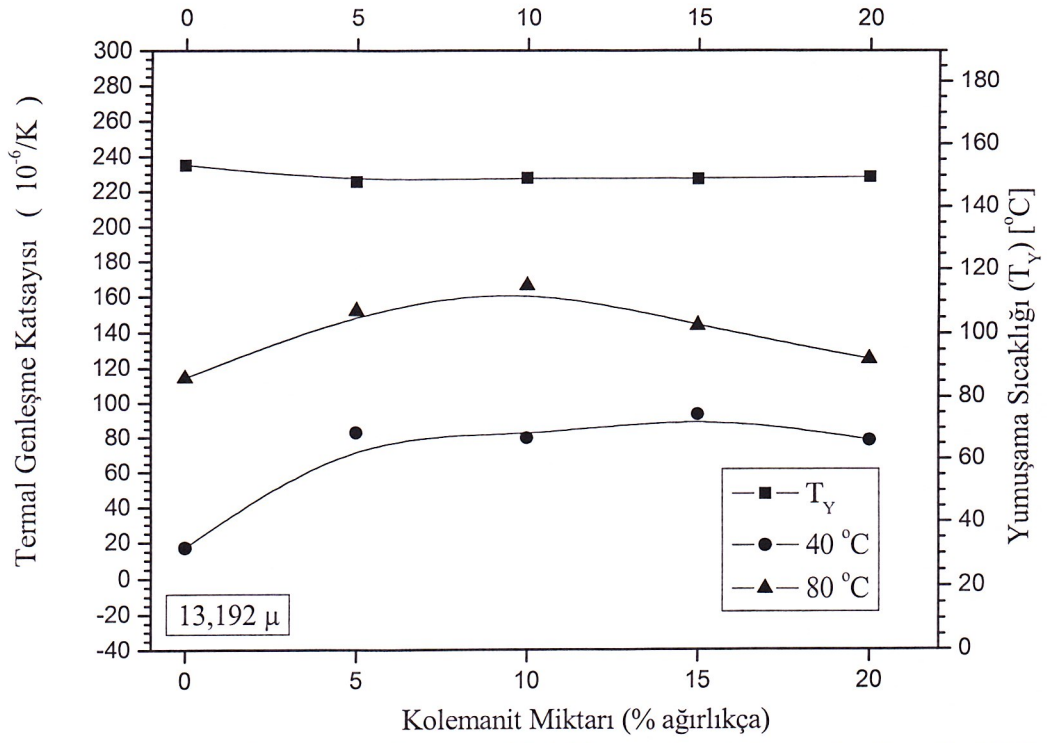
Şekil 3.31'de ortalama tane boyu 6,473  $\mu$  olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin TMA eğrileri, Şekil 3.32'de de termal genişleme katsayıları ve yumuşama sıcaklığı eğrileri görülmektedir. Şekil 3.32 incelendiğinde 6,473  $\mu$  ortalama tane boyutlu kolemanitin PRK'ya ilavesi ile yumuşama sıcaklığında çok az bir düşüş gözlemlenmiştir.



Şekil 3.32. Ortalama tane boyutu 6,473  $\mu$  olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin termal genişleme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri

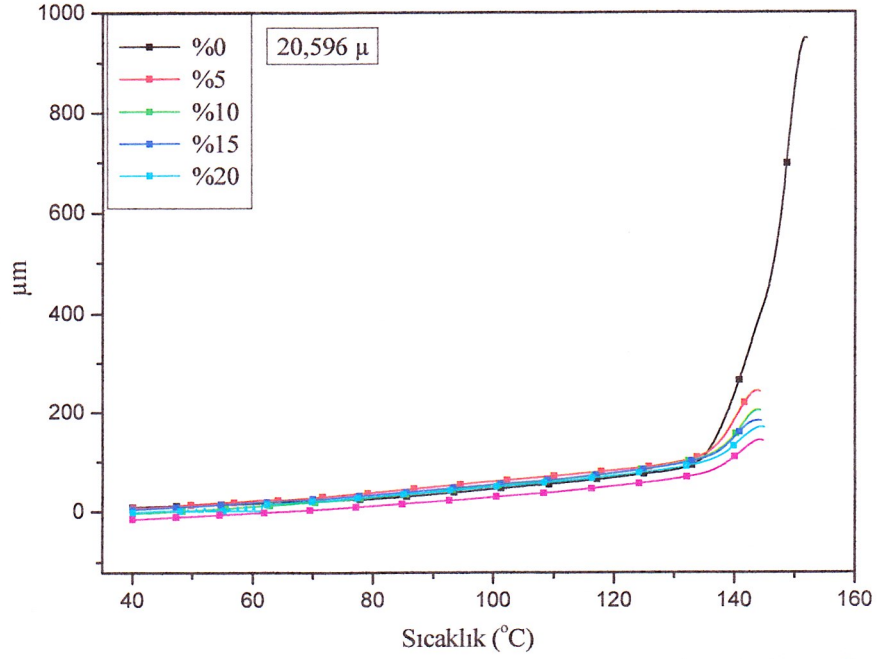


Şekil 3.33. Ortalama tane boyutu 13,192  $\mu$ m olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin TMA eğrileri

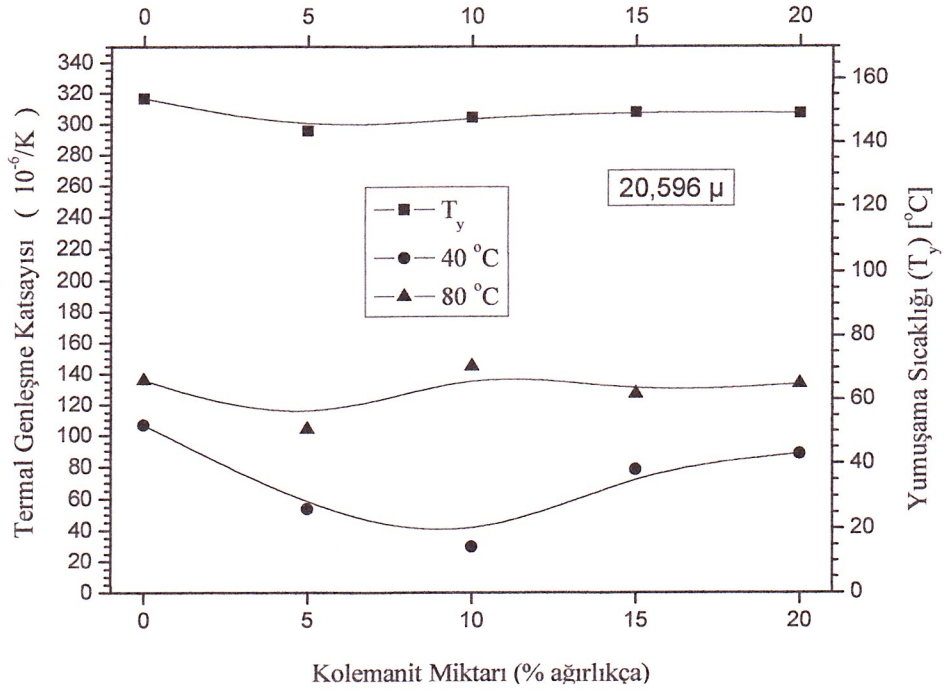


Şekil 3.34. Ortalama tane boyutu  $13,192 \mu$  olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin termal genleşme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri

Şekil 3.33’de ortalama tane boyutu  $13,192 \mu$  olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin TMA eğrileri ve Şekil 3.34’de termal genleşme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri görülmektedir.  $13,192 \mu$  ortalama tane boyutlu kolemanitin PRK’ya ilavesi ile yumuşama sıcaklığında çok az bir düşüş gözlemlenmiştir.

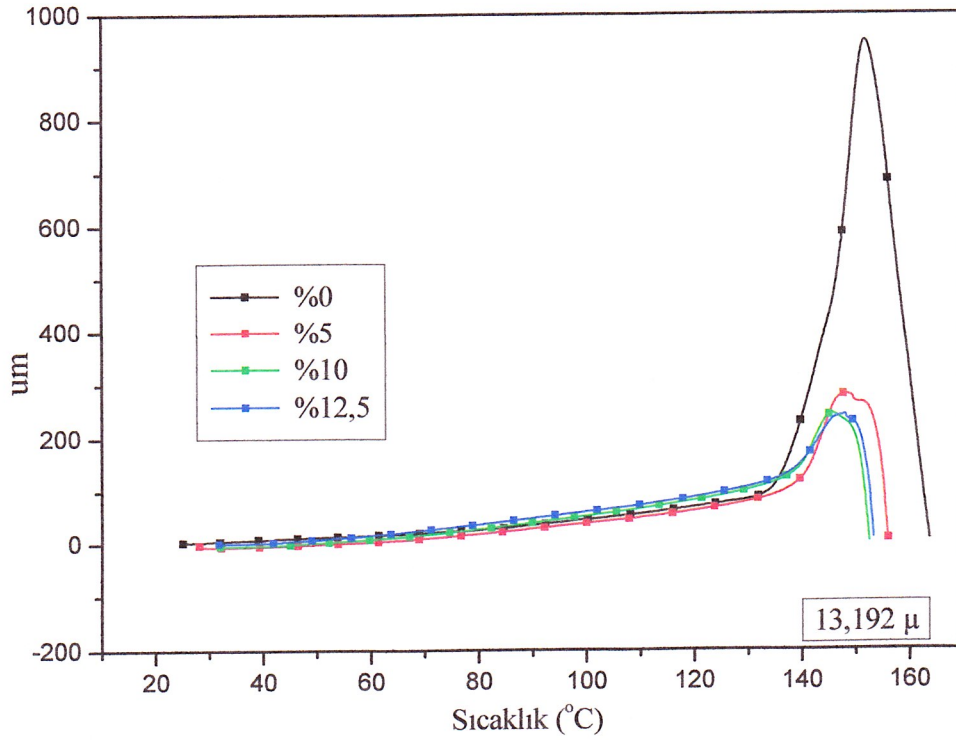


Şekil 3.35. Ortalama tane boyutu 20,596  $\mu\text{m}$  olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin TMA eğrileri



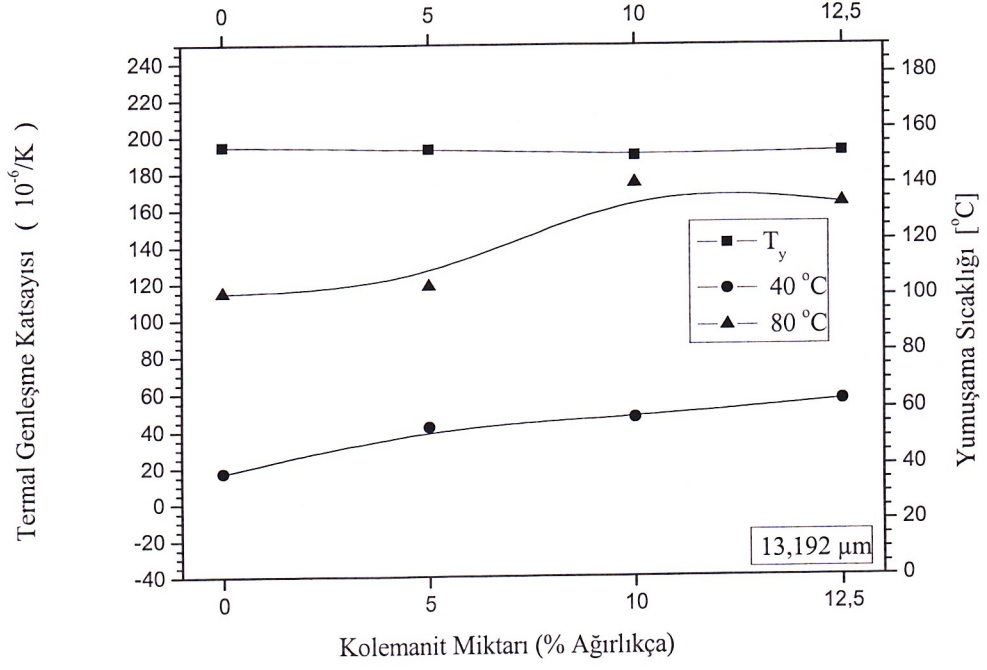
Şekil 3.36. Ortalama tane boyutu 20,596  $\mu\text{m}$  olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin termal genişleme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri

Şekil 3.35 ve Şekil 3.36'da ortalama tane boyutu 20,596  $\mu\text{m}$  olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin TMA eğrileri ve termal genleşme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri görülmektedir. Şekil incelendiğinde yumuşama sıcaklığında saf PPH malzemeye göre bir miktar düşüş olmakta, daha sonra yumuşama sıcaklığı değeri sabit kalmaktadır.



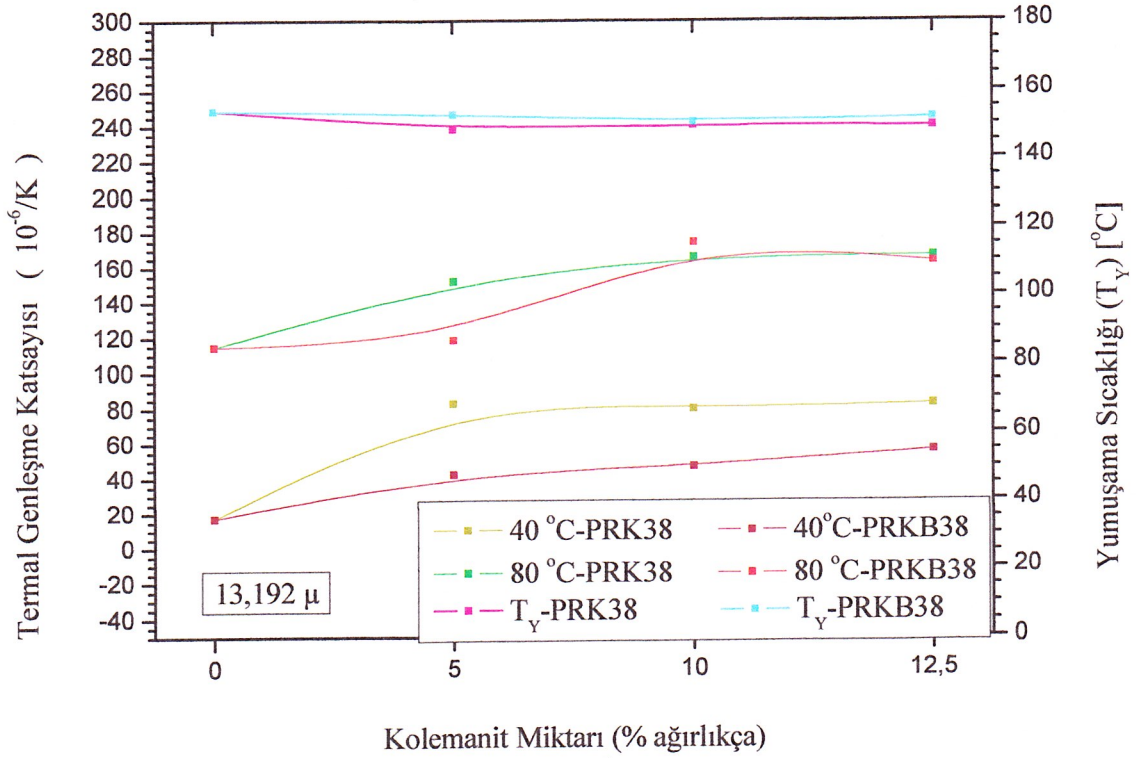
Şekil 3.37. Ortalama tane boyutu 13,192  $\mu\text{m}$  olan kolemanit ve bondyram ilaveli PRK malzemenin TMA eğrileri

Şekil 3.37 ve Şekil 3.38'de ortalama tane boyutu 20,596  $\mu\text{m}$  olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin TMA eğrileri ve termal genleşme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri görülmektedir. Yumuşama sıcaklığında bir değişim olmamıştır.



Şekil 3.38. Ortalama tane boyutu 13,192  $\mu m$  olan kolemanit ve bondyram ilaveli PRK malzemenin termal genişleme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrileri

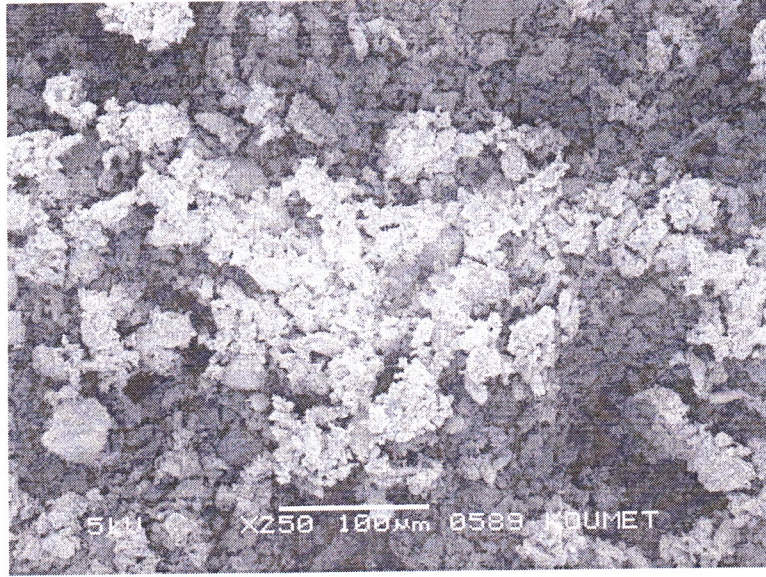
Şekil 3.39'da ortalama tane boyutu 13,192  $\mu m$  olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin ve bondyram ilaveli PRKB malzemenin termal genişleme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrilerinin karşılaştırılmıştır.



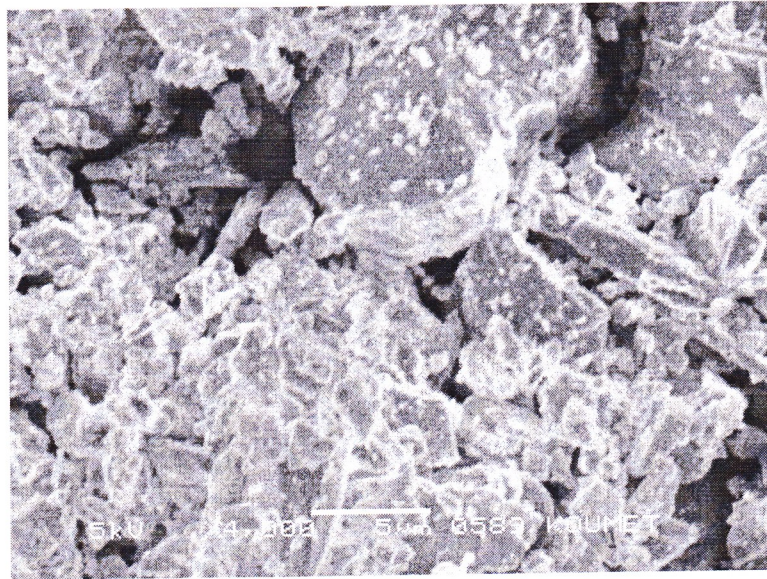
Şekil 3.39. Ortalama tane boyutu  $13,192 \mu$  olan kolemanit ilaveli PRK malzemenin ve bondyram ilaveli PRKB malzemenin termal genleşme katsayısı ve yumuşama sıcaklığı eğrilerinin karşılaştırılması

### 3.3. SEM Analizi Sonuçları

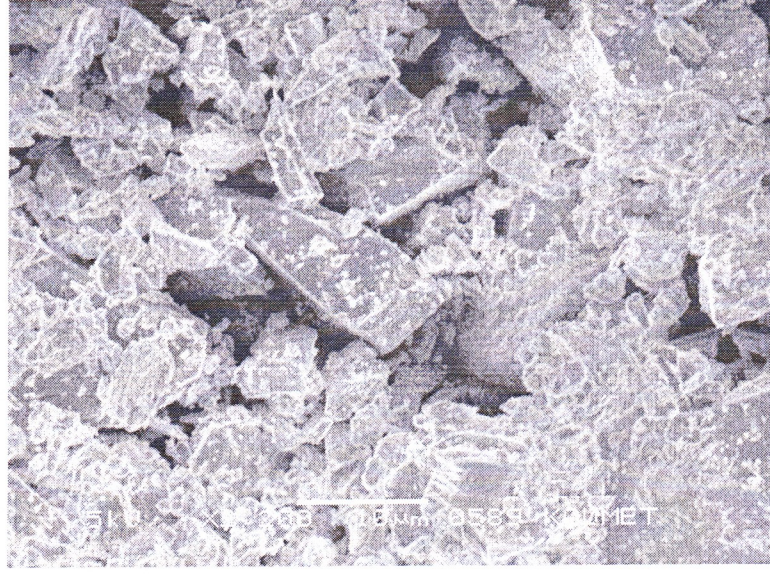
Şekil 3.40, Şekil 3.41 ve Şekil 3.42’de kolemanit bor maddesine ait SEM görüntüleri bulunmaktadır.



Şekil 3.40. Kolemanit bor maddesine ait SEM görüntüleri (X250 Büyütme)



Şekil 3.41. Kolemanit bor maddesi'ne ait SEM görüntüleri (x4000 büyütme)

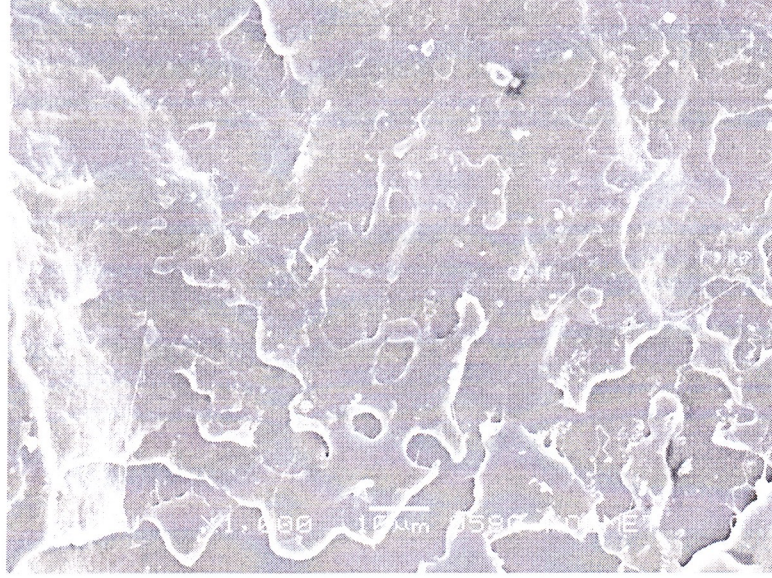


Şekil 3.42. Kolemanit bor maddesi'ne ait SEM görüntüleri (x1200 büyütme)



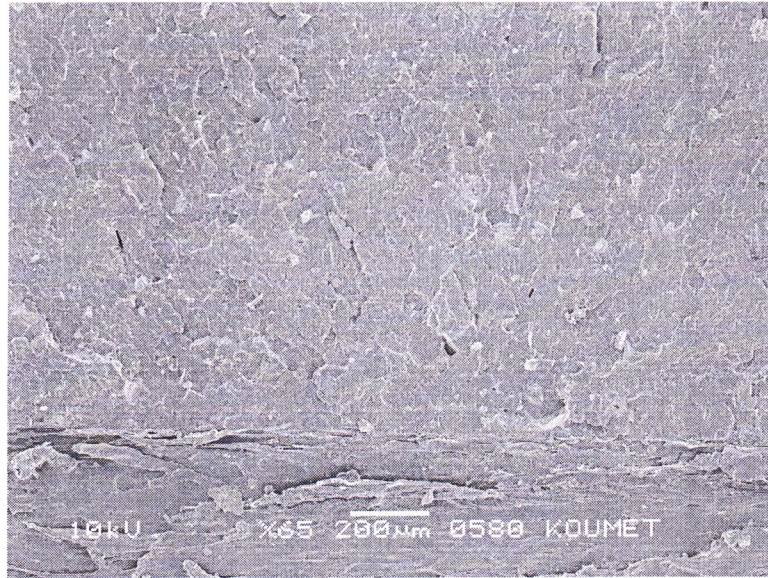
Şekil 3.43. PHK natürel malzemeye ait SEM görüntüleri (Çentik dibi x65 büyütme)

Şekil 3.43 ve Şekil 3.44'de PHK natürel malzemeye ait SEM görüntüleri bulunmaktadır.

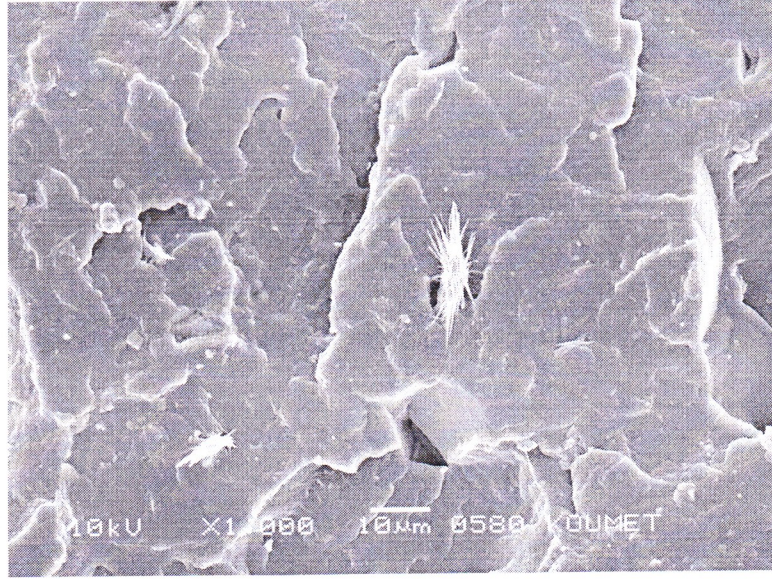


Şekil 3.44. PHK natürel malzemeye ait SEM görüntüleri (Çentik dibi x1000 büyütme)

Ağırlıkça %10 ve en büyük tane boyu 75 mikron olan kolemanit katkılı PHK malzemenin sem görüntüleri Şekil 3.45 ve Şekil 3.46’da verilmektedir. Malzemede çeşitli bölgelerde kristallenmeler meydana geldiği ve dağılımın düzgün olduğu görülmektedir.

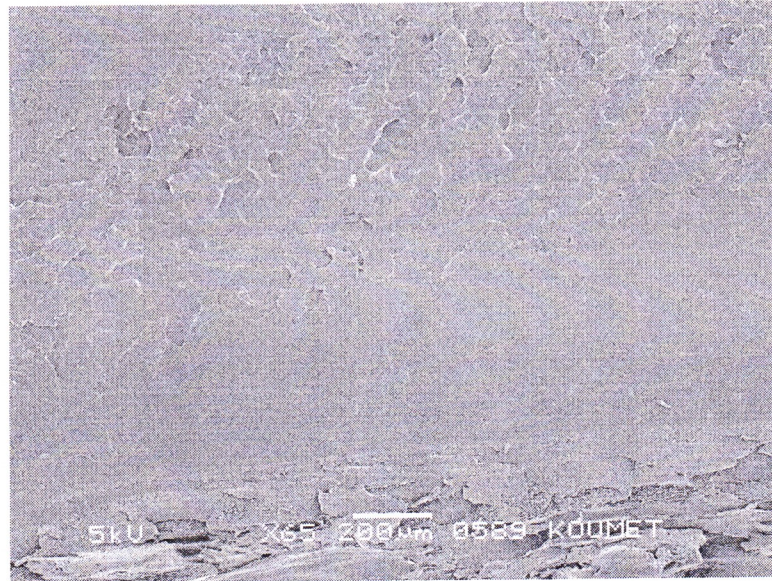


Şekil 3.45. PHK7510 kodlu malzemeye ait SEM görüntüleri (Çentik dibi x65 büyütme)

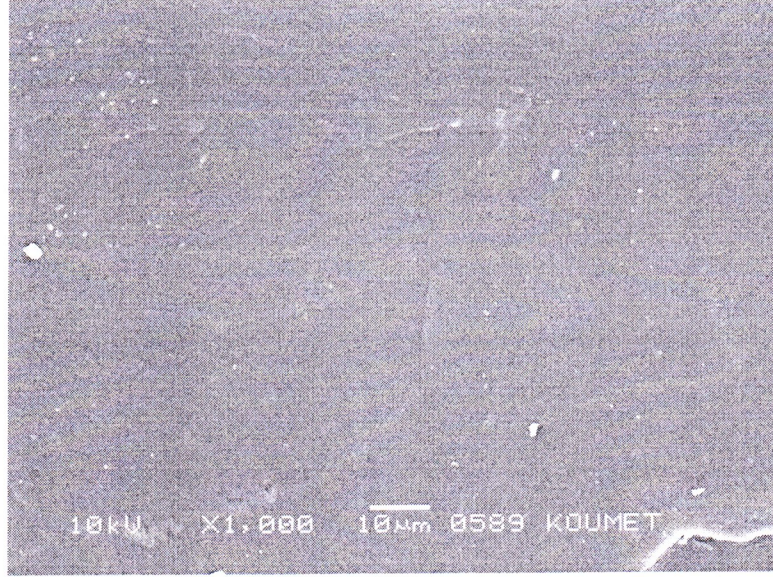


Şekil 3.46. PHK7510 kodlu malzemeye ait SEM görüntüleri (Çentik dibi x1000 büyütme)

Şekil 3.47 ve Şekil 3.48'de PRK natürel malzemeye ait SEM görüntüleri bulunmaktadır.

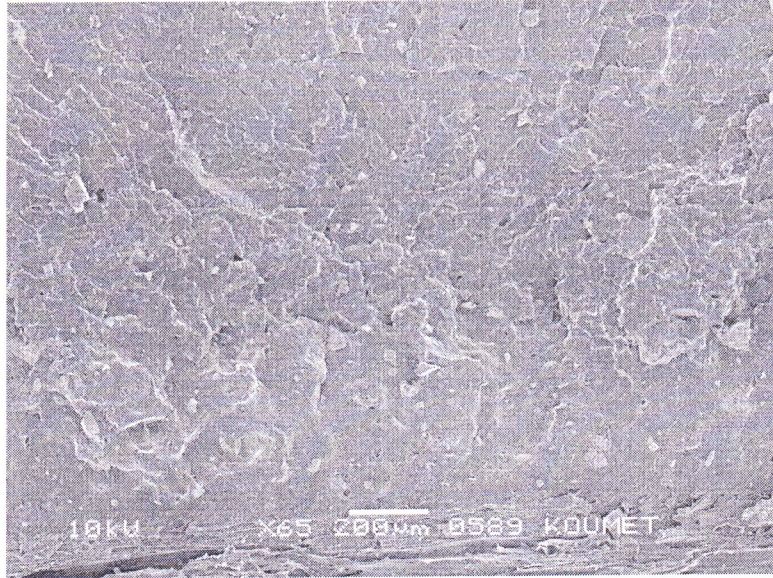


Şekil 3.47. PRK natürel malzemeye ait SEM görüntüleri (Çentik dibi x65 büyütme)

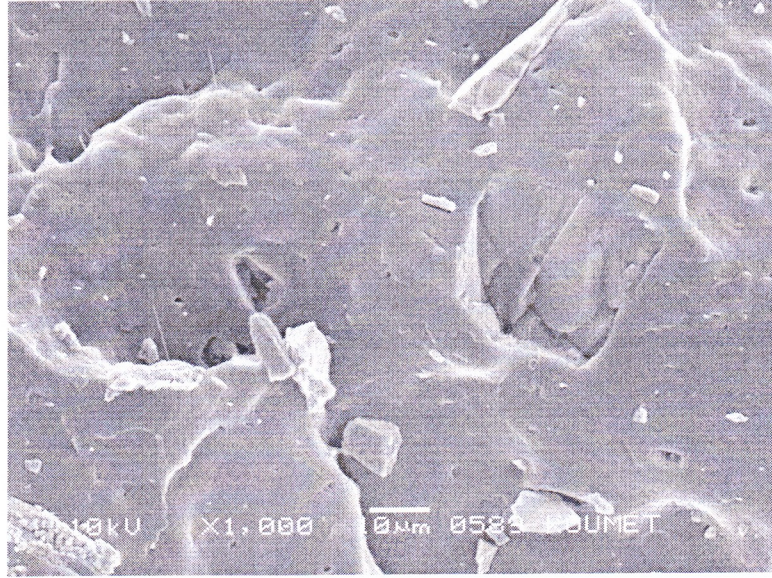


Şekil 3.48. PRK natürel malzemeye ait SEM görüntüleri  
(Çentik dibi x1000 büyütme)

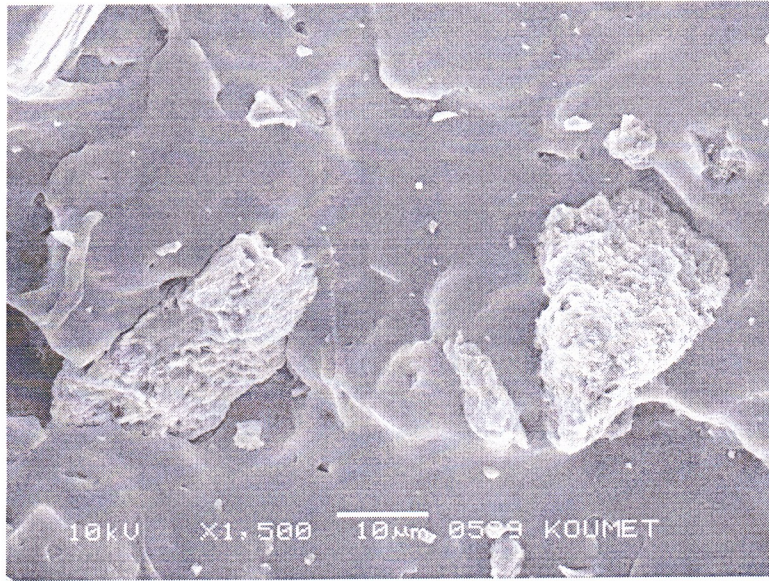
Ağırlıkça %10 ve en büyük tane boyu 75 mikron olan kolemanit katkıli PRK malzemenin sem görüntüleri Şekil 3.49, Şekil 3.50 ve Şekil 3.51’de verilmektedir. Şekiller incelendiğinde dağılımın düzgün olduğu görülmektedir. Ayrıca PHK malzemeye göre daha iyi bir matris katkı maddesi ara yüzeyinde bağ mevcuttur.



Şekil 3.49. PRK7510 kodlu malzemeye ait SEM görüntüleri  
(Çentik dibi x65 büyütme)



Şekil 3.50. PRK7510 kodlu malzemeye ait SEM görüntüleri (Çentik dibi x1000 büyütme)



Şekil 3.51. PRK7510 kodlu malzemeye ait SEM görüntüleri (Çentik dibi x1500 büyütme)

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- PHK malzemedeki kolemanit oranı, kolemanit tane büyüklüğü ve bondyram ilavesi erime ve yumuşama sıcaklığında bir değişime neden olmamıştır.
- PRK malzemedeki kolemanit oranı, kolemanit tane büyüklüğü ve bondyram ilavesi erime sıcaklığında bir değişime neden olmazken yumuşama sıcaklığında çok az bir düşüşe neden olmaktadır.
- PRK malzemedeki PHK malzemeye göre daha iyi bir matris-katkı maddesi arayüzeyinde bağ mevcuttur.

## KAYNAKLAR

Akkurt S., *Plastik Malzeme Bilgisi*, Birsen Yayınevi, İstanbul, 1991.

Beck R., Columbo D., Philips G., Wollastonite-Reinforced Polypropylene, Karian H. G., *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded*, Second Edition, CRC Press, New York, 651-674, 2003.

Berger M. Pp-Compounds Als Substitutions Werkstoffe, *Kunststoffe*, 1998, **88**, 201-206.

Chacko V. P., Morphology and Mechanical Properties of Particulate Calcium Carbonate Polyethylene Composites, PhD Thesis, University of Massachusetts, Amherst, 1982.

Chand N., Dwivedi U.K., Effect of coupling agent on abrasive wear behaviour of chopped jute fibre-reinforced polypropylene composites, *Wear*, 2006, **261**, 1057-1063.

Clark J. R., Steen W. P., *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded*, CRC Press, New York, 2003.

Davis F. J., *Polymer Chemistry, A Practical Approach*, Oxford University Press, New York, 2004.

Domininghaus H., *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, Springer, Berghausen, 1992.

Doufnoune R., Haddaoui N., Riahi F., Elaboration and characterization of an organic/inorganic hybrid material: Effect of the interface on the mechanical and thermal behavior of PP/CaCO<sub>3</sub> composite, *International Journal of Polymeric Materials*, 2006, **55**, 815-835.

Ertürk A. T., PE Malzemelerde CaCO<sub>3</sub> Katkısının Termal ve Mekanik Özelliklere Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2007,232708.

Gachter R., Müller H., *Plastics Additives Handbook*, 3rd Edition, Hanser Publishers, Ohio, 1990.

Hatakeyama T , Quinn F. X. , *Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science*, Second Edition, John Wiley & Sons, Chichester, 1999.

Huck S., Nukleier ungsmittel verkürzt Kühlzeit, *Kunststoffe*, 1997, **87**, 478-480.

Karger J. K., *Polypropylene An A-Z reference*, Kluwer Academic Publishers, Norwell, 1999.

- Kaya F., *Ana Hatlarıyla Plastikler ve Katkı Maddeleri*, 2. Basım, Birsen Yayınevi, İstanbul, 2005.
- Kissel W J., Han J. H., Meyer J.A., Polypropylene: Structure, Properties, Manufacturing Processes, and Applications, Karian H. G., *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded*, CRC Press, New York, 11-13, 2003.
- Krotkine G., Polypropylene (PP), *Kunststoffe*, 1999, **89**, 42-50.
- Kunzer R., Wieners G., Verpackungen aus Metallocen-PP, *Kunststoffe*, 1996, **86**, 666-670.
- Langius L. J. M., Hochkristallines PP für Automobil-Innenteile, *Kunststoffe*, 1997, **87**, 1381-1385.
- Leong Y. W., Abu Bakar M. B., Mohd. Ihsak Z. A., Ariffin A., Characterization of talc/calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites weathered in a natural environment, *Polymer Degradation and Stability*, 2004, **83**, 411-422.
- Leong, Y. W., Abu Bakar, M. B., Mohd. Ihsak, Z. A., Ariffin A., Pukanszky B., Comparison of the Mechanical Properties and Interfacial Interactions Between Talc, Kaolin, and Calcium Carbonate Filled Polypropylene Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, **91**, 3315-3326.
- Leszczynska A., Pielichowski K., Application of thermal analysis methods for characterization of polymer/montmorillonite nanocomposites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, **93**, 677-687.
- Lin Y. X., Gao C., Chen M., Thermomechanical properties and tribological behaviour of CaCO<sub>3</sub> whisker-reinforced polyetheretherketone composites, *Engineering Tribology*, 2009, **223**, 1013-1018.
- Luyt A. S., Dramicanin M. D., Antic Z., Djokovic V., Morphology, mechanical and thermal properties of composites of polypropylene and nanostructured wollastonite filler, *Polymer Testing*, 2009, **28**, 348-356.
- Mareri P., Bastide N. B., Crespy A., Mechanical Behaviour of Polypropylene Composites Containing Fine Mineral Filler: Effect of Filler Surface Treatment, *Composites Science and Technology*, 1998, **58**, 747-752.
- Marisa C. G. R., Antonio H. M. F. T. S., Fernanda M. B.C., Ana Lucia N. S., Study of composites based on polypropylene and calcium carbonate by experimental design, *Polymer Testing*, 2005, **24**, 1049-1053.
- Meng M., Dou Q., Effect of pimelic acid on the crystallization, morphology and mechanical properties of polypropylene / wollastonite composites, *Materials Science and Engineering*, 2008, **A492**, 177-184.

Misra R. D. K., Nerikar P., Bertrand K., Murphy D., Some aspects of surface deformation and fracture of 5-20% calcium carbonate-reinforced polyethylene composites, *Materials Science and Engineering*, 2004, **384**, 284-298.

Moore E. P., *Polypropylene Handbook*, Carl Hanser Verlag, München, 1996.

Mülhaupt R., Stricker F., PP-Compounds als Konstruktionswerkstoffe, *Kunststoffe*, 1997, **87**, 482-486.

Nairn J. A. , *Polymer Characterization*, Oregon State University Press, Corvallis, 2003.

Neissl W., Wilding S., Handstanger R., Transparente Hohlkörper aus Polypropylen, *Kunststoffe*, 1992, **82**, 140-145.

Niraj D., The Effect Of Fillers On The Mechanical and Thermal Properties Of High Density Polyethylene, PhD Thesis, University of Massachusetts , 1997.

Osman M. A., Ayman A., Ulrich W. S., Influence of excessive filler coating on the tensile properties of LDPE-calcium carbonate composites, *Polymer*, 2004, **45**, 1177-1183.

Othman N., Ismail H., Mariatti M., Effect of compatibilisers on mechanical and thermal properties of bentonite filled polypropylene composites, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**, 1761-1774.

Paulik C., Gahleitner M., Neissl W., Weiche, Zaehelastische PP-Copolymere, *Kunststoffe*, 1996, **86**, 1144-1146.

Rabello M. S., White J. R., Photodegradation of Polypropylene Containing a Nucleating Agent, *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, **64**, 2505-2517.

Richardson T. L., Lokensgard E., *Industrial Plastics Theory and Applications*, Dermal Publishers Inc, New York, 1997.

Saçak M., *Polimer teknolojisi*, Gazi Kitabevi, Ankara, 2005.

Sahebian S., Zebarjad S. M., Khaki J. V., Sajjadi S. A., The effect of nano-sized calcium carbonate on thermodynamic parameters of HDPE, *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, **209**, 1310-1317.

Savaşçı Ö. T., Uyanık N., Akovalı G., *Ana Hatları ile Plastikler ve Plastik Teknolojisi*, 2. Basım, Pagev Yayınları, İstanbul, 2002.

Schlumpf H. F., *Plastic additives handbook: stabilizers, processing aids, plasticizers, fillers, reinforcements colorants for thermoplastics*, Hanser Publishers, California, 1990.

Schöpf A., Schneider H., Polypropylen für Rohrleitungssysteme, *Kunststoffe*, 1997, **87**, 198-201.

- Schreiner W., Seiler E., Polypropylen (PP) , *Kunststoffe*, 1995, **85**, 1537-1541.
- Seymour R. B. , *Introduction to Polymer Chemistry*, Mc Graw Hill Inc., New York, 1971.
- Silva A. L. D., Rocha M. C. G., Moraes M. A. R., Valente C. A. R., Mechanical And Rheological Properties Of Composites Based On Polyolefin And Mineral Additives, *Polymer Testing*, 2002, **21**, 57-60.
- Sorrentino L., Berardini F., Capozzoli M. R., Amitrano S., Iannace S., Nano/micro Ternary Composites Based on PP, Nanoclay, and CaCO<sub>3</sub>, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **113**, 3360-3367.
- Sperling L. H. , *Introduction to Physical Polymer Science*, Fourth Edition, John Wiley&Sons, Inc. Publication, Chichester, 2006.
- Şahin Ş., Yayla P., Effects Of Processing Parameters On The Mechanical Properties Of Polypropylene Random Copolymer, *Polymer Testing*, 2005, **24**, 1012-1021.
- Şahin Ş., Mineral Dolgu Maddeleri İle Poliölefin Plastik Boruların Kısa Ve Uzun Süreli İç Basınç Performans Özelliklerinin Optimizasyonu, *TUBITAK*, 105M220, 2006.
- Şahin T., Çevresel Faktörler ve Soğuk Çekmenin Polistren Malzemede Mekanik ve Isıl Özelliklere Etkileri, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2004,155086.
- Şahin T., Mikro Taneli Ham Kolemanit ile Polipropilen Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesi ve Yurt İçi Tüketim Miktarının Arttırılması, *BOREN*, 2009-Ç0227, 2011.
- Şahin T., Feyzullahoğlu E., The Tribologic and Thermomechanic Properties of Polypropylene Filled with CaCO<sub>3</sub> and Anhydrous Borax, *Journal of Reinforced Plastics And Composites*, 2010, **29**, 2498-2512.
- TS EN ISO 11357-1, Plâstikler- Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)- Bölüm 1: Genel Prensipler
- Türk Standardı, TS1065-1 ISO 11359-1, Plastikler-Termomekanik Analiz (TMA)- Bölüm 1: Genel Prensipler
- Türk Standardı, TS1065-2 ISO 11359-2, Plastikler-Termomekanik Analiz (TMA)- Bölüm 2: Doğrusal Isıl Genleşme Katsayısı ve Camsı Geçiş Sıcaklığının Tayini
- Türk Standardı, TS1065-3 ISO 11359-3, Plastikler-Termomekanik Analiz (TMA)- Bölüm 3: Penetrasyon Sıcaklığının Tayini
- Wiedemann H. G., Riesen R., Boller A., Elasticity Characterization of Materials During Thermal Treatment by Thermal Mechanical Analysis, *ASTM STP 1136 Materials Characterization of Materials During Thermal Treatment by Thermal Analysis*, 84-89, 1991.

Zhaobin C., Tongsheng L., Yang Y. Liu X., Lv R., Mechanical And Tribological Properties of PA/PPS Blends, *Wear*, 2004, **257**, 696-707.

Zuiderduin W. C. J., Westzaan C., Huetink J., Gaymans R. J. “Toughening Of Polypropylene With Calcium Carbonate Particles”, *Polymer*, 2002, **44**, 261-275.

URL -1: <http://www.colemanite.co.uk/index.html> (Ziyaret Tarihi: 23 Kasım 2008)

URL -2: <http://www.borealisgroup.com/public/customer/pipe/publications/Main Page.jsp>, ( Ziyaret Tarihi: Ekim, 2001)

## **ÖZGEÇMİŞ**

1985 yılında Eskişehir’de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Eskişehir’de tamamladı. 2003 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü’nden 2008 yılında makine mühendisi olarak mezun oldu. 2008 yılında Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimine başladı ve 2012 yılında tamamladı.