

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GRAFİT KATKILI POLİPROPİLEN KOMPOZİTLERİN REOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe Begüm BAŞ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GRAFİT KATKILI POLİPROPİLEN KOMPOZİTLERİN REOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ayşe Begüm BAŞ
(506051004)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fatma Seniha GÜNER

HAZİRAN 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506051004 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ayşe Begüm BAŞ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“GRAFİT KATKILI POLİPROPİLEN KOMPOZİTLERİN REOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Fatma Seniha GÜNER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Kadir KIRKKÖPRÜ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Reha YAVUZ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **4 Mayıs 2012**
Savunma Tarihi : **6 Haziran 2012**

Eşime ve Livam'a.

ÖNSÖZ

Değerli deneyimleri, bilgi birikimleri ve sonsuz sabrı ile bana yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Fatma Seniha GÜNER’e, çalışmalarına başladığım günden bu güne yardımlarını ve tecrübelerini esirgemeyen Sayın Araş. Gör. Oktay YILMAZ’a ve değerli hocam Sayın Prof. Dr. Kadir KIRKKÖPRÜ’ye teşekkür etmek istiyorum.

‘‘00309.STZ.2008-2, Katkılı Polimer Malzemelerin Reolojik Özelliklerinin Modellenmesi ve Ekstrüzyonda Kullanılmak Üzere Üç Katmanlı Spiral Kafa Tasarımı’’ başlıklı SAN-TEZ projesi kapsamında bu çalışmayı destekleyen T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı ile Mir Araştırma Geliştirme AŞ. firmasına ve çalışanlarına; Araştırma ve Teknoloji Geliştirme Müdürü Sayın Zafer GEMİCİ’ye, aynı birimde çalışan ve deneysel çalışmaları birlikte yürüttüğümüz Sn. Mustafa DOĞU ve Sn. Anıl İBİŞ’e, çalışmalarım sırasında gülyüzleri ve yardımları ile her zaman moral kaynağı olan Sayın Duygu Gülfem BAYDAR ve Sayın Aylin ALTINBAY’a teşekkür ediyorum.

Bu uzun çalışma sürecinde her zaman gülyüz ve desteklerini esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet ÜNAL’ı da unutmam mümkün değil.

Son olarak bu çalışmayı tamamlamamda en büyük manevi desteği aldığım canım annelerim Nermin BALIM ve Türkan BAŞ’a, canım aileme, varoluşları ile hayatıma anlam katan Eşim ve biricik kızım Nehir Liva’ya sonsuz teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Haziran 2012

Ayşe Begüm BAŞ
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
SEMBOLLER.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY.....	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı.....	2
2. KOMPOZİT.....	3
2.1 Kompozit Nedir?	3
2.2 Kompozit Malzemelerin Avantajları ve Dezavantajları.....	3
2.2.1 Kompozit malzemelerin avantajları	3
2.2.2 Kompozit malzemelerin dezavantajları	4
2.3 Kompozit Çeşitleri	4
3. KOMPOZİTLERİN REOLOJİK ÖZELLİKLERİ	7
3.1 Reoloji.....	7
3.1.1 Temel reolojik terminoloji	7
3.1.2 Kayma şekil değiştirme hızına bağlı viskozite modelleri.....	9
3.1.2.1 Kuvvet yasası (Power law).....	9
3.1.2.2 Bird – Carreau modeli.....	10
3.1.2.3 Carreau – Yasuda modeli	11
3.1.3 Sıcaklığın viskoziteye etkisi.....	11
3.1.4 Polimer akışkanların viskoelastik özellikleri	13
4. LİTERATÜR.....	15
4.1 Grafit - Polipropilen Kompozitlerin Hazırlanması.....	15
4.2 Grafit – Polipropilen Kompozitlerin Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi	16
4.3 Grafit – Polipropilen Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi.....	19
5. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	21
5.1 Malzemeler	21
5.2 Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyon Testleri.....	22
5.2.1 Kompozitlerin hazırlanması.....	22
5.2.2 Reolojik testler	22
5.2.2.1 Rotasyonel reometre testleri.....	24
5.2.2.2 Kapiler reometre testleri.....	27
5.2.3 Mekanik testler	30
5.2.3.1 Çekme-kopma testi	30
5.2.4 Kül testi.....	31
5.2.5 SEM görüntüleri alma	31
6. SONUÇLAR.....	33

6.1 Rotasyonel Reometre Sonuçları.....	33
6.2 Kapiler Reometre Sonuçları	41
6.3 Mekanik Testler	49
6.4 SEM Görüntüleri Alma	51
7. VARGILAR VE ÖNERİLER	53
KAYNAKLAR.....	55
EKLER	57
ÖZGEÇMİŞ.....	75

KISALTMALAR

GF	: Grafit
PP	: Polipropilen
PC	: Polikarbonat
PE	: Polietilen
PS	: Polisitren

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1 : Grafit – Polipropilen kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan grafitlerin teknik özellikleri.....	22
Çizelge 5.2 : Reolojik karakterizasyon testlerinde kullanılan rotasyonel ve kapiler reometrelerin teknik özellikleri.	24
Çizelge 5.3 : Levha-levha ölçüm elemanı ile ilgili reolojik ifadeler [11].	25
Çizelge 5.4 : Kapiler reometrede kullanılan kalıplar.....	28
Çizelge 6.1 : Katkısız PP'nin 250°C'de rotasyonel reometre ölçüm sonuçları.	34
Çizelge 6.2 : Kompozit numunelerinin farklı sıcaklıklardaki α_T katsayıları.....	41
Çizelge 6.3 : Micro850 ve 3775 grafit katkısı ile hazırlanmış kompozitlerin tüm derişimleri için Carreau – Yashuda ve Kuvvet Yasası sabitleri ve bu modellerin deneysel sonuçlar ile uyumluluğu.....	45
Çizelge 6.4 : Micro 850 ve 3775 grafiti ile hazırlanan kompozitlerin çekme testi sonuçları.	51
Çizelge A.1 : Katkısız PP'nin 210 C'de rotasyonel reometre ölçüm sonuçlarının Newton tipi olmayan akışkan modeline göre düzeltilmesi.	58
Çizelge A.2 : Katkısız PP'nin 230 C'de rotasyonel reometre ölçüm sonuçlarının Newton tipi olmayan akışkan modeline göre düzeltilmesi.	59
Çizelge A.3 : Katkısız PP'nin 250 C'de rotasyonel reometre ölçüm sonuçlarının Newton tipi olmayan akışkan modeline göre düzeltilmesi.	60
Çizelge A.4 : %1.5 ve 2.2 GF-PP'nin 230 C'de rotasyonel reometre ölçüm sonuçlarının Newton tipi olmayan akışkan modeline göre düzeltilmesi.	61
Çizelge A.5 : %3.0 ve 5.3 GF-PP'nin 230 C'de rotasyonel reometre ölçüm sonuçlarının Newton tipi olmayan akışkan modeline göre düzeltilmesi.	62
Çizelge A.6 : %9.0 GF-PP'nin 210 C'de rotasyonel reometre ölçüm sonuçlarının Newton tipi olmayan akışkan modeline göre düzeltilmesi.	63
Çizelge A.7 : %9.0 GF-PP'nin 230 C'de rotasyonel reometre ölçüm sonuçlarının Newton tipi olmayan akışkan modeline göre düzeltilmesi.	64
Çizelge A.8 : %9.0 GF-PP'nin 250 C'de rotasyonel reometre ölçüm sonuçlarının Newton tipi olmayan akışkan modeline göre düzeltilmesi.	65
Çizelge B.1 : Katkısız PP'nin 210 C'de kapiler reometre ölçümlerinin Rabinowitsch düzeltmesi ile birlikte Mooney analizi sonuçları.....	66
Çizelge B.2 : Katkısız PP'nin 230 C'de kapiler reometre ölçümlerinin Rabinowitsch düzeltmesi ile birlikte Mooney analizi sonuçları.....	67
Çizelge B.3 : Katkısız PP'nin 250 C'de kapiler reometre ölçümlerinin Rabinowitsch düzeltmesi ile birlikte Mooney analizi sonuçları.....	68
Çizelge B.4 : %1.5 ve 2.2 GF-PP'nin 230 C'de kapiler reometre ölçümlerinin Rabinowitsch düzeltmesi ile birlikte Mooney analizi sonuçları.	69
Çizelge B.5 : %3.0 ve 5.3 GF-PP'nin 230 C'de kapiler reometre ölçümlerinin Rabinowitsch düzeltmesi ile birlikte Mooney analizi sonuçları.	70
Çizelge B.6 : %9.0 GF-PP'nin 210 C'de kapiler reometre ölçümlerinin Rabinowitsch düzeltmesi ile birlikte Mooney analizi sonuçları.....	71

Çizelge B.7 : %9.0 GF-PP'nin 230 C'de kapiler reometre ölçümlerinin Rabinowitsch düzeltmesi ile birlikte Mooney analizi sonuçları.	72
Çizelge B.8 : %9.0 GF-PP'nin 250 C'de kapiler reometre ölçümlerinin Rabinowitsch düzeltmesi ile birlikte Mooney analizi sonuçları.	73

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1 : Açısal deformasyon [10].	8
Şekil 3.2 : Farklı akışkanlara ait kayma gerilmesi–kayma şekil değiştirme hızı eğrileri.	9
Şekil 3.3 : Polimer eriyikler için viskozite değişimi [7].	10
Şekil 3.4 : Bird-Carreau modeli [3].	10
Şekil 3.5 : Viskozite ve sıcaklık arasındaki ilişki [6].	11
Şekil 3.6 : Polietilene ait değişik sıcaklıklarda kayma viskozitesi grafiği [3].	12
Şekil 4.1 : Düşük açısal hızlarda PC, PP, PS ve PE kompozitlerin katkı derişim miktarına bağlı elastik modül grafiği [9].	16
Şekil 4.2 : Düşük açısal hızlarda PC, PP, PS ve PE kompozitlerin katkı derişim miktarına bağlı kompleks viskozite grafiği [9].	17
Şekil 4.3 : Grafit – polipropilen kompozitin 220 °C’de farklı katkı derişim miktarlarında açısal hızla karşılık elastik modül ve kompleks viskozite grafikleri [9].	18
Şekil 4.4 : Yüzeyi genişletilmiş grafit – polipropilen kompozitin 175°C’ da değişen katkı derişim miktarlarında açısal hız değerine karşılık elastik modül grafiği [10].	18
Şekil 4.5 : Grafit – polipropilen kompozitlerin farklı derişim artışına bağlı gerinim–gerilme grafikleri [8].	19
Şekil 5.1 : Grafit-polipropilen kompozitlerin üretimi ve test numulerinin hazırlanması.	21
Şekil 5.2 : Rotasyonel reometre.	23
Şekil 5.3 : Kapiler reometre.	23
Şekil 5.4 : Kapiler reometrenin şematik görünümü [12].	27
Şekil 5.5 : Bagley düzeltmesi.	30
Şekil 5.6 : Çekme- kopma cihazı	31
Şekil 5.7 : Sem Cihazı	31
Şekil 6.1 : Rotasyonel reometre için kayma sınır şartlarının belirlenmesi.	33
Şekil 6.2: Grafit Derişiminin, Micro850 – PP kompozitinin kayma viskozitesi üzerindeki etkisi.	35
Şekil 6.3 : Grafit Derişiminin, 3775 – PP kompozitinin kayma viskozitesi üzerindeki etkisi.	35
Şekil 6.4 : Grafit Derişiminin, Micro850 – PP kompozitinin elastik ve viskoz kayma modülü üzerindeki etkisi.	36
Şekil 6.5 : Grafit Derişiminin, a. Micro850– PP kompozitinin kompleks viskozitesi üzerindeki etkisi, b. 3775 – PP kompozitinin kompleks viskozitesi üzerindeki etkisi.	37
Şekil 6.6 : Grafit Derişiminin, 3775 – PP kompozitinin elastik ve viskoz kayma modülü üzerindeki etkisi.	37
Şekil 6.7 : Sıcaklığın, a. %9 luk MICRO 850 – PP kompozitinin kayma viskozitesi üzerindeki etkisi. b. %9 luk 3775 – PP kompozitinin kayma viskozitesi üzerindeki etkisi.	38

Şekil 6.8 : Sıcaklığın, %9 luk MICRO 850 – PP kompozitinin elastik modül ve viskoz kayma modül üzerindeki etkisi.	39
Şekil 6.9 : Sıcaklığın, 3775 - PP kompozitinin elastik ve viskoz kayma modülü üzerindeki etkisi.	39
Şekil 6.10 : Sıcaklığın, a. MICRO 850 - PP kompozitinin kompleks viskozitesi üzerindeki etkisi. b. 3775 - PP kompozitinin kompleks viskozitesi üzerindeki etkisi.	40
Şekil 6.11 : Sıcaklığın, katkısız PP'nin kayma viskozitesi üzerindeki etkisi.	40
Şekil 6.12 : Sıcaklığın, katkısız PP'nin kompleks viskozitesi üzerindeki etkisi.	41
Şekil 6.13 : Rotasyonel ve kapiler reometrede Micro850 - PP kompozitlerinde grafit derişiminin kayma viskozitesi üzerindeki etkisinin Carreau Yashuda verileri ile birlikte gösterimi.	42
Şekil 6.14 : Rotasyonel ve kapiler reometrede 3775 - PP kompozitlerinde grafit derişiminin kayma viskozitesi üzerindeki etkisinin Carreau Yashuda verileri ile birlikte gösterimi.	43
Şekil 6.15 : Rotasyonel ve kapiler reometrede Micro850 - PP kompozitlerinde grafit derişiminin kayma viskozitesi üzerindeki etkisinin Kuvvet yasası verileri ile birlikte gösterimi.	43
Şekil 6.16 : Rotasyonel ve kapiler reometrede 3775 - PP kompozitlerinde grafit derişiminin kayma viskozitesi üzerindeki etkisinin Kuvvet yasası verileri ile birlikte gösterimi.	44
Şekil 6.17 : Rotasyonel ve kapiler reometrede Micro850 - PP kompozitlerinde sıcaklığın kayma viskozitesi üzerindeki etkisinin Carreau Yashuda verileri ile birlikte gösterimi.	46
Şekil 6.18 : Rotasyonel ve kapiler reometrede 3775 - PP kompozitlerinde sıcaklığın kayma viskozitesi üzerindeki etkisinin Carreau Yashuda verileri ile birlikte gösterimi.	46
Şekil 6.19 : Rotasyonel ve kapiler reometrede Micro850 - PP kompozitlerinde sıcaklığın kayma viskozitesi üzerindeki etkisinin Kuvvet yasası verileri ile birlikte gösterimi.	47
Şekil 6.20 : Rotasyonel ve kapiler reometrede 3775 - PP kompozitlerinde sıcaklığın kayma viskozitesi üzerindeki etkisinin Kuvvet yasası verileri ile birlikte gösterimi.	48
Şekil 6.21: Rotasyonel ve kapiler reometrede katkısız PP için sıcaklığın kayma viskozitesi üzerindeki etkisinin Carreau Yashuda verileri ile birlikte gösterimi.	48
Şekil 6.22 : Rotasyonel ve kapiler reometrede katkısız PP için sıcaklığın kayma viskozitesi üzerindeki etkisinin Kuvvet yasası verileri ile birlikte gösterimi.	49
Şekil 6.23 : Micro850 grafiti ile hazırlanan kompozit numunelerinin çekme test sonuçları.	49
Şekil 6.24 : 3775 grafiti ile hazırlanan kompozit numunelerinin çekme test sonuçları.	50
Şekil 6.25 : Micro 850 grafiti ile hazırlanan, a. %1.5, b. %3.0 ve c. %9.0 derişime sahip numunelerin SEM görüntüleri.	52
Şekil 6.26 : 3775 grafiti ile hazırlanan, a. %2.2, b. %5.3, c. %9.0 derişime sahip numunelerin SEM görüntüleri.	52

SEMBOLLER

τ	: Kayma gerilmesi
$\dot{\gamma}$	: Kayma şekil değiştirme hızı
η	: Kayma viskozitesi
n	: Kuvvet yasası katsayısı
m	: Kıvam faktörü
η_0	: Sıfır kayma viskozitesi
λ	: Doğal zaman
a	: Carreau Yashuda sabiti
η	: Viskozite
A	: Arrhenius sabiti
E	: Aktivasyon enerjisi
R	: Evrensel gaz sabiti
T	: Kelvin cinsinden sıcaklık
C_1	: WLF sabiti 1
C_2	: WLF sabiti 2
aT	: Kaydırma faktörü
G'	: Elastik modül
η^*	: kompleks viskozite
γ_R	: açısal şekil değiştirme miktarı
θ	: dönme açısı
R	: Plaka ölçüm elemanın yarıçapı
Ω	: açısal hız
M	: moment değeri
G''	: viskoz modül
$\dot{\gamma}_a$	: görünür şekil değiştirme hızı
δ	: faz açısı
ΔP_c	: Kapiler boyunca basınç düşüşü
D	: Kapiler kalıpların çapı
L	: Kapiler kalıpların boyu
η_{ap}	: Görünür viskozite
τ_w	: Kalıp cidarındaki kayma gerilmesi
r_s	: Temsili viskozite

GRAFİT KATKILI POLİPROPİLEN KOMPOZİTLERİN REOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

İki veya daha fazla bileşenin üstün özellikte malzeme elde etmek için biraraya getirilmesi ile oluşan malzemelere kompozit denir. Kompozitler, özellikle son yıllarda otomotiv endüstrisinde, uçak parçalarının yapımında, profil ve boru gibi ürünlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada; boru ve profil üretiminde kullanılmak üzere grafit katkılı polipropilen kompozitlerin hazırlanması ve reolojik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Kompozitler; çift vidalı ekstrüderde iki farklı tipte grafit katkı malzemesi kullanılarak farklı derişimlerde hazırlanmıştır. Yüzeyi ısıtıl işlem görmemiş ve ısıtıl işlem ile yüzeyi genişletilebilen (exfoliated veya expanded) tipte grafit katkı malzemesi kullanılarak hazırlanan grafit-polipropilen kompozitlerin reolojik özellikleri rotasyonel ve kapiler reometre ile incelenmiştir.

Kompozitin reolojik özelliklerine grafit derişiminin etkisini incelemek için 230°C’da rotasyonel ve kapiler reometre ile çalışmalar yapılmıştır. Sıcaklığın reolojik özellikler üzerindeki etkisini incelemek için %9 grafit katkısıyla hazırlanan kompozitlerin ve katkısız polipropilenin 210°C ve 250°C’da reolojik özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; viskozitenin artan katkı miktarına bağlı olarak arttığı, sıcaklık artışı ile azaldığı belirlenmiştir. Yüzeyi ısıtıl işlem ile genişletilebilen grafit katkısı ile hazırlanan kompozitlerin arayüzey etkileşimleri, yüzey işlemi görmemiş grafit ile hazırlanan kompozitlerin arayüzey etkileşimlerine göre daha iyi olduğundan arayüzey etkileşiminin iyileştirilmesinin viskozite ve mekanik özelliklerin artışına katkıda bulunduğu belirlenmiştir.

Yapılan reolojik ölçümler sırasında gerek rotasyonel gerekse kapiler reometrede numune kalınlığı, grafit derişimi ve sıcaklığa bağlı olarak kalıp cidarında kaymaların meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu nedenle tüm reolojik ölçümler belirlenen kayma sınır koşulların üzerinde olan güvenli bölgede yapılmıştır.

Kompozitlerin mekanik dayanımları çekme-kopma testleri ile belirlenmiştir. Yüzeyi ısıtıl işlem ile genişletilebilen grafit katkısı ile hazırlanan kompozitin mekanik dayanımları, yüzeyi işlem görmemiş grafit ile hazırlanan kompozitlerin mekanik dayanımlarından daha yüksektir.

INVESTIGATION OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF GRAPHITE FILLED POLYPROPYLENE

SUMMARY

A composite material can be defined as a combination of two or more materials that results in better properties than those of the individual components used alone. In recent years, composites are used especially widely in production of profile or tubes, automotive industry and aircraft parts.

Especially in recent years, polymeric materials have been replacing other conventional materials like metals, glass and wood in a number of applications. The use of various types of fillers which are clay, alumina, gold, silver, nano tubes, and graphite incorporated into the polymer has become quite common as a means of reducing cost and to impart certain desirable mechanical, thermal, electrical and rheological properties to the polymers. Due to the energy crisis and high prices of petrochemicals, there has been a greater demand to use more and more fillers to cheapen the polymeric materials while maintaining and improving their properties. The most common nanofillers used in applications where conductivity is important are carbon black, carbon fiber, graphite, and carbon nanotubes. Unfortunately, nanoclay reinforced polymers do not possess any significant electrical conductivity, photonic, and magnetic properties compared with other functional polymer composites based on carbon black, carbon fiber, graphite, and carbon nanotubes.

Recently, graphene has attracted both academic and industrial interest because it can produce a dramatic improvement in properties at very low filler content.

Graphene is two-dimensional carbon nanofiller with a one-atom-thick planar sheet of sp^2 bonded carbon atoms densely packed in a honeycomb crystal lattice. Graphene has very high mechanical, thermal and electrical properties suitable for thermally and electrically conducting reinforced composites. Graphene as a nanofiller in polymer matrixes may be preferred over other conventional nanofillers owing to its high surface area, aspect ratio, thermal conductivity and electrical conductivity. For these reasons, graphene is considered the best carbon nanofiller among the traditional fillers available.

Composites are brought into usage by being passed through various processes such as injection molding, blow molding, extrusion, compressing molding according to their application field. During these processes, flow behavior of the composite's melt and its viscoelastic properties are extremely important. It has been recognized that addition of filler to the polymer brings a change in processing behavior. At this point, rheology has great importance. To obtain an adequate product, rheological properties of the material must be known. Understanding the rheology of filled melt systems is important not only to optimize processing conditions but also to influence the end properties of the composite product.

The aim of this study is that preparation of graphite added polypropylene composites for the purposes of pipe and profile production and investigation of their rheological properties. Composites having different concentrations were prepared using two

different types of graphite by turn in screwed extruder(TSE). The rheological properties of graphite added polypropylene composites which are prepared using exfoliated or untreated graphite were determined by rotational and capillary rheometer.

A twin screw extruder is also used to mix graphite added polypropylene composites. It has co-rotating screws. Screw diameter and L/D ratio are 35 mm and 52, respectively. The operation temperature of extruder is 220-230°C.

The rotational and capillary rheometer measurements have been carried out under 230°C to investigate the effect of composites' concentration differences on rheological properties. Rheological properties of neat polypropylene and composites having 9% graphite were determined under 210°C and 250°C for investigation of the effect of temperature difference on rheological properties.

The rheological properties at low shear rate are measured using a stress and strain-controlled rotational rheometer (MCR 301-Physica, Stuttgart, Germany) equipped with an electrically heated thermostating unit (P-ETD350) and its hood (H-ETD400) which helps test environment reaches thermal equilibrium. The experiments are carried out with plate and geometry.

The rheological properties at high shear rate are measured using capillary rheometer designed by Gokgoz İsmiur. Three different diameters (1, 1.5, 2.0mm) mold having same L/D (30) ratio were used in capillary rheometer. Because of low barrel capacity, it wasn't studied in high speed with the mold whose diameter is 2.0 mm.

According to the obtained results, viscosity increased with increasing the graphite concentration and it decreased with increasing temperature. Since the interfacial interactions between graphite and polymer matrix were better for the composites prepared from exfoliated graphite than those for the composites prepared from untreated graphite, improved rheological properties were obtained for exfoliated graphite added composites.

The storage and loss modulus of graphite added polypropylene composites are both found to increase with increasing the graphite concentration and frequency. The increase in storage modulus is greater than loss modulus.

It was determined that during rheological measurements the slip occurred depending on the gaps between parallel plates, graphite concentration and measurement temperature. For this reason all the rheological measurements have been carried out in a secured zone after defining boundary conditions.

The mechanical properties of composites were determined by universal test machine. The mechanical resistance of composites prepared using exfoliated graphite is better than those prepared using untreated graphite. Since the interfacial interactions between graphite and polymer matrix were better for the composites prepared from exfoliated graphite than those for the composites prepared from untreated graphite, improved mechanical properties were obtained for exfoliated graphite added composites.

In this study, extrusion processes were carried out under 220-230°C. These temperatures aren't enough for exfoliation process for expanded graphite. According to literature; if exfoliated graphite are subjected to sudden heat treatment temperature of 1000°C, surface area of exfoliated graphite expands sufficiently. But in this study exfoliation process for expanded graphite carried out under 230°C in twin screw

extruder. Therefore, the mechanical resistance of our composites prepared using exfoliated graphite which were expanded under 230°C was slightly lower than the results of previous similar studies in the literature.

1. GİRİŞ

İlk modern sentetik plastiklerin 1900'lerin başında geliştirilmesinin ardından, 1930'ların sonunda plastik malzemelerin özellikleri diğer malzeme çeşitleri ile boy ölçüşür düzeyde gelişmeye başlamıştır. Kolay biçim verilebilir ve metallere göre düşük yoğunlukta olması, üstün yüzey kalitesi ve korozyona karşı dayanımı plastiğin yükselmesindeki en önemli nedenlerdir. Bir çok üstün özelliğinin yanısıra sertlik ve dayanıklılık özelliklerin düşük olması plastik malzemelerin güçlendirilmesi için çalışmalar yapılmasına neden olmuştur. Bu eksikliğin giderilmesi amacıyla 1950'lilerde polimer esaslı kompozit malzemeler geliştirilmiştir.

Belirli bir amaca yönelik olarak, en az iki farklı malzemenin bir araya getirilmesi ile elde edilen malzeme grubuna kompozit malzemeler adı verilir. Kompozitlerin oluşturulmasındaki ana hedef; amaçlanan doğrultuda, kompoziti oluşturan bileşenlerin hiçbirinde tek başına mevcut olmayan özelliklerin bir araya getirilmesi ile üstün özelliklere sahip bir malzeme üretilmesidir [1].

Son yıllarda, özellikle uçak ve otomotiv gibi alanlarda inorganik bileşenlerle hazırlanan polimer kompozitlerin kullanımı belirgin bir düzeyde artış göstermiştir. Bu durum, bu yöndeki araştırmaların da belirgin bir hızda yükselmesinde neden olmuştur. İnorganik bileşenlerden hazırlanan polimer kompozitlerin üretilmesi adına yapılan ilk çalışmalarda, çoğunlukla kalsit ve silika gibi inorganik dolgu malzemeleri tercih edilmiştir. Kalsit ve silika, ısı ve elektriksel iletkenlik yönünden zayıf dolgu malzemeleridir. Yukarıda adı geçen alanlarda artan talepler; araştırmacıları ısı ve elektriksel özelliklerin önem arz ettiği uygulamalarda bu özellikler yönünden güçlü dolgular ile hazırlanan kompozitlerin üretilmesi yönündeki çalışmalara yönlendirmişlerdir. Bu araştırmaların sonucu olarak; eklendiği polimere yüksek iletkenlik ve mekanik dayanım katan grafit ile hazırlanan polimer kompozitler üretilmeye başlanmıştır [2].

Polimer kompozit malzemelerin üretilmeleri ve uygulamalarında, reolojik özelliklerinin bilinmesi proses şartlarının belirlenmesi açısından oldukça önemlidir.

Bu tez kapsamında; grafit katkılı polipropilen kompozitlerin hazırlanması ve reolojik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Kompozit malzemelerin performansları, mekanik dayanımları test edilerek belirlenmiştir.

Polimerler kompozitlerin reolojik özellikleri hava, su gibi Newton tipi akışkanlara göre çok daha karmaşıktır. Kompozit malzemeler, Newton tipi olmayan akışkanların sanki-plastik akışkanlar (pseudo-plastik) sınıfına dahil olan akışkanlardır. Newton tipi akışlarda viskozite sıcaklığa ve basınca bağlı iken, polimer akışkanlar da viskozite sıcaklık, basınç, şekil değiştirme hızı ve zaman gibi parametrelere bağlıdır [3]. Ayrıca Newton tipi akışkanlar için geçerli olan cidarda kaymama sınır şartı polimer malzemeler için her zaman geçerli değildir. Grafit-polipropilen kompozit gibi Newton tipi olmayan akışkanların reolojik özellikleri belirlenirken, ölçüm kalıbı iç cidarında meydana gelen kayma göz önünde bulundurulmalıdır. Aksi halde rotasyonel ve kapiler reometre ile yapılan ölçümlerden elde edilen veriler malzemenin gerçek reolojik özellikleri olmaz. Bu tez kapsamında, kapiler reometrede L/D oranları eşit olan üç farklı yarıçapa sahip kalıplarla ve rotasyonel reometrede dört farklı numune yüksekliğinde çalışma yapılarak çalışma şartlarında grafit-polipropilen kompozitler için kayma sınır değerleri belirlenmiştir.

1.1 Tezin Amacı

Bir malzemenin laboratuvar ölçeğinden büyük üretime geçişinde en önemli basamaklardan biri malzemenin reolojik özelliklerinin belirlenmesidir. Çünkü ancak malzemenin reolojik özellikleri bilindiğinde üretimi ve/veya şekillendirilmesi için gerekli proses koşulları oluşturulabilir.

Bu çalışma kapsamında; Dizayn Grup firmasının Ar-Ge laboratuvarında bulunan çift vidalı ekstrüderde farklı tanecik boyutunda ve yüzey özelliklerindeki grafitlerden farklı derişimlerde (%0-9) hazırlanan grafit-polipropilen kompozitlerin reolojik özellikleri, rotasyonel ve kapiler reometre ile incelenmiştir. Ayrıca polimerlerin mekanik dayanımları da çekme-kopma cihazı ile belirlenmiştir.

2. KOMPOZİT

2.1 Kompozit Nedir?

İstenen amaca yönelik olarak, belirli şartlar ve oranlarda birden fazla malzemeyi fiziksel olarak bir araya getirerek üstün özellikte elde edilen malzemeye kompozit denir. Kompozitler birden fazla türden malzemenin fiziksel olarak bir araya getirilmesinden meydana gelen karışımlar olduğundan, klasik yöntemlerle hazırlanan kompozitler çoğunlukla çıplak gözle incelendiğinde (makraskobik inceleme) kendisini meydana getiren bileşenlerin ayırt edilmesi mümkündür. Kompozit malzemeyi oluşturan bileşenler çoğunlukla kimyasal olarak inert davranır. Ancak bazı kompozit türlerinde bileşenler arasında, kompozit özelliklerini etkileyebilen arayüzey reaksiyonları görülebilir. Temel olarak kompozit malzemeler matriks ve fiber adı verilen iki ana bileşenden meydana gelirler. Kompozit malzeme içinde yer alan fiber kısım, kompozit malzemenin yük taşıma ve mukavemet özelliğini yüklenirken, matriks olan kısım ise fiber malzemeleri yük altında bir arada tutabilmek ve kompozit malzemeye gelen yükü fiberler arasına eşit olarak yaymakta görev alır [4].

2.2 Kompozit Malzemelerin Avantajları ve Dezavantajları

Kompozit malzemeler günümüzde, özellikle metal malzemelerin kullanılması gerekli olan yerlerde, metale göre daha hafif ve maliyetlerinin daha düşük oluşu nedeni ile daha çok tercih edilmeye başlanmıştır. Bunun yanı sıra, korozyona karşı dayanımlarının da yüksek oluşu ve gerekli durumlarda ısı, ses ve elektrik izolasyonu sağlamaları bu malzemelerin metallere oranla daha fazla tercih edilmelerine neden olmuştur. Kompozit malzemelerin sahip oldukları üstün özelliklere rağmen, aşağıda değinilecek olan bazı dezavantajları da mevcuttur [4].

2.2.1 Kompozit malzemelerin avantajları

Aşağıda kompozit malzemelerin temel bazı avantajları yer almaktadır.

Yüksek Mukavemet: Kompozitlerin pek çok metalik malzemeye göre, çekme ve eğilme mukavemetleri yüksektir. Bu üstün özelliğinden dolayı metal malzemelerin gerekli olduğu uygulamalarda daha hafif ve ucuz olduğundan tercih edilir.

Elektriksel Özellikler: Kompozitler, elektriksel iletkenliğin önem arz ettiği uygulamalarda iyi iletkenlik özelliğine sahip olduklarından tercih edilirler.

Korozyona Karşı Dayanım: Metallere göre korozyona karşı dayanımları yüksektir.

Isıya ve Ateşe Dayanıklılık: Kompozit malzemeler ısı iletim katsayısı düşük malzemelerden yapırlarsa yüksek sıcaklıklarda bile kullanılabilirler.

Kalıcı Renklendirme: Kompozitler, üretim sırasında içine renk pigmentleri ilave edilerek istenen renkte üretilebilir [4].

2.2.2 Kompozit malzemelerin dezavantajları

Bütün bu olumlu özellikleri yanında kompozit malzemelerin uygun olmayan özellikleri de mevcuttur. Kompozit malzemelerin dezavantajlı yanlarını ortadan kaldırmaya yönelik teorik çalışmalar yapılmakta olup, bu çalışmaların olumlu sonuçlanması halinde kompozit malzemeler metalik malzemelerin yerini alabilecektir.

Yorulma: Kompozit malzemelerin yapısında mevcut olan hava zerrecikleri malzemenin yorulma özelliklerini olumsuz etkiler.

Homojenlik: Kompozit malzemelerin çok homojen üretilmesi gereklidir. Çok titiz bir üretim sonrası bile aynı kompozit malzeme için çekme, basma, kesme ve eğilme mukavemet değerleri farklılık gösterir. Kompozitlerin hassas imalatından söz etmek zordur [4].

2.3 Kompozit Çeşitleri

Kompozit malzemeler, kullanılan matriks malzemesinin cinsine göre, beş ana sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar polimer matriks, metal matriks, seramik matriks, karbon-karbon ve nano kompozit malzemelerdir.

Metal Matrikse Sahip Kompozitler: Bu malzemelerde ana yapıyı metal matriksin oluşturduğu ve takviye elemanı olarak da genellikle seramik bir takviye fazının kullanıldığı kompozitlerdir. Seramiklerin yüksek elastik modülü ile metallerin plastik

şekil değiştirme özellikleri birleştirilerek, aşınmaya dayanıklı, kırılma tokluğu ve basma gerilmesi yüksek malzemeler elde edilmektedir. Bu kompozitler yaygın olarak otomotiv, havacılık ve savunma sanayinde kullanılmaktadır.

Seramik Matrikse Sahip Kompozitler: Seramik malzemeler çok sert ve kırılğan malzemelerdir. Rijit ve gevrek bir yapıya sahiptirler. Ayrıca çok iyi yalıtkanlık özelliği gösterirler. Seramik matrikse ilave edilen karbon, seramik ve cam fiberler özellikle yüksek sıcaklık uygulamaları gibi özel şartlar için geliştirilmiştir.

Polimer Matrikse Sahip Kompozitler: Polimer matriksler termoset ve termoplastikler olarak iki gruba ayrılır. Bu kompozitlerin sürekli fiberlerle takviye edilmiş poliestere ve epoksi reçine matriksli olanları en önemlileridir. Kullanılan takviye malzemelerinin başlıcaları ise, cam, kevlar, bor ve karbon fiberlerdir.

Karbon-Karbon Kompozitler: Karbon-karbon kompozitleri, saf karbon parçacıklarının karbon esaslı bağlayıcı ile karışımından elde edilir. Matriks malzemesi olarak kullanılan karbonun birim ağırlıktaki ısı kapasitesi oldukça yüksektir. Bu tür kompozitler roket ağızlarında, uzay araçlarında bulunan koruyucu kalkanlarda, debriyaj ve fren balata-disk sistemlerinde kullanılmaktadır.

Nano Kompozitler: Nano kompozitler mineral nano dolgulu ve %10'dan daha az miktarda nano boyutlu mineral içeren kompozit malzemelerdir [5].

3. KOMPOZİTLERİN REOLOJİK ÖZELLİKLERİ

3.1 Reoloji

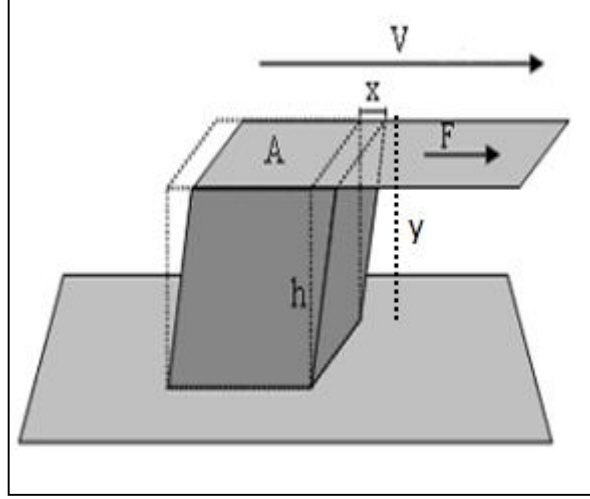
Reoloji; cisimlerin yük altında şekil değiştirmelerini zamana bağlı olarak inceleyen özel bir bilim dalıdır. Dış kuvvetlerin etkisi altında akışkanın nasıl davranacağı tümüyle akışkanın moleküler yapısına bağlıdır. Basit, küçük moleküllerden oluşan akışkanların kayma şekil değiştirme hızları kayma gerilmesi ile doğru orantılıdır. Kuvvet sürekli olarak uygulandığında, yaratılan hız gradyanı kayma gerilmesi ile doğru orantılı olarak değişir [6].

Uygulanan kayma gerilimiyle içinde yaratılan hız gradyanı arasında doğrusal bir ilişki olan akışkanlar Newton tipi akışkanlar olarak tanımlanır. Su, hava, alkol gibi birçok basit akışkan Newton tipi akışkan kapsamına girer. Ancak akışkanlar her zaman basit moleküllerden oluşmayabilir. Örneğin polimer çözeltileri ve polimer eriyikleri çok karmaşık yapıda moleküllerden oluşan akışkanlardır. Karmaşık moleküler yapıya sahip çözelti ve eriyiklerle, katı veya sıvı olarak birden fazla fazdan oluşan çok fazlı akışkanların bu davranışı reoloji kapsamına girer ve en fazla araştırılan alanlardan biridir. Reoloji, Newton kanununa uymayan akışkanların kayma gerilmesine karşı davranışının incelenmesini, ölçülmesini ve modellenmesini kapsar [6].

3.1.1 Temel reolojik terminoloji

Reolojinin temel tanımlarını yapabilmek için Şekil 3.1’de görüleceği gibi akışkanın iki paralel plaka arasında aktığı varsayımı yapılabilir. Alttaki plaka sabit durmakta, üstteki plaka bir F kuvvetiyle soldan sağa doğru hareket etmektedir. Bu kuvvetin etkisiyle de iki plaka arasındaki akışkan hareket etmektedir. Bu varsayım göre; kayma gerilmesi (τ), akışkanı iki plaka arasında hareket ettirmek için A kesit alanlı plakaya uygulanan kuvvetin A alanına oranıdır ve birimi N/m^2 ’dir. Kayma şekil değiştirme hızı ($\dot{\gamma}$), iki plaka arasındaki hız dağılımı şeklinde tanımlanabilir ve birimi $1/s$ ’dir. Kayma viskozitesi (η), iki paralel plaka arasındaki akışkanın akmaya karşı gösterdiği dirençtir ve birimi $Pa.s$ ’dir. Akışkanın iki paralel plaka arasında

aktığı varsayımı ile Denklem 3.1’de kayma gerilmesi, Denklem 3.2’de kayma şekil değiştirme hızı ve Denklem 3.3’de viskozite eşitlikleri verilmiştir. Buradaki V_x x yönündeki yerel hızdır.



Şekil 3.1 : Açısal deformasyon [10].

$$\tau = F/A \quad (3.1)$$

$$\dot{\gamma} = dv_x/ dy \quad (3.2)$$

$$\eta = \tau/\dot{\gamma} \quad (3.3)$$

Newton tipi akışkanlarda kayma gerilmesinin kayma şekil değiştirme hızına oranı sabittir. Polimer akışkanlarda durum böyle değildir. Kayma şekil değiştirme hızı arttıkça kayma viskozitesi azalır. Bu davranışı gösteren akışkanlara sanki-plastik akışkanlar denir [3].

Şekil 3.2’ de farklı tip akışkanlar için kayma şekil değiştirme hızına karşılık kayma gerilmesi grafikleri yer almaktadır. Grafikten de görüleceği üzere; Newton tipi akışkanlar için bu grafik orjinden geçer ve doğrusaldır. Ancak Newton tipi olmayan akışkanlar için grafikler lineer değildir. Şekil 3.2’deki akışkan tipleriyle ilgili açıklamalar aşağıda yapılmıştır.

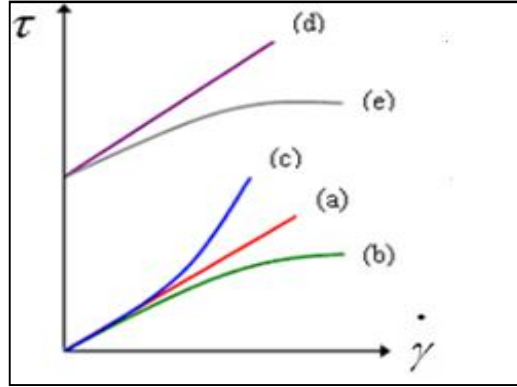
(a) Newton tipi akışkan : Kayma geriliminin kayma şekil değiştirme hızına oranı sabittir.

(b) Sanki-plastik Akışkan : Kayma şekil değiştirme hızı arttıkça viskozite azalır.

(c) Dilatant Akışkanlar : Kayma şekil değiştirme hızı arttıkça viskozite artar.

(d) Bingam Akışkanlar : Bu tip akışkanların akmaya başlayabilmesi için minimum bir kayma gerilmesi(τ_0) gereklidir.

(e) Sanki Plastik (akma gerilmesi ile) : Bu tip akışkanların akmaya başlayabilmesi için Bingam akışkanlar gibi minimum bir kayma gerilmesi(τ_0) gereklidir. Uygulanan bu minimum kayma gerilmesinden sonra kayma şekil değiştirme hızı arttıkça viskozite azalır.



Şekil 3.2 : Farklı akışkanlara ait kayma gerilmesi–kayma şekil değiştirme hızı eğrileri.

3.1.2 Kayma şekil değiştirme hızına bağlı viskozite modelleri

Polimerler için literatürde birçok viskozite modeli bulunmaktadır. Aşağıda en çok kullanılan modeller verilmiştir.

3.1.2.1 Kuvvet yasası (Power law)

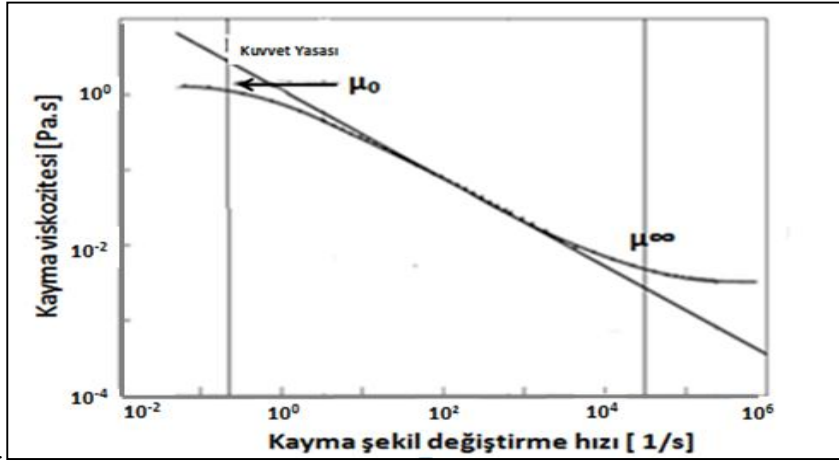
Analitik çözüm yapmak için kullanılan en elverişli modeldir. Şekil 3.3’de görüleceği gibi akışkan çok düşük veya çok yüksek şekil değiştirme hızına maruz kalmadığında yani ara bölge kayma hızlarında bu model kullanılabilir.

Denklem 3.4 ve 3.5 ‘de görülen kuvvet yasası modeline göre; Newton tipi akışkanlarda $n = 1$, dilatant akışkanlarda $n > 1$, sanki-plastik akışkanlarda ise $n < 1$ ‘dir [7].

$$\tau = m\dot{\gamma}^n \quad (3.4)$$

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad (3.5)$$

Burada n akışkanın Newton tipi akışkandan sapma derecesini gösterir. m kıvam faktörü diye adlandırılır ve birimi $[\text{Pa.s}^n]$ dir.



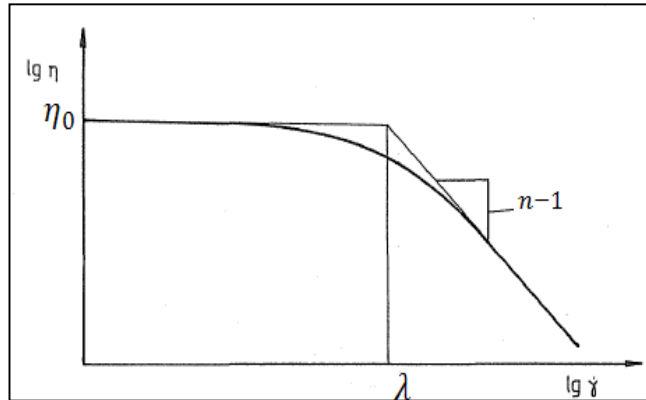
Şekil 3.3 : Polimer eriyikler için viskozite değişimi [7].

3.1.2.2 Bird – Carreau modeli

Bird-Carreau modeli (Denklem 3.6) polimer akışkanların viskozitesini, kuvvet yasasına göre daha geniş şekil değiştirme hızı aralığında temsil eder. Sayısal çözümlerde en çok tercih edilen modeldir. Düşük kayma şekil değiştirme hızlarında polimer eriyik viskozitesini temsil edebilir.

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty})(1 + \lambda^2 \dot{\gamma}^2)^{\frac{n-1}{2}} \quad (3.6)$$

Burada η_{∞} kayma şekil değiştirme hızı sonsuza giderken viskozitenin aldığı değerdir. Polimer akışkanlar için η_{∞} sıfır alınabilir. λ , doğal zaman (natural time) olarak adlandırılır ve viskozitenin azalmaya başladığı kayma şekil değiştirme hızı değerinin tersidir. η_0 sıfır kayma viskozitesi değeridir ve kayma şekil değiştirme hızı sıfıra yakın iken viskozitenin değeridir. n , kuvvet yasası indeksi olup Newton tipi davranıştan sapmanın derecesidir [3].



Şekil 3.4 : Bird-Carreau modeli [3].

3.1.2.3 Carreau – Yasuda modeli

Carreau – Yasuda akış modelinde, Bird – Carreau modelinde kullanılan üsteki 2 yerine a sabiti konur. Denklem 3.7’de görülen a sabiti, sabit viskozite bölgesiyle kuvvet yasası bölgesi arasındaki geçişin şeklini belirler a < 1 ise geçiş bölgesi uzar a > 1 ise geçiş ani olur. Model beş ayrı parametreyle (η_0 , η_∞ , λ , a ve n) kontrol edildiğinden çok esnektir. Bundan dolayı en çok kullanılan kayma viskozite modelidir [3].

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)(1 + (\lambda\dot{\gamma})^a)^{\frac{n-1}{a}} \quad (3.7)$$

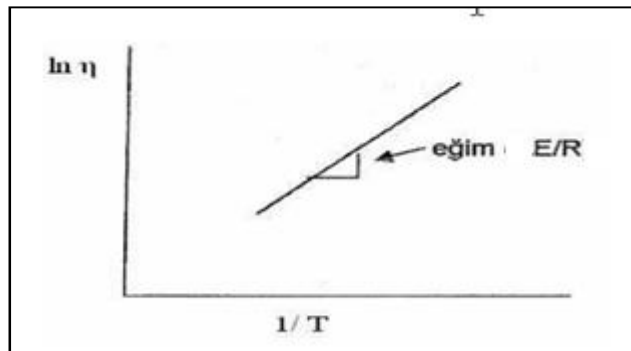
3.1.3 Sıcaklığın viskoziteye etkisi

Bir polimer malzemenin sıcaklığa karşı duyarlılığı onun daha iyi işlenmesine olanak sağlar. Eğer sıcaklığa duyarlı bir polimer malzemeye sistem içinde uzun süre ısı verilirse, malzeme ısıl bozunmaya uğrar. Bu yüzden ısıya duyarlı polimer malzemelerin işlenmesi sırasında ekipmanlarda optimum sıcaklık dağılımlarının seçilmesi ve eriyik sıcaklığının sürekli izlenmesi istenir.

Sıcaklığa duyarlılık, görünen aktivasyon enerjisi cinsinden ifade edilir. Arrhenius denklemi (Denklem 3.8), viskoziteyi sıcaklıkla ilişkilendirmekte en çok kullanılan denklemdir [6].

$$\eta = Ae^{E/RT} \quad (3.8)$$

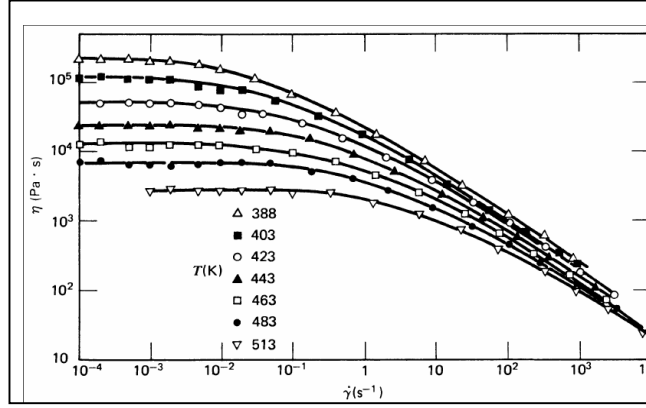
Burada, η viskozite, E aktivasyon enerjisi, R evrensel gaz sabiti ve T Kelvin cinsinden sıcaklıktır. Denklem 3.8’in logaritması alınır ve oluşan birinci dereceden denklemin grafiği çizilirse Şekil 3.5 grafiğinin eğimi E/R’yi verir.



Şekil 3.5 : Viskozite ve sıcaklık arasındaki ilişki [6].

Şekil 3.6’da düşük yoğunluklu polietilene ait değişik sıcaklıklarda kayma viskozite grafiği yer almaktadır. Polimer eriyiklerin farklı sıcaklıklardaki viskozite eğrileri

birbirine benzerler. Bundan dolayı tek bir eğri ile sıcaklıktan bağımsız olarak viskozite fonksiyonları gösterilebilir. Bu eğri referans eğri adını alır ve sıcaklıktan bağımsızdır. Referans eğrisini elde etmek için viskozite o sıcaklıktaki sıfır kayma viskozitesine bölünür ve kayma şekil değiştirme hızı sıfır kayma viskozitesi ile çarpılır [7].



Şekil 3.6 : Polietilene ait değişik sıcaklıklarda kayma viskozitesi grafiği [3].

Bir polimerin herhangi bir sıcaklıktaki viskozitesi biliniyorsa, istenen başka bir sıcaklıktaki viskozitesini hesaplamak mümkündür. Denklem 3.9’da görüleceği gibi a_T katsayısı, Arrhenius veya Williams-Lendel-Ferry (WLF) ifadelerinden biriyle hesaplanabilir [7].

$$a_T = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} \quad \log a_T = \log \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} \quad (3.9)$$

Arrhenius denklemine göre a_T katsayısının hesaplanması Denklem 3.10’da gösterilmiştir.

$$a_T = \exp \left[\frac{E_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (3.10)$$

Burada E_0 polimerin akış aktivasyon enerjisidir ve birimi J/mol’ dür. R evrensel gaz sabiti olup değeri 8.314 J/mol.K dir. Arrhenius denklemi camsı geçiş sıcaklığının 100 °C üzerindeki sıcaklıklar için uygundur ve özellikle yarı kristalli termoplastikler (PE, PP gibi) için gayet iyi sonuç verir [3].

Williams – Lendel – Ferry denklemi, Denklem 3.11’de verilmiştir.

$$\log a_T = \log \frac{\eta(T)}{\eta_0(T_S)} = - \frac{C_1(T-T_S)}{C_2 + (T-T_S)} \quad (3.11)$$

T_s , standart sıcaklık camı geçiş sıcaklığının $50\text{ }^0\text{C}$ fazlasına eşittir. WLF sabitleri C_1 ve C_2 sırasıyla 8.86 ve 101.6 K' ne eşittir [3]. Referans olarak T_s yerine herhangi bir sıcaklık kullanılmak istenirse Denklem 3.12 ve 3.13 elde edilir.

$$\log a_T = \log \frac{\eta(T)}{\eta(T_R)} = \log \left(\frac{\eta(T)}{\eta(T_S)} \cdot \frac{\eta(T_S)}{\eta(T_R)} \right) \quad (3.12)$$

$$\log a_T = \frac{C_1(T_R - T_S)}{C_2 + (T_R - T_S)} - \frac{C_1(T - T_S)}{C_2 + (T - T_S)} \quad (3.13)$$

Arrhenius veya Williams-Lendel-Ferry (WLF) ifadelerinden biriyle hesaplanan a_T değeri aşağıda görüleceği gibi Carreau Yashuda akış modelini, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ifade etmekte kullanılmıştır.

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = a_T \eta_R(a_T \dot{\gamma}) \Rightarrow \eta(\dot{\gamma}, T) = a_T \eta_0 \left[1 + (a_T \lambda \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}}$$

3.1.4 Polimer akışkanların viskoelastik özellikleri

Polimer moleküllerinin özgün özelliklerinden biri de viskoelastik mekanik davranış göstermeleridir. Viskoelastik özellik, polimer moleküllerinin mekanik davranışının, uygulanan kuvvetin ya da deformasyonun uygulama hızına, sıcaklığına ve süresine bağlı olmasıdır. Bütün malzemeler bir dereceye kadar viskoelastik davranışa sahip olsalar bile, uzun molekül zincirlerine sahip polimerlerin viskoelastik davranışları diğer malzemelere oranla daha belirgindir. Buradaki en önemli etken polimer zincirlerinin diğer malzemelerin aksine uzun makromoleküllerden oluşması ve zincirlerin birbiri arasında dolanması ve birbiriyle etkileşim içinde olmasıdır. Örneğin metal malzemeler incelendiğinde, uygulanan küçük deformasyon karşısında görülen gerilim deformasyon ile doğru orantılıdır ve uygulama hızına bağlı değildir. Diğer bir deyişle, metaller düşük deformasyon altında Hooke Kanununa uyarlar (Denklem 3.14). Bunun yanında tamamen viskoz olan sıvılar ise düşük deformasyon hızlarında Newton Kanununa uyarlar (Denklem 3.15). Polimerler ise bu iki uç noktanın arasında bir yerde davranış gösteren, viskoelastik malzemelerdir. Polimerler, düşük sıcaklık ve yüksek deformasyon hızlarında elastik davranırken, yüksek sıcaklık ve düşük deformasyon hızlarında ise viskoz davranış gösterirler. Yani hem elastik hem de viskoz davranış gösterirler.

$$\varepsilon = \sigma_E / E \quad (3.14)$$

$$\dot{\gamma} = \sigma / \eta \quad (3.15)$$

Malzeme ister katı olsun ister sıvı, belirli bir yük altında mutlaka şekil değişimine uğrar. Şekil değişiminin miktarı, uygulanan kuvvete (yüke), kuvvetin şiddetine ve doğrultusuna ve cismin yapıldığı malzemenin mukavemetine (ya da bir mukavemetle ilişkili diğer bir fiziksel özellik olan viskozitesine) göre değişim gösterir [1].

4. LİTERATÜR

Yapılan detaylı literatür araştırması sonuçlarına göre; özellikle son on yıl içinde grafit-polipropilen kompozitler ile ilgili yapılan çalışmalar ağırlıklı olarak hazırlanan kompozitlerin mekanik, elektriksel, plastik borularda gaz geçirgenliğinin azaltılması ve ısıl iletkenlik özelliklerinin incelenmesi ile ilgilidir. Bunun yanısıra sayısı az olmakla beraber aşağıda detaylı olarak değinilecek olan reolojik özelliklerin karakterizasyonu ile ilgili de çalışmalar da mevcuttur.

4.1 Grafit - Polipropilen Kompozitlerin Hazırlanması

Elektriksel iletkenlik, ısıl iletkenlik ve mekanik özellikleri geliştirmek için, grafit polipropilen kompozitlerin biribiri içinde mümkün olduğunca iyi dağılımını sağlayacak bir metot ile üretimlerinin gerçekleştirilmesi gerektiği literatürde açıkça belirtilmiştir [2. 8-9]. Katkı malzemesi ve polimer matriksin biribiri içinde dağılımını sağlamak için eriyik karışım metodu sıkça kullanılır [8-9]. Son yıllarda yapılan pek çok araştırmada, grafit bazlı kompozitler üretilirken grafitin polimer matriks içinde iyi dağılımı için ön işleme tabi tutulması önerilir [8]. Bu ön işlem; grafit katkı malzemesinin ekstrüzyon öncesi bir miktar polimer matriks ile karıştırılması işlemidir. Ön işleme tabi tutularak hazırlanan grafit polipropilen ön karışımı, ekstrüdere kalan polimer matriks ile birlikte verilerek nihai karışım elde edilir.

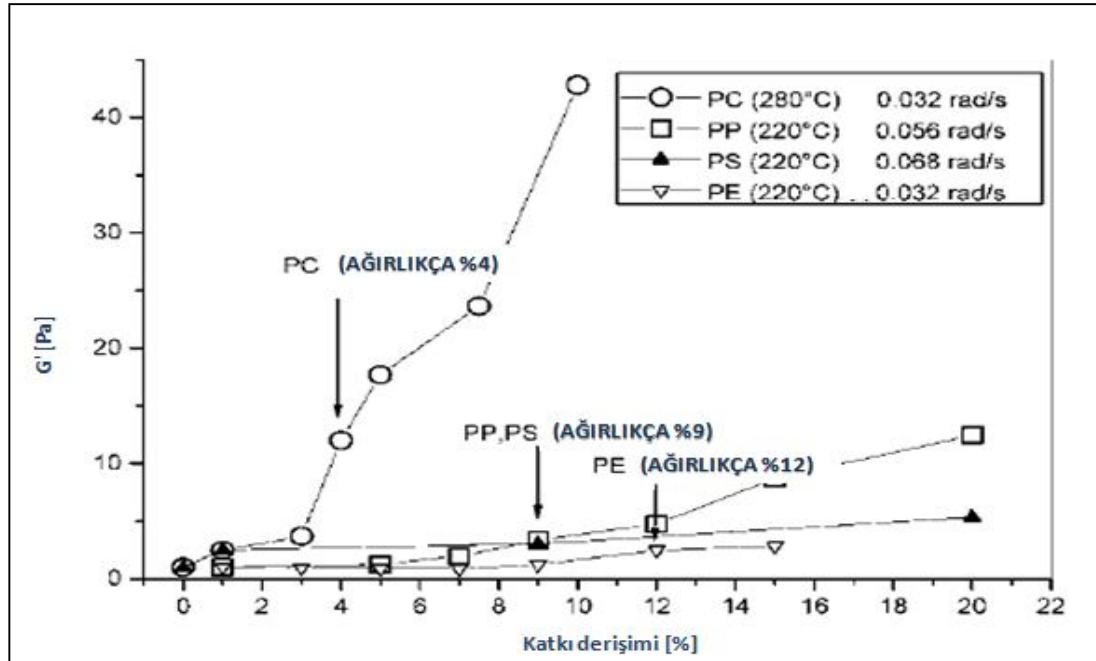
Kompozitin mekanik dayanımını arttırmak için iyi bir dağılımın yanı sıra grafit ve polimer matriks arasında iyi bir ara yüzey etkileşiminin olması gereklidir. Literatürde arayüzey etkileşiminin seçilecek olan grafit katkı tipine bağlı olduğu belirtilir [2.8-9]. Matriksle yüzey etkileşimine girecek olan katkı malzemesinin yüzey alanı ne kadar fazla olursa ara yüzey etkileşimi de o kadar iyi olur. Bu nedenle grafit polipropilen kompozitlerini oluştururken, yüzey alanı geniş olan grafit katkı malzemesi kullanılması tavsiye edilir. Bunun yanısıra, ekstrüzyon öncesi basit bir ısıl işlem ile yüzey alanı 50-100 kat genişleyen özel grafit katkı malzemeleri de seçilebilir [8].

Bu tez çalışması kapsamında; hem yüzey alanı arttırılmış, hem de yüzeyi işlem görmemiş grafit kullanarak kompozitler hazırlanmış ve reolojik özelliklerine grafitin bu özelliğinin etkisi incelenmiştir.

4.2 Grafit – Polipropilen Kompozitlerin Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi

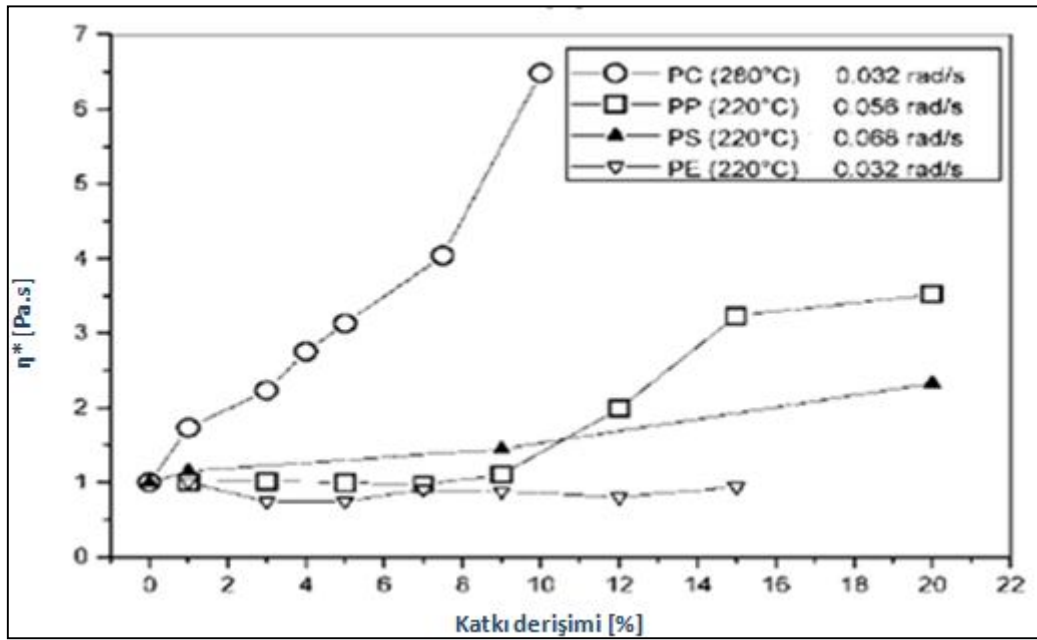
Literatürde kompozitin reolojik özelliklerinin incelenmesi için yapılan tüm çalışmalardan elde edilen bilgilere göre; kompozit içindeki katkı miktarının artışı ile reolojik parametrelerde artışlar gözlenmiştir. Katkı artış miktarına bağlı olarak elastik kayma modül (G') ve kompleks viskozite (η^*) değerleri artmıştır [9].

Yüzey alanı ısı ile genişletilmiş grafit ile üretilen polipropilen kompozitlerin reolojik özelliklerinin belirlenmesi için yapılmış olan çalışmada [9]; kompozit içindeki grafit katkı miktarı artmaya başladığında reolojik parametrelerde de bir artış meydana geldiği belirlenmiştir. Grafit derişimine bağlı elastik modül ve kompleks viskozite değerlerindeki artış, kompozit içindeki grafit katkı miktarının eşik bir değerine kadar çok azdır. Ancak, katkı derişimi bu eşik miktarın üzerine çıktığında elastik modül ve kompleks viskozite değerleri de hızla artar. Şekil 4.1'de grafit - polikarbonat, polipropilen, polistren ve polietilen kompozitleri için bu eşik derişim değerleri grafik üzerinde ok işareti ile gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : Düşük açısal hızlarda PC, PP, PS ve PE kompozitlerin katkı derişim miktarına bağlı elastik modül grafiğı [9].

Şekil 4.1’de görüleceği gibi PC için ağırlıkça %4, PP ve PS için ağırlıkça %9, PE için ağırlıkça %12 derişimlerinin altındaki değerlerde katkı derişimi artmasına karşılık elastik modül değerinde artış çok azdır. Bu eşik katkı derişimlerinin üzerine çıkıldığında elastik modüller belirgin bir şekilde artış gösterir. Benzer durum, Şekil 4.2’de görüleceği gibi katkı miktarına karşılık çizilen kompleks viskozite grafiklerinde de gözlenir. Çalışmada, bu durumun malzemenin ağ yapısı ile ilgili olduğundan bahsedilmektedir [9]. Grafit ile polimer arasındaki etkileşimin iyi olduğu kompozitlerde bu eşik derişim değerinin düşük, etkileşimin iyi olmadığı kompozitlerde bu değerin daha yüksek olduğu belirtilmektedir.

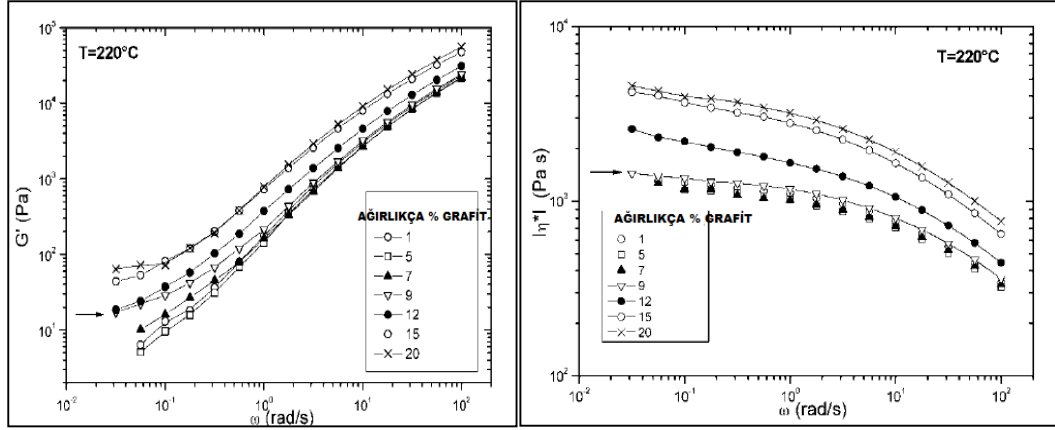


Şekil 4.2 : Düşük açısal hızlarda PC, PP, PS ve PE kompozitlerin katkı derişim miktarına bağlı kompleks viskozite grafiği [9].

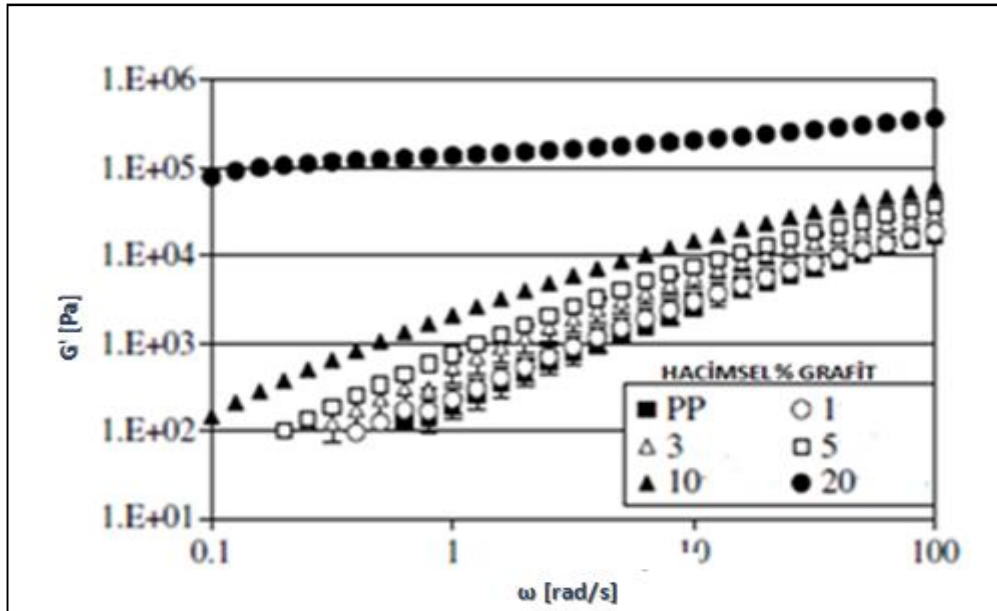
Aynı çalışmada, grafit polipropilen kompozitlerin farklı derişimleri için 220°C’de $10^{-2} - 10^2$ açısal hız aralığında elastik modül (G') ve kompleks viskozite (η^*) değerleri rotasyonel reometre ile ölçülmüş ve Şekil 4.3’de görülebileceği gibi yukarıdaki bilgileri destekleyici sonuçlar elde edilmiştir. %9 eşik derişimin altında değişen açısal hızlara karşılık çizilen elastik modül ve kompleks viskozite eğrileri arasındaki fark çok azdır. %1, 5 ve 7 derişim değerlerinde gözlenen bu az miktardaki artıştan sonra %9 eşik derişiminde fark birden açılmıştır [9].

Literatürde, eriyik karışım metodu ile hazırlanmış yüzeyi genişletilmiş grafit katkılı polipropilen kompozitlerin, ısıl ve viskoelastik özellikleri incelenmiştir [10]. Yüzeyi genişletilmiş grafit ile hazırlanan kompozitlerin reolojik ölçümlerinden alınan

değerler, polipropilenin kalsit, karbon siyahı ve karbon fiber ile hazırlanmış olan kompozitlerinin reolojik ölçümlerinden alınan değerleri ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Goad ve çalışma arkadaşlarının [9] yaptığı çalışmanın sonuçları ile uyumluluk göstermektedir. Şekil 4.4’de görülebileceği gibi kompozit içindeki artan katkı miktarına bağlı olarak elastik modül ve kompleks viskozite değerlerinde artış gözlenmiştir. Bu çalışmada benzer olarak bir reolojik kritik sızma eşik derişiminden bahsedilmiştir. Bu derişim, hacimsel olarak %10 olarak bulunmuştur [10].



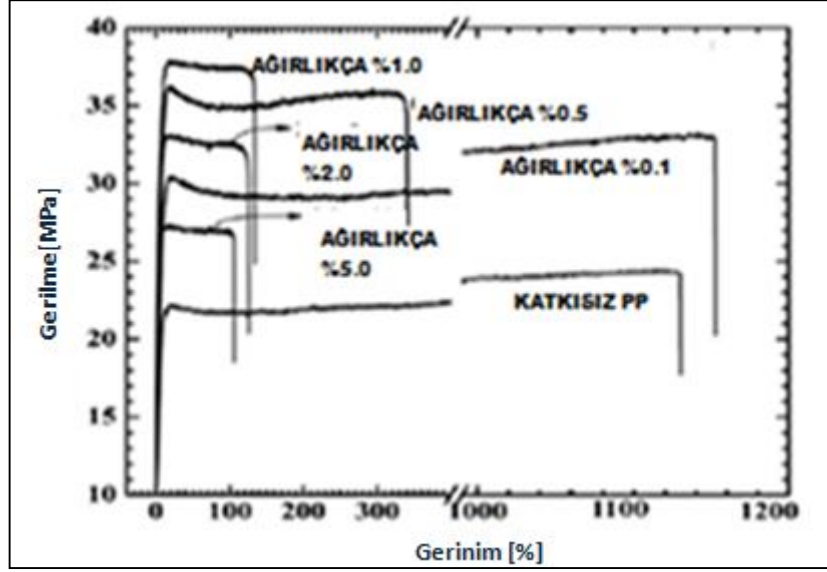
Şekil 4.3 : Grafit – polipropilen kompozitin 220°C ’de farklı katkı derişim miktarlarında açısıl hıza karşılık elastik modül ve kompleks viskozite grafikleri [9].



Şekil 4.4 : Yüzeyi genişletilmiş grafit – polipropilen kompozitin 175°C ’ da değişen katkı derişim miktarlarında açısıl hız değerine karşılık elastik modül grafiği [10].

4.3 Grafit – Polipropilen Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

Kompozit oluşturmada ana amaç, matriks ana bileşenine katkı eklenmesi ile malzemenin mukavemetini arttırmaktır. Yüzeyi ısıtıl işlem ile genişletilmiş grafit ile hazırlanan polipropilen kompozitlerin mekanik özelliklerini incelemek için yapılan çalışmada [8], Şekil 4.5’de görüleceği gibi katkı miktarının artışına bağlı olarak bir eşik değerine kadar mekanik özelliklerin arttığı belirlenmiştir [8].

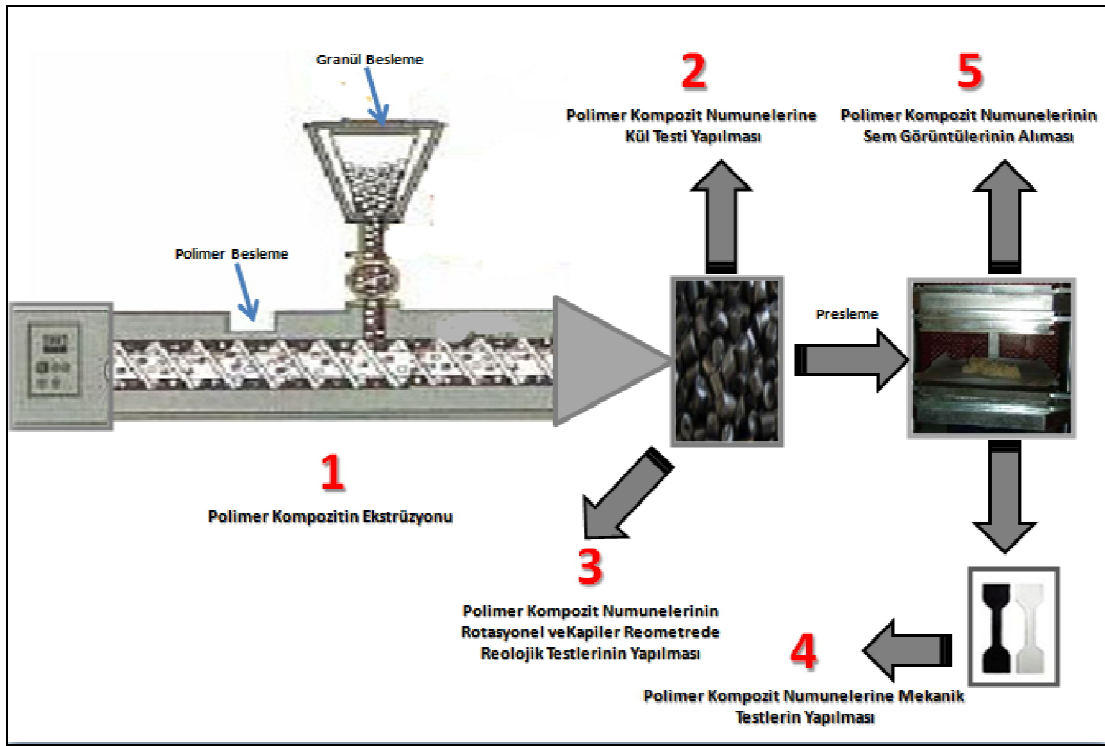


Şekil 4.5 : Grafit – polipropilen kompozitlerin farklı derişim artışına bağlı gerinim–gerilme grafikleri [8].

Grafit polipropilen kompozit için mekanik eşik derişimi %2 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.5’de görüleceği gibi %0.1 den %1 değerine kadar grafit derişiminin artması gerilme değerinde artışa neden olmuş ancak %2 eşik değerinden sonra artan derişim ile birlikte gerilme değeri azalmaya başlamıştır. Bunun sebebi homojen bir karışım ile iyi bir ara yüzey yapmış yani yeterli doygunluğa erişmiş bir grafit-polimer kompozite daha fazla grafit ilave edilmesi durumunda grafit katkı malzemesi grafit tabakaları arasında bir yığına neden olacağı ve malzemenin kırılabilirliğini arttırmaya başlayacağı şeklinde açıklanmıştır [8].

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında, profil ve boru üretiminde kullanılmak üzere hazırlanan grafit-polipropilen kompozitlerin reolojik özellikleri, rotasyonel ve kapiler reometre yardımı ile ölçülmüştür. Kompozite dolgu malzemesi ilavesi ile kompozitin mukavemetindeki artış miktarları, çekme-kopma test cihazı ile belirlenmiştir. Şekil 5.1’de grafit polipropilen kompozitlerin üretimi, reolojik ve mekanik testler için numune hazırlanmasını gösteren özet şema yer almaktadır.



Şekil 5.1 : Grafit-polipropilen kompozitlerin üretimi ve test numulesinin hazırlanması.

5.1 Malzemeler

Polipropilen-grafit kompozitlerin üretimi sırasında kullanılan grafitler, Asbury firmasının Micro850 ve 3775 ticari kodlu ürünleridir. Bu malzemelerin teknik özellikleri Çizelge 5.1’de özetlenmiştir. Polimer matris olarak da Carmel Olefins Ltd. Firmasının CarmelTech QB79P kodlu eriyik akış indeksi 0.26 g/10 dk olan polipropilen (PPRC polypropylene random copolymer) ürünü kullanılmıştır.

Çizelge 5.1 : Grafit – Polipropilen kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan grafitlerin teknik özellikleri.

Ticari Kodu	Ortalama Partikül Boyutu (µm)	Yüzey Alanı (m²/g)	Tipi
Micro 850	3-5	12-19	Pelet
3775	5-10	20	Yüzeyi genişletilebilen pelet

5.2 Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyon Testleri

5.2.1 Kompozitlerin hazırlanması

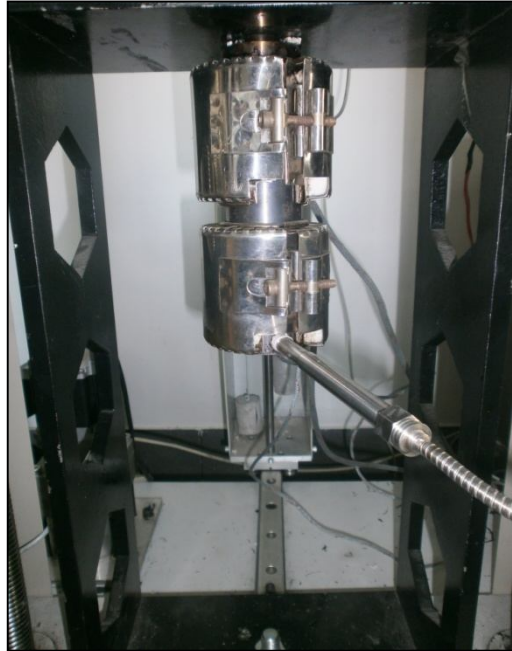
Bu çalışma kapsamında Micro 850 ve 3775 grafit katkısı ile hazırlanacak grafit-polipropilen kompozit numunelerinin katkı derişim oranları %2, 5 ve 10 olarak belirlenmiştir. Kompozitlerin üretimleri vida çapı 35 mm ve L/D oranı 52 olan çift vidalı ekstrüderde 220-230°C’de gerçekleştirilmiştir. Her iki tipte grafit katkısı ile başlangıçta %10 grafit derişimlerinde numuneler hazırlanmıştır. Ardından bu numuneler, ekstrüderde katkısız polipropilen ilavesi ile istenen diğer derişimlere seyreltilmişlerdir. Ekstrüzyon sırasında yaşanan besleme problemi nedeni Micro 850 katkısı ile hazırlanan numunelerin derişimleri %1.5, 3 ve 9, 3775 katkısı ile %2.2, 5.3 ve 9 derişiminde numuneler hazırlanmıştır. Bu değerler numunelere kül testi yapılarak belirlenmiştir. Ekstrüderden granül halinde çıkan numuneler 80 bar basınç altında 180 °C de 1.5 dk süre ile preslenerek plaka haline getirilmiştir.

5.2.2 Reolojik testler

Malzemelerin reolojik karakterizasyon testleri, Şekil 5.2’de görülen Anton – Paar Physica MCR 301 model rotasyonel reometre ve Şekil 5.3’de görülen ve daha önce bir tez çalışmasında [13] tasarlanmış kapiler reometre ile yapılmıştır. Reometrelerin teknik özellikleri Çizelge 5.2’de özetlenmiştir.



Şekil 5.2 : Rotasyonel reometre.



Şekil 5.3 : Kapiler reometre.

Çizelge 5.2 : Reolojik karakterizasyon testlerinde kullanılan rotasyonel ve kapiler reometrelerin teknik özellikleri.

Test Cihazı	Test Özellikleri	Test Değerleri
Rotasyonel Reometre	Çalışma sıcaklığı aralığı	Oda sıcaklığı – 350 °C
	Uygulayabildiği moment değeri aralığı	$0.02 \times 10^{-3} - 200$ [mNm]
	Minimum sapma açısı	0.1 [μrad]
	Minimum uygulanabilen kayma şekil değiştirme hızı	10^{-6} [1/dk]
	Minimum frekans	10^{-5} Hz [1/s]
	Maksimum frekans	100 Hz [1/s]
Kapiler Reometre	Barel	Uzunluk=200mm. Çap=15mm
	Piston	Uzunluk=260mm. Çap=14mm
	Basınç ölçüm aralığı	0-2000 bar
	Basınç probu hassasiyeti	% 0.5
	Isıtma aralığı	Oda sıcaklığı-400 °C
	Isıtıcı ceket	Uzunluk=90mm Çap=50mm Güç=450 W

5.2.2.1 Rotasyonel reometre testleri

Rotasyonel reometre, düşük şekil değiştirme hızlarında polimerlerin reolojik karakterizasyonlarını belirlemek için kullanılan bir cihazdır. Rotasyonel reometreler de eş eksenli, konik-plaka ve paralel plaka geometrileriyle malzemelerin reolojik karakterizasyonları yapılabilmektedir. Bu tez çalışması kapsamında rotasyonel reometre ile yapılan ölçümler, plakalar arası mesafenin 1.5 mm ve çapın 25 mm olduğu plaka-plaka ölçüm elemanı ile gerçekleştirilmiştir. Bu ölçüm elemanı ile yapılan ölçümlerde, alt plaka sabit olup üst plaka test tipine bağlı olarak değişken devir sayısı, sabit devir sayısı veya salınımlı testler için belirli sapma açısı genliğinde sabit veya değişken frekans değerlerinde dönebilmektedir.

Paralel-plakalar ölçüm elemanı ile reolojik özelliklerin belirlenmesinde kullanılan ifadeler Çizelge 5.3’de verilmiştir. Buradaki eşitliklerdeki; açısal şekil değiştirme miktarı; γ_R , dönme açısı; θ , kayma şekil değiştirme hızı; $\dot{\gamma}_R$, plaka ölçüm elemanının yarı çapı; R , açısal hız; Ω , numune yüksekliği; h , kayma gerilmesi; τ_{z0} , moment değeri; M ve görünür kayma gerilmesi; τ_A ’dır.

Çizelge 5.3 : Levha-levha ölçüm elemanı ile ilgili reolojik ifadeler [11].

Açısal şekil değişim miktarı	$\gamma_R = \frac{\theta R}{h}$
Açısal şekil değiştirme hızı	$\dot{\gamma}_R = \frac{\Omega R}{h}$
Kayma gerilmesi	$\tau_{QZ} = \frac{M}{2\pi R^3} \left[3 + \frac{d \ln M}{d \dot{\gamma}_R} \right]$
Görünür (veya Newton-tipi akışkan için) kayma gerilmesi	$\tau_A = 2M/\pi R^3$

Çizelge 5.3’de verilen ifadeler, süreklilik ve momentum denklemlerinin aşağıdaki kabüller yapılarak sadeleştirilmesi ile elde edilmiştir [11].

- Akışkan homojen sıcaklıktadır.
- Akış daimi rejimde ve laminar karakterdedir.
- Radyal (v_r) ve eksenel hız (v_z) bileşenleri ihmal edilmektedir.
- Yer çekimi kuvveti ihmal edilmektedir.
- Plaka arasında yer alan polimer malzemenin kenarlarının silindirik yüzeye sahip olduğu var sayılmıştır.

Yukarıda yapılan kabullerin geçerli olması için ölçüm sırasında ısıtıcı bir üst başlık kullanılarak numune sıcaklığının her yerde eşit olması sağlanmıştır. Ayrıca, plakalar arasında yer alan polimer malzemenin kenarlarının silindirik olduğu kabülü yapıldığından ölçüm hatalarına sebebiyet vermemek için ölçüm ortamından dışarıya taşan fazla malzeme alınmıştır. Ölçüme başlamadan önce ölçüm elemanına etki eden normal kuvvet değerinin sıfıra yakın değerlerde olması beklenmektedir. Bu süre tüm ölçümler için 2 dk ’dır. Bahsedilen bu işlemler, ölçüme başlamadan önce her defasında tekrarlanan işlemlerdir. Bu hazırlık işlemlerinin ardından, katkısız polipropilen (PP), Micro850 grafit katkısının sıra ile %1.5, 3 ve 9 olduğu ve 3775 grafit katkısının %2.2, 5.3 ve 9 olduğu kompozitlerin düşük şekil değiştirme hızlarında reolojik ölçümleri yapılmıştır. Her numunenin ölçümü 230 °C’de en az 3

defa yapıp bu değerlerin ortalaması alınmıştır. Kayma viskozitesi üzerinde sıcaklığın etkisini incelemek için, katkısız PP, %9 Micro850 ve 3375 grafit katkılı numunelerin ölçümleri 210°C ve 250°C 'de tekrarlanmıştır.

Şekil değiştirme hızı – kayma viskozitesi. kayma gerilmesi eğrilerinin elde edilmesi

0.01 – 30 s⁻¹ şekil değiştirme hızı aralığında, kayma şekil değiştirme hızı ile kayma viskozitesi ve kayma gerilmesinin değişimi eğrileri elde edilmiştir.

Genlik taraması testi

Ölçüm elemanının 10 rad/s 'lık sabit frekanstaki salınımlı hareketinde şekil değişimi miktarı genliği (γ_0) logaritmik olarak 0.01 – 1 aralığında arttırılmıştır. Bu test sonucunda elastik kayma modülü (G') ve viskoz kayma modülü (G'') grafikleri elde edilmiştir. Bu test kompozitin lineer viskoelastik bölgesinin (sınır şekil değişimi genliği) belirlenmesinde kullanılmıştır.

Frekans taraması testi (Küçük şekil değişimi miktarı ile salınımlı kayma akışı)

Bu testte plaka – plaka ölçüm elemanında üstteki levha, sabit şekil değişimi genliği değerinde sinüsoidal salınımlı hareket yapmaktadır. Denklem 5.1-5.3'te uygulanan şekil değişimi, şekil değiştirme hızı ve oluşan kayma gerilmesi dalga formları verilmektedir.

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (5.1)$$

$$\dot{\gamma} = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) \quad (5.2)$$

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (5.3)$$

Elastik kayma modülü (G') ve viskoz kayma modülü (G'') Denklem 5.4 ve 5.5'deki gibi ifade edilmektedir.

$$G'(\omega) = \frac{\tau'_0(\omega)}{\gamma_0} = \frac{\tau_0(\omega)}{\gamma_0} \cos \delta \quad (5.4)$$

$$G''(\omega) = \frac{\tau''_0(\omega)}{\gamma_0} = \frac{\tau_0(\omega)}{\gamma_0} \sin \delta \quad (5.5)$$

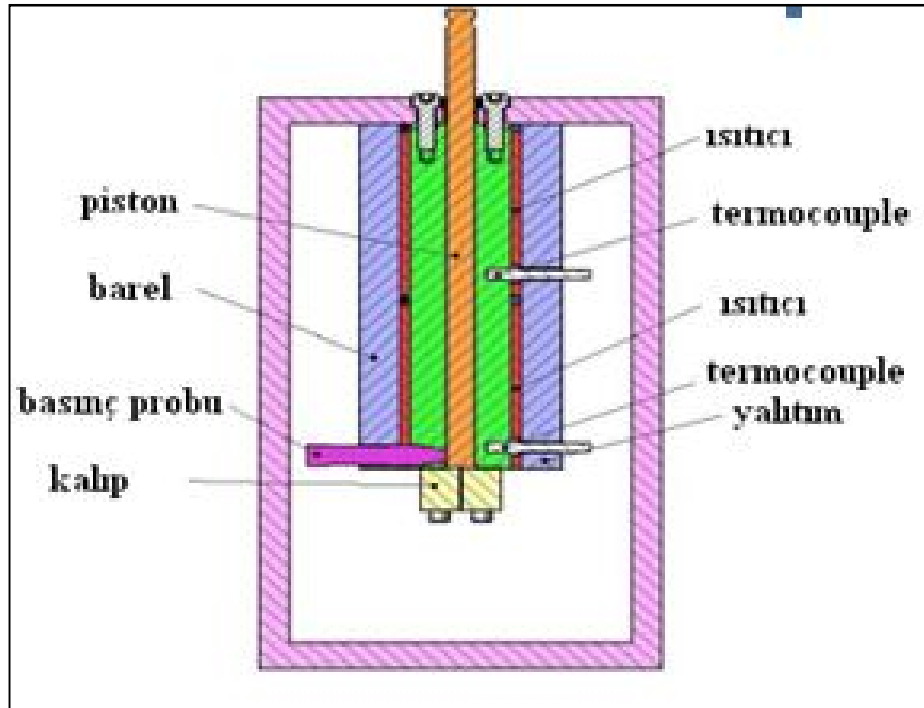
Kontrollü deformasyon sonucu oluşan kayma gerilmesi sinüs dalgası δ faz açısı farkına sahiptir. Denklem 5.6 kullanılarak faz açısı (δ) hesaplanabilir Denklem (5.6) [11].

$$\tan \delta = G''(\omega) / G'(\omega) \quad (5.6)$$

Bu tez çalışması kapsamında frekans taraması testlerinde 0.01 bağıl genlik değerinde ve 0.01-100 rad/s frekans aralığında çalışılmıştır.

5.2.2.2 Kapiler reometre testleri

Kapiler reometre, yüksek şekil değiştirme hızlarında polimerlerin reolojik karakterizasyonlarını gerçekleştirmek için kullanılan bir cihazdır. Şekil 5.4’de kapiler reometrenin şematik görünümü yer almaktadır.



Şekil 5.4 : Kapiler reometrenin şematik görünümü [12].

Bu tez çalışmasında rotasyonel reometre ile yapılan ölçümleri takiben, kapiler reometre ile katkısız PP, Micro850 grafit katkısının sıra ile %1.5, 3 ve 9 olduğu ve 3775 grafit katkısının %2.2, 5.3 ve 9 olduğu kompozitlerin yüksek şekil değiştirme hızlarında reolojik ölçümleri yapılmıştır. Her numunenin ölçümü 230 °C’de en az 3 defa yapıp bu değerlerin ortalaması alınmıştır. Kayma viskozitesi üzerinde sıcaklığın etkisini görmek için, katkısız PP, katkı miktarının %9 olduğu Micro850 ve 3775 ile hazırlanan kompozit numunelerinin ölçümleri 210 °C ve 250 °C ‘de tekrarlanmıştır. Kapiler reometrede L/D oranları 30 olan üç farklı çapta kalıp ile çalışılmıştır. Çizelge 5.4’de kapiler reometrede kullanılan kalıplar yer almaktadır.

Çizelge 5.4 : Kapiler reometrede kullanılan kalıplar.

Kalıp	L=Kalıp Boyu [mm]	D=Kalıp Çapı [mm]	L/D
1	60	2	30
2	45	1.5	30
3	30	1	30

Deneysel çalışmada kullanılan kapiler reometrenin temel çalışma prensibi. haznede eritilen polimerin belli bir hız ile kalıptan akıtılmasına dayanmaktadır. Piston, sabit bir debi elde etmek için sabit bir hız ile hareket eder. Verilen piston hızı ile piston alanı çarpılarak hacimsel debi elde edilebilir. Silindirik kanallardaki Newton tipi akışlar için Denklem 5.7 kullanılarak cidarda kayma şekil değiştirme hızı bulunur.

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4\dot{V}}{\pi R^3} \quad (5.7)$$

Burada R kapiler deliğin yarıçapıdır. Eğer akışkan Newton tipi bir akışkan değil ise, kayma hızı ifadesini gerçek kayma hızından ayırmak için görünür şekil değiştirme hızı ($\dot{\gamma}_a$) ifadesi kullanılır. Diğer yandan duvarda kayma gerilmesi (τ_w) Denklem 5.8 yardımı ile hesaplanır.

$$\tau_w = \frac{\Delta P_c \cdot R}{2L} = \frac{\Delta P_c \cdot D}{4L} \quad (5.8)$$

ΔP_c kapiler boyunca basınç düşüşünü, L kalıp boyunu ifade etmektedir. Denklem 5.9 'daki görünür viskozite Denklem 5.7 ve 5.8 kullanılarak hesaplanmıştır [7].

$$\eta_{ap} = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_a} = \frac{\pi R^4 \cdot \Delta P}{8\dot{V}L} \quad (5.9)$$

Kapiler reometreden ölçülen hızlar ile hesaplanan viskozite değerlerini bir düzeltme yapmadan direk olarak kullanmak hatalıdır. Çünkü, Denklem 5.9 Newton tipi akış göz önünde bulundurularak hesaplanmış viskozite değerini verir. Polimer akışkanlar gibi Newton tipi olmayan akışkanlar için kullanılan en yaygın düzeltme Rabinowitsch düzeltmesidir [12]. Bu tez çalışmasında kapiler reometreden ölçülen hızlarla hesaplanan viskozite değerlerine Rabinowitsch düzeltmesi yapılmıştır.

Rabinowitsch düzeltmesi

Rabinowitsch düzeltmesi; kapiler reometreden elde edilen görünür verileri, gerçek verilere dönüştürmek için en yaygın olarak kullanılan düzeltme faktörüdür. Denklem 5.10'da verilen Rabinowitsch düzeltme faktöründe yer alan 'n' değerleri Denklem 5.11'de görülebileceği gibi kuvvet yasası indeksidir ve bu indeks görünür kayma şekil değiştirme hızına ($\dot{\gamma}_a$) karşılık çizilen, duvarda kayma gerilmesi grafiklerinin eğim değerine karşılık gelir [12].

$$\dot{\gamma}_w = \dot{\gamma}_a \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \quad (5.10)$$

$$n = \frac{d \log \tau_w}{d \log \dot{\gamma}_a} \quad (5.11)$$

Schümmer tarafından geliştirilen yaklaşıma göre; Newton tipi akışkan için belirlenen viskozite değerinden Newton tipi olmayan akışa geçmek için temsili viskozite kavramı kullanılır. Kalıp cidarlarında, Newton tipi akışkanın şekil değiştirme hızı Newton tipi olmayan akışkana göre daha küçüktür. Akış kanalı içerisinde Newton tipi akışkanlar ile Newton tipi olmayan akışkanların şekil değiştirme hızları bir noktada eşit değerlere sahiptirler. Bu mesafe temsili yarıçap (r_s) olarak tanımlanır [7].

Dairesel kesitli bir kanalda temsili uzaklık $r_c = r_s / R$ olarak verilebilir. Buradaki R dairesel kesitli kanalın yarıçapıdır. Bu değer yaklaşık 0.83 değerine karşılık gelir [12].

$$\eta(\dot{\gamma} = 0.83 * \dot{\gamma}_a) = \eta_a = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_a} \quad (5.12)$$

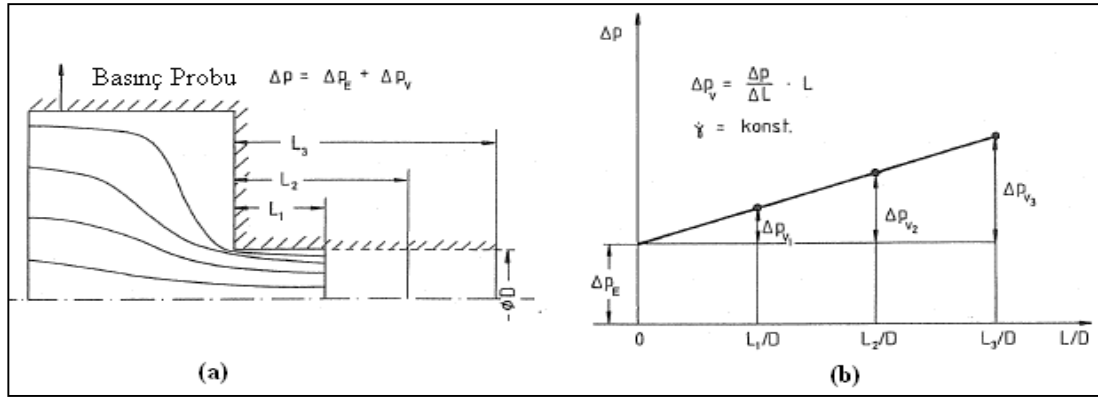
Bu yaklaşımın, n değerinin $0.2 < n < 1.3$ olduğu aralıkta %2'den daha az hata getirdiği bilinmektedir [12].

Bagley düzeltmesi ve orifis kalıp

Şekil 5.4'de görüleceği gibi kapiler reometreye bağlanan kalıbın kesiti çok dar olduğundan basınç probu ancak hazne içine yerleştirilebilmiştir. Kapilerin başlangıç noktasındaki basınç kaybı bu nedenle ölçülemez. Hesaplamalarda gerekli olan bu değer Bagley düzeltmesi ile belirlenebilir.

Giriş basınç kaybının sadece kapiler delik çapıyla hesaplanan görünür şekil değiştirme hızına bağlı olduğu, kalıp boyundan bağımsız olduğu bilinmektedir. Aynı şekil değiştirme hızında, aynı kapiler delik çapları, farklı kapiler delik boyları (L) ile Şekil 5.5(a)'da görülen basınç ölçümleri yapılarak Şekil 5.5(b)'de görülen eğri oluşturulur. basınç ölçümleri yapılarak L/D oranının sıfıra eşit olduğu noktadaki basınç düşüşü giriş basınç kaybını vermektedir.

Bagley düzeltmesinin bir alternatifi ise kalıp boyunun neredeyse sıfır olduğu orifis plaka kullanmaktır. Böylece Şekil 5.5 (b)'dekine benzer grafik oluşturulmadan doğrudan sıfır kalıp boyundaki basınç kaybı bulunmuş olur. Bu tez çalışması kapsamında kapiler reometrede kullanılmış olan üç kalıbın da L/D oranları eşit olduğundan giriş basınç kayıpları orifis kalıplar kullanılarak ölçülmüştür.



Şekil 5.5 : Bagley düzeltmesi.

5.2.3 Mekanik testler

Polimer bir malzemeye yük uygulandığında, malzemenin bünyesinde meydana gelen gerilme ve şekil değiştirmelerin hepsi malzemelerin mekanik davranışı olarak tanımlanabilir. Polimer malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde en yaygın olarak kullanılan test çekme-kopma testidir.

5.2.3.1 Çekme-kopma testi

Bu tez çalışması kapsamında numunelerin mekanik testleri Mares firmasına ait bir çekme cihazında yapılmıştır. TS 1398-2 EN ISO 527-2 standartının gerektirdiği koşullarda hazırlanan test numuneleri, Şekil 5.6'de görülen çekme test cihazında standartın ön gördüğü 5mm/dk hız ile test edilmişlerdir.



Şekil 5.6 : Çekme- kopma cihazı

5.2.4 Kül testi

Seramik krezeler içine konulan kompozit numuneler, Protherm marka kül fırınına konmadan önce tartılmış ardından 2 saat süre ile 500 °C kül fırınında bekletilmişlerdir. İki saat sonra fırından çıkarılan seramik krezeler içine konan numunelerin tekrar tartımı alınmıştır. Test, her örnek için en az üç defa tekrarlanmıştır. Bu işlem ile numunelerin ağırlıkça grafit katkı miktarları belirlenmiştir.

5.2.5 SEM görüntüleri alma

Grafit katkılı kompozit numunelerinin Sem görüntüleri FEI QUANTA FFG-450 SEM cihazında alınmıştır. Bu görüntüleme sistemi ile kompozitlerdeki grafit polimer katkı malzemesi etkileşimleri incelenmiştir. SEM görüntüleri alınacak numuneler öncelikle sıvı azot gazında kırılmıştır. Kırılan bu numunelere altın kaplanmıştır. Numunelerin kesitlerinin görüntülerine Şekil 5.7’de görülen SEM cihazında bakılmıştır.



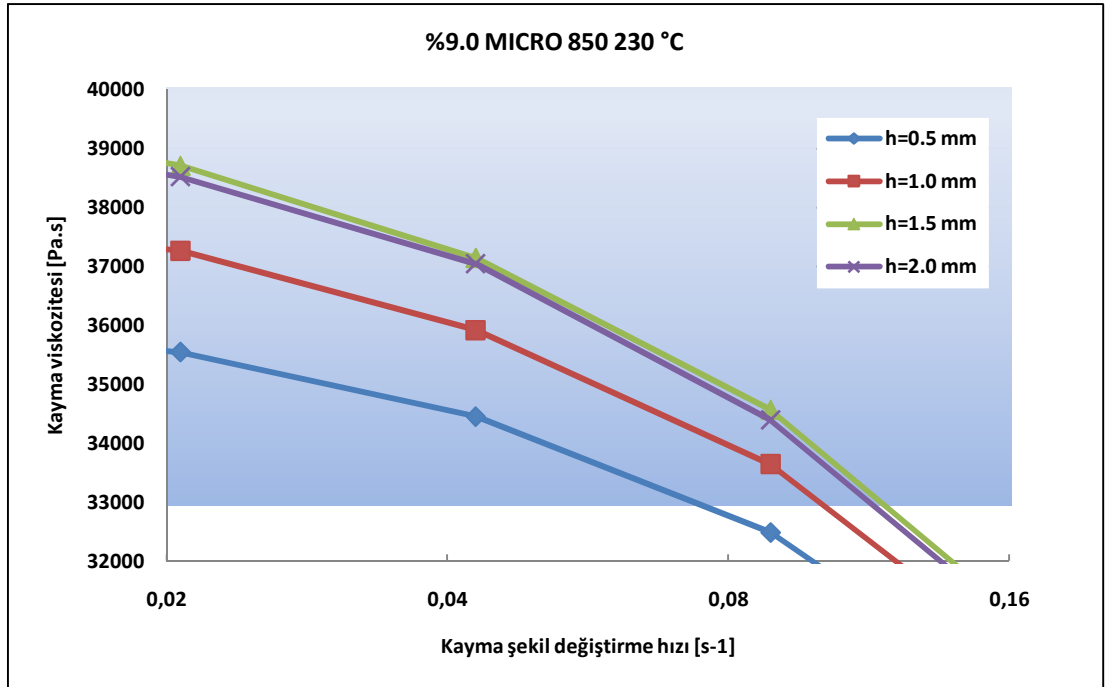
Şekil 5.7 : Sem Cihazı

6. SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında; Asbury firmasından alınan Micro850 kodlu yüzey işlemi görmemiş ve 3775 kodlu yüzeyi genişletilebilen grafit ile hazırlanan polipropilen kompozitlerin, kapiler ve rotasyonel reometrede reolojik özellikleri belirlenmiştir. Hazırlanan kompozitlerin katkı oranları kül testiyle ve mekanik dayanımları çekme-kopma cihazıyla belirlenmiştir. Son olarak kompozit numunelerinin grafit polimer arayüzey etkileşimleri Sem görüntüleri alınarak incelenmiştir

6.1 Rotasyonel Reometre Sonuçları

Rotasyonel reometrede kayma sınır şartlarını belirlemek için, %9 Micro850 katkılı kompozitlerin 230°C’de $h=0.5$, 1.0, 1.5 ve 2.0 mm numune yüksekliklerinde kayma viskoziteleri ölçülmüştür. Şekil 6.1’de görülebileceği gibi; 0.5-1.5 mm numune yüksekliği aralığında kayma viskozitesi numune yüksekliği ile artmıştır.



Şekil 6.1 : Rotasyonel reometre için kayma sınır şartlarının belirlenmesi.

1.5 ve 2.0 mm numune yüksekliklerinde kayma viskoziteleri birbirine çok yakındır. Bu sonuçlara göre, kayma sınır değerinin 1.5 mm olduğu sonucuna varılmıştır.

Böylece rotasyonel reometrede tüm numunelerin ölçümleri 1.5 mm numune yüksekliğinde yapılmıştır.

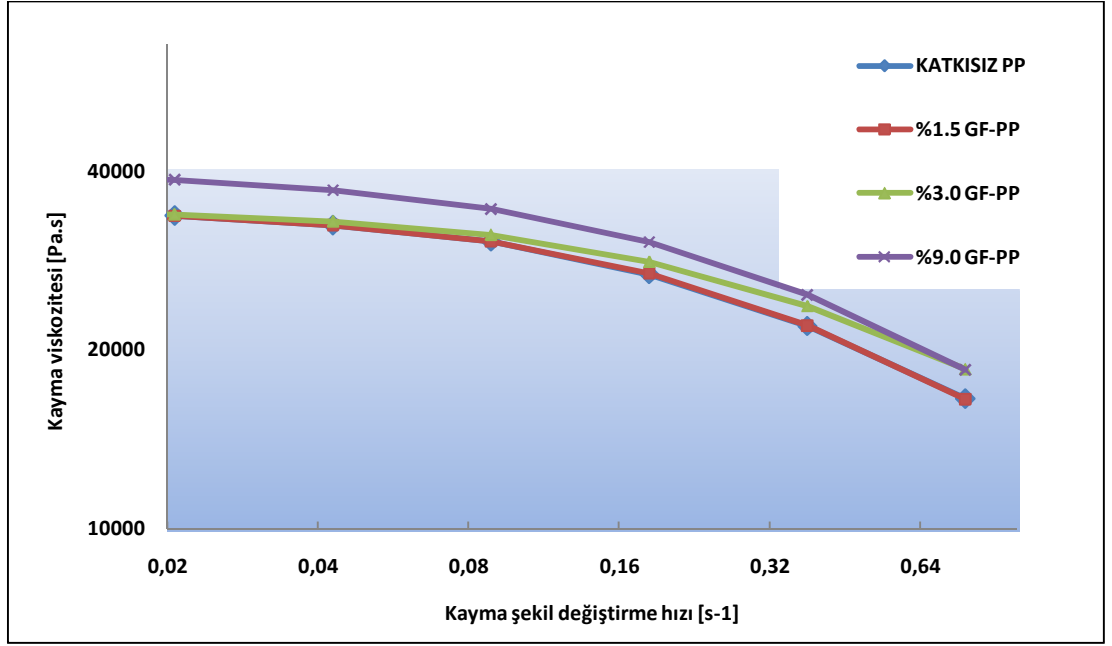
Rotasyonel reometreden alınan ölçüm sonuçları, akışkanın Newton tipi akışkan olduğu kabulüne göre hesaplanmış olan sonuçlardır. Grafit-polipropilen kompozitler Newton tipi olmayan akışkanlar olduğundan cihazdan alınan tüm ölçüm sonuçları düzeltilmiştir. Çizelge 6.1’de örnek olarak 250° C’de ölçümü yapılan katkısız PP için cihazdan okunan değer ve bunun Newton tipi olmayan akışkan eşitliklerine göre düzenlenmiş hali verilmiştir. Bu düzeltmeler; deneysel çalışmalar kısmında Çizelge 5.3’de yer alan denklemler kullanılarak yapılmıştır. Çizelge A.1’de Micro850 ve 3775 grafiti ile hazırlanan polipropilen kompozitlerin hepsinin rotasyonel reometre ölçüm sonuçları ve Newton tipi olmayan akışkan modeline göre yapılan düzeltme sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 6.1 : Katkısız PP’nin 250°C’de rotasyonel reometre ölçüm sonuçları.

Cihazdan Okunan Ham Veriler			Newton Tipi Olmayan Akışkan Düzeltmesi		
şekil değiştirme hızı [s-1]	kayma gerilmesi [Pa]	kayma viskozitesi [Pa.s]	şekil değiştirme hızı [s-1]	kayma gerilmesi [Pa]	kayma viskozitesi [Pa.s]
0.01	226	22600	0.01	195	19539

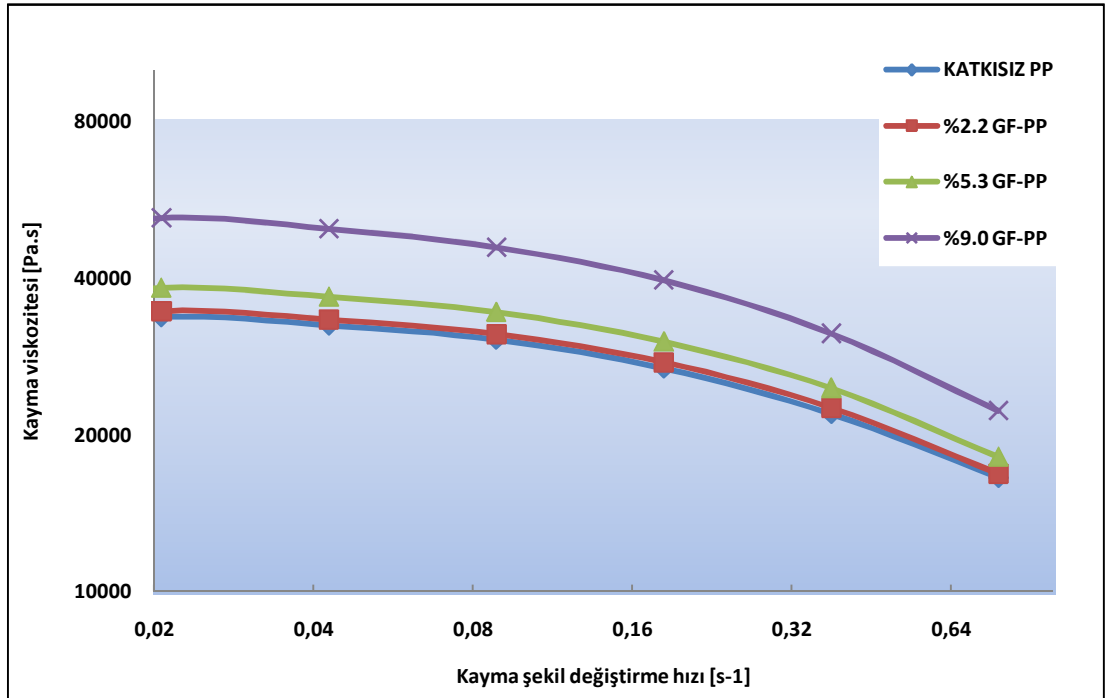
Grafit derişimi ve sıcaklık etkilerinin, numunenin kayma viskozite değerleri üzerindeki etkilerini belirlemek için h=1.5 mm numune yüksekliğinde çalışılmıştır.

Şekil 6.2’de görüldüğü gibi derişim artışına bağlı olarak kayma viskozitesinde artış meydana gelmiştir. Micro850 grafiti ile hazırlanan %1.5’lik (%1.5 GF-PP) ve %3’lük (%3.0 GF-PP) kompozit numuneleri ile katkısız PP arasındaki derişim farkları çok az olduğundan. bu numunelerin kayma viskoziteleri arasındaki farklar da çok belirgin değildir. Katkısız PP ile %9’luk grafit derişimine sahip (%9.0 GF-PP) numuneler arasındaki derişim farkı daha fazla olduğundan, bu numunelerin kayma viskozitelerinin farkları daha belirgindir.



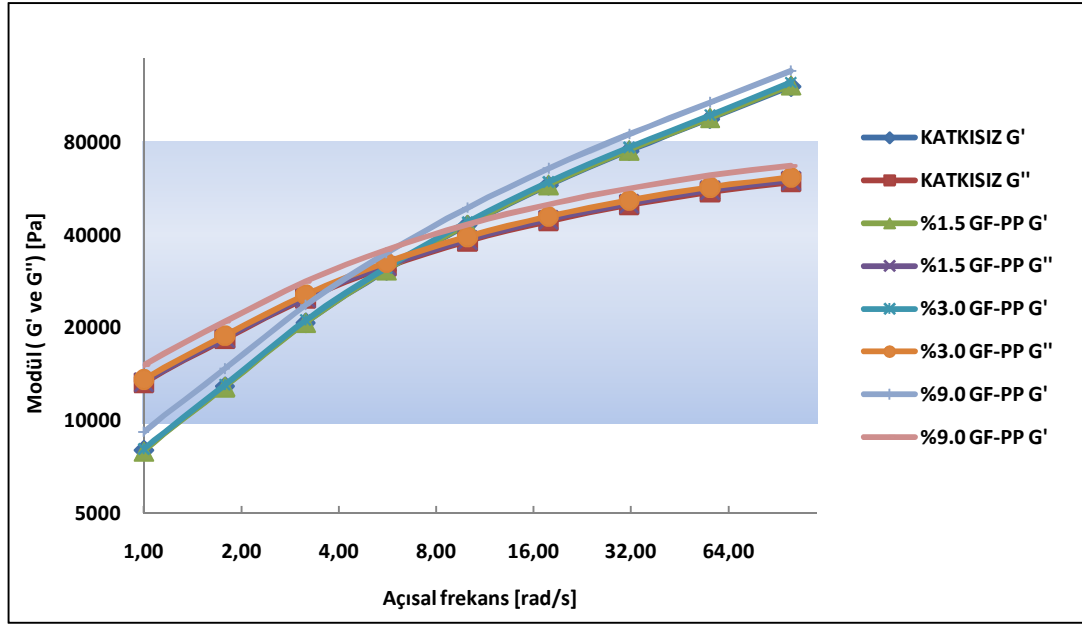
Şekil 6.2: Grafit Derişiminin, Micro850 – PP kompozitinin kayma viskozitesi üzerindeki etkisi.

Benzer durum Şekil 6.3’de görüldüğü gibi 3775 grafiti ile hazırlanan PP kompozitler için de geçerlidir. % 2.2 grafit içeren kompozitin kayma viskozitesi katkısız PP ile aynı değerlerde elde edilirken, %5.3 ve 9 grafit içeren numunelerde kayma viskozitesi katkı içeriğiyle artmıştır.



Şekil 6.3 : Grafit Derişiminin, 3775 – PP kompozitinin kayma viskozitesi üzerindeki etkisi.

Micro850 grafiti ile hazırlanan %1.5 GF-PP, %3.0 GF-PP, %9.0 GF-PP kompozitlerin ve katkısız PP numunelerinin elastik modül, viskoz modül ve kompleks viskozite değerleri 0.01-100 rad/s açısal frekans aralığında ölçülmüş ve Şekil 6.4 ve 6.5’deki sonuçlar elde edilmiştir. Sonuçlar, kayma viskozitesi sonuçları gibi literatür çalışmaları ile benzer uyum göstermişlerdir [8-9,13]. En yüksek elastik modülü, viskoz modülü ve kompleks viskozitesi değerleri en fazla grafit içeren kompozit için elde edilmiştir.

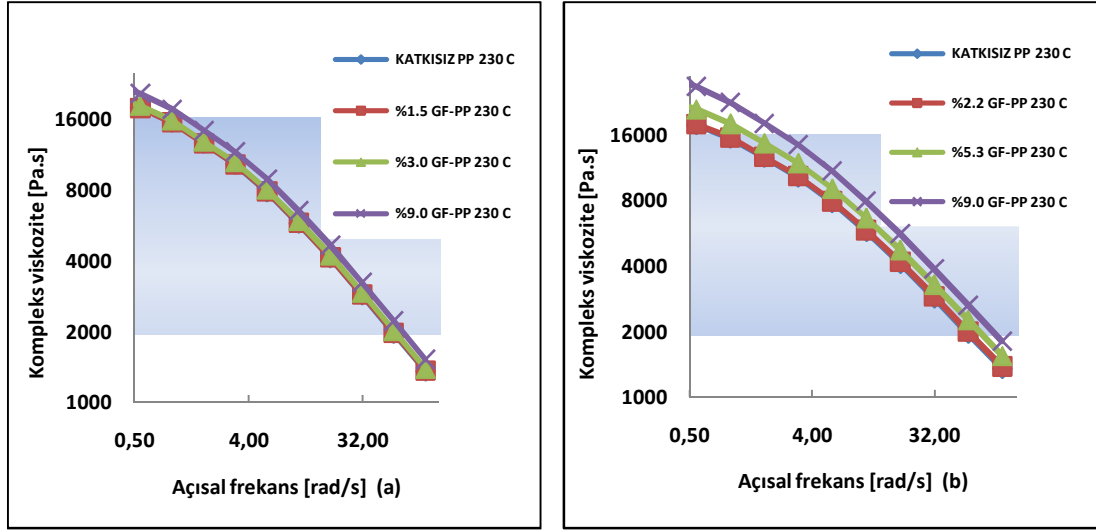


Şekil 6.4 : Grafit Derişiminin, Micro850 – PP kompozitinin elastik ve viskoz kayma modülü üzerindeki etkisi.

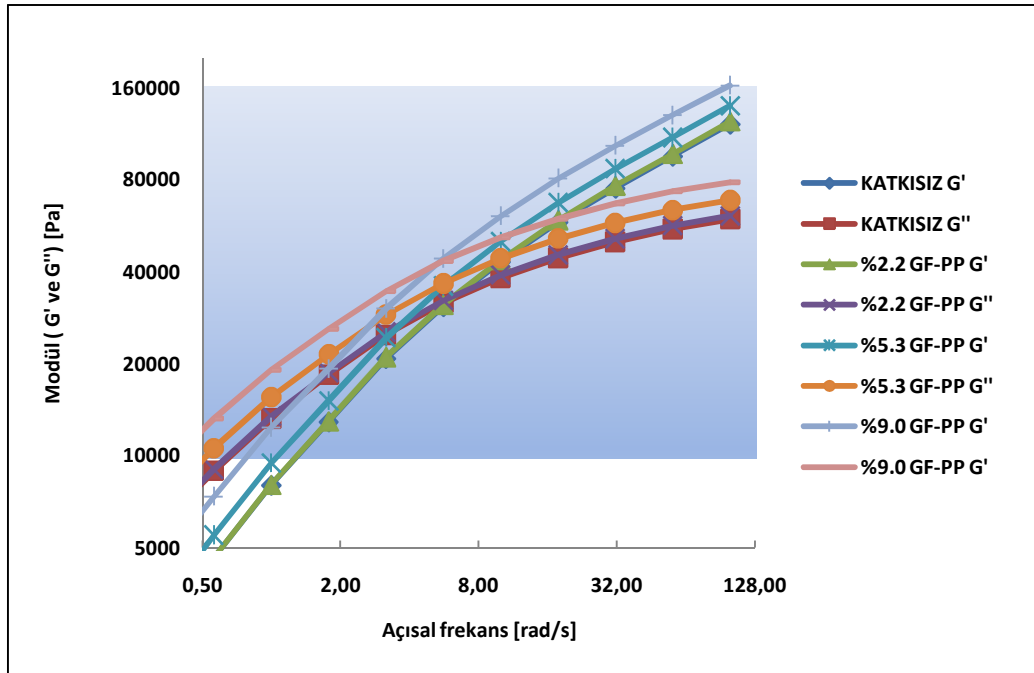
3775 grafiti ile hazırlanan %2.2 GF-PP, %5.3 GF-PP, %9.0 GF-PP ve katkısız PP numunelerinin ölçüm sonuçları da Şekil 6.5 ve Şekil 6.6’da yer almaktadır. Sonuçlar Micro850 grafiti ile hazırlanan numunelerden elde edilen sonuçlar ile uygunluk göstermektedir.

Literatürde yapılan çalışma sonuçlarına göre [9]; grafit ile hazırlanan polipropilen kompozitler için eşik derişim değeri %9 olarak belirlenmiştir. Tez çalışması kapsamında farklı derişimlerde Micro850 ve 3775 grafiti ile hazırlanan kompozitlerin rotasyonel reometre ölçüm sonuçları da literatür ile uyumluluk göstermektedir. Örneğin, %1.5 GF-PP ile %3.0 GF-PP numulerinin kayma viskozite değerleri birbirlerine çok yakın iken %3.0 GF-PP’den %9.0 GF-PP’ye geçildiğinde kayma viskozite değerlerinde belirgin bir değışim gözlenmiştir. Bu durum, Micro850 ile hazırlanan PP kompozitlerinin eşik derişim değerin %9 olduğunu gösterir. Bu

veri, ileride bu konu hakkında yapılacak olan çalışmalarda, grafit katkılı polimer kompozitlerin eşik derişim değerlerinin, deney yapmadan öngörülebilmesi için literatürde verilen [9] yönteminin kullanılmasıyla elde edilebilir.



Şekil 6.5 : Grafit Derişiminin, a. Micro850– PP kompozitinin kompleks viskozitesi üzerindeki etkisi, b. 3775 – PP kompozitinin kompleks viskozitesi üzerindeki etkisi.

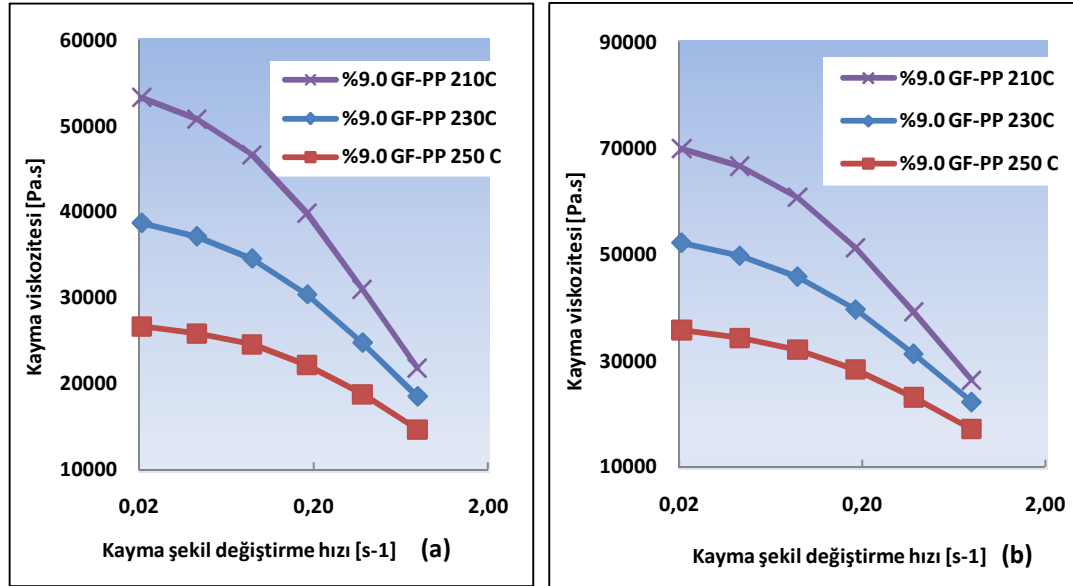


Şekil 6.6 : Grafit Derişiminin, 3775 – PP kompozitinin elastik ve viskoz kayma modülü üzerindeki etkisi.

Sıcaklığın, kompozitin kayma viskozitesi, elastik modülü, viskoz modülü ve kompleks viskozitesi üzerindeki etkisini belirlemek için 3775 ve Micro850 ile hazırlanan %9 grafit derişimindeki kompozitlerle ve katkısız PP ile 210°C ve 250°C’de çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; sıcaklık artışıyla kayma

viskozitesi, kompleks viskozitesi, elastik modülü ve viskoz modülü değerlerinde bir azalma meydana geldiği belirlenmiştir. Şekil 6.7(a)'da %9 derişime sahip Micro850 ve Şekil 6.7(b)'de %9 derişime sahip 3775 grafiti ile hazırlanan kompozitlerin sıcaklık artışına bağı olarak kayma viskozitesi değerlerindeki azalma belirgin olarak görölmektedir.

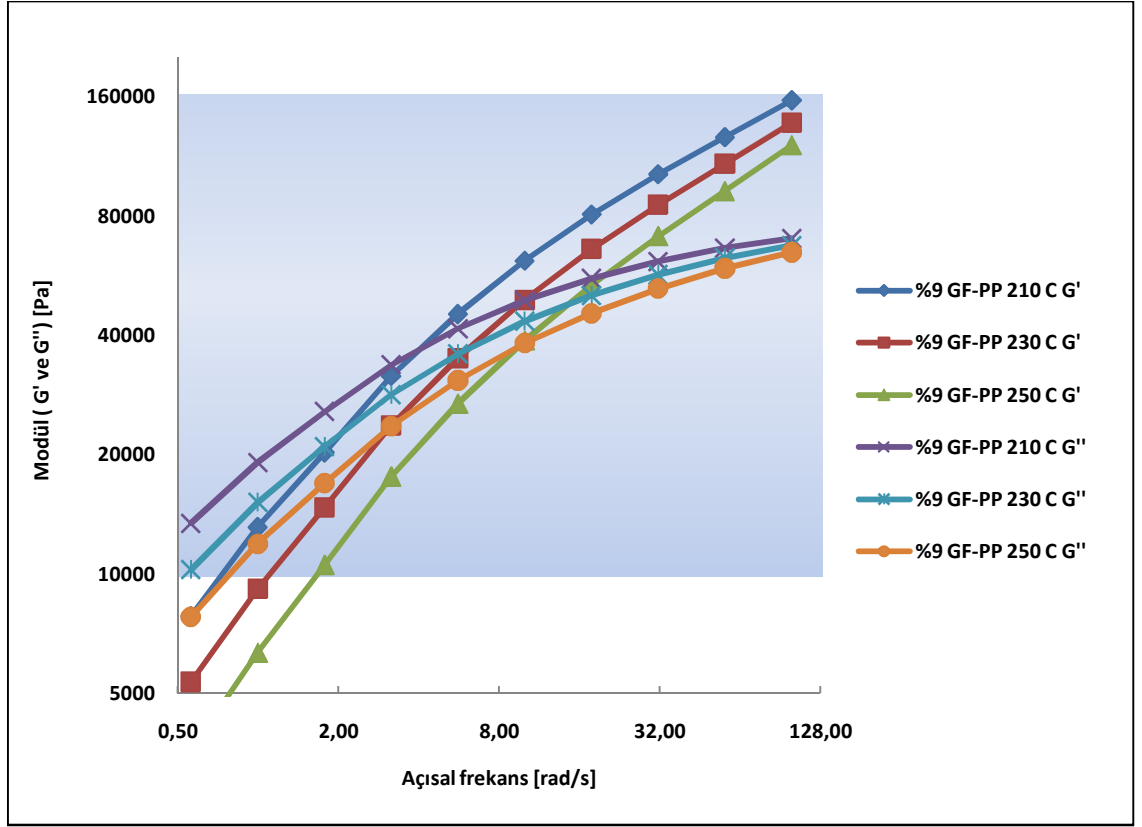
Literatürde ısı işlem ile yüzeyi genişletilebilen grafit kullanılarak hazırlanan kompozitlerde grafit ile polimer arasında daha iyi bir arayüzey etkileşimi olduğu belirtilmiştir. Şekil 6.7'de göröleceğı gibi kompozitin katkı malzemesi ile polimer matriksi arasındaki ara yüzey etkileşimleri ne kadar güçlü olursa viskozite ve viskoelastik özelliklerinde de o kadar artış meydana gelir. Böylece, istenen reolojik değerler daha az katkı ilavesi ile elde edilebilir.



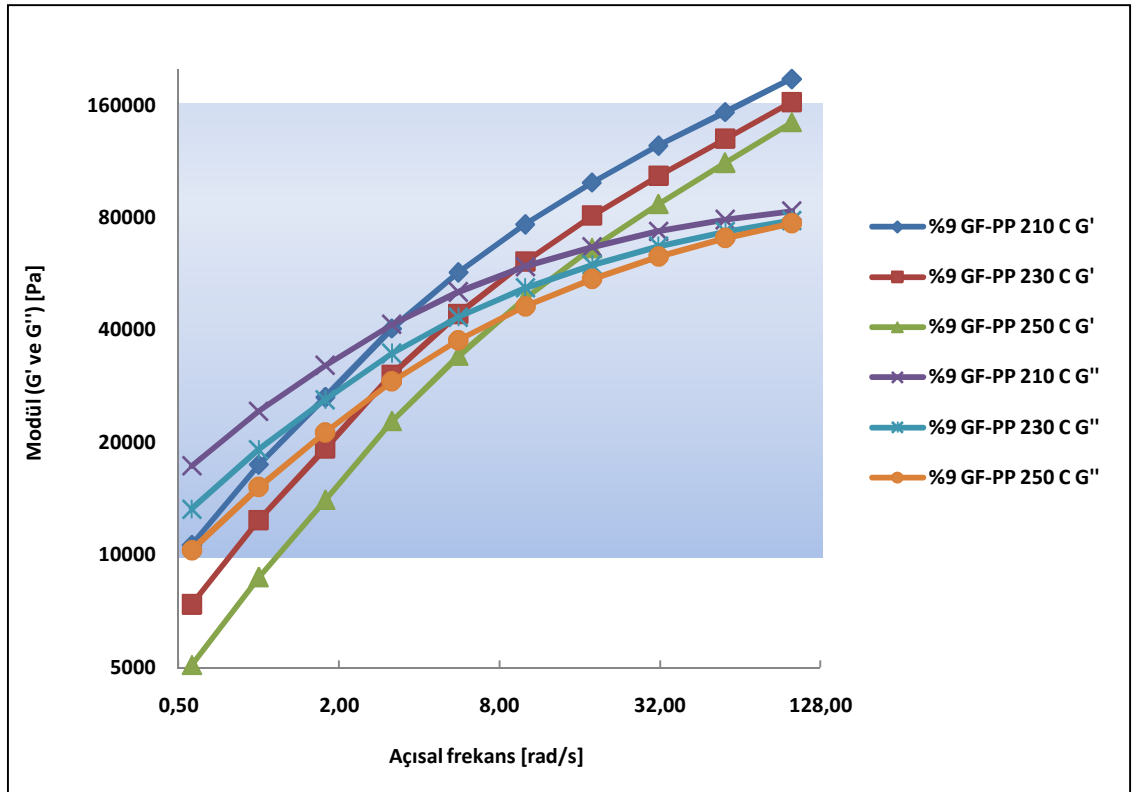
Şekil 6.7 : Sıcaklığın, a. %9 luk MICRO 850 – PP kompozitinin kayma viskozitesi üzerindeki etkisi. b. %9 luk 3775 – PP kompozitinin kayma viskozitesi üzerindeki etkisi.

Sıcaklığın, %9 luk Micro850 ve 3775 polipropilen kompoziti numunelerinin elastik modülü, viskoz modülü ve kompleks viskozitesi üzerindeki etkisi de benzer durum göstermektedir. Sıcaklık artışına bağı olarak, elastik modül ve viskoz modül değerlerinde azalma meydana gelmiştir.

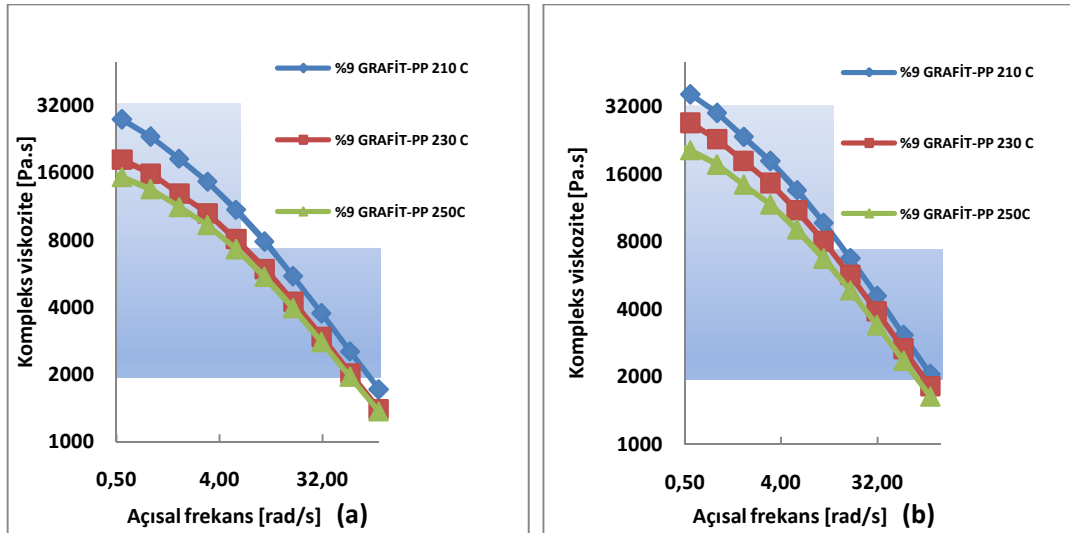
Şekil 6.8 - 6.10'da sıcaklığın, her iki kompozitin elastik modülü, viskoz modülü ve kompleks viskoziteleri üzerindeki etkileri görölmektedir. Elde edilen sonuçlar literatür de yapılan çalışma sonuçları ile uygunluk göstermektedir [9].



Şekil 6.8 : Sıcaklığın, %9 luk MICRO 850 – PP kompozitinin elastik modül ve viskoz kayma modül üzerindeki etkisi.

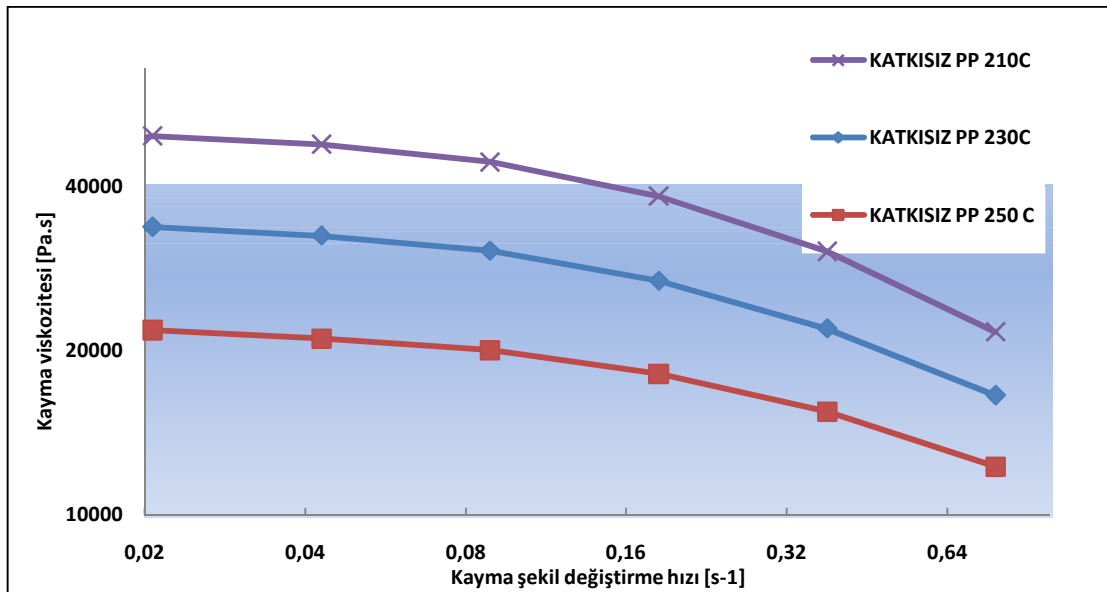


Şekil 6.9 : Sıcaklığın, 3775 - PP kompozitinin elastik ve viskoz kayma modülü üzerindeki etkisi.



Şekil 6.10 : Sıcaklığın, a. MICRO 850 - PP kompozitinin kompleks viskozitesi üzerindeki etkisi. b. 3775 - PP kompozitinin kompleks viskozitesi üzerindeki etkisi.

Bu sonuçlara benzer şekilde, katkısız PP'nin sıcaklığa bağlı olarak kayma viskozitesi ve kompleks viskozitesi değerlerindeki azalma Şekil 6.11 ve 6.12'de görülebilir.



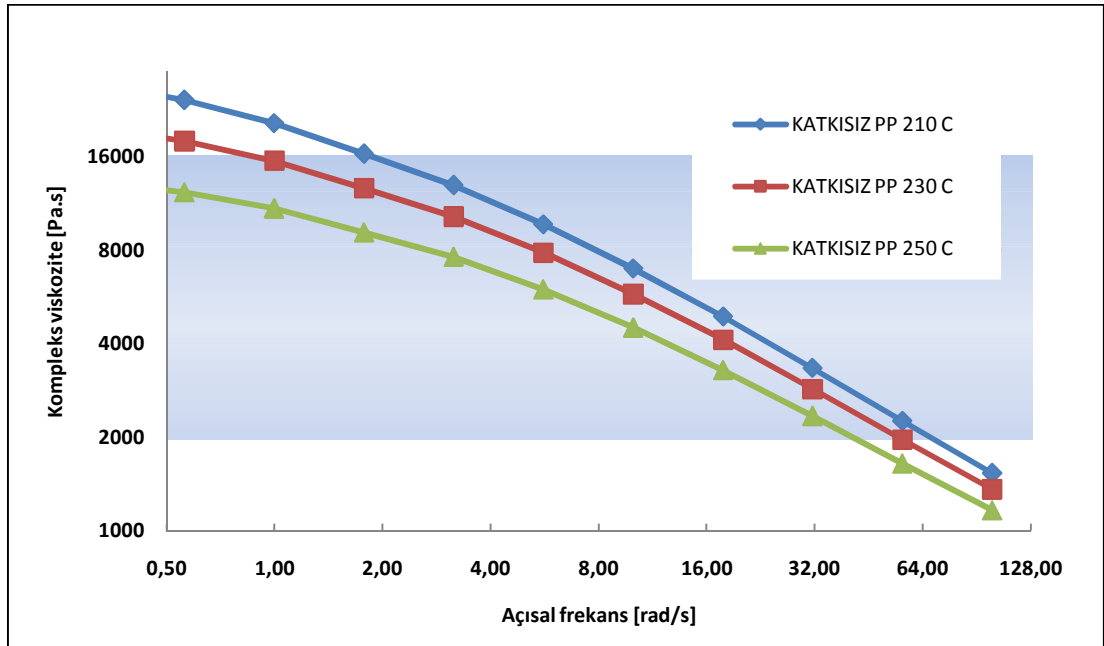
Şekil 6.11 : Sıcaklığın, katkısız PP'nin kayma viskozitesi üzerindeki etkisi.

Sıcaklık değişimine bağlı olarak viskozite değerlerindeki değişimleri hesaplariken, viskozite denklemlerini sıcaklığın fonksiyonu şeklinde ifade etmek gerekir. Sıcaklığın fonksiyonu şeklinde ifade edilmiş viskozite denlemlerinde yer alan aT katsayıları Arrhenius denkelemi kullanılarak hesaplanmıştır (Çizelge 6.2).

Çizelge 6.2 : Kompozit numunelerinin farklı sıcaklıklardaki a_T katsayıları

Kompozit Çeşiti	210°C	230°C	250°C
	a_T		
Katkısız PP	1.599739	1	0.647973
%9 Micro 850- PP	1.461435	1	0.74406
%9 3775-PP	1.494877	1	0.68984

Son yıllarda; grafit katkılı polimer kompozit hazırlama çalışmalarının büyük bir kısmında yüzeyi ısıtıl işlem ile genişletilebilen grafit katkısı kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır [8]. Bu özellikteki katkıların kullanımı gerek reolojik özelliklerin iyileştirilmesi gerekse daha az miktarda kullanım gerektirmesi nedeni ile tavsiye edilir.



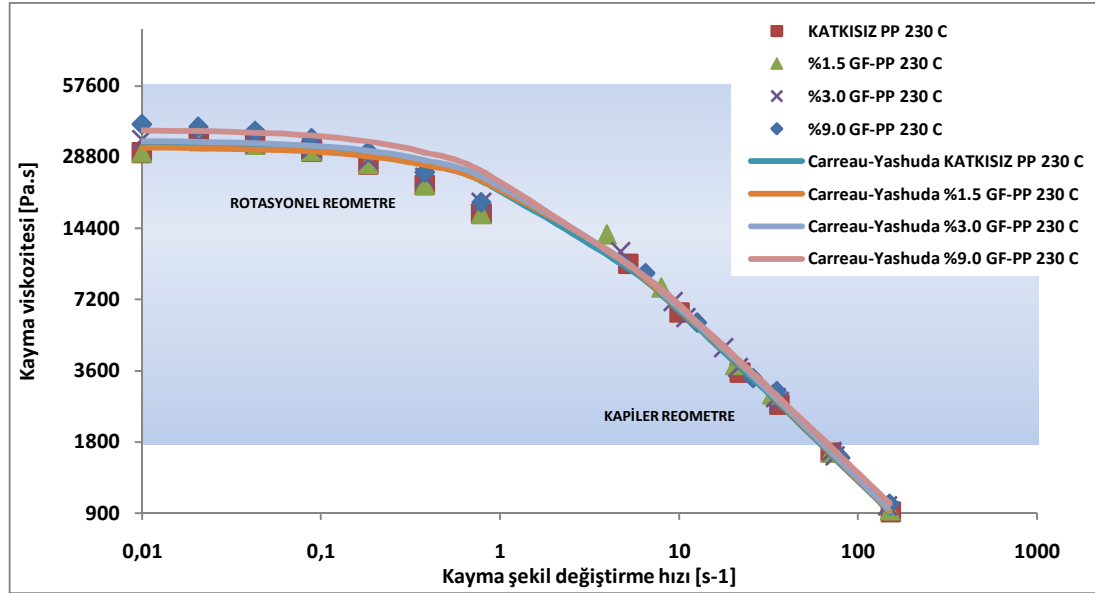
Şekil 6.12 : Sıcaklığın, katkısız PP'nin kompleks viskozitesi üzerindeki etkisi.

6.2 Kapiler Reometre Sonuçları

Kapiler reometreden elde edilen sonuçlar Rabinowitsch düzeltmesi ve Mooney analizi yapıldıktan sonra kullanılmıştır. Grafit derişiminin ve sıcaklığın kayma

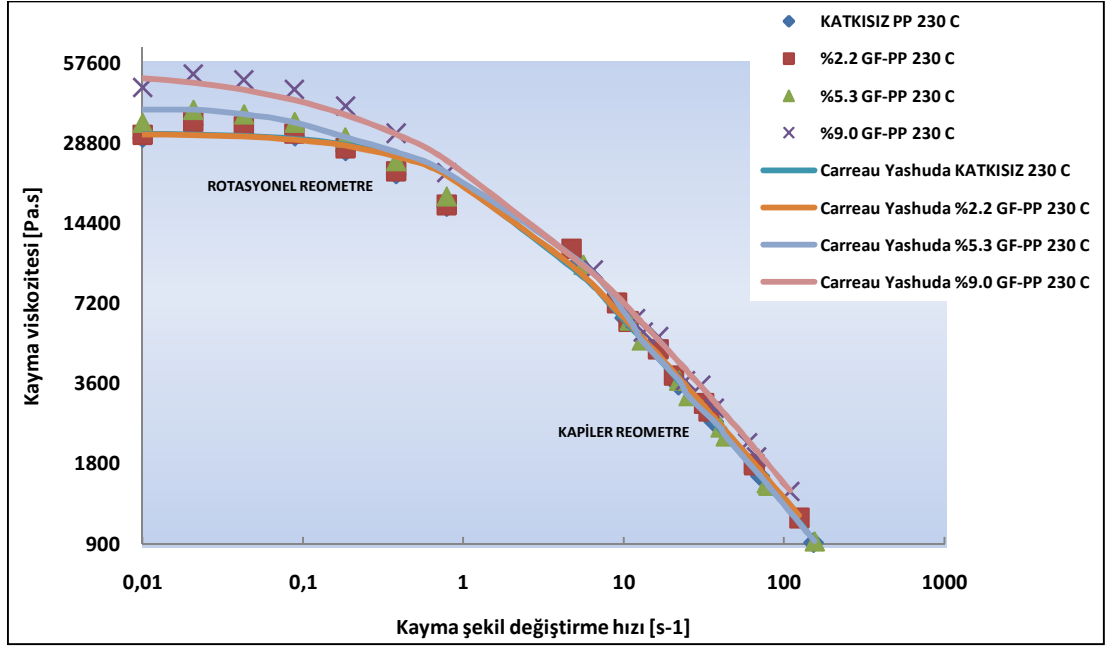
viskozitesi üzerindeki etkisini gösteren grafiklere, rotasyonel reometreden elde edilen veriler de ilave edilmiştir. Aynı zamanda literatürde [11] önerilmiş olan Carreau Yashuda akış modelinin kapiler ve rotasyonel reometreden elde edilen verilere uygunluğu belirlenmiştir. Kuvvet Yasası akış modelinin de tüm verilere uygunluğu incelenmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 6.13-6.22’de verilmiştir.

Kapiler reometre ölçümlerinde artan grafit derişimine bağı olarak kayma viskozite değerleri artarken, artan sıcaklığa bağı olarak kayma viskozite değerleri azalmıştır. Grafit derişiminin ve sıcaklığın numunenin kayma viskozitesi üzerindeki etkileri, literatürden elde edilen sonuçları destekleyici yönde çıkmıştır [7]. Aynı zamanda kapiler reometre sonuçları ile rotasyonel reometre sonuçları uyumluluk göstermektedir.



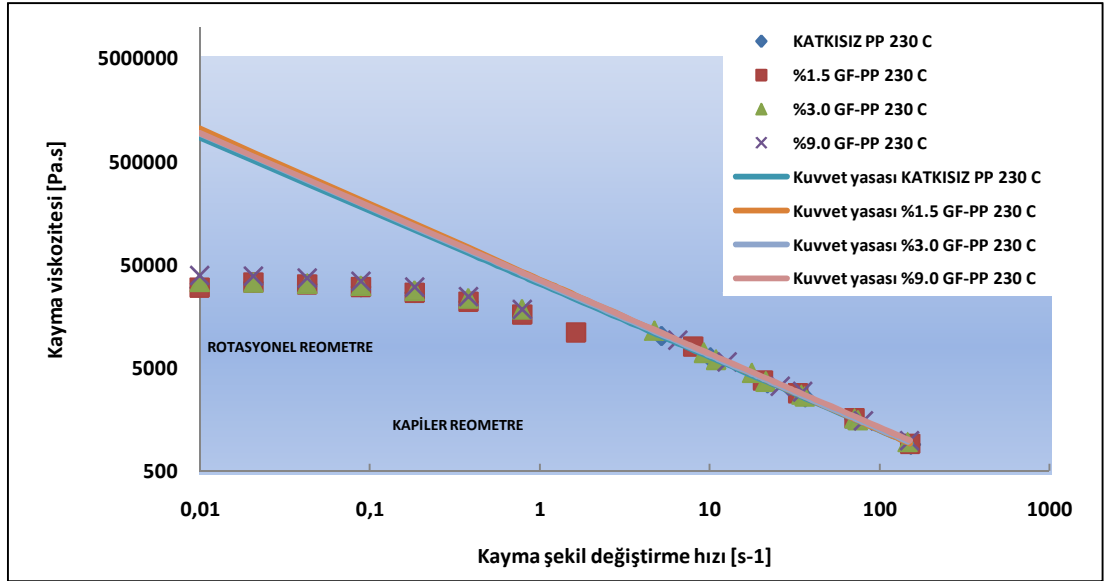
Şekil 6.13 : Rotasyonel ve kapiler reometrede Micro850 - PP kompozitlerinde grafit derişiminin kayma viskozitesi üzerindeki etkisinin Carreau Yashuda verileri ile birlikte gösterimi.

Grafiklerden görüldüğü gibi grafit derişiminin kayma viskozitesi üzerindeki etkisi, düşük şekil değıştirme hızlarında, yüksek şekil değıştirme hızlarındakine göre daha belirgindir. Yüksek şekil değıştirme hızlarda ölçülen kayma viskozite değerleri arasındaki farklar az olsa da sonuçlar düşük şekil değıştirme hızlarında yapılan ölçümlerle uyum göstermiştir. Şekil 6.15 ve 6.16’da Kuvvet Yasası akış modelinden elde edilen veriler ile rotasyonel ve kapiler reometreden elde edilen verilerin uygunluğu belirlenmiştir.

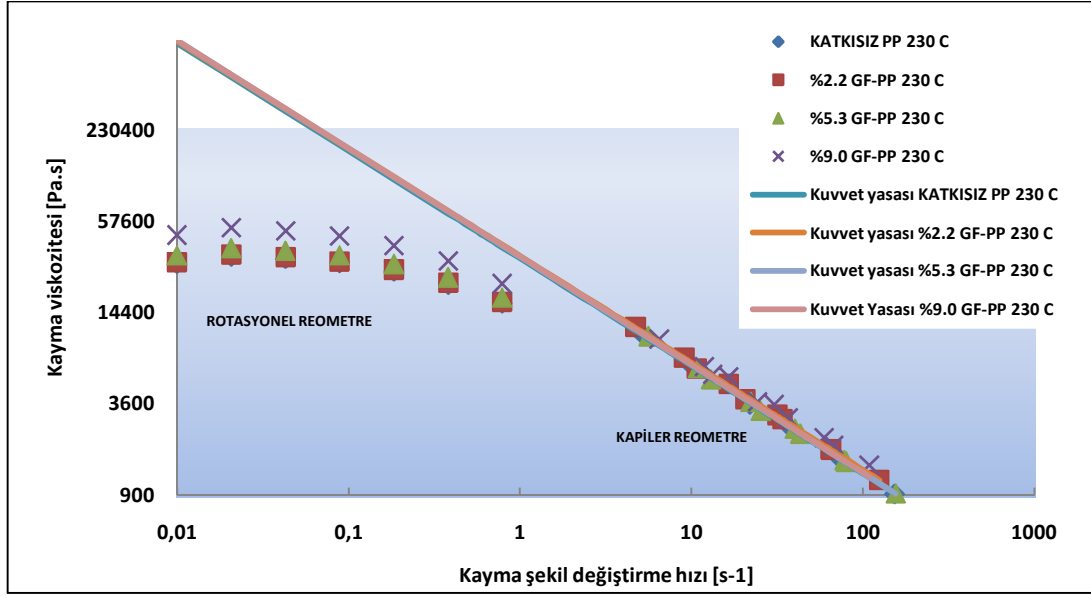


Şekil 6.14 : Rotasyonel ve kapiler reometrede 3775 - PP kompozitlerinde grafit derişiminin kayma viskozitesi üzerindeki etkisinin Carreau Yashuda verileri ile birlikte gösterimi.

Şekil 6.13-6.16'e göre; literatürde önerilen Carreau Yahuda akış modelinin, Kuvvet Yasası modeline göre deneysel sonuçlarla çok daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. Çizelge 6.3'de Carreau Yashuda ve Kuvvet Yasası modeli parametreleri ve bu akış modellerine göre hesaplanan veriler ile deneysel sonuçların uyum göstergesi (R^2 , regressions coefficient) yer almaktadır.



Şekil 6.15 : Rotasyonel ve kapiler reometrede Micro850 - PP kompozitlerinde grafit derişiminin kayma viskozitesi üzerindeki etkisinin Kuvvet yasası verileri ile birlikte gösterimi.

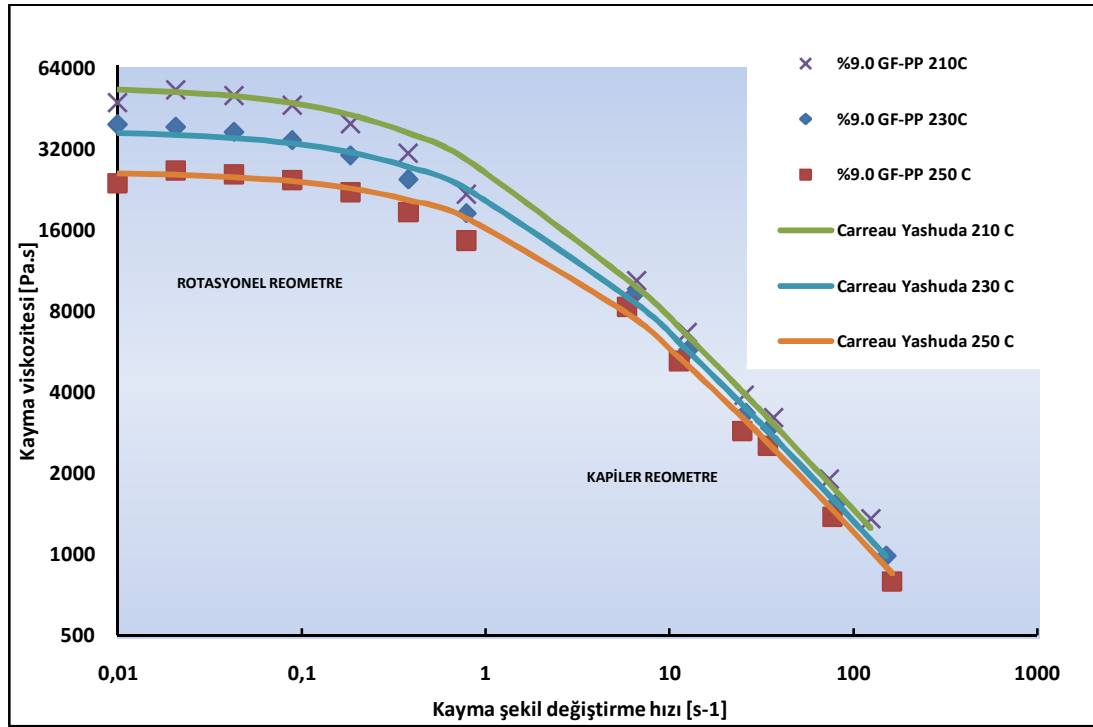


Şekil 6.16 : Rotasyonel ve kapiler reometrede 3775 - PP kompozitlerinde grafit derişiminin kayma viskozitesi üzerindeki etkisinin Kuvvet yasası verileri ile birlikte gösterimi.

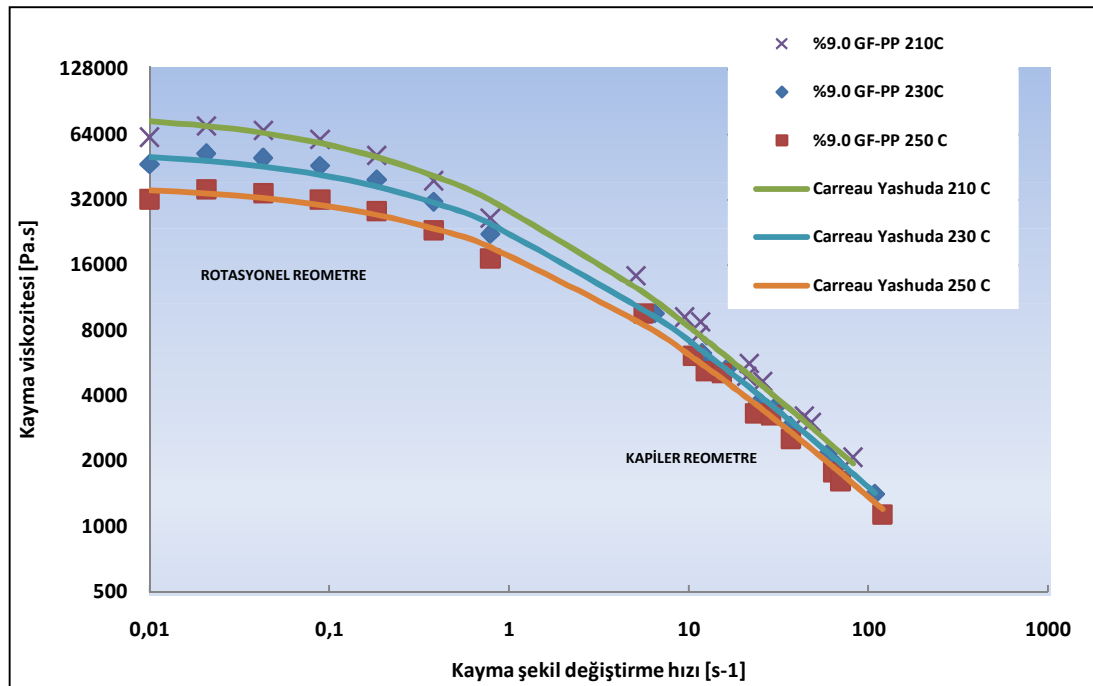
Çizelge 6.3 : Micro850 ve 3775 grafit katkısı ile hazırlanmış kompozitlerin tüm derişimleri için Carreau – Yashuda ve Kuvvet Yasası sabitleri ve bu modellerin deneysel sonuçlar ile uyumluluğu.

	Carreau-Yashuda Modeli					Kuvvet Yasası		
	η_0 [Pa]	λ [s]	n_c	a	R^2	m [Pa.s ⁿ]	n	R^2
%1.5 GF-PP (micro850) 230 C	32348	0.61	0.22	0.87	0.96	36343	0.27	0.49
%3 GF-PP (micro850) 230 C	33055	0.92	0.28	2.00	0.99	34589	0.28	0.56
%9 GF-PP (micro850) 230 C	41115	0.60	0.18	0.65	0.98	35547	0.29	0.58
%9 GF-PP (micro850) 210 C	52524	0.12	0.26	0.82	0.98	38170	0.31	0.56
%9 GF-PP (micro850) 250 C	24670	0.78	0.29	2.00	0.99	28956	0.30	0.48
Katkısız PP 210 C	46608	0.97	0.25	1.04	0.97	40868	0.28	0.55
Katkısız PP 230 C	31652	0.93	0.29	2.00	0.97	32643	0.29	0.50
Katkısız PP 250 C	20196	0.76	0.33	1.62	0.98	22989	0.34	0.51
%2.2 GF-PP (3775) 230 C	31242	0.84	0.29	1.00	0.98	34029	0.29	0.54
%5.5 GF-PP (3775) 230 C	35293	0.11	0.30	1.00	0.99	33652	0.29	0.55
%9 GF-PP (3775) 230 C	49960	2.25	0.36	1.00	0.97	33983	0.32	0.57
%9 GF-PP (3775) 210 C	78984	1.02	0.21	0.55	0.99	43731	0.31	0.60
%9 GF-PP (3775) 250 C	38139	0.43	0.14	0.56	0.98	31663	0.31	0.56

Micro850 ve 3775 grafiti ile hazırlanan %9 luk grafit derişimine sahip numunelerde sıcaklığın kayma viskozite değeri üzerindeki etkisi Şekil 6.17 ve 6.18’de görölmektedir.



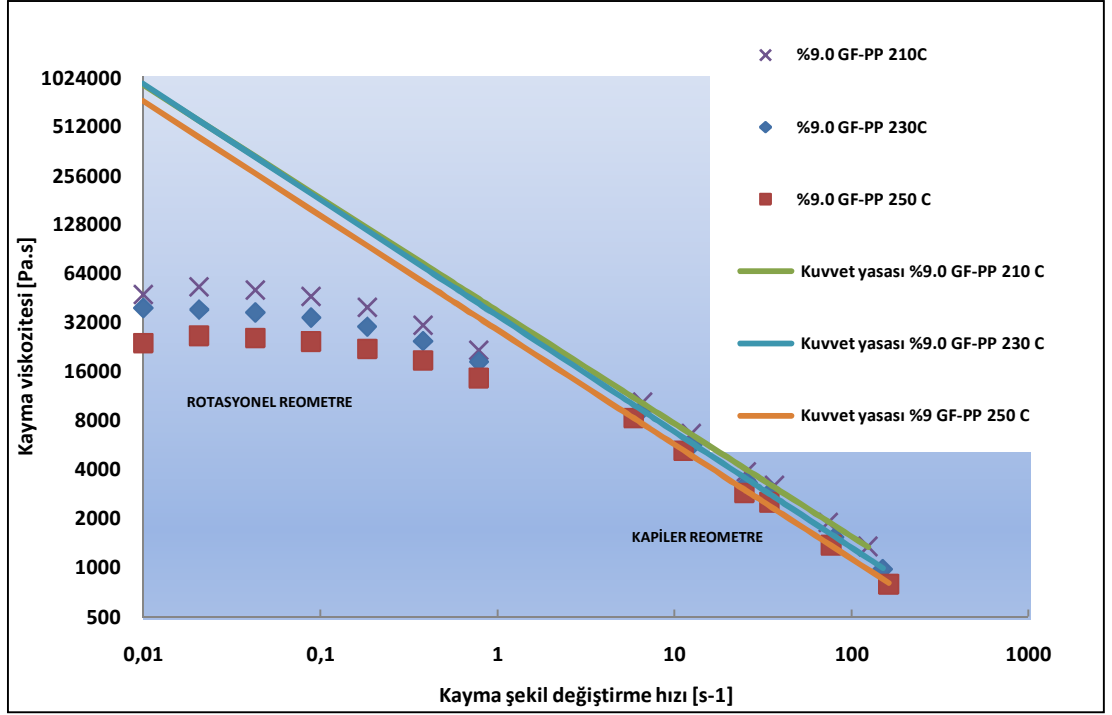
Şekil 6.17 : Rotasyonel ve kapiler reometrede Micro850 - PP kompozitlerinde sıcaklığın kayma viskozitesi üzerindeki etkisinin Carreau Yashuda verileri ile birlikte gösterimi.



Şekil 6.18 : Rotasyonel ve kapiler reometrede 3775 - PP kompozitlerinde sıcaklığın kayma viskozitesi üzerindeki etkisinin Carreau Yashuda verileri ile birlikte gösterimi.

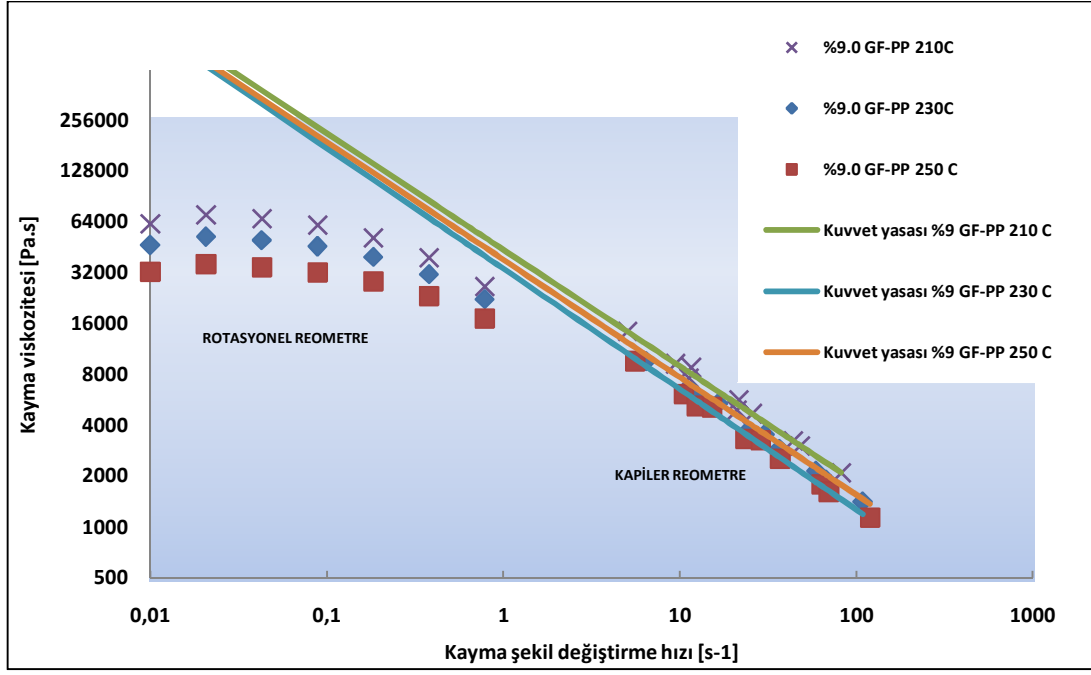
Sıcaklığın kayma viskozitesi üzerindeki etkisi grafit derişiminin kayma viskozitesi üzerindeki etkisine benzer şekilde, düşük şekil değıştirme hızlarında, yüksek şekil

değiştirme hızlarındakine göre daha belirgindir. Artan sıcaklık miktarı ile kayma viskozite değerleri azalmıştır. Yüksek şekil değiştirme hızlarda ölçülen kayma viskozite değerleri ile düşük şekil değiştirme hızlarında yapılan ölçümlerden alınan değerler uyum göstermiştir. Şekil 6.19 ve 6.20’de Kuvvet Yasası akış modelinden elde edilen veriler ile rotasyonel ve kapiler reometreden elde edilen verilerin uygunluğu belirlenmiştir.

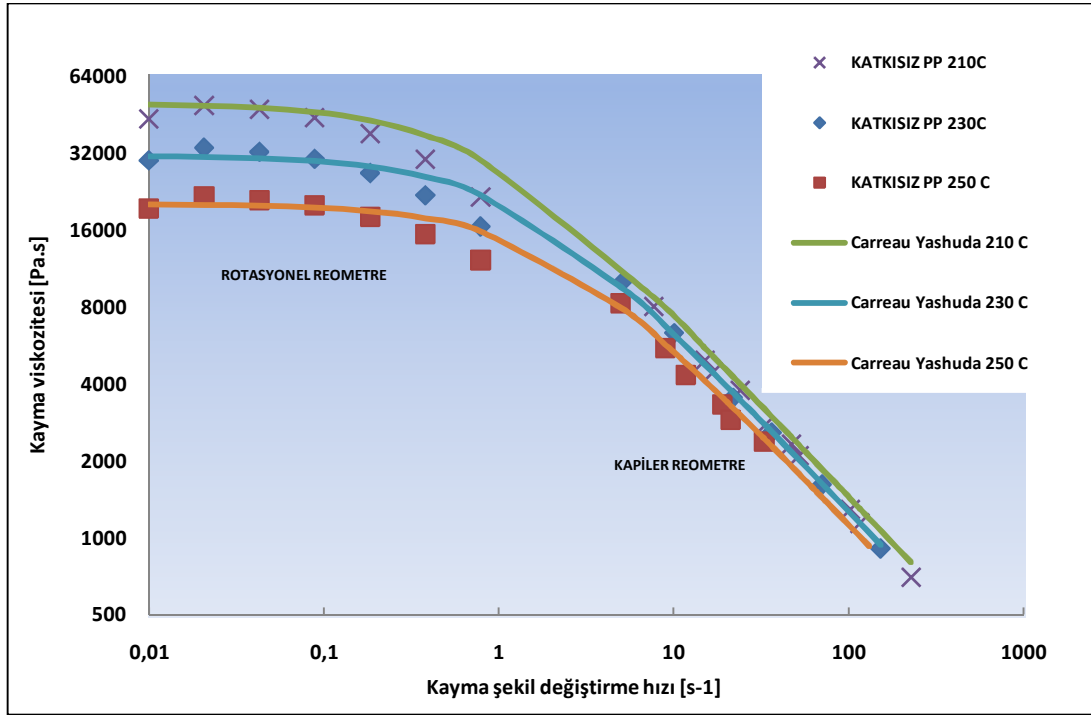


Şekil 6.19 : Rotasyonel ve kapiler reometrede Micro850 - PP kompozitlerinde sıcaklığın kayma viskozitesi üzerindeki etkisinin Kuvvet yasası verileri ile birlikte gösterimi.

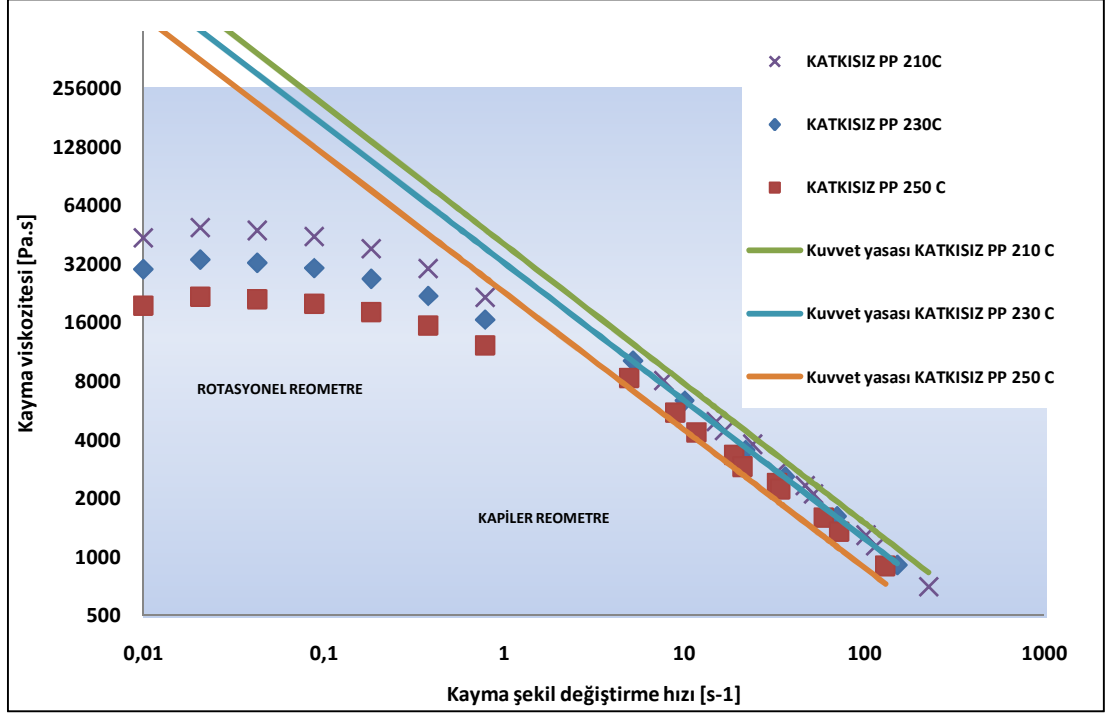
Sıcaklığın katkısız PP’nin kayma viskozitesi üzerindeki etkisi Şekil 6.21 ve 6.22’de görülmektedir. Bu grafiklerde hem Kuvvet hem de Carreau Yashuda akış modeli verileri yer almaktadır. Artan sıcaklık miktarı ile kayma viskozite değerleri azalmıştır. Carreau Yashuda akış modeli deneysel verilere uygunluk gösterirken, Kuvvet Yasası akış modeli tüm aralığı temsil etmemektedir.



Şekil 6.20 : Rotasyonel ve kapiler reometrede 3775 - PP kompozitlerinde sıcaklığın kayma viskozitesi üzerindeki etkisinin Kuvvet yasası verileri ile birlikte gösterimi.



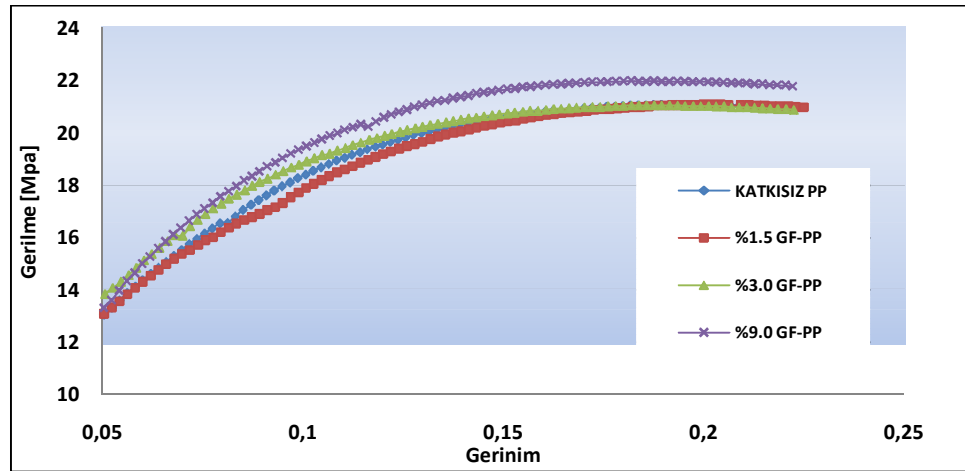
Şekil 6.21: Rotasyonel ve kapiler reometrede katkısız PP için sıcaklığın kayma viskozitesi üzerindeki etkisinin Carreau Yashuda verileri ile birlikte gösterimi.



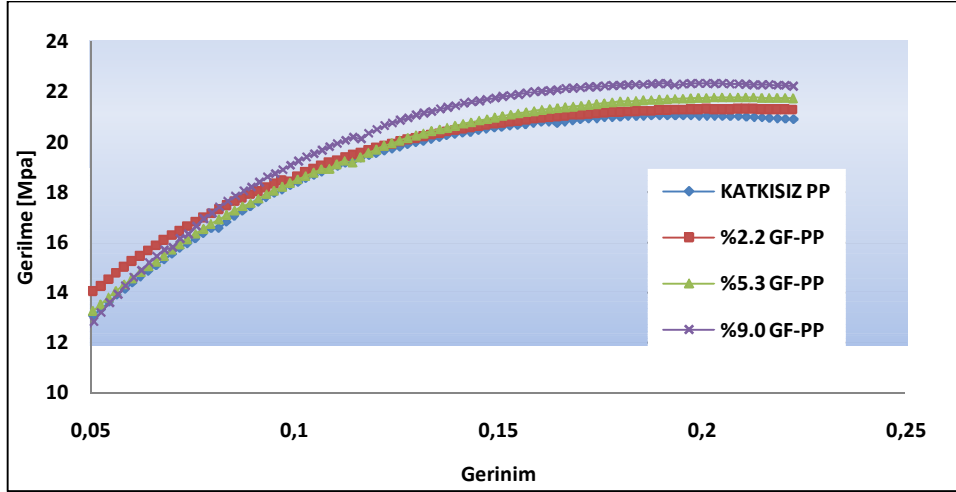
Şekil 6.22 : Rotasyonel ve kapiler reometrede katkısız PP için sıcaklığın kayma viskozitesi üzerindeki etkisinin Kuvvet yasası verileri ile birlikte gösterimi.

6.3 Mekanik Testler

Katkısız PP ve grafit katkılı kompozitlerin çekme testi sonuçları Şekil 6.23 ve Şekil 6.24'de verilmiştir. Yüzeyi ısıtıl işlem ile genişletilebilen grafit (3775) ile hazırlanan kompozit numunelerindeki grafit katkı ile polimer matriks arayüzey etkileşimleri daha güçlü olduğundan, Micro850 ile hazırlanan numunelere göre mekanik dayanımları daha yüksek çıkmıştır.



Şekil 6.23 : Micro850 grafiti ile hazırlanan kompozit numunelerinin çekme test sonuçları.



Şekil 6.24 : 3775 grafiti ile hazırlanan kompozit numunelerinin çekme test sonuçları.

%9 derişimli Micro850 – PP kompoziti numunesinin en yüksek gerilme değeri 21.9 MPa iken %9 derişimli 3775 – PP kompoziti numunesinin en yüksek gerilme değeri 22.3 MPa dır. Bu değerler, aynı grafit derişimine sahip kompozitlerden yüzeyi ısıt işlem ile genişletilebilen grafit (3775) ile hazırlanan numunenin mekanik dayanımının bir miktar daha yüksek olduğunu gösterir. Katkısız PP, Micro850 ve 3775 grafiti ile hazırlanan kompozitlere uygulanan çekme test sonuçları literatürde yapılan çalışmaların sonuçları ile uyumluluk göstermektedir [8]. Çizelge 6.3’de Micro 850 ve 3775 grafiti ile hazırlanan kompozitlerin çekme testi sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 6.4 : Micro 850 ve 3775 grafiti ile hazırlanan kompozitlerin çekme testi sonuçları.

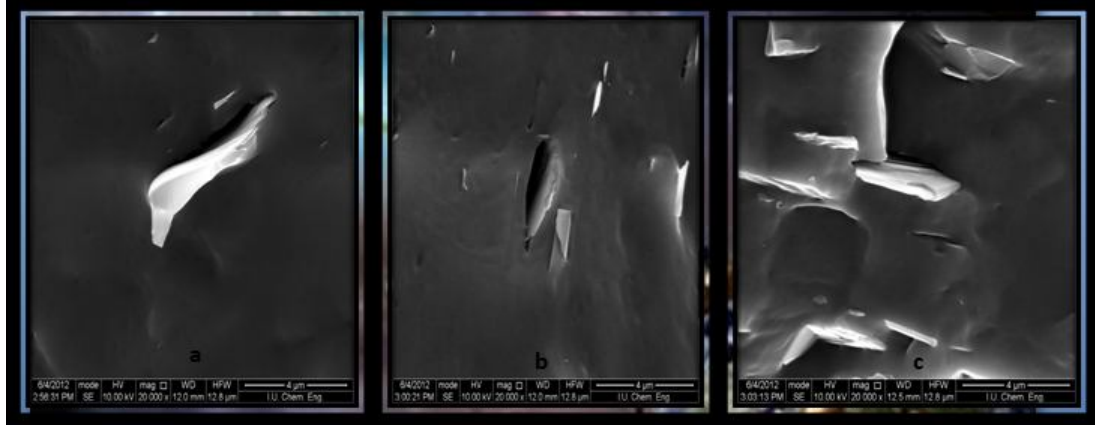
Numune Adı	Akma Gerilmesi [MPa]	Akma Gerinimi	Elastik Modül [Gpa]
Katkısız PP	21.02	0.18	0.16
%1.5 GF-PP (Micro850)	21.08	0.19	0.13
%3.0 GF-PP (Micro850)	21.04	0.18	0.26
%9.0 GF-PP (Micro850)	21.98	0.18	0.22
%2.2 GF-PP (3775)	21.33	0.20	0.27
%5.3 GF-PP (3775)	21.78	0.20	0.24
%9.0 GF-PP (3775)	22.33	0.19	0.17

6.4 SEM Görüntüleri Alma

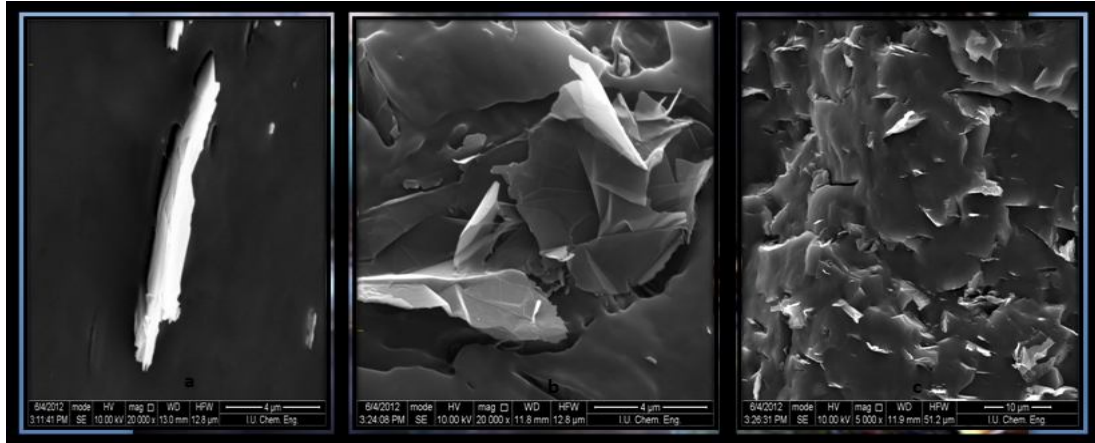
Bu çalışma kapsamında üretilen değişik katkı tipi ve derişime sahip kompozit numunelerinin grafit polimer arayüzey etkileşimleri SEM görüntüleri alınarak incelenmiştir. Şekil 6.25’de Micro 850 grafiti ile hazırlanan %1.5, 3, 9 derişime sahip numunelerin, Şekil 6.26’da 3775 grafiti ile hazırlanan %2.2, 5.3 ve 9 derişime sahip numunelerin SEM görüntüleri yer almaktadır.

Şekil 6.25’de görüldüğü gibi Micro 850 grafiti ile hazırlanan numunelerin polimer grafit arayüzey etkileşimleri zayıftır. Polimer ile grafitin temas ettiği arayüzey de boşluklar mevcuttur. Ancak Şekil 6.26’de görüleceği gibi 3775 grafiti ile hazırlanan numunelerin polimer grafit arayüzey etkileşimleri daha iyidir. Polimer ile grafit Şekil 6.26 a’da görüldüğü gibi bir noktadan birbirlerine bağlanmışlardır.

Isıl işlem ile genişleyebilen grafit tipi ile hazırlanan numunelerin arayüzey etkileşimlerinin daha güçlü olduğu sonucu literatür çalışmaları ile uyumluluk göstermiştir[8].



Şekil 6.25 : Micro 850 grafiti ile hazırlanan, a. %1.5, b. %3.0 ve c. %9.0 derişime sahip numunelerin SEM görüntüleri.



Şekil 6.26 : 3775 grafiti ile hazırlanan, a. %2.2, b. %5.3, c. %9.0 derişime sahip numunelerin SEM görüntüleri.

7. VARGILAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında; reolojik ve mekanik özelliklerin belirlenmesi çalışmalarında kullanılacak olan yüzeyi işlem görmemiş grafit katkısı ile %1.5, 3 ve 9, yüzeyi ısıtıl işlem ile genişletilebilen grafit katkısı ile %2.2, 5.3 ve 9 derişimlerdeki grafit-polipropilen kompozit numunelerinin ve katkısız polipropilen'in üretimi çift vidalı ekstrüderde gerçekleştirilmiştir. Her iki tip grafit katkısı ile hazırlanan kompozit numunelerinin üretimleri, başlangıçta hazırlanmış olan %10 grafit derişimli numunelerin ekstrüderde katkısız polipropilen ilave edilerek seyreltilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin derişim değerleri, kül testi yapılarak belirlenmiştir. Ekstrüderden granül halinde çıkan numuneler, reolojik ve mekanik testler için preste basılarak plaka haline getirilmişlerdir. Plaka şeklindeki numunelere, her ölçüm en az üç defa tekrarlanarak şekilde rotasyonel reometrede reolojik, çekme-kopma cihazında mekanik testler uygulanmıştır. Kapiler reometrede her ölçüm en az üç defa tekrarlanacak şekilde yapılan reolojik testlerde, granül şeklindeki numuneler kullanılmıştır. Kompozitin reolojik özelliklerine grafit derişiminin etkisini incelemek için, 230°C'de kapiler ve rotasyonel reometrede çalışmalar yapılmıştır. Sıcaklığın reolojik özellikler üzerindeki etkisini incelemek için, %9 grafit katkısı ile hazırlanan kompozitlerin ve katkısız polipropilenin 210°C ve 250°C'de reolojik özellikleri belirlenmiştir. Kompozitin mekanik özelliklerine grafit tipinin etkisini incelemek için tüm derişimlerdeki numunelere, çekme- kopma cihazında çalışmalar yapılmıştır. Değişik katkı tipi ve derişime sahip kompozit numunelerinin grafit polimer arayüzey etkileşimleri SEM görüntüleri alınarak incelenmiştir.

Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, viskozitenin artan katkı miktarına bağlı olarak arttığı, sıcaklık artışı ile azaldığı belirlenmiştir. Grafit katkı cinsinin reolojik ve mekanik özellikler üzerindeki etkisi incelendiğinde, polipropilen matriksi ile arayüzey etkileşimi daha iyi olan yüzeyi ısıtıl işlem ile genişletilebilen grafit katkısı ile hazırlanan kompozit numunelerinin, yüzey işlemi görmemiş grafit katkısı ile hazırlanan numunelere göre reolojik özelliklerinin ve mekanik özellikler açısından

dayanımlarının biraz daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, reolojik özelliklerin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda; reolojik eşik derişiminin üzerinde olan katkı derişimi ile hazırlanan numunelerle çalışılmasının reolojik özellik farklarının daha belirgin gözlenmesi için önemli bir ön koşul olduğu sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak; polimer kompozitlerin hazırlanmasında, yüzeyi ısıt işlemleri ile genişletilebilen grafit katkı tiplerinin kullanılması biraz daha yüksek mekanik özelliklerin istendiği üretimler için daha avantaj sağlar. Arayüzey etkileşimleri zayıf olan grafitlerle hazırlanan kompozitlerin kullanıldığı uygulamalarda da benzer mekanik özellikleri daha düşük katkı derişimleri ile sağlayabileceğinden maliyet açısından da avantaj sağlar. Ancak bu durumda viskozite artışına bağlı olarak ekstrüzyon üretim prosesinde enerji sarfiyatında artış olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1]Url-1 <<http://www.bilgiustam.com/kompozit-malzemeler-hakkinda-hersey>>, alındığı tarih: 10.02.2012.
- [2]Yao D., Lee. J., Kuilla T., Kim N., Bhadra S., Bose S. (2010). ,“Recent advances in graphene based polymer composites”, Progress in Polymer Science 35 (2010) 1350-1375.
- [3]Yılmaz O., 2007, Polimer Malzemelerin Ekstrüzyonunun Deneysel ve Sayısal Olarak İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ, İstanbul.
- [4]Url-3 <http://www.obitet.gazi.edu.tr/obitet/malzeme_bilgisi>, alındığı tarih: 08.03.2012.
- [5]Onaran K. (2012). Malzeme Bilimi (12. Baskı), Bilim Teknik Yayınevi, İstanbul.
- [6]Yılmaz R., 2007, Viskoz Malzemelerin Akışı ve Modellenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [7]Nart Ç., 2011, Plastik boru üretimi için spiral kanallı radyal ekstrüzyon kalıbının sistematik tasarımı, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ, İstanbul.
- [8]Zhao L., Song P., Fang Z., Fu S., Cao Z., Cai Y. (2011). “Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties”, Polymer 52 (2011) 4001-4010.
- [9]Goad M. A., Pötschke P., Zhou D., Mark J. H., Heinrich G. (2007). “Preparation and Rheological Characterization of Polymer Nanocomposites Based on Expanded Graphite”, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry (2007) 44, 591–598.
- [10]Kalaitzidou K., Fukushima H., Drzal L. (2007). “Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets”, Carbon 45 (2007) 1446–1452.
- [11] Macosko. C. W. (1994). Rheology: Principles measurements and applications, Wiley-VCH, New York.
- [12] Gökğöz İ., 2008, Design and the Application of a Capillary Rheometer to the Determination of the Flow Characteristics of HDPE, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13]Kısaşöz E., 2010, Kalsit Katkılı Polipropilen Rastgele Kopolimer Kompozitlerin Reolojik Özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ, İstanbul.

EKLER

EK A: Rotasyonel Reometre Ölçüm Sonuçlarının Newton Olmayan Akışkan Tipine Uyarlanması

EK B: Kapiler Reometre Ölçüm Sonuçlarının Newton Olmayan Akış Tipine Uyarlanması

EK A

Çizelge A.1 : Katkısız PP'nin 210 C'de rotasyonel reometre ölçüm sonuçlarının Newton tipi olmayan akışkan modeline göre düzeltilmesi.

KOMPOZİT ÇEŞİTİ	KATKISIZ PP'nin 210°C'de Rotasyonel Reometre Ölçüm Sonuçları					
	Cihazdan Okunan Ham Veriler			Newton Tipi Olmayan Akışkan Düzeltmesi		
	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]
KATKISIZ POLİPROPİLEN	0.01	493	49300	0.01	437	43685
	0.02	1027	49597	0.02	1022	49392
	0.04	2077	48407	0.04	2046	47681
	0.09	4060	45721	0.09	3931	44266
	0.18	7470	40598	0.18	7057	38352
	0.38	12633	33158	0.38	11570	30368
	0.79	19400	24619	0.79	17057	21646
	1.63	26833	16462	1.63	22603	13867

Çizelge A.2 : Katkısız PP'nin 230 C'de rotasyonel reometre ölçüm sonuçlarının Newton tipi olmayan akışkan modeline göre düzeltilmesi.

KOMPOZİT ÇEŞİTİ	KATKISIZ PP'nin 230°C'de Rotasyonel Reometre Ölçüm Sonuçları					
	Cihazdan Okunan Ham Veriler			Newton Tipi Olmayan Akışkan Düzeltmesi		
	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]
KATKISIZ POLİPROPİLEN	0.01	341	34067	0.01	300	30049
	0.02	701	33881	0.02	697	33669
	0.04	1410	32867	0.04	1392	32447
	0.09	2780	31306	0.09	2705	30456
	0.18	5187	28188	0.18	4934	26815
	0.38	9013	23657	0.38	8358	21938
	0.79	14500	18401	0.79	13052	16564
	1.63	21433	13149	1.63	18550	11380

Çizelge A.3 : Katkısız PP'nin 250 C'de rotasyonel reometre ölçüm sonuçlarının Newton tipi olmayan akışkan modeline göre düzeltilmesi.

KOMPOZİT ÇEŞİTİ	KATKISIZ PP'nin 250°C'de Rotasyonel Reometre Ölçüm Sonuçları					
	Cihazdan Okunan Ham Veriler			Newton Tipi Olmayan Akışkan Düzeltmesi		
	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]
KATKISIZ POLİPROPİLEN	0.01	226	22600	0.01	195	19539
	0.02	463	22300	0.02	451	21798
	0.04	935	21800	0.04	903	21039
	0.09	1860	20900	0.09	1779	20029
	0.18	3540	19300	0.18	3335	18125
	0.38	6380	16800	0.38	5890	15459
	0.79	10700	13600	0.79	9657	12254
	1.63	16600	10100	1.63	14531	8915

Çizelge A.4 : %1.5 ve 2.2 GF-PP'nin 230 C'de rotasyonel reometre ölçüm sonuçlarının Newton tipi olmayan akışkan modeline göre düzeltilmesi.

KOMPOZİT ÇEŞİTİ	%1.5 GF-PP'nin 230°C'de Rotasyonel Reometre Ölçüm Sonuçları					
	Cihazdan Okunan Ham Veriler			Cihazdan Okunan Ham Veriler		
	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]
MICRO 850 GRAFİTİ İLE HAZIRLANAN POLİPROPİLEN KOMPOZİT	0.01	342	34167	0.01	301	30115
	0.02	702	33897	0.02	697	33650
	0.04	1410	32867	0.04	1392	32444
	0.09	2780	31306	0.09	2705	30467
	0.18	5193	28225	0.18	4957	26941
	0.38	9037	23718	0.38	8376	21983
	0.79	14567	18486	0.79	13028	16533
	1.63	21067	12924	1.63	18103	11106
KOMPOZİT ÇEŞİTİ	%2.2 GF-PP'nin 230°C'de Rotasyonel Reometre Ölçüm Sonuçları					
	Cihazdan Okunan Ham Veriler			Cihazdan Okunan Ham Veriler		
	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]
3775 GRAFİTİ İLE HAZIRLANAN POLİPROPİLEN KOMPOZİT	0.01	349	34933	0.01	309	30893
	0.02	720	34767	0.02	715	34537
	0.04	1447	33722	0.04	1427	33263
	0.09	2847	32057	0.09	2773	31229
	0.18	5323	28931	0.18	5071	27558
	0.38	9263	24313	0.38	8586	22536
	0.79	14867	18866	0.79	13280	16853
	1.63	21267	13047	1.63	18137	11127

Çizelge A.5 : %3.0 ve 5.3 GF-PP'nin 230 C'de rotasyonel reometre ölçüm sonuçlarının Newton tipi olmayan akışkan modeline göre düzeltilmesi.

KOMPOZİT ÇEŞİTİ	%3.0 GF-PP'nin 230°C'de Rotasyonel Reometre Ölçüm Sonuçları					
	Cihazdan Okunan Ham Veriler			Cihazdan Okunan Ham Veriler		
	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]
MICRO 850 GRAFİTİ İLE HAZIRLANAN POLİPROPİLEN KOMPOZİT	0.01	340	34000	0.01	299	29888
	0.02	696	33600	0.02	688	33246
	0.04	1400	32700	0.04	1373	31997
	0.09	2750	31000	0.09	2662	29972
	0.18	5090	27700	0.18	4849	26351
	0.38	8880	23300	0.38	8215	21561
	0.79	14300	18200	0.79	12934	16413
	1.63	21300	13100	1.63	18700	11472
KOMPOZİT ÇEŞİTİ	%5.3 GF-PP'nin 230°C'de Rotasyonel Reometre Ölçüm Sonuçları					
	Cihazdan Okunan Ham Veriler			Cihazdan Okunan Ham Veriler		
	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]	Kayma şekil değiştirm e hızı [s-1]
3775 GRAFİTİ İLE HAZIRLANAN POLİPROPİLEN KOMPOZİT	0.01	388	38833	0.01	343	34337
	0.02	798	38567	0.02	793	38328
	0.04	1603	37374	0.04	1581	36851
	0.09	3147	35435	0.09	3058	34433
	0.18	5847	31775	0.18	5559	30211
	0.38	10133	26597	0.38	9379	24617
	0.79	16133	20474	0.79	14310	18160
	1.63	22567	13845	1.63	19057	11692

Çizelge A.6 : %9.0 GF-PP'nin 210 C'de rotasyonel reometre ölçüm sonuçlarının Newton tipi olmayan akışkan modeline göre düzeltilmesi.

KOMPOZİT ÇEŞİTİ	%9.0 GF-PP'nin 210°C'de Rotasyonel Reometre Ölçüm Sonuçları					
	Cihazdan Okunan Ham Veriler			Newton Tipi Olmayan Akışkan Düzeltmesi		
	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]
MICRO 850 GRAFİTİ İLE HAZIRLANAN POLİPROPİLEN KOMPOZİT	0.01	541	54133	0.01	541	54133
	0.02	1113	53784	0.02	1113	53784
	0.04	2220	51748	0.04	2220	51748
	0.09	4287	48273	0.09	4287	48273
	0.18	7797	42373	0.18	7797	42373
	0.38	13000	34151	0.38	13000	34151
	0.79	19600	24905	0.79	19600	24905
	1.63	26900	16503	1.63	22609	13871
3775 GRAFİTİ İLE HAZIRLANAN POLİPROPİLEN KOMPOZİT	0.01	479	47885	0.01	479	47885
	0.02	1104	53336	0.02	1104	53336
	0.04	2181	50837	0.04	2181	50837
	0.09	4145	46676	0.09	4145	46676
	0.18	7334	39856	0.18	7334	39856
	0.38	11808	31019	0.38	11808	31019
	0.79	17179	21829	0.79	17179	21829
	1.63	30333	18609	1.63	22609	13871

Çizelge A.7 : %9.0 GF-PP'nin 230 C'de rotasyonel reometre ölçüm sonuçlarının Newton tipi olmayan akışkan modeline göre düzeltilmesi.

KOMPOZİT ÇEŞİTİ	%9.0 GF-PP'nin 230°C'de Rotasyonel Reometre Ölçüm Sonuçları					
	Cihazdan Okunan Ham Veriler			Newton Tipi Olmayan Akışkan Düzeltmesi		
	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]
MICRO 850 GRAFİTİ İLE HAZIRLANAN POLİPROPİLEN KOMPOZİT	0.01	390	39000	0.01	396	39567
	0.02	797	38500	0.02	801	38710
	0.04	1590	37200	0.04	1593	37143
	0.09	3110	35000	0.09	3070	34569
	0.18	5800	31600	0.18	5591	30388
	0.38	10100	26600	0.38	9439	24774
	0.79	16100	20500	0.79	14601	18529
	1.63	24200	14800	1.63	20883	12812
3775 GRAFİTİ İLE HAZIRLANAN POLİPROPİLEN KOMPOZİT	0.01	527	52667	0.01	466	46617
	0.02	1083	52335	0.02	1081	52203
	0.04	2173	50660	0.04	2136	49788
	0.09	4217	47485	0.09	4069	45824
	0.18	7727	41993	0.18	7297	39657
	0.38	13067	34296	0.38	11936	31328
	0.79	19967	25338	0.79	17554	22277
	0.01	527	52667	0.01	466	46617

Çizelge A.8 : %9.0 GF-PP'nin 250 C'de rotasyonel reometre ölçüm sonuçlarının Newton tipi olmayan akışkan modeline göre düzeltilmesi.

KOMPOZİT ÇEŞİTİ	%9.0 GF-PP'nin 250°C'de Rotasyonel Reometre Ölçüm Sonuçları					
	Cihazdan Okunan Ham Veriler			Newton Tipi Olmayan Akışkan Düzeltmesi		
	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]
MICRO 850 GRAFİTİ İLE HAZIRLANAN POLİPROPİLEN KOMPOZİT	0.01	273	27267	0.01	240	24010
	0.02	556	26876	0.02	552	26689
	0.04	1120	26107	0.04	1109	25854
	0.09	2227	25075	0.09	2183	24584
	0.18	4250	23098	0.18	4082	22186
	0.38	7627	20017	0.38	7152	18771
	0.79	12667	16074	0.79	11562	14672
	1.63	19733	12106	1.63	17640	10822
3775 GRAFİTİ İLE HAZIRLANAN POLİPROPİLEN KOMPOZİT	0.01	365	36467	0.01	322	32195
	0.02	746	36055	0.02	741	35783
	0.04	1497	34887	0.04	1473	34330
	0.09	2930	32995	0.09	2848	32070
	0.18	5473	29746	0.18	5216	28347
	0.38	9520	24987	0.38	8807	23114
	0.79	15100	19162	0.79	13499	17131
	1.63	22000	13497	1.63	19015	11665

EK B :**Çizelge B.1 : Katkısız PP'nin 210 C'de kapiler reometre ölçümlerinin Rabinowitsch düzeltmesi ile birlikte Mooney analizi sonuçları.**

Cihazdan Okunan Ham Veriler				Rabinowitsch Düzeltmesi ile Mooney Analizi			
Kalıp Cinsi	Kayma şekil değişirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]	Kalıp Cinsi	Kayma şekil değişirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]
L=60 mm D= 2.0mm	15	71117	4837	KALIP ÇAPINDAN BAĞIMSIZ	8	62257	8080
	29	89650	3049		15	75009	4964
	56	110079	1950		17	75237	4473
	107	131738	1231		24	90922	3789
	206	159983	777		33	90647	2748
L= 45 mm D= 1.5 mm	21	72367	3499				
	43	94825	2219				
	76	113488	1497				
	145	136242	941				
	276	163721	594				
L=30 mm D=1.0 mm	27	75008	2742				
	46	93975	2061				
	91	112033	1228				
	164	133842	815				
	292	161071	552				

Çizelge B.2 : Katkısız PP'nin 230 C'de kapiler reometre ölçümlerinin Rabinowitsch düzeltmesi ile birlikte Mooney analizi sonuçları.

Cihazdan Okunan Ham Veriler				Rabinowitsch Düzeltmesi ile Mooney Analizi			
Kalıp Cinsi	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]	Kalıp Cinsi	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]
L=60 mm D= 2.0mm	14	59300	4128	KALIP ÇAPINDAN BAĞIMSIZ	5	18550	10196
	29	77254	2689		10	64417	6349
	55	94950	1721		22	82933	3543
	105	114633	1096		36	99804	2590
	201	138967	691		71	119667	1620
L= 45 mm D= 1.5 mm	20	59667	2979		153	144046	911
	41	81233	1962				
	73	97954	1334				
	140	118613	846				
	267	142721	534				
L=30 mm D=1.0 mm	27	64417	2365				
	45	82933	1827				
	91	99804	1099				
	163	119667	732				
	291	144046	496				

Çizelge B.3 : Katkısız PP'nin 250 C'de kapiler reometre ölçümlerinin Rabinowitsch düzeltmesi ile birlikte Mooney analizi sonuçları.

Cihazdan Okunan Ham Veriler				Rabinowitsch Düzeltmesi ile Mooney Analizi			
Kalıp Cinsi	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]	Kalıp Cinsi	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]
L=60 mm D= 2.0mm	14	45346	3352	KALIP ÇAPINDAN BAĞIMSIZ	5	41196	8287
	27	60654	2242		9	49634	5530
	52	77508	1492		12	51107	4356
	98	96421	979		19	63403	3340
	189	117567	621		21	61575	2907
L= 45 mm D= 1.5 mm	19	47025	2476		33	78657	2388
	39	67096	1709		34	76389	2228
	70	83021	1192		59	94767	1593
	133	102025	767		73	97580	1345
	253	124529	492		131	117566	898
L=30 mm D=1.0 mm	26	49633	1913				
	43	67267	1556				
	86	82117	950				
	156	100808	648				
	277	120829	437				

Çizelge B.4 : %1.5 ve 2.2 GF-PP'nin 230 C'de kapiler reometre ölçümlerinin Rabinowitsch düzeltmesi ile birlikte Mooney analizi sonuçları.

	Cihazdan Okunan Ham Veriler				Rabinowitsch Düzeltmesi ile Mooney Analizi			
Numune	Kalıp Cinsi	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]	Kalıp Cinsi	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]
%1.5 Micro850 GF-PP	L=60 mm D= 2.0mm	14	60700	4187	KALIP ÇAPINDAN BAĞIMSIZ	2	18103	11106
		29	78538	2709		8	64604	8078
		56	96425	1732		21	83546	3798
		106	115825	1097		33	99592	2860
		203	140054	690		71	120896	1626
	L= 45 mm D= 1.5 mm	21	64604	3120		151	143071	925
		43	83454	1950				
		76	100646	1326				
		145	121467	838				
		276	144971	525				
	L=30 mm D=1.0 mm	27	64604	2361				
		46	83546	1832				
		91	99592	1092				
		164	120896	736				
		292	143071	490				
%2.2 3775 GF-PP	L=60 mm D= 2.0mm	15	61438	4219	KALIP ÇAPINDAN BAĞIMSIZ	5	54549	11546
		29	79167	2718		9	65722	7235
		56	96663	1729		11	65977	6160
		106	116575	1100		16	79799	4843
		204	140646	690		21	79490	3860
	L= 45 mm D= 1.5 mm	20	62279	3067		32	96143	3035
		42	82796	1973		34	96516	2837
		74	99879	1341		65	116736	1799
		142	120129	845		65	116284	1778
		271	145333	537		125	140645	1128
	L=30 mm D=1.0 mm	28	65721	2361				
		46	83313	1796				
		93	99508	1072				
		167	119971	718				
		297	141121	475				

Çizelge B.5 : %3.0 ve 5.3 GF-PP'nin 230 C'de kapiler reometre ölçümlerinin Rabinowitsch düzeltmesi ile birlikte Mooney analizi sonuçları.

	Cihazdan Okunan Ham Veriler				Rabinowitsch Düzeltmesi ile Mooney Analizi			
Numune	Kalıp Cinsi	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]	Kalıp Cinsi	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]
%3.0 Micro850 GF-PP	L=60 mm D= 2.0mm	14	60938	4227	KALIP ÇAPINDAN BAĞIMSIZ	5	19437	11507
		29	79058	2742		9	65658	7073
		55	96967	1751		11	83971	6048
		105	117142	1116		18	100975	4513
		202	141871	703		21	121971	3717
	L= 45 mm D= 1.5 mm	20	62825	3093		35	144563	2774
		42	83588	1991		36	97122	2666
		74	101425	1362		71	117015	1639
		142	121617	855		75	117752	1574
		271	146317	540		147	141870	968
	L=30 mm D=1.0 mm	27	65658	2395				
		46	83971	1838				
		91	100975	1105				
		164	121971	742				
		292	144563	494				
%5.3 3775 GF-PP	L=60 mm D= 2.0mm	28	68067	2455	KALIP ÇAPINDAN BAĞIMSIZ	6	56496	10062
		46	87054	1884		11	68068	6223
		92	103883	1124		13	68084	5226
		166	125563	755		22	82047	3701
		296	147183	498		25	82028	3232
	L= 45 mm D= 1.5 mm	21	64654	3154		40	98874	2466
		42	84979	2006		43	98851	2289
		75	102513	1364		78	119126	1525
		144	123871	863		80	119152	1492
		273	147696	540		156	143557	923
	L=30 mm D=1.0 mm	28	68067	2455				
		46	87054	1884				
		92	103883	1124				
		166	125563	755				
		296	147183	498				

Çizelge B.6 : %9.0 GF-PP'nin 210 C'de kapiler reometre ölçümlerinin Rabinowitsch düzeltilmesi ile birlikte Mooney analizi sonuçları.

	Cihazdan Okunan Ham Veriler				Rabinowitsch Düzeltmesi ile Mooney Analizi			
Numune	Kalıp Cinsi	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]	Kalıp Cinsi	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]
%9.0 Micro850 GF-PP	L=60 mm D= 2.0mm	20	83229	4121	KALIP ÇAPINDAN BAĞIMSIZ	7	69081	10407
		36	101421	2799		12	83230	6675
		65	120379	1842		25	99295	3906
		116	141813	1218		37	118462	3224
		208	168608	811		74	141327	1906
	L= 45 mm D= 1.5 mm	25	82133	3290		124	168607	1356
		47	103404	2193				
		83	123825	1488				
		153	146167	958				
		277	173967	627				
	L=30 mm D=1.0 mm	26	81929	3118				
		44	101142	2310				
		88	120758	1379				
		158	144425	916				
		280	169425	605				
%9.0 3775 GF-PP	L=60 mm D= 2.0mm	20	87571	4328	KALIP ÇAPINDAN BAĞIMSIZ	5	72685	14298
		36	106804	2942		9	87572	9230
		65	128008	1955		11	86033	7612
		117	150288	1288		12	101833	8759
		208	176333	847		21	103654	4914
	L= 45 mm D= 1.5 mm	25	84917	3410		22	122690	5654
		47	105925	2252		26	120534	4676
		83	127629	1537		44	142669	3232
		152	153050	1006		48	145222	3019
		277	178750	646		82	171891	2087
	L=30 mm D=1.0 mm	28	82396	2912				
		47	102854	2181				
		94	122692	1301				
		170	147913	871				
		302	171892	569				

Çizelge B.7 : %9.0 GF-PP'nin 230 C'de kapiler reometre ölçümlerinin Rabinowitsch düzeltmesi ile birlikte Mooney analizi sonuçları.

	Cihazdan Okunan Ham Veriler				Rabinowitsch Düzeltmesi ile Mooney Analizi			
Numune	Kalıp Cinsi	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]	Kalıp Cinsi	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]
%9.0 Micro850 GF-PP	L=60 mm D= 2.0mm	20	73025	3628	KALIP ÇAPINDAN BAĞIMSIZ	7	20883	9312
		36	89588	2481		13	71158	5760
		65	107383	1649		26	88683	3354
		116	125400	1081		35	106638	2959
		207	148717	718		80	128863	1548
	L= 45 mm D= 1.5 mm	25	71196	2891		151	151675	988
		47	90238	1940				
		82	109288	1331				
		151	129913	863				
		274	153138	560				
	L=30 mm D=1.0 mm	28	71158	2553				
		46	88683	1909				
		93	106638	1148				
		167	128863	770				
		297	151675	510				
%9.0 3775 GF-PP	L=60 mm D= 2.0mm	20	75104	3760	KALIP ÇAPINDAN BAĞIMSIZ	6	62337	9599
		36	92642	2585		12	75105	6308
		65	111133	1720		13	74628	5625
		115	130242	1131		17	89342	5394
		206	154613	752		24	89913	3696
	L= 45 mm D= 1.5 mm	25	73817	3023		30	107640	3545
		47	92275	2019		37	106956	2908
		82	109704	1387		59	128044	2155
		151	132533	896		67	128863	1911
		274	154271	586		109	154270	1416
	L=30 mm D=1.0 mm	28	73817	2610				
		47	92275	1958				
		94	109704	1164				
		170	132533	781				
		302	154271	511				

Çizelge B.8 : %9.0 GF-PP'nin 250 C'de kapiler reometre ölçümlerinin Rabinowitsch düzeltilmesi ile birlikte Mooney analizi sonuçları.

	Cihazdan Okunan Ham Veriler				Rabinowitsch Düzeltmesi ile Mooney Analizi			
Numune	Kalıp Cinsi	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]	Kalıp Cinsi	Kayma şekil değiştirme hızı [s-1]	Kayma gerilmesi [Pa]	Kayma viskozitesi [Pa.s]
%9.0 Micro850 GF-PP	L=60 mm D= 2.0mm	19	58971	3078	KALIP ÇAPINDAN BAĞIMSIZ	6	17640	8320
		34	74963	2181		11	25674	5240
		62	91575	1477		25	56104	2880
		110	108571	983		34	74171	2534
		197	129004	654		77	90404	1381
	L= 45 mm D= 1.5 mm	24	57367	2413		163	111300	794
		45	74596	1661				
		79	91838	1159				
		145	109658	755				
		264	130763	495				
	L=30 mm D=1.0 mm	26	56104	2135				
		44	74171	1694				
		88	90404	1032				
		158	111300	706				
		280	132583	473				
%9.0 3775 GF-PP	L=60 mm D= 2.0mm	20	64750	3317	KALIP ÇAPINDAN BAĞIMSIZ	6	53743	9570
		35	80208	2290		11	64751	6110
		63	97233	1539		12	64756	5196
		113	115029	1022		15	78025	5108
		201	137408	684		24	78019	3318
	L= 45 mm D= 1.5 mm	24	62692	2582		29	94006	3261
		46	81263	1772		37	94013	2532
		81	97779	1208		64	113277	1782
		148	116654	786		70	113268	1617
		270	138742	514		120	136478	1138
	L=30 mm D=1.0 mm	27	61396	2262				
		45	78567	1737				
		90	94875	1049				
		163	116263	714				
		289	136479	471				

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ayşe Begüm BAŞ

Doğum Yeri ve Tarihi: 10/03/1982

E-Posta: begumbalim@hotmail.com

Lisans: Kocaeli Üniversitesi (Kimya Mühendisliği)

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

1999 Göztepe İhsan Kurşunoğlu Lisesi (Okul Birinciliği)

2004 Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü (Bölüm Üçüncülüğü)