T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİYO BAZLI POLİAMİT 56 POLİMER BİLEŞİMLERİNİN VE POLİAMİT 66 (GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ) / POLİAMİT 56 POLİMER HARMANLARININ HAZIRLANMASI VE İLGİLİ PROSESLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Selvin ÇİLİNGİR

DANIŞMAN
Doç. Dr. Tuncer YALÇINYUVA

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

İSTANBUL-2022

Bu çalışma, 4.01.2022tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç. Dr. Tuncer YALÇINYUVA(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Münir TAŞDEMİR
Marmara Üniversitesi
Teknoloji Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimi ve tez çalışmalarım sürecinde tüm bilgi birikiminden faydalandığım, değerli danışman hocam İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Teknolojiler Ana Bilim Dalı öğretim üyesi Doç.Dr. Tuncer YALÇINYUVA' ya;
Denemeler ve test aşamasında gerekli imkanları bana sağlayan KORDSA Teknik Tekstil Global Teknoloji Birimine ve birlikte çalıştığım ekip arkadaşlarıma;
Bütün hayatım boyunca her zaman yanımda olan ve beni maddi-manevi destekleyen annem Melek ÜNLÜ'ye, babam Cemalettin ÜNLÜ'ye ve tez çalışmam süresince verdiği destek ve gösterdiği hoşgörü için sevgili eşim Gökhan ÇİLİNGİR'e çok teşekkür ederim.

Ocak 2022 Selvin ÇİLİNGİR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ v
İÇİNDEKİLER vi
ŞEKİL LİSTESİ viii
TABLO LİSTESİ ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ x
ÖZET xi
SUMMARY xiii
1. GİRİŞ 1
2. GENEL KISIMLAR 3
2.1. POLİMER MALZEMELER 3
2.1.1. Termoplastikler 4
2.2.2. Termosetler 5
2.2. POLİAMİTLER 6
2.2.1. Tanım 6
2.2.2. Sınıflandırma 9
2.2.2.1. Alifatik Poliamitler 9
2.2.2.2. Aromatik Poliamitler 11
2.2.3. Poliamitlerin Genel Özellikleri 13
2.2.3.1. Kimyasal Dayanım Özellikleri 13
2.2.3.2. UV Dayanımı Özellikleri 14
2.2.3.3. Elektriksel Özellikler 14
2.2.3.4. Optik Özellikler 14
2.2.3.5. Yanma Dayanımı Özellikleri 15
2.2.3.6. Isıl Özellikler 15
2.2.3.7. Uzun Vadeli Özellikler 15
2.2.4. Katkılı Poliamitler Bileşimlerinin Özellikleri 15
2.3. BİYOPLASTİKLER 16
2.4. POLİAMİT 5, 6 19
2.5. POLİAMİT 6, 6 21
3. MALZEME VE YÖNTEM 24
3.1. MALZEMELER 24
3.1.1. Poliamit 5, 6 24
3.1.2. Poliamit 6, 6 24
3.1.3. Katkılar 25
3.1.3.1. Antioksidanlar 25
3.1.3.2. Kaydırıcılar 25
3.2. YÖNTEMLER 26
3.2.1.Ekstrüzyon Prosesi 26
3.2.1.1. Kurutma 27
3.2.1.2. Besleyiciler 27
3.2.1.3. Ekstrüder 29
3.2.1.4. Su Banyosu 31
3.2.1.5. Hava Üfleyici 32
3.2.2. Karışımların Hazırlanması 33
3.2.3. Test Numunelerinin Hazırlanması 34

3.2.4. Testler 36
3.2.4.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 36
3.2.4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA) 36
3.2.4.3. Çekme Testi 36
3.2.4.4. Üç Nokta Eğme Testi (Flexural Test) 37
3.2.4.5. Darbe Dayanımı Testi (Impact Strength Test) 37
3.2.4.6. Sabit Yük Altında Eğilme (Sapma) Sıcaklığı (HDT) 38
3.2.4.7. VICAT Yumuşama Sıcaklığı Testi (VICAT Softening Temperature) 39
4. BULGULAR 40
4.1. DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE (DSC) SONUÇLARI 41
4.2. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA) SONUÇLARI 42
4.3. ÇEKME TESTİ SONUÇLARI 45
4.2.1. Elastik Modül 45
4.2.2. Çekme Mukavemeti 46
4.2.3. Kopma Uzaması 48
4.4. ÜÇ NOKTA EĞME TESTİ SONUÇLARI 49
4.4.1. Bükülgenlik Modülü (Flexural Modulus) 49
4.4.2. Bükülgenlik Mukavemeti (Flexural Strength) 50
4.4.3. Bükülgenlik Kopma Uzaması (Flexural Strain at Break) 51
4.5. DARBE DAYANIMI TESTİ SONUÇLARI 52
4.5.1. Izod Çentikli Darbe Mukavemeti 52
4.6. SABİT YÜK ALTINDA EĞİLME(SAPMA) SICAKLIĞI (HDT) 53
4.7. VICAT YUMUŞAMA SICAKLIĞI 54
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 56
KAYNAKLAR 59
ÖZGEÇMİŞ 64

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1. Alifatik ve aromatik poliamitlerin genel kimyasal yapısı 9
Şekil 2. 2. Poliamit 66'nın kimyasal gösterimi 10
Şekil 2. 3. Poliamit 6'nın kimyasal gösterimi 11
Şekil 2. 4. Aromatik poliamit sentezi 11
Şekil 2. 5. Başlangıç monomerlerine göre aromatik poliamit tipleri 11
Şekil 2. 6. PA 66 Hammadde görünümü(50) 21
Şekil 3. 1. Polimer bileşimleri hazırlama prosesi (59) 26
Şekil 3. 2. Taşkın besleme (60) 27
Şekil 3. 3. Starve besleme (60) 28
Şekil 3. 4. Crammer besleme (60) 28
Şekil 3. 5. Çift vidali ekstruderin yapısı 29
Şekil 3. 6. Vida blokları 31
Şekil 3. 7. Su banyosu 31
Şekil 3. 8. Hava kesici 32
Şekil 3. 9. Sualtı granülatör (die face underwater pelletizer) 33
Şekil 3. 10 Elyaf granülatör (strand pelletizer) 33
Şekil 3. 11. Çekme testi papyon (dog-bone) numunesi boyutları 35
Şekil 3. 12. (a) Darbe ve (b) Üç nokta eğme, HDT testi çubuk numunesi boyutları 36
Şekil 3. 13. Zwick marka Z020 tip çekme ve 3 nokta eğme test cihazı 37
Şekil 3. 14. Izod darbe testi 38
Şekil 4. 1. PA 56 diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) grafiği 41
Şekil 4. 2. PA 66 diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) grafiği 41
Şekil 4. 3. PA 56 N_2 altında TGA grafiği 42
Şekil 4. 4. PA 66 N_2 altında TGA grafiği 43
Şekil 4. 5. PA 56 O_2 altında TGA grafiği 44
Şekil 4. 6. PA66 O_2 altında TGA grafiği 44
Şekil 4. 7. Elastik modül değerlerinin grafiksel gösterimi 46
Şekil 4. 8. Çekme mukavemeti değerlerinin grafiksel gösterimi 47
Şekil 4. 9. Kopma uzaması değerlerinin grafiksel gösterimi 48
Şekil 4. 10. Bükülgenlik modülü değerlerinin grafiksel gösterimi 49
Şekil 4. 11. Bükülgenlik mukavemeti değerlerinin grafiksel gösterimi 50
Şekil 4. 12. Bükülgenlik kopma uzaması değerlerinin grafiksel gösterimi 51
Şekil 4. 13. Izod çentikli darbe mukavemeti değerlerinin grafiksel gösterimi 52
Şekil 4. 14. Sabit yük altında eğilme sıcaklığı değerlerinin grafiksel gösterimi 53
Şekil 4. 15. VICAT Yumuşama sıcaklığı değerlerinin grafiksel gösterimi 54

TABLO LİSTESİ

Tablo 2. 1. Bazı poliamit türlerinin kimyasal yapıları ve erime noktaları (19) 8
Tablo 2. 2. Bazı poliamitlerin kimyasal dayanım özellikleri (23) 13
Tablo 2. 3. Poliamitlerde yapılan modifikasyonlar ve yapılma amaçları 15
Tablo 2. 4. PA 66'nın mekanik özellikleri (51, 53) 22
Tablo 3. 1. Ekstruder proses bölgelerinin işlevleri (62) 30
Tablo 3. 2. PA 56 / PA 66 harmanları bileşimlerinin karışım oranları 34
Tablo 3. 3. Enjeksiyon makinesi proses şartları 34
Tablo 3. 4. Test numunelerinin standarlara göre ölçüleri 35
Tablo 3. 5. Yük altında eğilme sıcaklığı belirleme test metotları 38
Tablo 3. 6. VICAT yumuşama sıcaklığı test metotları 39
Tablo 4. 1. PA 56 / PA 66 harmanlarındaki farklı poliamit yüzdeleri 40
Tablo 4. 2. PA 56 ve PA 66 polimerlerinin DSC sonuçları: Erime eğrisi başlangıç ($T_{başlangıç}$), tepe (T_{tepe}), son (T_{son}) sıcaklık değerleri ve erime entalpileri (ΔH). 42
Tablo 4. 3. N_2 atmosferinde gerçekleştirilen TGA sıcaklık değerleri (° C) 43
Tablo 4. 4. O_2 atmosferinde gerçekleştirilen TGA sıcaklık değerleri (° C) 44
Tablo 4. 5. Elastik modül değerleri (MPa) 45
Tablo 4. 6. Çekme mukavemeti değerleri (MPa) 47
Tablo 4. 7. Kopma uzaması (%) 48
Tablo 4. 8. Bükülgenlik modülü (MPa) 49
Tablo 4. 9. Bükülgenlik mukavemeti (MPa) 50
Tablo 4. 10. Bükülgenlik kopma uzaması (%) 51
Tablo 4. 11. Izod çentikli darbe mukavemeti (kJ/m^2) 52
Tablo 4. 12. Yük altında eğilme sıcaklığı (HDT) (℃) 53
Tablo 4. 13. VICAT Yumuşama sıcaklığı (℃) 54

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

ASTM:	: Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu (American Society for Testing and Materials)
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
HMDA	: Heksamedilen Diamin
MPa	: Megapascal
PA	: Poliamit
PCL	: Polikaprolakton
PDA	: 1,5-pentadiamin
PET	: Polietilen tereftalat
PGA	: Poliglikolik asit
PLA	: Polilaktik asit
TGA	: Termogravimetrik Analiz
UV	: Ultraviyole
sa	: Saat
sn	: Saniye

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİYO BAZLI POLİAMİT 56 POLİMER BİLEŞİMLERİNİN VE POLİAMİT 66 (GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ) / POLİAMİT 56 POLİMER HARMANLARININ HAZIRLANMASI VE İLGİLİ PROSESLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Selvin ÇİLİNGİR

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Tuncer YALÇINYUVA

Bu tez çalışmasının amacı, yeni geliştirilmiş biyo bazlı poliamit 5, 6 (PA 56) polimer bileşimlerinin (compound) ve geri dönüştürülmüş poliamit 6, 6 (PA 66) / biyo bazlı poliamit 5, 6 (PA 56) harmanlarının (blend) ve ilgili proseslerin geliştirilmesidir.

Geleneksel fosil yakıtların azlığı, petrol fiyatlarındaki istikrarsızlık, çevresel kaygılar ve buna bağlı olarak daha katı çevresel düzenlemeler plastik ürünlerin yenilenebilir kaynaklardan biyo bazlı polimelerden hazırlanmasını teşvik etmiştir.

Poliamitler, yüksek aşınma direncine sahip olmaları, bükülme dirençlerinin yüksek olması, kimyasallara ve çözücülere karşı dirençli olmaları, yük altında yüksek dayanıma sahip olmaları, düşük sıcaklıklarda bile yüksek tokluğa sahip olmaları ve ayrıca akış özelliklerinin iyi olup kolay işlenebilir olmaları nedeniyle diğer mühendislik plastiklerine göre daha fazla kullanılmaktadırlar (1). Poliamitlerin farklı katkılar (katkı, dolgu, takviye vb.) kullanılarak hazırlanan bileşimleri (compound), otomotiv, beyaz eşya ve elektrik-elektronik uygulamalarında metal malzemelerin yerine geçmiştir. Poliamitler, özellikle dişliler ve yataklar gibi mekanik malzemelerin üretimi için uygun özelliklere sahiptirler (2). Poliamit 6 (PA 6), Poliamit 6, 6 (PA 66), Poliamit 6, 10 (PA 610), Poliamit 11 (PA 11) ve Poliamit 12 (PA 12) bunların en bilinenleri olup PA 6 ve PA 66 en yaygın kullanılan poliamitlerdir (2).

Poliamit 6, 6 (PA 66) adipik asidin heksametilendiamin (HMDA) ile reaksiyonundan elde edilmektedir (3). PA 66'nın elde edildiği monomerler petrol bazlıdırlar. PA 66'daki petrol bazlı HMDA yerine endüstriyel bir biyoteknoloji şirketi tarafından geliştirilmiş olan biyobazlı bir monomer kullanılarak Poliamit 5, 6 (PA 56) sentezlenmiştir (4,5). Biyobazlı PA 56 biyolojik yöntemler kullanılarak bitki şekerinden elde edilen 1,5-pentandiamin ve adipik asidin kondenzasyon polimerizasyonundan elde edilmektedir.

Elyaf eğirme (spinning) prosesinde, PA 6 ve PA 66 yaygın olarak kullanılmaktadır. PA 56'nın elyaf eğirme prosesinde kullanımı değerlendirilmektedir (6). Tekstilde yapılan çalışmalar, PA 56'nın PA 66 ve PA 6'ya alternatif olarak kullanılabileceği diğer uygulamalara da kapı açmıştır. PA 56'nın mühendislik plastikleri uygulamalarında kullanılmak üzere polimer bileşimlerinin nasıl performans göstereceğine yönelik merak bu çalışmanın ana konusunu oluşturmaktadır.

Harmanlama (blending), homopolimerlerin bazı özelliklerini iyileştirmek için kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu tez çalışmasında PA 56'nın hem kendi katkı bileşimlerinin üretilmesi, hem de PA 56 ve geri dönüştürülmüş PA 66 harmanlarının üretim prosesleri üzerinde çalışılarak, ilgili formulasyonların ve proses şartlarının geliştirilmesi hedeflenmiştir. PA 56'ya, %20, %30, %40 ve %50 geri dönüştürülmüş PA 66 karıştırılarak farklı harmanlar elde edilmiştir. Bu harmanların belirli katkılarla bileşimlerini elde etmek için bir eş yönlü, çift vidalı ekstrüder (co-rotating twin screw extruder) kullanılmıştır. Prosesi iyileştirmek ve ürünlerin performansını arttırmak için formülasyonlarda kaydırıcı ve ısı stabilizatörleri gibi katkı malzemeleri kullanılmıştır. Elde edilen PA 56 / PA 66 bileşimlerine çekme (ISO 527), üç nokta eğme (ISO 178), izod darbe dayanımı (ISO 180), sabit yük altında eğilme sıcaklığı (HDT) (ISO 75-2) ve VICAT yumuşama sıcaklığı (ISO R306) testleri yapılmış ve aralarındaki farklar incelenmiştir. Bu tezin odak noktası, çift vidalı ekstrüzyon ile PA 56 / PA 66 harmanlarının hazırlanması ve elde edilen farklı bileşimdeki harmanların mekanik özelliklerinin incelenerek karşılaştırılmasıdır.

Ocak 2022, 77 sayfa.

Anahtar kelimeler: biyo bazlı poliamit, poliamit 5, 6, PA 56, polimer bileşim (compound)

SUMMARY

M.Sc. THESIS

PREPARATION OF BIO-BASED PAOLYAMIDE 56 POLYMER COMPOUNDS AND POLYAMIDE 66 (RECYCLED) / POLYAMIDE 56 POLYMER BLENDS AND DEVELOPMENT OF RELATED PROCESSES

Selvin ÇİLİNGİR

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Tuncer YALÇINYUVA

The aim of this thesis is to develop the new generation bio-based polyamide 5, 6 (PA 56) polymer compounds and compounds of recycled polyamide 6, 6 (PA 66) / bio-based polyamide 5, 6 (PA 56) blends and related processes.

The scarcity of conventional fossil fuels, instability in oil prices, environmental concerns, and the consequent stricter environmental regulations have encouraged the preparation of plastic products from bio-based polymers from renewable resources.Polyamides are used more than other engineering plastics due to their high wear resistance, high bending resistance, resistance to chemicals and solvents, high strength under load, high toughness even at low temperatures, and also good flow properties and easy processing (1).

Compounds of polyamides prepared by using different additives (additives, fillers, reinforcements, etc.) have replaced metal materials in automotive, white goods and electrical-electronic applications. Polyamides have properties particularly suitable for the production of mechanical materials such as gears and bearings (2). Polyamide 6 (PA 6), Polyamide 6, 6(PA 66), Polyamide 6, 10 (PA 610), Polyamide 11 (PA 11) and Polyamide 12 (PA 12) are the most known ones, while PA 6 and PA 66 are the most widely used polyamides (2).

Polyamide 6, 6 (PA 66) is formed by the reaction of adipic acid with hexamethylenediamine (HMDA) (3). The monomers from which PA 66 is obtained are petroleum-based. Polyamide 5, 6 (PA 56) was synthesized using a biobased monomer developed by an industrial biotechnology company instead of petroleum-based HMDA in PA 66 (4,5). Biobased PA 56 is obtained from the condensation polymerization of adipic acid and 1,5-pentanediamine formed from plant sugar using biological methods (4,5).

PA 6 and PA 66 are widely used in the fiber spinning process. The use of PA 56 in the fiber spinning process is being evaluated (6). Studies in textiles have opened the door to other applications where PA 56 can be used as an alternative to PA 66 and PA 6. The main subject of this study is the curiosity about how the polymer compositions of PA 56 will perform for use in engineering plastics applications.Blending is an effective method used to improve some properties of homopolymers. In this thesis, it is aimed to develop the relevant formulations and process conditions by studying on the production of PA 56 compounds as well as PA 56 / recycled PA 66 blends compounding processes. Different blends were obtained by mixing 20%, 30%, 40% and 50% recycled PA 66 with PA 56. A co-rotating twin screw extruder was used to obtain the compound of these blends with certain additives. In order to improve the process and increase the performance of the products, additives such as lubricants and heat stabilizers are used in the formulations. Tensile strenght (ISO 527), flexural strength (ISO 178), izod impact strength (ISO 180), heat deflaction temperature (HDT) (ISO 75-2) and VICAT softening temperature (ISO R306) tests were carried out for the compounds and the differences between them were observed. The focus of this thesis is the preparation of PA 56 / PA 66 blends by twin screw extrusion and the comparison of the mechanical properties of the blend compounds with different compositions

January 2022, 77 pages.

Keywords: bio based polyamide, polyamide 5, 6, PA 56, polymer compound

1. GİRİŞ

Geleneksel fosil yakıtların azlığı, petrol fiyatlarındaki istikrarsızlık, çevresel kaygılar ve buna bağlı olarak daha katı çevresel düzenlemeler plastik ürünlerin yenilenebilir kaynaklardan biyobazlı polimelerden tasarlanmasını teşvik etmiştir. Yüksek aşınma direncine sahip olması, bükülme direncinin yüksek olması, kimyasallara ve çözücülere karşı direncinin iyi olması, yük altında yüksek dayanıma sahip olması, düşük sıcaklıklarda bile yüksek tokluğa sahip olması ve ayrıca akış özelliklerinin iyi olup kolay işlenebilir olması gibi pek çok özellik poliamitlerin bilhassa tekstil ve otomotiv sektöründe diğer mühendislik plastiklerine göre daha fazla tercih edilmelerini sağlamaktadır (1).

Poliamitlerin gerilme kuvvetleri metal alaşımlarıyla kıyaslanabilir düzeylerde olduğu için dişliler ve yataklar gibi mekanik malzemelerin üretimi için uygundur (2). Poliamitler yüksek kristal yapıya sahip, bünyesinde amit grubu bulunduran ve molekül ağırlığı yüksek olan lineer polimerlerdir. Poliamit 6 (PA 6), Poliamit 6,6 (PA 66), Poliamit 6,10 (PA 610), Poliamit 11 (PA 11) ve Poliamit 12 (PA 12) bunların en bilinenleri olup PA 6 ve PA 66 en çok kullanılanlarıdır (2).

Poliamit 6,6 (PA 66) adipik asidin heksametilendiamin ile reaksiyonunda elde edilmektedir. Heksamedilendiamin (HMDA) üretiminde en fazla kullanılmakta olan ticari işlem amonyokta adiponitrilin hidrojenasyonudur (3). PA 66'daki ham petrol bazlı HMDA yerine endüstriyel bir biyoteknoloji şirketi tarafından geliştirilmiş olan biyobazlı 1,5-pentadiamin (PDA) kullanılarak Poliamit 5,6 (PA 56) sentezlenmiştir (4,5). Biyobazlı poliamit 5,6 (PA56) biyolojik yöntemler kullanılarak bitki şekerinden elde edilen 1,5-pentandiamin ve adipik asidin yoğunlaşma polimerizasyonundan elde edilmektedir.

PA 56, PA 6 ve PA 66'nın en çok kullanıldığı işleme metodu olan elyaf eğirme (spinning) prosesinde kullanılmış ve PA 56 elyafı elde edilmiştir (5). PA 56 elyafları, PA 6 elyaflarından biraz daha düşük mekanik özellikler, çok daha yüksek nem alma;

PA 6 elyaflarına benzer boyama davranışları, renk mukavemeti ve yıkama haslığı göstermiştir. Bu sonuçlar, PA 56'nın tekstil için rekabetçi bir malzeme olduğunu göstermiştir (6). Bu çalışmalar, PA 56'nın PA 66 ve PA 6'ya alternatif olarak kullanılabileceği diğer uygulamalara da kapı açmıştır.

PA 56'nın mühendislik plastikleri uygulamalarında kullanılmak üzere polimer bileşiklerinin nasıl performans göstereceğine yönelik merak bu çalışmanın ana konusunu oluşturmaktadır.

PA 56'nın prosesi, proses sıcaklıkları açısından PA 66'dan farklıdır. Harmanlama (blending), homopolimerlerin bazı özelliklerini iyileştirmek için etkili yöntemdir. Örneğin PA 56'nın diğer polimerlerle harmanlanması, diğer daha yavaş kristalleşen polimerler için olduğu gibi PA 56'nın özelliklerini geliştirme yaklaşımlarından biridir. Bu çalışmada PA 56'nın hem kendi başına, hem de PA 66 (geri dönüştürülmüş) ile yapılan karışımlarının prosesi üzerine çalışılarak PA 56 bileşim formulasyonları ve proses şartlarının geliştirilmesi hedeflenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. POLİMER MALZEMELER

Monomer adı verilen küçük moleküllü yapıların yan yana gelerek oluşturdukları uzun zincirli yapılara polimer, bu olaya da polimerizasyon adı verilir (8)

Bir maddenin polimer sayılabilmesi için yüzlerce monomerlerin birleşerek büyük bir molekül oluşturması gerekmektedir. Polimer (makromolekül), tekrar edilen basit ve küçük birimlerden oluşan büyük bir molekül olarak karşımıza çıkmaktadır. Polimer moleküllerinin içinde tekrar edilmekte olan bu basit ve küçük kimyasal birimlere "tekrarlanan birim (mer)", polimerleri elde edebilmek amacıyla ilk başta uygulanmakta olan küçük moleküllere sahip ve organik olan maddelere ise "monomer" adı verilmektedir.

Makromolekülün birimleri aynı ise bu tip polimer "homopolimer" olarak adlandırılmaktadır. İki ya da daha çok monomerin birleşiminden oluşuyor ise bu durumda "kopolimer" şeklinde ifade edilmektedir (8).

Polimerleri meydana getiren ana grup, polimer türüne göre farklı sayılarda olmaktadır. Bunun dışında bu gruplar doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı olan bir yapı meydana getirmektedir. Grupların moleküllerdeki sayılarına ise polimerizasyon derecesi adı verilmektedir. Grup molekül kütlesiyle polimerizasyon derecesinin birbiriyle çarpımıyla plastik maddenin molekül kütlesi hesaplanmaktadır. Polimerlerin çoğunluğunda molekül kütlesi genel olarak 10.000-100.000 arasındadır. Tüm polimerlerin başlangıç monomerleri mevcuttur. Polimerleri meydana getiren monomerler, ana grup haline geçme esnasında yapısal olarak çeşitli değişimlere uğramaktadır. Polimerleşmenin sonucunda elde edilen maddeler, doğal renginde olmaktadır. Bunun dışında özel şekilde renklendirilen, kullanımın kolay olması ve amaçları açısından da tablet, filmler, levhalar, bloklar, profiller veya değişik şekillerde biçimlendirilerek piyasaya sürülmektedirler (9).

$nCH_2 = CH_2$ Polimerizasyon $(-CH2-CH2-)^n$ (1)

Yukarıda yazılmış Eşitlik 1'e etilen monomerlerinin polimerizasyonla (n) kadar monomer içeren polietilen elde edilmesi görülmektedir. Polimerler yapay ve doğal polimelerler şeklinde iki gruba ayrılmaktadır. Sanayideki uygulamada kullanılmakta olan polimerler genel olarak yapay polimerler olarak karşımıza çıkmaktadır.

Polimerlerin yapısına baktığımızda bir tek monomerin tekrarlanmasıyla meydana gelen homopolimer, iki farklı monomerin polimerizasyonuyla meydana gelen kopolimer ve kimyevi üç farklı tekrarlamayla meydana gelen termopolimer olarak üç farklı yapısının olduğu görülmektedir. Polimelerlerin kullanıldığı alanlara baktığımızda elyaflar, kaplamalar ve yapıştırıcılar olarak üçe ayrılmaktayken, fiziki olarak ise amorf, kristalin ve kısmi kristalin olarak da üçe ayrılmaktadır. Polimerin sınıflandırılması esnasında en çok kullanılmakta olanı ise işleme yöntemine göre yapılmakta olan sınıflandırmalardır. Buna göre polimerler termoplastik ve termoset olarak ikiye ayrılmaktadır (10).

2.1.1. Termoplastikler

Termoplastik malzemeler ısıtıldığında yumuşayıp akışkan hale gelen, soğutulduğunda ise katılaşan malzemelerdir. Bu işlemin tekrarlanması termoplastiklerin özelliklerini kaybetmesine neden olmamaktadır. Dolayısıyla termoplastikler yeniden işlenebilme özelliğine sahiptir. Termal iletkenlikleri metallerden daha düşük olmasına rağmen termal genleşme katsayıları metallerden beş kat fazladır. Elektrik yalıtkanlıkları son derece iyi olup darbe dayanımları yüksektir, sertlik ve rijitlik bakımından mukavemetleri düşüktür, esnektirler, oda sıcaklığında işlenmeleri zordur (11).

Termoplastikler işlem sıcaklıklarında yüksek akışkanlığa sahip olduklarından işlemleri zordur. Termoplastiklerin akışını sağlamak için ihtiyaç duyulan yüksek kayma gerilmelerin elyafların hasar görmesine neden olarak elyafların uzunluğunun 10-100 kat azalmasına yol açmaktadır. Bu sebepten ötürü yeni termoplastik malzemelerin ve işlemlerin üretiminde temel hedeflerden birisi akışkandaki viskoz etkileri azaltmaktır.

Termoplastik malzemeler, mekanik ve görünüme bağlı optik özelliklerinde önemli değişimler olmadan tekrarlı olarak ısıtma ve soğutma ile eriyebilir ve katılaşabilirler. Endüstriyel üretimde kullanılması oldukça yaygın olup karışık ve hacimli parçaların üretiminde yüksek miktarlarda kullanılırlar. Malzemelerin vizkozite değerleri molekül

ağırlığının dağılımına, zincir yapısına ve ortalama molekül ağırlığına bağlı olarak değişmektedir. Vizkozitenin özellikle termoplastiklerin prosesinde önemli bir yeri olmak ile beraber yüksek vizkozite değerlerinde malzemelerin akış davranışlarının daha zor olmasından dolayı ekstrüzyon gibi prosesler için daha uygun olduğu belirtilirken düşük vizkozitede değerlerinde yüksek akış davranışı gösteren polimerlerin ise kalıplama ile şekillendirme yöntemlerinde kullanılması işlenebilirlilik açısından daha kolay olmaktadır. Termoplastik malzemeler, zincir yapılarını oluşturan kimyasal monomer birimleri ile tanımlanırken polimer yapısındaki monomerlerin iyi dağılmış ve kristalleşmelerin olmadığı yapısal sistemler amorf polimerler olarak tanımlanırken kristalleşmiş yapıların oluşmaya başlaması ile ise yarı-kristal yapılar olarak tanımlanmaktadır (12,13).

2.2.2. Termosetler

Kritik bir sıcaklığın üzerinde kalıcı bir şekilde sertleşip tekrar ısıtıldığı zaman yumuşayan polimeler “termoset” polimelerdir. Termoset polimerler veya termosetler kalıcı olarak ayarlanabilen, iyileştirilebilen veya sertleştirilebilen polimelerdir. Sertleşme işlemi genellikle oda sıcaklığında, ısı ya da ultraviyole (UV) altında hızlı bir şekilde gerçekleşmekte olup polimerin geri dönüşümsüz bir çapraz bağlanmasına neden olur (14).

Termosetler polimer zincirlerini üç boyutlu olarak bağlayan kovalent bağlara sahip olup bu bağlar zincirlerin birbirinden geçmesini önler, daha yüksek bir modül ve esneklik direnci sağlar. Termosetler çoğunlukla termoplastiklere göre daha kırılgan bir yapıya sahip olup bütün moleküller ile kovalent bağlara sahip çapraz bağlanmış ya da ağ iç yapılarına sahiptirler. Bir kez şekillendikten sonra bir daha eritip yeniden kalıplanamaz iken termoplastikler ise ısıtıldıklarında eriyebilir/yumuşayabilir ve tekrar tekrar şekillendirilebilirler (14). Bunun nedeni, termosetlerin uzun molekül zincirlerinin çapraz bağlarla birbirlerine bağlanmaları ve tekrar ısı verildiğinde ise birbirlerinin üzerinde kayma yeteneklerini kaybetmeleridir. Termoset malzemeler genellikle ısı ve basınç etkisiyle kompozit malzemelerde son halini alırlar. Termoset reçinelerin kullanım alanları iç mekân mobilyaları, deniz taşıtları, inşaat sektöründe çeşitli yapı elemanları, otomotiv sanayi gibi sıralanabilir (10).

2.2. POLİAMİTLER

2.2.1. Tanım

Asit ve amin gruplarından meydana gelen tekrarlayan birimlerin (monomer) amin bağlarıyla birbirlerine bağlanması sonucunda oluşan polimerler "poliamit" olarak adlandırılır. Poliamitler türlerine göre farklı monomerlerden elde edilmektedir. Moleküler yapıları son derece düzenli olduğundan yüksek gerilmelere karşı da son derece dayanıklıdırlar. Örneğin poliamit 6,6 ve 6,10 dikarboksilik asit ve diaminlerden elde edilmekte olup 6,6 ve 6,10 sayıları sırasıyla daimin ve dikarboksilik asitteki karbon sayılarını göstermektedir (15,16).

Aminoasitlerin kondensasyon reaksiyonları ile elde edilen başka naylon tipleri de bulunmaktadır. Poliamitler aşınmaya karşı dirençli olup sürtünme katsayıları düşüktür. Diğer bir ifadeyle kaygan maddelerdir. Gerilme kuvvetleri alüminyum alaşımları ile kıyaslanabilir düzeyde olduğu için dişliler ve yataklar gibi mekanik malzemelerin üretimi açısından oldukça uygundurlar (17).

Çoğunlukla lif halinde üretilmekte olan naylon ilk olarak 1930 yılında üretilmiş iken naylon 6,6 ise 1939 yılında Amerikalı kimyager Wallace H. Carothers'a bağlı bir araştırma grubunca geliştirilmiştir. Poliamitlerden her yıl milyonlarca ton sentetik iplik üretilmektedir. Bunların yanı sıra balık ağları, fırça ve daha pek çok üründe kullanılmaktadır.

Poliamitler yüksek kristalize yapıda olup bünyesinde amit grubuna sahip, molekül ağırlığı da yüksek lineer polimerlerdir. Sert ve dayanıklı yapıdaki poliamitlerin pek çok çeşidi söz konusu olup bunlar arasında poliamit 6 (PA 6), poliamit 6,10 (PA 610), poliamit 11 (PA 11) ve poliamit 6,6 (PA 66) en yaygın olarak kullanılan poliamitlerdir (16).

PA 6 ve PA 66 kristal yapıda ve yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler olup yapılarında amorf ve kristal bölgeler bulunur. Özellikleri çoğunlukla kristal yapıya bağlı olup kristal yapının amorf yapıya oranındaki artışa bağlı olarak özelliklerinde de iyileşme artmaktadır. Kristal yapı oranının fazla olması darbe dayanımının yanı sıra

diğer bütün mekanik özelliklerde iyileşme sağlamaktadır. Kristal yapı oranı ergimiş polimerin soğutulma hızı ile ilişkili olup çok hızlı soğutulması halinde kristal yapı oranı da düşer. PA 6 ve PA 66 kimyasal yapıları sebebiyle nem alan materyallerdir. Polimerin çekme ve kopma dayanımının yanı sıra sertliği de nem aldıktan sonra azalmakta olup bu durum darbe dayanımında artış sağlar. Sıcaklık artışına bağlı olarak ise her iki poliamitin özelliklerinde amorf yapının sıcaklığa bağlı olarak değişmesi sonucunda değişiklikler meydana gelir. Sıcaklık artışına bağlı olarak çekme ve kopma dayanımıyla sertlik değerleri düşerken darbe dayanımı ise artmaktadır (16).

Poliamitler kondenzasyon polimerizasyonu mekanizmasıyla sentezlenebilirler. Reaksiyon hızı kendiliğinden yüksek olduğu için bu reaksiyonlarda poliesterlerdeki gibi kuvvetli bir asit kullanılmaz. Pek çok reaksiyon mekanizmasıyla poliamit elde edilebilmekle beraber en yaygın olarak kullanılan poliamit sentez yöntemi diasitlerin daimin ile doğrudan amidasyonu yöntemidir. Örneğin PA 66, hekzametilendiamin ile adipik asidin reaksiyonu sonucunda elde edilmektedir (18).

Poliamitlerin zincir yapısı kolaylıkla kristalleşmeleri için elverişlidir. PA 66 polimeri orta düzeyde kristalliğe sahip olup standart üretimlerle %50'ye yakın kristal yapı elde edilebilmekte iken mekanik çekmeyle yönlendirme uygulaması altında elde edilmekte olan elyaflarda ise kristal yapı oranında artış gerçekleşebilir. PA 66 esneklik, mukavemet, tokluk, aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı, renklendirilebilme, düşük sünme ve çözücülere karşı iyi direnç gibi önemli özelliklere sahip polimelerdendir. En önemli dezavantajı neme karşı düşük dirence sahip olması ve bu nedenle nemli ortamlarda boyutsal ve mekanik özelliklerinin bozulmasıdır.

Poliamitlerin zincirler arası etkileşimi dolayısıyla yüksek mekanik özelliklere sahip olabilirler. Bir zincirdeki oksijen atomu ile diğer bir zincirdeki hidrojen atomunun arasında gerçekleşen etkileşim hidrojen bağı olarak bilinir ve tek başına kovalent bağlarla karşılaştırınca zayıf gibi gözüken hidrojen bağları zincirler arası binlerce hidrojen bağı etkileşimleriyle toplamda güçlü bir ikincil kuvvet teşkil eder. Zincirlerin kristallenmesine hidrojen bağları etkileşimleri yardımcı olur ve poliamitlerin yüksek kristal yapıya ulaşmalarına etkide bulunur. Bu durum poliamitlerin yüksek mekanik dayanıma sahip olmalarına sebep olur. Düzenli kristal yapının oluşmasına ise hidrojen ve oksijen atomları arasındaki paylaşılan elektronlar sebep olur fakat nemli ortamlarda hidrojen bağları bozulur. Poliamit zincirlerinin arasına giren su molekülleri zincirler

arasındaki etkileşimi bozmaya başlar ve zincirlerin hareketliliğini (mobilite) arttırır. Bu sebeple nemli ortamlarda poliamitler boyutsal ve mekanik özelliklerini kaybetmeye başlar (16).

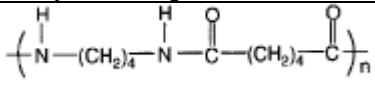
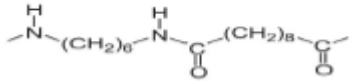
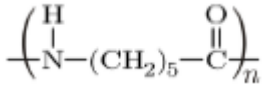
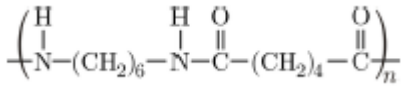
Saf poliamitler için sürekli kullanım sıcaklığı 65-75°C aralığındadır ancak cam ve diğer mineraller ile takviyelendirilmiş poliamitlerde bu sıcaklık 100-115°C'ye kadar yükseltilebilir. En çok kullanılan poliamit türleri Poliamit 6 ve 6,6'dır. Bu polimerler benzer özellikleri sahiptirler. Erime noktaları farkı ile kolayca ayırt edilebilirler. PA 6 daha düşük erime noktasına sahiptir ve 225°C olarak verilir. PA 66 ise 255°C civarında erime noktasına sahiptir (19).

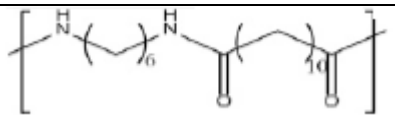
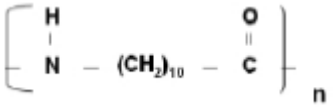
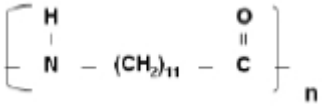
Poliamitler genellikle tamamen yalıtkan malzemelerdir. Ancak yüksek voltaj ve frekansta çoğunlukla statik elektrik üretirler ve üretilen statik elektrik tehlikeli kıvılcımların oluşmasına sebep olabilir. Bu sebeple kullanımları düşük frekans uygulamaları ile kısıtlıdır. Fakat poliamitlerin elektrik altındaki hassasiyetini gidermek için karbon siyahı ya da gümüş gibi iletken parçacıklar eklenebilir (19).

Poliamitlerin en belirgin özellikleri şu şekildedir; esnek ve rijit olabilirler, iyi mekanik ve ısıl dayanım sağlarlar, kimyasal dayanımları iyidir.

Aşağıdaki poliamit türlerinde amit/CH2 oranı arttıkça, poliamitin erime sıcaklığı ve su tutma kabiliyeti artar. Ticari poliamitlerin ortalama molekül ağırlığı 10000-30000 arasında değişir. Amid gruplarına bağlı olarak su tutma kapasitesi %8,5 e kadar çıkabilir. Poliamit 11 ve Poliamit 12 diğerlerine göre daha az su tutma özelliğine sahiptir.

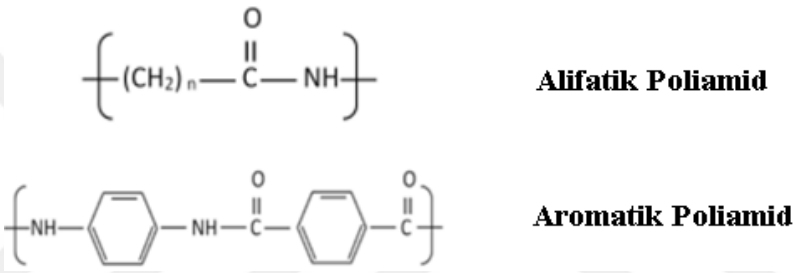
Tablo 2. 1. Bazı poliamit türlerinin kimyasal yapıları ve erime noktaları (19)

Poliamit Türü	**Kimyasal Yapısı**	**Erime Noktası (°C)**
Poliamit 4,6		295
Poliamit 6,10		220
Poliamit 6		210-220
Poliamit 6,6		225-265

Poliamit 6,12		195-210
Poliamit 11		180-190
Poliamit 12		160-209

2.2.2. Sınıflandırma

Poliamitler alifatik, aromatik ve kısmi aromatik olarak gruplara ayrılırlar. En yaygın kullanılanları ise alifatik ve aromatik poliamitlerdir (Şekil 2.1).



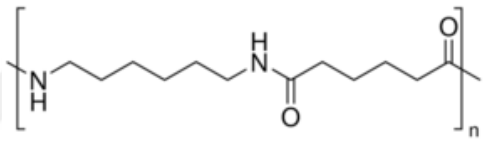
Şekil 2. 1. Alifatik ve aromatik poliamitlerin genel kimyasal yapısı

2.2.2.1. Alifatik Poliamitler

Alifatik diaminlerin, alifatik diasitler ile reaksiyonlarından alifatik poliamitler oluşmaktadır. Bunların en bilineni Naylon 6,6 ticari adı ile bilinen poli(hekzametilenadipamid) (HMDA)'dir. Naylon kelimesinden sonraki rakamların adedi, polimerin kaç monomerden oluştuğunu gösterir. Naylon 6,6, 6 karbonlu diamin HMDA ve 6 karbonlu diasitten elde edilmektedir. Aynı şekilde Naylon 2,6, 2,8 ve 6,10 gibi poliamitler karşıt gelen düz zincirli diamin ve diasitten elde edilebilir. Naylon 6'nın üretimi ise, 6 karbon atomlu ε-aminokaproikasidin (Kaprolaktam) homopolimerizasyonu ile yapılmaktadır. Naylonlar 25°C'deki su, kaynar su ve %10'luk NaOH'da (85 ºC'de 16 saat) bozunmazlar fakat sulu asitlerde ise daha hızlı bozunurlar.

Naylonlar genel olarak sentetik elyaf üretiminde kullanılırlar. Naylon 6,6'nın U.S.A'de 1938'de ortaya çıkması ve Naylon 6'nın 1941-1942 de üretilmesi ile bütün sentetik elyafların tüketimi hızla artmıştır.

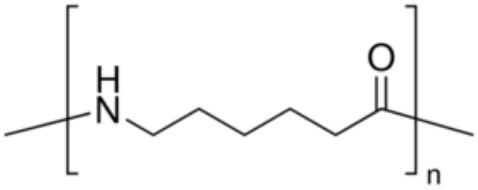
Naylonların diğer sentetik ve doğal elyaflara göre düşük spesifik yoğunluk, yüksek dayanım ve sağlamlık yönünden avantajları vardır. Kullanım alanları olarak halılar, fırçalar ve tekstil ürünleri sayılabilir. Naylon 6,6'nın ticari gelişiminden sonra fenol ve HMDA'den ayrı bir poliamit üretilmiştir. Yüksek mekanik özellikler ve termal dayanım, tokluk ve kolay işlenebilirlik gibi özelliklere sahip poliamit 66 yarı kristalin yapıya sahiptir ve en sık kullanılan poliamit çeşitlerinden birisidir. Altı karbonlu hekzametilen diamin ve altı karbonlu adipik asit monomerlerinin kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen, yaklaşık %50 civarında kristaliniteye sahip poliamit 66'nın erime sıcaklığı 260ºC civarındadır. Poliamit 6'ya göre daha yüksek termal dayanıma sahip poliamit 66 nispeten daha yüksek yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda tercih edilir. Yüksek aşınma dayanımı, kimyasal dayanım, yüksek rijitlik gibi özelliklere sahip olmasının yanında hızlı kristallenme ve düşük eriyik viskozite özellikleri malzemenin enjeksiyon prosesi ile kolaylıkla şekillendirilebilmesini sağlamaktadır.



Şekil 2. 2. Poliamit 66'nın kimyasal gösterimi

Yarı kristalin yapıya sahip poliamit 6 iyi derecede yorulma dayanımı, yüksek mekanik mukavemet, yüksek kimyasal ve termal dayanım gibi özellikleri sayesinde özellikle mühendislik uygulamalarında en fazla kullanılan polimerdir. Özellikle yüksek kullanım sıcaklığına sahip olması sebebiyle otomotiv sektöründe kaput altı uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Diğer poliamitler gibi neme karşı hassas olan poliamit 6 da proses edilmeden önce belirli sıcaklıklarda belli bir zaman ön kurutma işlemine tabi tutulmalıdır. Aksi halde yüksek sıcaklıklarda oluşan gaz kabarcıkları mekanik özellikleri olumsuz etkilemekle birlikte çeşitli yüzey sorunlarına sebep olabilmektedir. Poliamit 6 ile farklı takviye malzemeleri kullanılarak yine çeşitli uygulama alanları için mekanik ve yanmazlık özellikleri geliştirilebilmektedir.

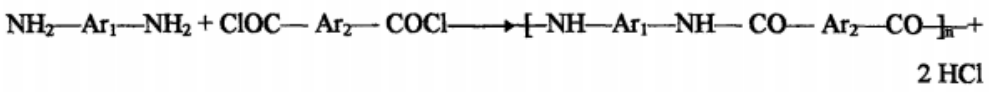
Yarı kristalin yapıya sahip poliamit 6 kaprolaktam monomerinin halka açılması polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Çeşitli endüstrilerde uygulamanın gerektirdiği özelliklere göre takviye malzemeleri, darbe artırıcı, yanma geciktirici katkı, stabilizatörler gibi katkılarla uyum içerisinde karıştırılarak kullanılabilmektedir.



Şekil 2. 3. Poliamit 6'nın kimyasal gösterimi

2.2.2.2. Aromatik Poliamitler

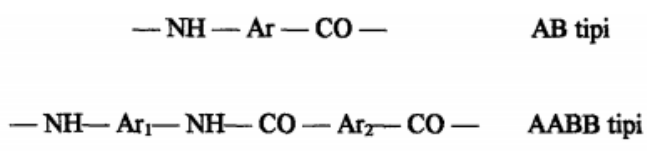
Aromatik poliamitler veya aramidler ısıya dayanıklıdırlar (Heat Resistant). Aromatik poliamitler, genel olarak aromatik diasit klorürler ile aromatik diaminlerin bir amid çözücüsü içerisinde, aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi düşük sıcaklık polikondenzasyonu ile sentezlenirler ve çözeltiden elyaf ve film olarak elde edilebilirler.



Şekil 2. 4. Aromatik poliamit sentezi
*Ar_1 ve Ar_2: Farklı veya aynı aromatik gruplar olabilir, n ise tekrarlanılan birim sayısıdır.

Meta yapıdan, tamamen para yapıya kadar değişen aromatik poliamitleri, alifatik poliamitlerden ayırmak için "Aramitler" diye isimlendirme yapılmıştır. Aromatik poliamitler, alifatik poliamitlere nazaran daha yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek kimyasal direnç ve daha yüksek camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve erime sıcaklığı (Tm)'na sahiptirler.

Aromatik poliamitler başlangıç monomerlerine göre, polimerde – (-NH)-) ve –(CO)-)-tekrarlanan ünitelerdeki uç gruplar olması durumunda, aşağıda görüldüğü gibi AB ve AABB tipleri olarak başlıca iki yapıda elde edilebilirler.



Şekil 2. 5. Başlangıç monomerlerine göre aromatik poliamit tipleri

*Ar1 ve Ar2 : Farklı veya aynı aromatik gruplar olabilir.

Aromatik poliamitler, 1950'lerden sonra Naylon'un hızlı endüstriyel gelişimi nedeniyle önem kazanmıştır. Sentez işlemlerinde ise 1960'lardan sonra büyük derecede gelişme görülmüştür. Para yapıda aromatik üniteler içeren poliamitler, reaksiyon ortamında çözünmez, fakat H_2SO_4 ve HF gibi kuvvetli asitlerde çözünürler. Bu tür polimerlere ait sıvı kristalin davranışları Kwolek tarafından gözlenmiştir.

Genelde aromatik poliamitler, ürünün özelliklerini değiştirmek için çeşitli yollarla modifiye edilirler. Bu yöntemler, değişik yapıdaki monomerler (para ve meta bileşikleri) kullanmak veya sübstitüye monomerler kullanmaktadır. Bu şekilde modifiye edilen polimerlerin fiziksel özelliklerinde değişimler gözlenmiştir.

İlk üretilen aromatik poliamitlerden olan meta yapıdaki poli(m-fenilen isoftalamid), polimerizasyon ortamında çözünürken, para yapıdaki poli(p-fenilen tereftalamid) polimerizasyon ortamında çözünmez. Sübstitüye polimerler ise, tekabül eden sübstitüye olmayan polimerlere nazaran daha düşük Tg ve Tm değerlerine ve daha yüksek çözünürlüğe sahiptir. Metil, kloro ve bromo sübstitüye (para yapısında) monomerler çözünürlük ve erime özelliklerini değiştirmek için büyük ölçüde kullanılırlar. Yapılan birçok araştırma sonucunda sübstitüye monomerlerden hazırlanan polimerlerin sübstitüye olmayanlardan hazırlanan polimerlere nazaran, sıcaklığa dayanıklılıklarının daha düşük olduğu görülmüştür.

Polimerlerin zincirsel yapısını azaltmak için ise, siklik üniteler arasına esnekliği sağlayacak açısal köprü üniteleri eklenebilir. Bu durum ise – O -, -CO-, $-CH_2-$, $-(CH_3)_2-$, -S-, $-SO_2-$ gibi atomların veya ünitelerin varlığında sağlanabilir. Örneğin, 4,4' diamino difenileter monomerlerinin kullanılması durumunda, polimer zincirindeki hareketlilik ve zincir şematik olarak aşağıda gösterilmektedir. Aromatik poliamitler genellikle renksiz, yüksek erime noktaları (>300°C) olan kristal yapılı polimerlerdir. Bu polimerler için camsı geçiş sıcaklığı aralığı (Tg) 250-400°C'dir. Termogravimetrik analiz (TGA) incelemeleri, inert atmosferdeki bozunmanın 425-550°C'de başladığını göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda, (200-300°C) uzun süreli termal stabiliteye sahiptirler, fiziksel ve elektriksel özelliklerini korurlar, yüksek gerilme dayanımı ve iyi boyutsal kararlılık gösterirler. Alevlenmeye karşı dirençlidirler, yüksek sertliğe ve yüksek dielektrik sabitine sahiptirler, radyasyon ile iyonizasyona karşı dirençlidirler.

Aromatik poliamitler güçlükle yanarlar ve yanma esnasında etkin bir termal izolatör olan kalın bir tabaka (char) oluşturduklarından koruyucu kumaş üretimi için çok kullanışlıdırlar.

Kimyasal maddelere karşı dayanıklıkları yüksektir. Kristal yapılı aromatik poliamitlerin çözücüler tarafından hidroliz veya bozunmaya karşı dirençleri genellikle çok iyidir. Sert zincirli tamamen aromatik poliamitler sadece birkaç çözücüde çözünürler. Birçoğu H_2SO_4, HF, metan, sülfonik asit gibi kuvvetli çözücülerde çözünebilirler. Alifatik poliamitler için iyi bir çözücü olan formik asit ve m-krezol'de çözünmezler. Tamamen aromatik poliamitler, LiCl, $CaCl_2$ ve diğer halojenür varlığında hekzametilen fosforiktriamid (HMPA), N-metil-2-pirolidon (NMP-2), dimetilamid (DMAc) gibi amid çözücülerde çok az çözünürler. Kopolimerizasyon ve substitüsyon gibi modifikasyonlarla organik çözücülerdeki çözünürlükleri iyileştirilebilir.

Bazı aromatik poliamitler, doğal ve diğer sentetik polimerlere göre özelliklerini daha uzun süre koruyan, yüksek sıcaklığa dayanıklı elyaf ve film üretimi için uygundurlar. Başlıca kullanım alanları koruyucu elbise, taşıyıcı bant; elektriksel olarak yalıtkan olması nedeniyle askeri ve endüstriyel amaçlı kullanılan, yüksek sıcaklığa dayanıklı giysilerdir.

2.2.3. Poliamitlerin Genel Özellikleri

2.2.3.1. Kimyasal Dayanım Özellikleri

Poliamitlerin asitler, fenoller ve çeşitli oksitleyici ajanlara karşı yüksek ısılarda dayanımı sınırlıdır. Poliamitlerin uzun süreler boyunca sıcaklık, su ve buhara maruz kalması, hidrolitik ve oksidatif bozunmaya neden olur ki bu bozunmanın önüne geçebilmek için hidroliz dayanımlı malzeme ilave etmek suretiyle poliamitin bazikliği artırılarak bu durum düzenlenebilir. Bozunma hızı ve miktarı suyun sıcaklığı, suda oksijen veya klor bulunması ve stabilizörlerin varlığı ile ilişkilidir (20).

Tablo 2. 2. Bazı poliamitlerin kimyasal dayanım özellikleri (23)

Kimyasal	Kons. (%)	PA 46	PA 6	PA 66	PA 12
Asetik asit	10	-	3	3	2
Aseltaldehit	40	1	2	2	1
Aseton	100	1	1	1	1
Bütanol	100	1	1	1	1
Karbon tetraklorür	100	1	1	1	2
Mazot	100	1	1	1	1
Etanol	96	1	1	1	1

Formik asit	3	-	3	3	-
Formik asit	10	4	4	4	3
Benzin, kurşunsuz	100	1	1	1	1
Heptan	100	1	1	1	1
Hidrojen peroksit	2	4	4	4	2
Metilen klorür	100	2	2	2	3
Perkloretilen	100	1	1	1	2
Fenol	75	4	3	3	3
Potasyum hidroksit	10	2	1	1	1
Sülfirik asit	10	4	4	4	2
Toluen	100	1	1	1	1
Transformatör yağı	100	1	1	1	1

1=Dayanıklılık 2=Sınırlı dayanım 3=Sınırlı ürün ömrü 4=Materyal çözünür, kısa sürede bozulur

2.2.3.2. UV Dayanımı Özellikleri

Çoğu plastikte olduğu gibi poliamitler de UV ışını ile bozunmaya uğramakta olup stabilize edici bir katkı kullanılmadığı sürece hava koşullarına karşı dayanıklılıkları düşüktür. Hava koşullarına maruziyet gevrekleşmeye, dayanıklılığın kaybolmasına ve yüzey görünümünde değişikliğe neden olur. Hava koşullarına karşı dayanıklı sınıf olarak karbon siyahı içeren bileşimler tercih edilebilir ki bu bileşiklerde gerilme dayanımı oldukça az değişkenlik gösterir (20).

2.2.3.3. Elektriksel Özellikler

Enjeksiyonla kalıplanan parçalar çeşitli konektörler, bağlantı uçları, bobin formları ve soketler gibi pek çok aygıtı içermekte olup bunlar üstün dielektrik özelliklere sahip olmayan ancak poliamidin elektriksel, mekanik, ısıl ve kimyasal özelliklerinin farklı bir kombinasyonunu gerektiren, düşük frekanslı, orta dereceli voltaj uygulamalarında kullanılırlar. Bağıl nem ve nem içeriğine bağlı olarak poliamitler ile frekansa bağımlılık arasındaki fark artmaktadır. Poliamitlerin dielektrik sabitleri ısıyla artış gösterir. Poliamitlerin dielektrik dayanımı çoğunlukla milimetre kalınlık başına >10.000 kV/mm'dir. 0,25 mm'lik bobin formlarında bile yaygın kullanım için emniyet faktörü en az 10 katıdır (20).

2.2.3.4. Optik Özellikler

Poliamitlerin kristallenme hızı azaltılarak saydamlıkları artırılabilir. Eriyiğin hızlı bir şekilde soğutulması, ko-polimerizason ve plastikleştirme yolu ile poliamidin modifiye edilmesi de saydamlığın artmasını sağlayacaktır.

2.2.3.5. Yanma Dayanımı Özellikleri

Modifiye edilmemiş olan poliamitler düşey yanma ve kendi kendine özelliklere sahip olan V-2 sınıfında yer alır. UL94 standartına göre V0, en yüksek yanmazlık performansını ifade ederken, V1 ve V2 olarak sırasıyla performans düşmektedir.

2.2.3.6. Isıl Özellikler

Dolgu malzemesi ilavesiyle ısıl genleşme katsayıları ve kalıp çekmesi azaltılabilir. Isı kapasitesi ve özgül ısı inorganik dolgu malzemeleriyle azalırken ısıl iletkenlik ise inorganik dolgu malzemeleri, metal veya karbon lifler ile önemli oranda artırılabilir.

2.2.3.7. Uzun Vadeli Özellikler

Yorulma (fatigue) (ASTM D671) süreci üç aşamada gerçekleşir; mikroskobik altı kusurların çekirdeklenmesi, tekrar eden yük altında çukurların yavaş yavaş büyümesi ve son olarak çatlakların yayılarak arızaya neden olması. Poliamitlerin yorulma dayanımı, kısa cam elyaf takviyeleri ile önemli ölçüde arttırılır. Sünme dayanımı, yükleme koşullarının yani sıkıştırma, çekme ya da bükülme geriliminin bir fonksiyonudur. Sünme dayanımı moleküler yapıya bağlıdır fakat artan kristallenme ve takviye malzemeleriyle birlikte artar (20).

2.2.4. Katkılı Poliamitler Bileşimlerinin Özellikleri

Poliamitlerin bazı özelliklerinin iyileştirilebilmesi için çeşitli maddelerle takviye edilmektedirler. Tablo 2.3'te poliamitlerde yapılan modifikasyonlar ile bu modifikasyonların yapılma amaçları özetlenmiştir.

Tablo 2. 3. Poliamitlerde yapılan modifikasyonlar ve yapılma amaçları

Modifikasyon	**Amaç**
Partikül Büyüklüğü	Proses İhtiyacı Karşılama
Molekül Kütlesi	Proses veya Özellik İhtiyacı Karşılama Özelliklerinde Değişim
Mineral Dolgular	Daha Yüksek Dayanım, Sertlik
Elyaf Takviye	Mekanik Dayanım, Sertlik, Darbe Dayanımı
Metaller, Metal Kaplamalı Dolgular, Karbon	Statik Dağılım, Elektromanyetik Enterferansı Önleme
Elastomerler	Tokluk, Çentikli Darbe Dayanımı
Alev Geciktiriciler	Alevlenmeyi Azaltma, Duman Üretme
Plastikleştiriciler	Esneklik
Yağlayıcılar	Düşük Sürtünme
Isı Stabilizörleri	Oksidatif Bozunumu Önleme
Işık Stabilizörleri	Açık Alan Ömrü Uzatma
Akışkan Yardımcıları, Çekirdeklendiriciler, Kalıp Ayırma Ajanları	İşlenebilirlik

Renklendiriciler	Estetik, Programlama
Yukarıdakilerin Kombinasyonları Örn. Dolgu+Elyaf	Dayanım ve Çarpılma Dengesi

Poliamitlerde kullanılan katkı malzemeleri arasında tanecikli mineraller, mineral elyaflar, cam boncuk ve içi boş mikro kürecikler yer almaktadır. Dolgu malzemesinin seçiminde önemli faktörlerden birisi aşındırıcılıktır. Aşındırıcılık bileşim ve proses ekipmanları üzerinde aşınmaya yol açabilir (20).

Taneli dolgu maddeleri çoğunlukla düşük maliyetli katkı maddeleri olup sertlik ve ısıl sapma sıcaklığında artış sağlar. Gerilme dayanımı üzerindeki etkisi oldukça az olup ısıl genleşme ve çekmeyi azaltır. Talk, kil, mika gibi mineraller uzunluk/kalınlık oranları 5:1'i aştığı zaman takviye özelliği görürler.

2.3. BİYOPLASTİKLER

Plastikler, otomotivden ilaç endüstrisine kadar hemen hemen her üretim endüstrisinde yararlanılan malzemelerdir. Sentetik polimerlerin yapıları kimyasal olarak değiştirilebildiği için kullanımları oldukça avantajlıdır. Molekül ağırlıkları 50.000 ile 1.000.000 Dalton(Da) arasında değişmektedir. Plastiklerin üretiminde sentetik polietilen, polivinilklorür ve polistiren yaygın olarak kullanılmaktadır. Plastikler, elyaftan ince filme kadar hemen hemen istenilen her şekle kolayca sokulabilir olmanın yanısıra yüksek kimyasal dirence sahiptirler. Bu sayede dayanıklı, esnek veya sıkı malzemelerin özellikle paketleme malzemelerinin yapımında oldukça sık kullanılmaktadırlar (21).

Plastiklerin üretiminde yaygın olarak petrol kaynakları kullanılmaktadır ki bu durum hem çevresel hem ekonomik açıdan sürdürülebilirlik sorununu beraberinde getirmektedir (22).

Petrol kaynaklı plastikler ayrışamaz ve çevre kirliliğine katkıda bulunurlar. Birçok canlı için tehlikeli bir ortam oluştururlar. Mevcut olan plastiklerin geri dönüşümü ise, dönüşüm sonrası düşük kalitede plastik üretimi ile sonuçlanmaktadır. Diğer yandan plastiklerin yakılması karbondioksit ve diğer toksik gazların çevreye yayılmasına sebep olmaktadır (23).

Petrol rezervlerinin azalmasıyla, ham petrol fiyatları 1970'li yılların ortalarında artmaya başlamıştır. Bundan dolayı petrol kökenli plastiklerin yerine alternatif malzemeler aranmaya başlanmıştır. Selüloz, nişasta ve bunların sentetik polimerlerle karışımları, polilaktat, polyester-amit ve polihidroksialkanoatlar önerilmiş, endüstriyel uygulamaları ve biyobozunurlukları test edilmiştir (24).

Araştırmacılar alternatif malzeme araştırmaları yaparken bu sorun, 1920'lerde Fransız mikrobiyolog Maurice Lemoigne tarafından poli(3-hidroksibütirat) [P(3HB)] polyesterinin keşfedilmesiyle çözülmüştür. Bu polimer *Gram-Pozitif Bacillus Megaterium* bakterisi hücre içi granüllerinde oluşmaktadır. P(3HB), polihidroksialkanoat (PHA) ailesine ait ilk ve en sık görülen biyopolimerdir. Diğer PHA türevlerinin keşfedilmesi uzun yıllar sürmüştür (25).

1970'li yıllarda petrol fiyatlarının aşırı artması ile petrokimyasal olmayan hammaddelere olan ilginin artışı başlamıştır. Fakat petrokimyasal polimerlerin gelişim hızından çok daha yavaş bir şekilde ilerlemeler gerçekleşmiştir. Bu konuda ilk girişimler 1980'lerde yapılmış, ilerlemeler 1990'larda devam etmiş, genel anlamda biyobazlı kimya alanına ve biyobazlı plastiklere olan ilgi 2000'li yılların başında sağlanmıştır. Özellikle 1990'larda artan atık problemine karşı sınırlı olan depolama alanı sorunu biyobozunur plastik pazarının gelişmesinde sürücü kuvvet olmuştur (26).

American Society for Testing and Materials (ASTM) tarafından yapılan tanıma göre, biyobozunur polimerler, doğada bulunan bakteri, mantar, alg, maya ve diğer mikroorganizmaların etkisi ile çözünebilen polimerlere denir. Biyobozunur polimerler, hayvan, bitki, bakteri gibi canlı organizmalar tarafından doğal olarak üretilen selüloz, nişasta, deri, kitin, çitosan, bakteriyel polyesterler olabileceği gibi sentetik olarak üretilen ama biyobozunurluğu kanıtlanmış polilaktik asit (PLA), polikaprolakton (PCL), poliglikolik asit (PGA) de olabilir (27).

Biyobozunma, biyolojik aktiviteyi içeren bir bozunma türüdür. Biyobozunma süreci polimerlerin canlı mikroorganizmalar tarafından asimilasyonu sonucu bozunma ürünlerini üretmesidir. Biyobozunmada en önemli mikroorganizmalar mantarlar, bakteriler ve yosunlardır. Proteinler, polisakkaritler ve nükleik asitler gibi doğal polimerler oksidasyon ve hidroliz prosesleri ile bozunma gerçekleşir. Polimerlerin bozunması sonrasında biyokütle, karbondioksit ve su açığa çıkar. Biyosentetik

polimerlerde ise gerekli olan karbon kaynağı, polimerin karbon omurga yapısının mikrobiyel kullanımı ile sağlanmaktadır (28).

Biyobozunmanın gerçekleşmesi için temel olarak üç ana koşulun sağlanması gerekir. Bu koşullar organizma, substrat ve çevre etkisidir. Bunlardan herhangi biri sağlanamadığı zaman biyobozunma gerçekleşemez (27).

Nişasta ve selüloz bitkisel olarak üretilen biyopolimerlerdir ve bitkilerden ekstrakte edilip sentetik polimerler ile karıştırılıp biyobozunur polimer üretimine de katılırlar. Karışım içindeki nişasta, selüloz ve sentetik polimer miktarının değiştirilmesi ile farklı plastik özellikleri elde edilebilir. Paket ve ambalaj malzemeleri, dişfırçası kolu, yapışkan bantlar gibi birçok farklı alanda kullanımı sağlanır. Kullanımları bitince biyo atık toplama merkezine veya kompostlama alanlarına getirilir ve orada mikroorganizmalar tarafından karbondioksit, su, biyokütle ve humik maddeye dönüşür ki tüm bunlar bitki örtüsünün yaşaması için gerekli olan maddelerdir. Güneş ışığının da eklenmesiyle yaşam döngüsü tekrar başlar, bitkiler büyür ve başka bir biyobozunur polimerik yapı elde edilir.

Biyopolimer üretmenin diğer bir yolu ise, bitkilerden elde edilen şekerler ve lipidlerin bakteriyel fermantasyonu ile polyesterlerin üretimidir. Fermantasyon prosesi sonucu beş çeşit polyester elde edilebilmektedir. Bunlar, doğrudan elde edilebilen PHA, pullulan, xanthan ve fermantasyonda üretilen laktik asit ve aspartik asitten ekstrakte edilen PLA’ dır. Bu polimerler tek başlarına ya da sentetik veya doğal polimerler ile modifiye edilerek şampuan şişeleri, ambalajlar, elyaflar, çöp torbaları gbi birçok alanda kullanılabilirler ve kullanımı biten ürenler tekrar biyobozunma sürecine katılırlar. Bu sayede bozunur olmayan ve çevreye saldıkları insan sağlığına zararlı toksik bileşenler sebebiyle depolama tehlikesi taşıyan plastiklerin yerini alan biyopolimerler uzun soluklu bir çözüm sağlamaktadır.

Biyobozunur polimerler gelişmekte olan bir malzeme grubunu oluşturmaktadır. Birçok biyobozunur polimer (nişasta, kitin, polihidroksialkanoatlar, polilaktid, selüloz, polikaprolakton vb.) sentezlenmekte ya da çevrede doğal çevrim içerisinde oluşmaktadır.

Biyoplastik, biyo-bazlı polimerler anlamına gelir. IUPAC'a göre bir biyoplastik, "final ürünün kismen de olsa biyokütle veya biyokütleden üretilen monomerden oluşan

üründür" (29). Biyoplastikler için yaygın kullanılan biyokütle örnekleri arasında mısır, şeker kamışı ve selüloz yer alıyor. Yaygın olarak kullanılan plastiklerin büyük çoğunluğu fosil yakıtlardan elde edilirken biyo-bazlı plastikler ise yenilenebilir kaynaklardan elde ediliyor. (29).

Biyo-bazlı polimerlerin mutlaka biyo-uyumlu ya da biyo-bozunur olmasına gerek yoktur. European Bioplastics endüstri derneğine göre biyoplastikler "biyo bazlı, biyolojik olarak parçalanabilen veya her ikisi birden olan polimerlerdir" (29). Biyobozunma, malzemenin doğal ya da sentetik kaynağına bağlı değildir, daha çok onu oluşturan moleküllerin kimyasal yapısıyla alakalıdır. Biyo bazlı bir plastik malzeme biyobozunur özellik taşımayabilir ve tamamen petrol bazlı bir plastik malzeme de biyobozunur özellikte olabilir.

2.4. POLİAMİT 5, 6

Fosil yakıtların her geçen gün azalması, petrol fiyatlarında yaşanan istikrarsızlık, çevreyle ilgili endişeler ve buna bağlı olarak daha katı çevresel düzenlemeler plastik ürünlerin yenilenebilir kaynaklardanlardan ziyade biyolojik esaslı polimelerden üretilmesine yönelik çalışmaları da teşvik etmektedir. Yüksek aşınma ve bükülme direncine sahip olması, kimyasallara ve çözücülere karşı direncinin iyi olması, dayanımının yüksek olması, düşük sıcaklıklarda bile yüksek tokluğa sahip olması ve akış özelliklerinin iyi olması, bunlara bağlı olarak da işlenebilirliklerinin kolay olması (1) gibi pek çok özellik poliamitlerin bilhassa tekstil ve otomotiv sektöründe yaygın olarak kullanılmalarını sağlamaktadır. Gerilme kuvvetleri alüminyum alaşımları ile kıyaslanabilir düzeyde olduğu için dişliler ve yataklar gibi mekanik malzemelerin üretimi için uygundur (30).

Carothers'ın 1932'deki öncü çalışmasından bu yana (31), birçok poliamit türü geliştirilmiş ve bunların bir kısmı son 80 yılda ticarileştirilmiştir. Yaygın olarak naylon olarak adlandırılan alifatik poliamitler, nispeten yüksek modül, iyi sıcaklık direnci, mükemmel tokluk ve mukavemet gibi olağanüstü özelliklerinden dolayı elyaflar ve mühendislik termoplastikleri olarak kullanılabilen yarı kristal yapılı polimerlerdir ve ayrıca aşınmaya karşı mükemmel direnç gösterirler (20).

Poliamitlerin çekici özellik matrisi, çoğunlukla amid gruplarında –NH– ve –CO– yapıları tarafından oluşturulan güçlü hidrojen bağlarından kaynaklanır (32).

Bu nedenle poliamitlerin özellikleri, moleküler zincirlerindeki amid gruplarının yoğunluğuna göre değişir. Eriyikten elyaf çekme (eğirme), sürekli bir deformasyon işlemidir ve ticari sentetik elyafların üretimi için en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. 1940 yılında naylon 6, 6 elyaflarının üretimi için ticarileştirilmesinden bu yana önemli bir üretim süreci olmuştur (33). Eriyikten elyaf eğirme ve çekme değişkenlerinin etkisinin en alakalı özellikleri, kristal yönlenme (oryantasyon) ve mekanik özellikler üzerindeki çekme hızının etkisi de dahil olmak üzere Carothers ve Hill (31) tarafından bildirilmiştir. Bu çalışmadan bu yana, eriyikten elyaf eğirme değişkenlerinin ve çekme koşullarının ürün elyafların mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için çok sayıda araştırma yapılmıştır (34-38). Bankar ve ark. (34), çeşitli eğirme hızlarında üretilen naylon 6 elyaflarının yapı gelişimini ve mekanik özelliklerini incelemiştir. Artan çekme hızı ve eğirme hattı gerilimi ile kopma uzamasının azaldığını, modülün ve çekme mukavemetinin arttığını bildirmişlerdir. Rahbar ve Mojtahedi (38) çok aşamalı çekmenin naylon 6 elyaflarının yapısı ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. Bununla birlikte, şimdiye kadar poliamit 5, 6 (PA 56) hakkında sadece birkaç çalışma rapor edilmiştir. Puiggalí ve ark. (39), PA 56'nın kristal yapılarını inceledikleri çalışmada ve a = 0.512 nm, b = 0.868 nm, c (zincir ekseni) = 3.133 nm ve β = 125.70 ile monoklinik birim hücrenin kafesini bildirmişlerdir. Morales-Gámez ve ark. (40), optik mikroskopi ile PA 56'nın Brill geçişini ve eriyik kristalleşmesini araştırmış ve PA 56 küresel kristal yapıların (sferülitlerinin) geleneksel poliamitlerin tabaka yapılarına kıyasla farklı optik özelliklere sahip olduğunu bildirmiştir.

Biyo bazlı poliamit 5, 6 (PA 56), iyi nem emme (41-44), boyama ve antistatik özellikler, yumuşaklık ve düşük maliyet gibi poliamit 6 ve poliamit 6, 6 ile birçok benzerliğe sahiptir. Bu nedenle, gelişme için büyük fırsatlara sahiptir. Bununla birlikte, poliamit ışığa veya güneş ışığına maruz kaldığında sararmaya duyarlıdır (45-47).

Biyolojik esaslı PA 56'ya gelince, biyolojik esaslı adipik asit ve pentandiamin dahil olmak üzere ham maddeler, mikroorganizmalar tarafından fermente edilen glikozdan üretilir. Böylece içeride kalan lignin havada kolayca oksitlenir ve kromofor (48) olarak adlandırılan hale dönüşmektedir. Kromofor, elyafların sarı rengini daha da

derinleştirmektedir. Sorun, biyolojik esaslı PA 56'nın uygulanmasını ve geliştirilmesini sınırlandırmaktadır.

PA 56 ‘nın farklı isimlendirmeleri aşağıda belirtilmektedir.

- IUPAC ismi Poly[imino(1,5-pentanediylimino(1,6-dioxo-1,6-hexanediyl)]
- Polypentamethylene diamine-co-adipic acid
- Poly(iminopentamethyleneadipoyl)

2.5. POLİAMİT 6, 6

Ticari olarak kullanılmakta olan tüm poliamit esaslı plastikler arasında dayanıklılığı ve erime sıcaklığı en yüksek olan poliamitin PA 66 olduğu bilinmektedir. Şekil 2.7’de PA 66’nın hammadde resimleri görülmektedir. 265ºC’de eriyen PA 66’nın sürekli kullanım sıcaklığının 120ºC olduğu bilinmektedir. Yarı kristal yapıda olmasından ötürü PA 66 ile üretilen parçaların bazı kısımları kristal bir yapı arz etmekte iken diğer kısımlarında ise amorf bir yapı söz konusudur. Üretim koşullarında değişikliğe gidilerek kristal miktarı artırılıp azaltılabilmekte olup böylelikle mekanik özellikleri de değiştirilebilmektedir (49).



Şekil 2. 6. PA 66 Hammadde görünümü(50)

PA 66, hekzametilendiamin ile adipik asidin polimerizasyon reaksiyonuyla elde edilmekte olup camsı geçiş noktası 90-95°C, erime noktası 255-265°C, özgül ağırlığı 1,13-1,15 g/cm^3, kopma kuvveti 66-86 MPa, kopma anındaki uzama yüzdesi %30-300, normal koşullarda nem oranı da %4’tür (51).

Asitlere karşı dayanımları düşük olmasına karşın bazlara karşı ise son derece dayanıklıdırlar (52). PA 66'nın bazı elyaf malzemeler ile karıştırılması ile elde edilen daha üstün mekanik özelliklere sahip kompozit malzemeler özellikle otomotiv sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır (51).

Tablo 2. 4. PA 66'nın mekanik özellikleri (51, 53)

ÖZELLİK	**PA 66**
Yoğunluk (g/cm^3)	1,13-1,15
Kopma Mukavemeti (MPa)	66-86
Kopma Uzaması (%)	25
Eğilme Mukavemeti (MPa)	80-105
Basma Mukavemeti	70-100
Darbe Mukavemeti (Çentikli) (kJ/m^2)	8
Elastik Modül (Çekmede) (MPa)	1600
Elastik Modül (Eğilmede) (MPa)	1300
Rockwell R	108-120
Rockwell M	83-89
Shore D	-
Sürtünme Katsayısı	0,15-0,42
Havadan Aldığı Nem (%)	1,2

PA 66 poliamitler yüksek mukavemet, sertlik, tokluk, rijitlik özelliklerine sahip, ısıl deformasyona ve ani darbelere karşı yüksek dirençli malzemelerdir (34). Aynı zamanda son derece yüksek eğilme ve çekme dayanımına ve düşük sürtünme katsayısına sahip olmaları sebebiyle yük altında çalışmaya en uygun malzemeler arasında yer alırlar (54).

PA 66 %100 bağıl nemde maksimum %4-4,5 nem çekmekte olup kristalize bölgelerin oranı %65-85 aralığında olduğundan su molekülüyle ilişki kurabilecek fonksiyonel grupların miktarı düşüktür. Kristalize bölgenin fazla olmasının dışında amorf bölgelerdeki karbonil ve amino grupları arasında da hidrojen bağları oluşabilir ki PA 66'nın dayanıklı olmasını sağlayan da bu yapıdır. Malzeme ıslandığı zaman amorf bölgelerdeki hidrojen bağlarının yüksek bir oranı su moleküllerince hidrolize uğradığından dayanıklılığı düşmektedir (55).

PA 66 seyreltik asitlerden etkilenmemesine karşın inorganik asitler ile hidrolize olup hızlı bir şekilde bozunabilmektedir. İlk olarak hidrojen bağları, daha sonra hidrolizde peptit bağları kopmaktadır. PA 66 %5'lik HCL ve H_2SO_4 ile sıcakta kolaylıkla parçalanabilmekte olup 27 °C sıcaklıkta derişik formik asitte çözünebilmektedir. Buna karşın NaOH'in PA 66'ya çok fazla etkisi bulunmamaktadır.

PA 66 yüksek erime sıcaklığına sahip yarı kristal yapılı bir malzeme olup ısıya maruz kalan PA 66'nın performansı üzerinde parça geometrisi, ısı kaynağı türü, malzemeye uygulama durumu ve mekanik yük etkilidir. PA 66 ısı, ışık, ozon gibi atmosferik gazlar, nitrik oksit ve sülfürik asit gibi kuvvetli asitler, peroksitler gibi yükseltgen maddeler, bazı mikroorganizmalar ve metallere karşı son derece duyarlıdırlar. Ürünün performans özellikleri üzerinde etkili olan ve bozunmaya yol açan bu faktörler neticesinde ürünün kimyasal yapısında, yüzeyinde ve moleküler ağırlığında değişiklikler, elyaflarda kırılganlık artışı, mekanik özelliklerinde de kayıplar gerçekleşmektedir (56).

PA 66 'nın farklı isimlendirmeleri aşağıda belirtilmektedir.

- IUPAC ismi Poly[imino(1,6-dioxohexamethylene) iminohexamethylene]
- Poly(azanediyladipoylazanediylhexane-1,6-diyl)
- Poly(hexamethylene adipamide)
- Poly(N,N'-hexamethyleneadipinediamide)

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEMELER

3.1.1. Poliamit 5, 6

Çift vidalı extruderde polimer ve katkılardan (katkı, dolgu, takviye vb.) oluşan polimer bileşimlerinin (compound) üretiminde, CATHAY Industrial Biotech Ltd. (Shanghai, China) firması tarafından üretilen yarı biyo bazlı poliamit 5, 6 (PA 56) kullanılmıştır. Enjeksiyonla kalıplama ve ekstrüzyon uygulamalarına yönelik imal edilen ürün, hiçbir katkı maddesi içermemektedir. Denemelerde kullanılan PA 56'nın relatif viskozitesi (ISO 307) (% 96 sulfürik asit) 2,76 ±0,04, amino uç grubu (amino end group) 55 mmol/kg, yoğunluğu (23 ℃) 1,14 g/cm^3 (ISO 1183), erime noktası (DSC) (ISO 11357) 252-256 ℃ dir. Yarı biyo bazlı PA 56, nişastadan elde edilen 1,5-pentandiaminin ve petrol bazlı adipik asidin kondensasyon polimerizasyonundan sentezlenmiştir (57) ve biyo içeriği % 45 tir. Görünümü şeffaf beyazımsı olup, granül formundadır.

3.1.2. Poliamit 6, 6

Bu çalışmada kullanılan geri dönüştürülmüş PA 66, Kordsa Teknik Tekstil (Kocaeli, Türkiye) tarafından tedarik edilmiştir, enjeksiyonla kalıplama ve ekstrüzyon uygulamalarına uygundur ve hiçbir katkı maddesi içermemektedir. Kullanılan PA 66'nın relatif viskozitesi (ISO 307) (% 96 sulfürik asit) 2,66 – 3,05 aralığında, amino uç grubu (amino end group) 20-40 mmol/kg, yoğunluğu (23℃) 1,14 g/cm^3 (ISO 1183), erime noktası (DSC) (ISO 11357) 260-265℃ dir. PA 66, petrol bazlı hekzametilendiamin ile adipik asidin reaksiyonu sonucunda elde edilmektedir (18). Görünümü sarımsı beyaz olup, granül formundadır.

3.1.3. Katkılar

3.1.3.1. Antioksidanlar

Çoğu plastik malzemenin özellikleri, prosesleri sırasında ya da kullanım ömürleri boyunca olumsuz bir şekilde değişir.

Bu değişiklikler şunlardır (58):

- Zincir bozulmasında kaynaklı mukavemet azalması
- Sertleşmeye, kırılganlığa neden olabilen çapraz bağlanma
- Renk bozulmasına yol açan kromoforik (chromophoric) grupların gelişmesi
- Poliolefinlerdeki karbonil grupları gibi polar grupların gelişmesiyle elektriksel yalıtım özelliklerinde bozulma

Bu tür yapısal değişiklikler, kimyasal reaksiyonların bir sonucudur. Antioksidanlar, plastiklerin proses sırasında ve kullanımı sırasında ısıl nedenlerle oluşan oksidasyon sonucu bozularak yaşlanmalarını önlemek amacıyla kullanılırlar (58). Bu çalışmada kullanılan polimerler yüksek sıcaklıklarda işlendiklerinden ısıl oksidasyon riski altındadır. Bu çalışmada fenolik ve fosfit yapılı antioksidan karışımı kullanılmıştır.

3.1.3.2. Kaydırıcılar

Kaydırıcı veya yağlayıcı maddeler, plastik malzemelerin prosesi sırasında kolaylık sağlamak amacıyla formulasyona dahil edilen katkı maddeleridir. Farklı işlevlere sahip çeşitli kaydırıcı türleri vardır (58). Temelde iç veya dış kaydırıcı olmak üzere 2 ana gruba ayrılırlar. İç kaydırıcılar; işleme sırasında polimer molekülleri arasındaki sürtünmeleri düşürerek malzemenin eriyik akış oranını artırırlar ve böylece işleme için gerekli enerji miktarını düşürmüş olurlar. Bu katkılar kimyasal olarak işlenen polimer ile uyumlu katkılardır. Dış kaydırıcılar ise genelde polimer ile uyumlu değillerdir ve işleme sırasında malzeme ile vida, kovan ya da kalıp arasında ince bir film tabakası oluşturarak malzemenin metal aksamlardan daha kolay ayrılmasını sağlar. Bazı kaydırıcılar, kaydırıcılık özelliği yanında dispersiyon özelliğini de sağlamaktadır. En yaygın olanları:

- Polietilen Wax: Proses sırasında dispersiyon sağlar. Özellikle yüksek dolgulu polimer harmanları bileşimlerinde kullanılırlar.

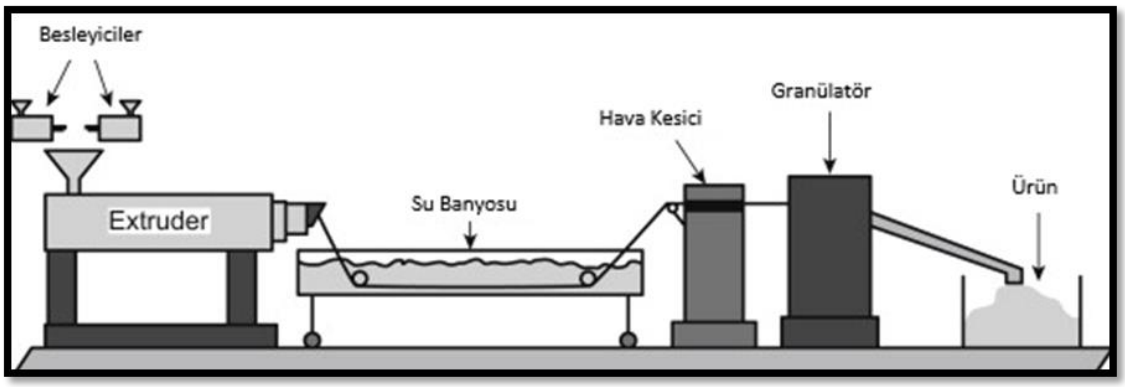
- Montan Wax: PA, PC, PET, PBT, POM gibi mühendislik plastiklerinin prosesinde kullanılırlar. Düşük oranlarda kullanılmalarına rağmen, yüksek ısıl kararlılık sağlarlar.
- Amit Wax: Çok güçlü bir dış kaydırıcı ve kalıp ayırıcıdır. Amit kökenli polimerlerde iyi sinerjik etki gösterir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda işlenmesi gereken mühendislik polimerlerinde çok iyi bir kaydırıcı ve kalıp ayrıcıdır. Uyumlu oldukları yapılar daha çok iç kaydırıcı etki gösterirken, uyumlu olmadıkları polimerlerde dış kaydırıcı etki gösteririler.
- Metalik Stearatlar: Çinko, kalsiyum, lityum oksidlerin stearik asid ile reaksiyonu sonucu elde edilen metalik stearatlardır. Metal oksidin polimer ile olan etkisine bağlı olarak iç veya dış kaydırıcı etkisi gösterirler. Bileşim prosesinde PE Wax ile birlikte en çok kullanılan kaydırıcılar metalik stearatlardır. Kullanılan polimer türüne göre stearatın tipide değişiklik gösterir.

Bu çalışmada metalik stearat tipi kaydırıcı kullanılmıştır.

3.2. YÖNTEMLER

3.2.1.Ekstrüzyon Prosesi

Ekstrüzyon prosesi, polimerik malzemelerin işlenmesi için ekstrüderlerin kullanıldığı entegre bir sistemdir. Bu proses şu kısımlardan oluşmaktadır: kurutma, besleyiciler, ekstruder, su banyosu, hava kesici ve granülatör (Şekil 3.1).



Şekil 3. 1. Polimer bileşimleri hazırlama prosesi (59)

Ekstruder sıcaklık profili doğru ayarlanmamışsa, ürün bileşenleri doğru formüle edilmemişse, vida konfigürasyonu polimer bileşimi üretimi için uygun tasarlanmamışsa, soğutma banyosu sıcaklık doğru ayarlanmadıysa veya diğer herhangi bir yanlış çalışma

koşulu, istenen ürün özelliklerine ulaşmaya engeldir. Bu nedenle bu proses tüm bileşenleriyle düşünülmelidir.

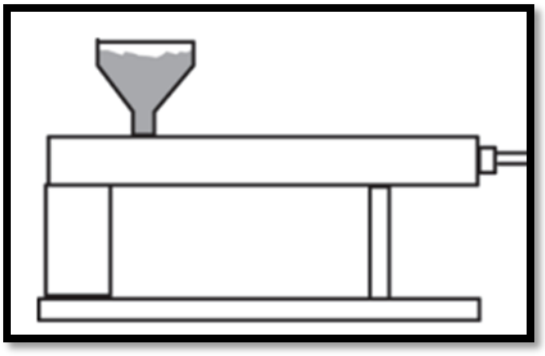
3.2.1.1. Kurutma

Bazı polimerler, neme bağlı polimer bozulmasını ortadan kaldırmak için ekstrüzyondan önce kurutulmalıdır. Poliamit, polyester (polietilen tereftalat [PET] ve polibütilen tereftalat [PBT]) ve polikarbonat higroskopiktir ve havadaki nemi hızla emer. Ekstrüzyon sıcaklıklarında, nem, bu malzemeleri daha düşük moleküler ağırlıklı polimerlere indirgeyerek daha düşük performans göstermelerine neden olur. Polimerdeki fazla nem, ekstruderde buhara dönüştürülür ve mevcut miktara bağlı olarak, üründe delikler veya köpüklü yüzey gibi kusurlara neden olur. Kurutulmamanın neden olduğu problemlerin yanı sıra aşırı kurutma da, polimerin özelliklerinin kötüleşmesine ve sararmaya neden olacağından, kaçınılması gereken bir durumdur. Bu çalışmada kullanılan polimerler PA 56 ve PA 66, PLC kontrollü vakumlu kurutma silolarında 80°C'de 4 saat kurutulmuşlardır. Kurutulan polimerler kurutma silolarından ekstrudere otomatik olarak beslenmiş, bekleme sırasında ve deneme aralarında nem almaları önlenmiştir.

3.2.1.2. Besleyiciler

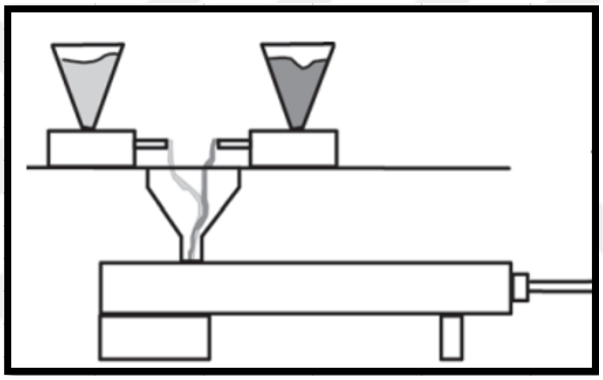
Temelde 3 çeşit besleme mevcuttur (60):

- Taşkın besleme (flood feeding): Malzemenin doğrudan besleme hunisine (hopper) yüklendiği, besleme hunisinin tamamen malzeme ile doldurulduğu besleme çeşididir (Şekil 3.2). Malzemeler besleme boğazı üzerindeki besleme hunisine (hopper) yüklenir ve yerçekimiyle akarak vidanın hareketiyle ekstrudere beslenir. Bu tip beslemede, ekstruderden çıkan polimerin hızı, vida hızıyla doğru orantılıdır; daha yüksek vida hızları daha yüksek verim sağlar.



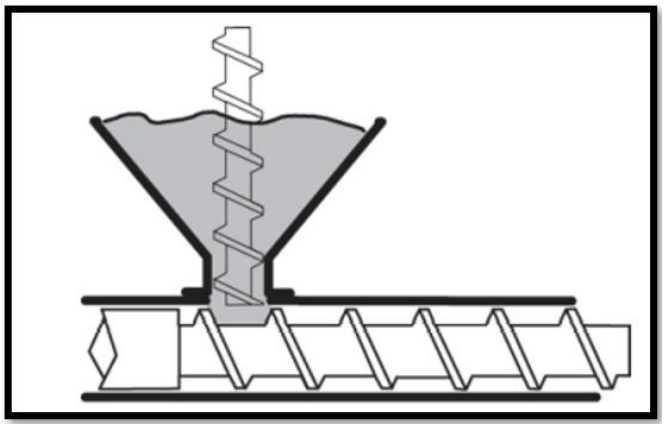
Şekil 3. 2. Taşkın besleme (60)

- Kontrollü azar azar besleme (starve feeding): Malzemeler ana ekstrudere beslenmeden önce gravimetrik olarak tartılır ve formulasyona uygun şekilde kontrollü olarak beslenir (Şekil 3.3). Birden fazla bileşen içeren formülasyonların prosesinin gerçekleştirildiği çift vidalı ektrüderlerde çoğunlukla bu sistem kullanılmaktadır. Besleme hunisinde malzeme birikimi söz konusu değildir. Besleme hızı, ana besleme vidasının hızıyla değil, besleme ünitesi tarafından belirlenir. Bu besleme çeşidinde, köprüleme, tıkanma gibi besleme problemleri ortadan kalkmıştır.



Şekil 3. 3. Starve besleme (60)

- Crammer besleme: Yığın yoğunluğu (bulk density) düşük, köprü oluşturmaya meyilli ve beslenmesi zor malzemeler için verimli çalışan bir sistemdir (Şekil 3.4). Crammer içindeki bir vida mekanizması, malzemeyi ekstrudere iletir.



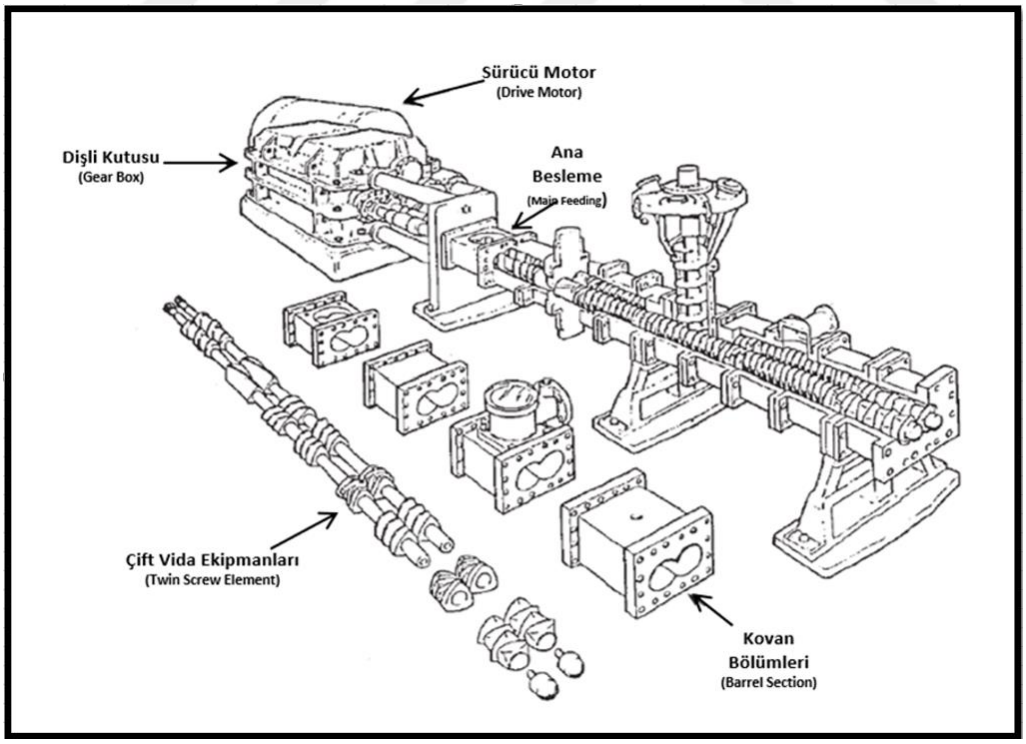
Şekil 3. 4. Crammer besleme (60)

Denemelerde Brabender marka tek vidalı gravimetrik kontrollü azar azar besleme sistemi ile besleme yapılmıştır.

3.2.1.3. Ekstrüder

Ekstrüzyon, bir ya da daha fazla plastiğin eritilerek şekillendirildiği bir üretim prosesidir. Boru, profil, kablo, levha gibi sadece şekillendirme yapılan proseslerde tek vidalı ekstruderler kullanılırken, polimer eriyik içerisine dolgu, takviye, katkı malzemeleri eklenerek, yeni bir karışımla nitelikli bileşimler elde edilen proseslerde çift vidalı ekstruderler kullanılmaktadır. Şekil 3.5'te çift vidalı bir ekstruderin yapısı gösterilmektedir. Çift vidalı ekstruderlerde yivli şaft üzerine vida parçaları istenen sıraya göre dizilir. Ayrıca vidaların yerleştiği kovanlar da modülerdir. Soğutma ve ısıtma sistemleri bu kovanlardadır. Proses sırasında sıcaklık kontrolü bu sistemle sağlanır.

Eş yönlü dönen (co-rotating) çift vidalı ekstruderler, polimerlerin dolgu, takviye ve katkı malzemeleriyle karıştırılması için kullanılan en yaygın ektrüder tipidir. Nitelikli ürün elde etmek için formülasyon ne kadar önemliyse, vida konfigürasyonu da o kadar önemlidir.



Şekil 3. 5. Çift vidali ekstruderin yapısı

Proses sırasında, polimer ekstruderden geçerken üzerinde çeşitli işlemler gerçekleşir. Bu işlemlere göre ekstruder prosesindeki bölgeler şu şekilde adlandırılır (62): giriş ve

taşıma (intake and conveying), erime (melting), atmosferik gaz giderme (atmospheric venting), karıştırma (mixing), vakumla gaz giderme (vacuum venting) ve dozajlama (metering) bölgeleri. Doğru elemanlar ve doğru vida konfigürasyonu seçimi, her bölgenin performansını optimize eder. Bu bölgelerin işlevleri Tablo 3.1 de özetlenmiştir.

Tablo 3. 1. Ekstruder proses bölgelerinin işlevleri (62)

Bölgeler (Zones)	Bölgenin Adı	Bölgenin İşlevi
Bölge 1	Giriş bölgesi (intake zone)	Katı malzemenin ektrüdere girdiği ve taşındığı bölgedir.
Bölge 2	Erime bölgesi (melting zone)	Polimerin yumuşadığı, eridiği ve kısmen karışmanın başladığı bölgedir.
Bölge 3	Gaz giderme bölgesi (venting zone)	Erimenin başlamasıyla ortaya çıkan uçuçuların ve nemin dışarıya salındığı bölgedir. Bu bölgede degazörler mevcuttur.
Bölge 4	Karıştırma bölgesi (mixing)	Dispersif ve distrübütif karıştırma elemanları ile karıştırmanın verimli olarak gerçekleştiği bölgedir.
Bölge 5	Vakum bölgesi (vacuum zone)	Uçucu ve nemin gerekli seviyeye düşürüldüğü bölgedir. Vakum ünitesi mevcuttur.
Bölge 6	Dozajlama bölgesi (metering zone)	Polimer eriyik karışımın kafadan çıktığı bölgedir. Bu bölgede gerekli basıncın oluşturulması gerekir.

Ekstruderdeki bölgelerin işlevlerine göre vidada doğru elemanı seçmek ve doğru sıralamayı yapmak gerekir. Öncelikle vida tasarımı etkili bir erime ve karıştırma sağlamalıdır. İkinci olarak da polimerin verimli bir şekilde ekstrudere girişini ve çıkışını sağlıyor olması gerekir. Taşıyıcı vida elemanları (conveying elements), yoğurma blokları (kneading blocks) ve diğer karıştırma elemanları ekstruderin çeşitli bölgelerinde çalışan elemanlardır. Giriş bölgesinde polimeri ve diğer malzemelerin ektrüderin bir sonraki bölümüne ilerlemesini sağlayacak taşıyıcı elemanlar, erime bölgesinde etkili karışmayı sağlayacak yoğurucu bloklar ve erime bölgesinden sonra taşıyıcı, karıştırıcı vida elemanları ve / yoğurucu bloklar yer almalıdır (Şekil 3.6).

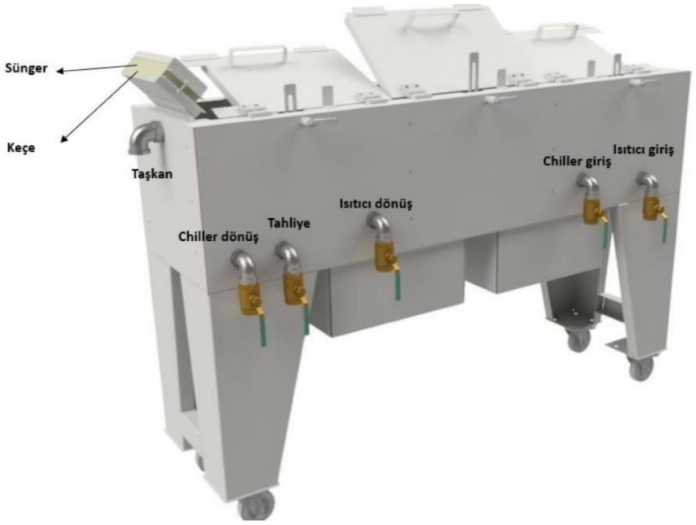


Şekil 3. 6. Vida blokları

Denemelerde Krauss Maffei Berstorff marka, bir ana besleme, iki yan beslemeye sahip, 9 bölgeli, eş yönlü dönen çift vidalı ekstruder kullanılmıştır (co-rotating twin screw extruder). Vida çapı 25 mm dir ve L/D oranı 44'tür. Vida konfigürasyonu PA 56 ve PA 66 karışımlarının prosesi için düzenlenmiştir.

3.2.1.4. Su Banyosu

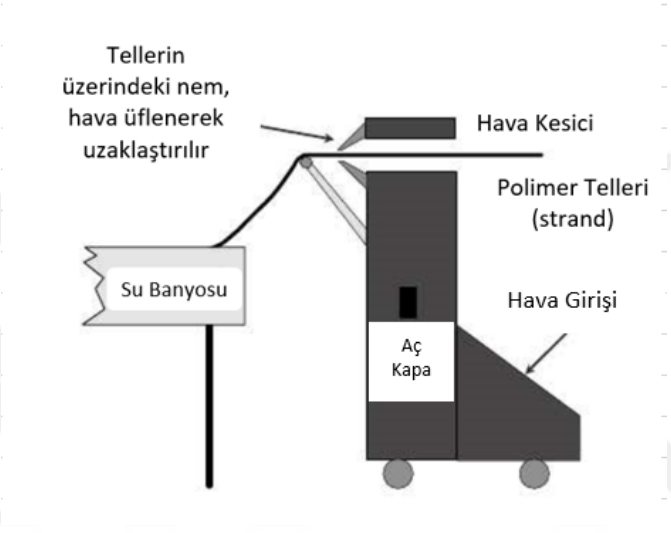
Ekrüderden çıkan, elyaf formundaki polimer karışımı, soğutulmak üzere su banyosuna girer. Su banyosunun sıcaklığı, ekstruder kafasından çıkan elyafların (strand) işlenebilirliği için önemlidir. Su banyosu (Şekil 3.7) çok sıcak olursa elyafların yüzeyi soğumaz ve sert bir tabaka oluşturmaz. Bu da proses sırasında kopmalara neden olur. Su çok soğuk olursa da elyafların yüzeyleri aniden soğur. Elyafların yüzeyinde kalın soğuk bir tabaka oluşur ve eriyik haldeki içi kısımlarda vakum etkisi yaratır. Bu da merkezi delik granüllerin oluşmasına neden olur.



Şekil 3. 7. Su banyosu

3.2.1.5. Hava Üfleyici

Su banyosundan çıkan elyafların üzerinde kalan nem ve su damlaları hava kesici (air knife) ya da hava sıyırıcı (air stripper) ile uzaklaştırılır (Şekil 3.8). Hava kesici, elyafların üzerine kuru hava ince bir çizgi olarak üfleyerek bu işlemi gerçekleştirirken, hava sıyırıcı vakumlayarak elyafların üzerindeki nemi uzaklaştırır. Hava üfleyici veya hava sıyırıcısından çıkan elyaflar granülatöre gider.

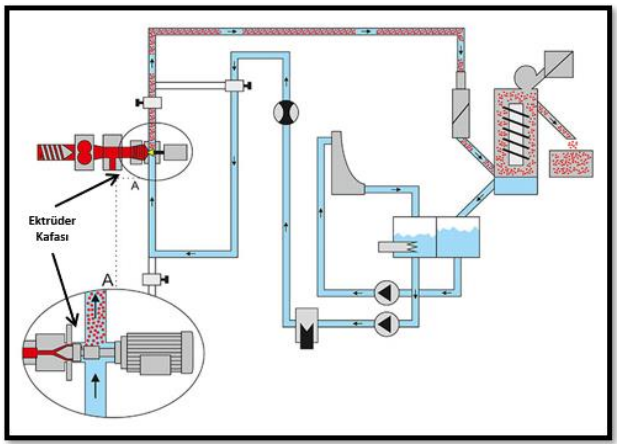


Şekil 3. 8. Hava kesici

3.2.1.6. Granülatör

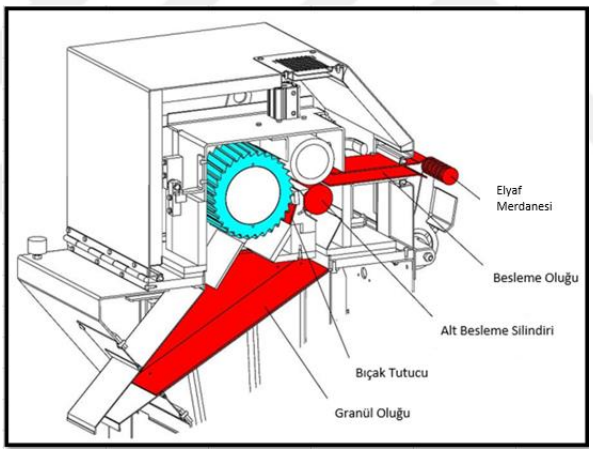
Hava üfleyici veya hava sıyırıcısından çıkan elyaflar granülatöre gider. Temel olarak 3 çeşit granülatör vardır: elyaf granülatör (strand pelletizer), sualtı granülatör (die face underwater pelletizer), su kaydırmalı granülatör (water slide pelletizer).

Su kaydırmalı granülatörde elyaflar, eğimli bir su kaydırağından geçerler ve suyla birlikte kesilirler. Buradan da kurutmaya giderler. Sualtı granülatörde (Şekil 3.8) kafadan çıkan eriyik doğrudan sulu bir ortamla temas eder ve suyun içinde kesilir. Bu sistem su banyosu + hava kesici + pelletleştirici 3'lü sisteminin yerini alır. Yüksek verimde çalışmak için uygun bir sistemdir. 350°C'nin altında işlenen polimerler için uygun bir sistemdir.



Şekil 3. 9. Sualtı granülatör (die face underwater pelletizer)

Elyaf granülatör (strand pelletizer) (Şekil 3.10) yaygın kullanılan tipik bir granülatör mekanizmasıdır. Burada hız önemlidir. Hız yüksek olduğunda, düşük çaplı granüller, düşük olduğunda yüksek çaplı granüller oluşur. Yapılan çalışmada Schneider marka, elyaf granülatör kullanılmıştır.



Şekil 3. 10 Elyaf granülatör (strand pelletizer)

3.2.2. Karışımların Hazırlanması

Karışımların tartımlarında Mettler Toledo marka MS32001L/01 model hassas terazi kullanılmıştır. Her bir deney grubuna ait karışımlar 10'ar kg olarak hazırlanmıştır ve formulasyonda % 0,5-1,0 oranında antioksidan ve % 0,1-1,0 oranında kaydırıcı ile karıştırılmıştır. Her deney paketindeki antioksidan ve kaydırıcı oranı aynıdır. PA 56 ve PA 66 oranları değiştirilmiştir. PA 56 / PA 66'nın deney setlerine göre yüzde dağılımı Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3. 2. PA 56 / PA 66 harmanları bileşimlerinin karışım oranları

	PA 66 (%)	PA 56 (%)
DENEME 1	100	-
DENEME 2	50	50
DENEME 3	40	60
DENEME 4	30	70
DENEME 5	20	80
DENEME 6	-	100

Belirtilen oranlarda polimer harmanları Krauss Maffei Berstorff marka, 9 bölgeli, eş yönlü dönen çift vidalı ekstruderde 230-290°C sıcaklık aralığında, 9 bar basınç altında, 400-500 rpm ve %50-60 tork ile işlenmiştir ve granül hale getirilerek, nem almayan çok katmanlı alüminyum paketlere konulmuştur.

3.2.3. Test Numunelerinin Hazırlanması

Test numuneleri basılmadan önce etüvde 80°C' de 2-4 saat kurutulmuştur ve ilgili testlerin numune boyutlarına göre Engel marka spex victory 80 model enjeksiyon makinesinde kalıplanarak basılmıştır. Test öncesinde tüm test numuneleri 23°C' de 24 saat şartlandırılmıştır. Enjeksiyon kalıplama proses bilgisi Tablo 3.3' te verilmiştir.

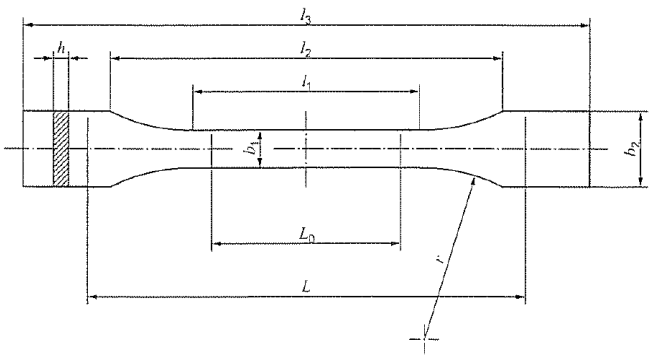
Tablo 3. 3. Enjeksiyon makinesi proses şartları

Sıcaklık	250-280 °C
Kalıp Sıcaklığı	80-85 °C
Kapama Gücü	500 kN
Enjeksiyon Hızı	75 mm/s
Ütüleme Basıncı	40 bar
Ütüleme Süresi	15 sn
Soğutma Süresi	10 sn

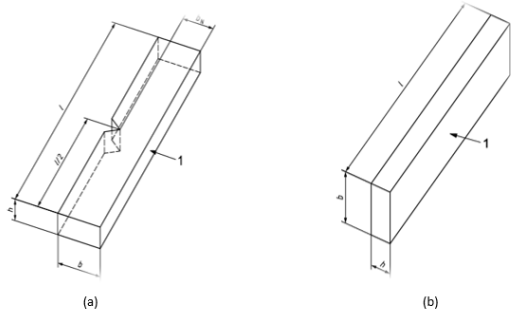
Test numunelerinin yapılacak testlere göre ölçüleri Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3. 4. Test numunelerinin standarlara göre ölçüleri

Test Adı	**Test Standardı**	**En (mm)**	**Boy (mm)**	**Kalınlık (mm)**
Çekme Testi (Şekil 3.11)	ISO 527-1	170	h = 4,0 ± 0,2 l_1= 80 ± 2 l_2 =109,3 ± 3,2 l_3 = 170 b_2= 20,0 ± 0,2 b_1= 10,0 ± 0,2 r = 24 ± 1	4
Üç Nokta Eğme Testi (Şekil 3.12)	ISO 178	80 ± 2	10 ± 0,2	4 ±0,2
Izod Darbe-çentikli (Şekil 3.12(a))	ISO 180	80 ± 2	10 ± 0,2	4 ±0,2
HDT (yük altında eğilme sıcaklığı) (Şekil 3.12(b))	ISO 75-2	80 ± 2	10 ± 0,2	4 ±0,2
VICAT Yumuşama Sıcaklığı	ISO 306	30	30	4



Şekil 3. 11. Çekme testi papyon (dog-bone) numunesi boyutları



Şekil 3. 12. (a) Darbe ve (b) Üç nokta eğme, HDT testi çubuk numunesi boyutları

3.2.4. Testler

3.2.4.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre testi, bir polimerik malzemenin ısı kapasitesinin sıcaklık ile nasıl değiştiğine odaklanan bir termal analiz yöntemidir. Bu testte, polimer ısıtılırken, soğutulurken veya sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan veya salıverilen enerji miktarı ölçülür. Bu testte, referans ile numuneden gelen veya uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir.

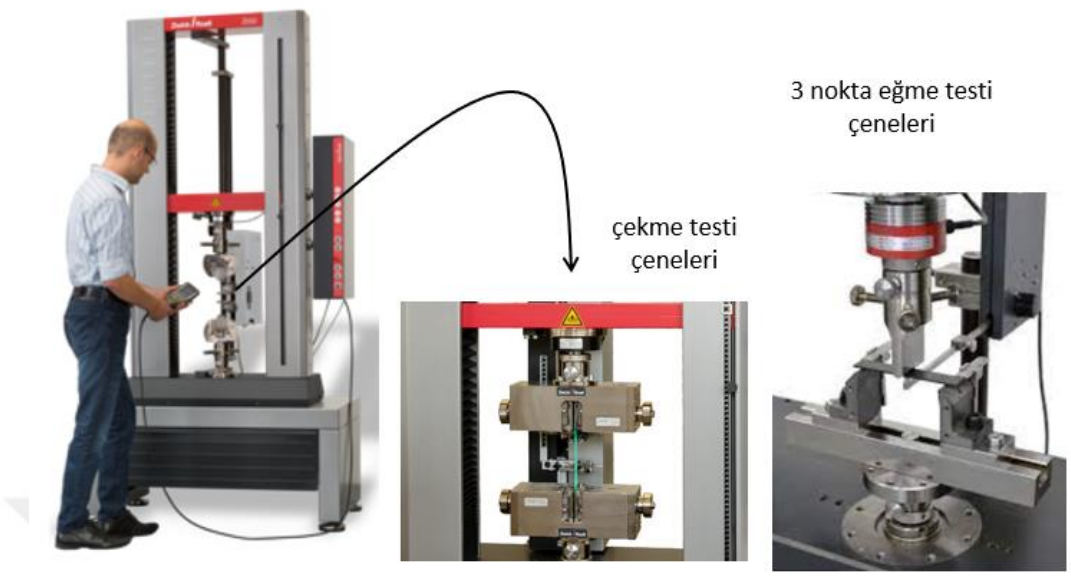
3.2.4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), kontrollü bir ortamda bir malzemedeki ağırlık değişimini sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak ölçen bir termal analiz tekniğidir.

3.2.4.3. Çekme Testi

Çekme testi (tensile test), plastik malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan yaygın test yöntemlerinden biridir. Bu testle plastik malzemenin dayanabileceği en yüksek yük veya mukavemet belirlenir.

Bu tez çalışmasında çekme testi , ISO 527-2 test standardına göre yapılmıştır ve Zwick marka Z020 tip test cihazı (Şekil 3.13) kullanılmıştır. Test sonucunda gerilim-boyut değiştirme grafiği elde edilir ve bu grafikten faydalanılarak malzemenin kopma mukavemeti, çekme mukavemeti, elastik modülü ve % uzama değeri elde edilir.



Şekil 3. 13. Zwick marka Z020 tip çekme ve 3 nokta eğme test cihazı

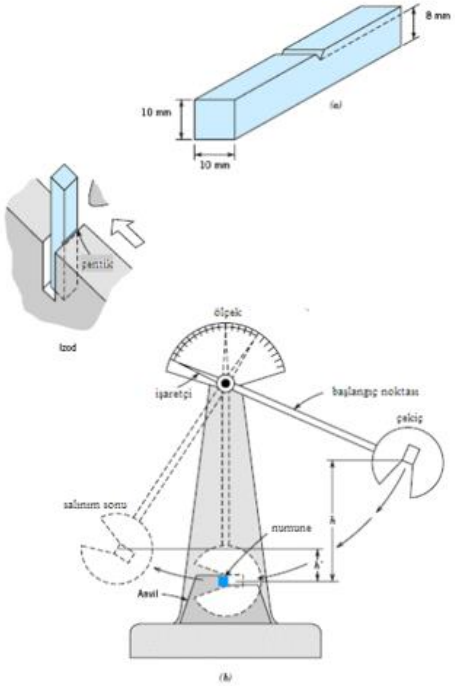
ISO 527-2 test standardında belirtilen ölçülerden 1A test çubuğu (kaşık, papyon, dumbbell, dog-bone) enjeksiyon kalıplama ile oda sıcaklığında basılmıştır. (Şekil 3.11)

3.2.4.4. Üç Nokta Eğme Testi (Flexural Test)

Üç nokta eğme testi, malzemenin eğilmeye karşı mukavemetini ölçmek için yapılır.
Bu tez çalışmasında üç nokta eğme testi , ISO 178 test standardına göre oda sıcaklığında yapılmıştır ve Zwick marka Z020 tip test cihazı (Şekil 3.13) kullanılmıştır. Test sonucunda eğme mukavemeti, eğme modülü ve uzama % si değerleri elde edilmiştir.

3.2.4.5. Darbe Dayanımı Testi (Impact Strength Test)

Malzemelerin darbeye darşı dayanımını ölçmek için darbe testi yapılır. Bu tez çalışmasında izod çentikli darbe testi yapılmıştır (Şekil 3.15). İzod darbe testinde test numunesi, test düzeneğine dik olarak yerleştirilir. Bu testler numuneye çentik açılarak ya da çentiksiz olarak yapılabilmektedir. Bu tez çalışmasında numuneler, çentikli (8 mm çentik derinliği) olarak oda sıcaklığında izod için ISO 180 standartlarına göre, Zwick marka, HIT-50P Model cihazda test edilmiştir.



Şekil 3. 14. Izod darbe testi

3.2.4.6. Sabit Yük Altında Eğilme (Sapma) Sıcaklığı (HDT)

Yük altında eğilme sıcaklığı belirleme testi, polimerin kullanım sıcaklığını belirlemek için yapılan testtir(Tablo 3.6). Polimer yüksek sıcaklık altında sabit bir yüke maruz bırakılır. Test numunesi dakikada 2°C hızla ısıtılanbir yağ banyosuna yerleştirilir ve numunenin 0,26 mm eğildiği andaki sıcaklığı ölçülür. Bu tez çalışmasında, bu test ISO 75'e göre Metot A, 1,80 Mpa, 120°C/saat hızla ısıtılarak, Zwick marka test cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Tablo 3. 5. Yük altında eğilme sıcaklığı belirleme test metotları

Metot	Isıtma Hızı (°C/saat)	Uygulanan Kuvvet (N)
A 50	50	10
B 50	50	50
A 120	120	10
B 120	120	50

3.2.4.7. VICAT Yumuşama Sıcaklığı Testi (VICAT Softening Temperature)

VICAT yumuşama sıcaklığı, polimerin yumuşama sıcaklığını belirlemek için yapılan testtir (Tablo 3.7). Test numunesi dakikada 2°C hızla ısıtılan bir yağ banyosuna konulur ve numunenin üzerine 1 mm^2 çapında bir iğne yerleştirilir. Bu iğnenin 1 mm numunenin içine saplandığı sıcaklık, VICAT yumuşama sıcaklığıdır. Bu tez çalışmasında, bu test ISO 306' ya göre Metot B, 50 N, 50°C/saat hızla ısıtılarak, Zwick marka test cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Tablo 3. 6. VICAT yumuşama sıcaklığı test metotları

Metot	Eğilme Mukavemeti (Mpa)
A	1,80
B	0,45
C	8,00

4. BULGULAR

Geleneksel fosil yakıtların azlığı, petrol fiyatlarındaki istikrarsızlık, çevresel kaygılar ve buna bağlı olarak daha katı çevresel düzenlemeler, plastik ürünlerin sürdürülebilir kaynaklardan hazırlanmasını kaçınılmaz hale getirmiştir. Sürdürülebilirlik (sustainability) kavramı artık polimer endüstrisinin ana kavramları haline gelmiş ve Ar-Ge çalışmalarının odak noktası olmuştur. Bu tez çalışmasında hedef, yeni geliştirilmiş bir polimer olan yarı biyo bazlı PA 56'nın bileşim formülasyonlarının ve prosesinin geliştirilmesidir.

PA56'ya farklı oranlarda PA 66 karıştırılarak harmanlar hazırlanmış ve harmanların performansları incelenmiştir. PA 56'nın yarı biyo bazlı olmasının yanısıra, harmanlara eklenen PA 66'nın geri dönüşümden elde edilmiş olması, sürdürülebilirlik kapsamında önemli bir maddedir.

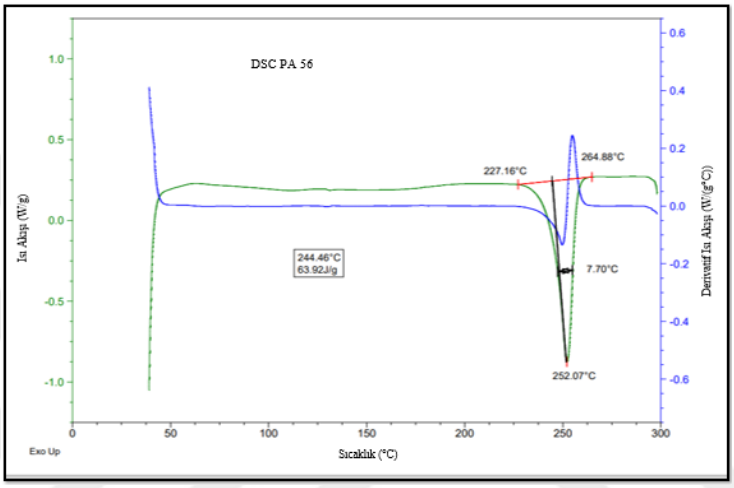
Bu tez çalışmasında kullanılan PA 56 ve PA 66'ya DSC ve TGA ısıl karakterizasyon testleri yapılmış ve test sonuçları aşağıda tanımlanmıştır. Tablo 4.1'de yüzde karışım oranları verilen PA 56/PA 66 harmanları bileşimlerinin çekme, üç nokta eğme, darbe ve ısıl testleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen değerler maddeler halinde tanımlanmıştır.

Tablo 4. 1. PA 56 / PA 66 harmanlarındaki farklı poliamit yüzdeleri

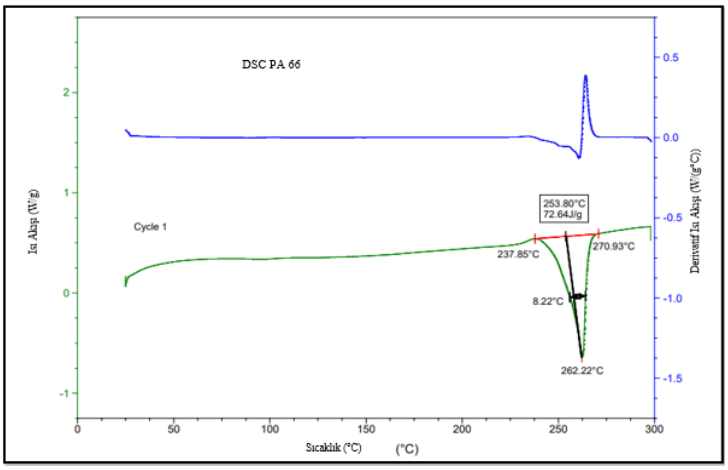
	PA 66 (%)	PA 56 (%)
DENEME 1 (%100 PA 66)	100	-
DENEME 2 (%50 PA 66 + %50 PA 56)	50	50
DENEME 3 (%40 PA 66 + %60 PA 56)	40	60
DENEME 4 (%30 PA 66 + %70 PA 56)	30	70
DENEME 5 (%20 PA 66 + %80 PA 56)	20	80
DENEME 6 (%100 PA 56)	-	100

4.1. DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE (DSC) SONUÇLARI

Bu tez çalışmasında elde edilen harmanların hazırlanmasında hammadde olarak kullanılan PA 56 ve PA 66 polimerleri diferansiyel taramalı kalorimetri yöntemiyle incelenmiştir. DSC erime grafikleri ve test sonuçları aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4. 1. PA 56 diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) grafiği



Şekil 4. 2. PA 66 diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) grafiği

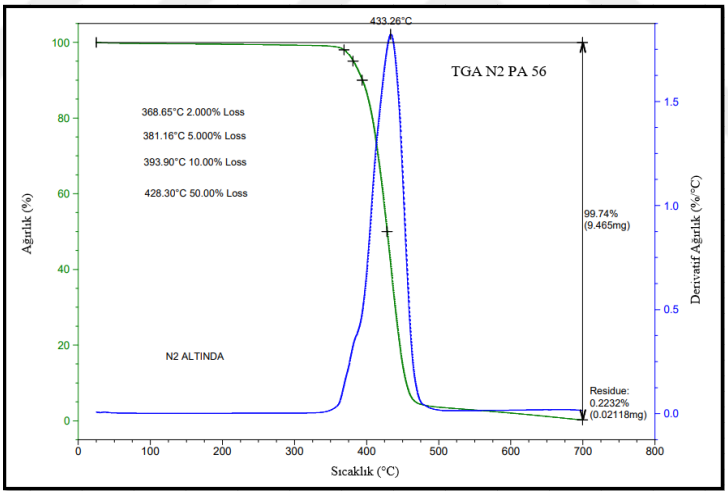
Tablo 4. 2. PA 56 ve PA 66 polimerlerinin DSC sonuçları: Erime eğrisi başlangıç ($T_{başlangıç}$), tepe (T_{tepe}), son (T_{son}) sıcaklık değerleri ve erime entalpileri (ΔH).

	PA 56	PA 66
$T_{başlangıç}$ (°C)	227,2	237,9
T_{tepe} (°C)	252,1	262,2
T_{son} (°C)	264,9	270,9
ΔH (J/g)	63,9	72,6

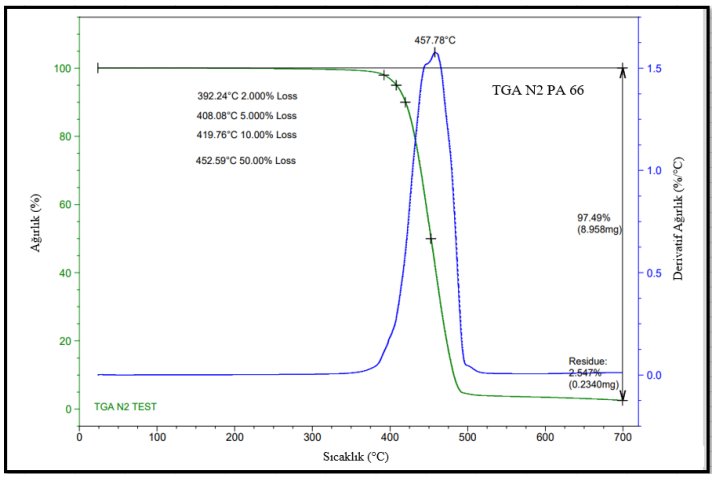
Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'deki DSC eğrileri incelendiğinde sırasıyla PA 56 ve P66 polimerlerinin endotermik erime eğrileri görülmektedir. Tablo 4.2'de erime eğrilerinin başlangıç, tepe ve son noktalarına ait sıcaklık değerleri ve eğri altında kalan alandan hesaplanan entalpi (ΔH) değerleri listelenmiştir. Her iki polimerin erime başlangıç ve tepe değerleri arasında yaklaşık 10°C fark olduğu ve PA 56'nın 10°C daha erken eridiği tespit edilmiştir.

4.2. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA) SONUÇLARI

Bu tez çalışmasında kullanılan PA 56 ve PA 66 polimerlerine TGA testleri yapılmıştır. TGA grafikleri ve test sonuçları aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4. 3. PA 56 N_2 altında TGA grafiği

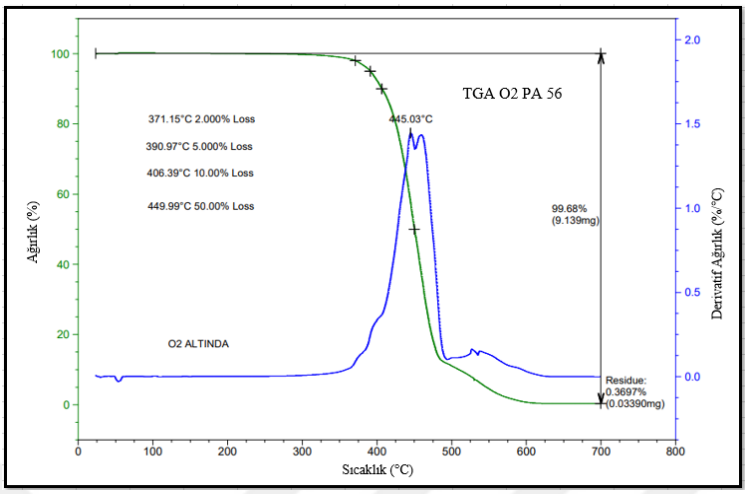


Şekil 4. 4. PA 66 N_2 altında TGA grafiği

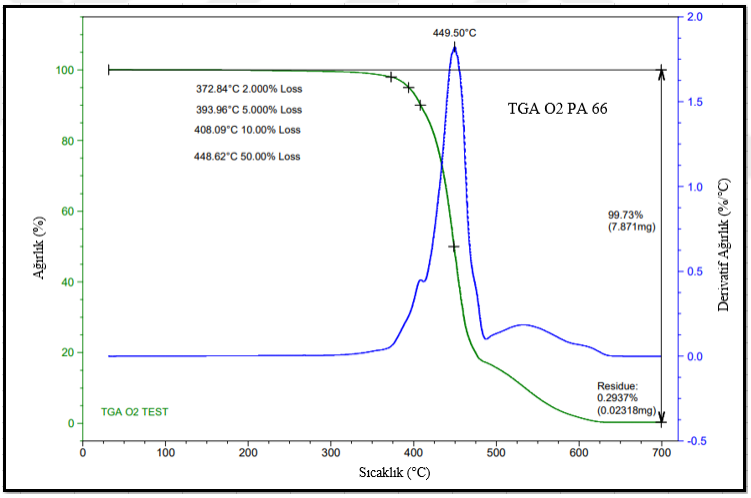
Tablo 4. 3. N_2 atmosferinde gerçekleştirilen TGA sıcaklık değerleri (° C)

Ağırlık Kaybı (%)	PA56	PA66
2	368,6	392,2
5	381,2	408,1
10	393,9	419,8
50	428,3	452,6

Tez çalışmasında kullanılan PA 56 ve PA 66 polimerleri azot ve oksijen atmosfetinde termogravimetrik analiz ile incelenmiş ve ısıl dayanımları ile ısıl ve oksidatif bozunma davranışları gözlenmiştir. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te sırasıyla PA 56 ve PA 66'ya ait azot atmosferinde gerçekleştirilen TGA analizi sonucunda elde edilen Sıcaklık - % Ağırlık grafikleri görülmektedir. İnert atmosferde gerçekleşen bu ısıl bozunma eğrileri incelendiğinde PA 56'nın 220^{o}C ve PA66'nın 280^{o}Cden itibaren ağırlık kaybederek ısıl bozunmaya maruz kaldıkları tespit edilmiştir. Isıl bozunmanın her iki polimer için tek kademede gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Tablo 4.3'te her iki polimer için azot atmosferinde gerçekleştirilen TGA analizinde farklı % ağırlık kayıplarına hangi sıcaklıklarında ulaşıldığı listelenmiştir. TGA eğrileri ve Tablo 4.3 incelendiğinde PA 56'nın yaklaşık 220^{o}C'den itibaren önce azar azar ağırlık kaybetmeye başladığı, yaklaşık 350^{o}C'den itibaren ağırlık kaybının hızlandığı görülmektedir. PA 66'nın ise 280^{o}C'ye kadar kararlı olduğu, yükselen sıcaklıkla ağırlık kaybının arttığı gözlemlenmektedir. Tablo 4.3'te farklı % ağırlık kayıplarına ulaşılan sıcaklıklar karşılaştırıldığında, PA 56'nın PA 66'ya kıyasla benzer ağırlık kayıplarına yaklaşık 25^{o}C kadar daha erken ulaştığı, daha erken bozunduğu görülmektedir.



Şekil 4. 5. PA 56 O_2 altında TGA grafiği



Şekil 4. 6. PA66 O_2 altında TGA grafiği

Tablo 4. 4. O_2 atmosferinde gerçekleştirilen TGA sıcaklık değerleri (° C)

Ağırlık Kaybı (%)	PA56	PA66
2	371,2	372,8
5	391,0	393,9
10	406,4	408,1
50	450,0	448,6

Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da sırasıyla PA 56 ve PA 66'ya ait oksijen atmosferinde gerçekleştirilen TGA analizi sonucunda elde edilen Sıcaklık - % Ağırlık grafikleri

görülmektedir. Oksijen atmosferde gerçekleşen bu oksidatif bozunma eğrileri incelendiğinde PA 56 ve PA 66'nın yaklaşık olarak aynı sıcaklıkta, 290^{o}C'den itibaren ağırlık kaybederek oksidatif bozunmaya maruz kaldıkları görülmüştür. Bozunmanın her iki polimer için de iki kademede gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Yaklaşık 475^{o}C'de ilk kademe ağırlık kayıpları meydana gelmiş, farklı bir mekanizma ile ikinci bozunma adımı gerçekleşmiş ve yaklaşık 600^{o}C üzerinde ikinci kademe ağırlık kaybı tamamlanmıştır. Tablo 4.4'de her iki polimer için oksijen atmosferinde gerçekleştirilen TGA analizinde farklı % ağırlık kayıplarına hangi sıcaklıklarında ulaşıldığı listelenmiştir. Tablo 4.4 incelendiğinde PA 56'nın ve PA 66'nın sıcaklığa bağlı olarak çok benzer bir ağırlık kaybı profili gösterdiği görülmektedir.

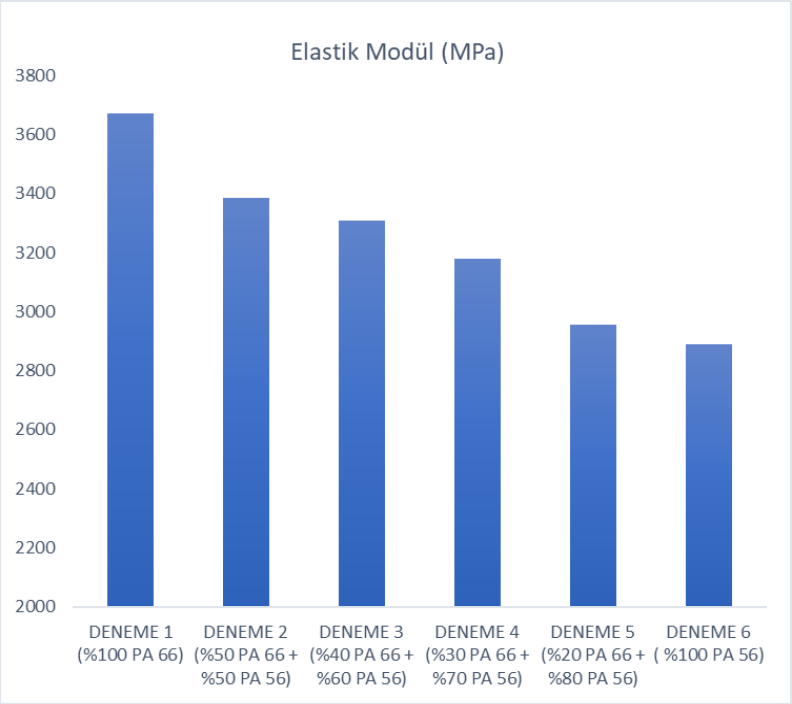
4.3. ÇEKME TESTİ SONUÇLARI

4.2.1. Elastik Modül

Yapılan PA 56 / PA 66 harmanları bileşimlerine ait numunelerden, 10 tekrar yapılarak gerçekleştirilen çekme testi sonuçlarından elde edilen ortalama elastik modülü değerleri, Tablo 4.2'de verilmiştir. Grafiksel gösterim Şekil 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4. 5. Elastik modül değerleri (MPa)

Denemeler	Ortalama
DENEME 1 (%100 PA 66)	3670
DENEME 2 (%50 PA 66 + %50 PA 56)	3385
DENEME 3 (%40 PA 66 + %60 PA 56)	3310
DENEME 4 (%30 PA 66 + %70 PA 56)	3178
DENEME 5 (%20 PA 66 + %80 PA 56)	2956
DENEME 6 (%100 PA 56)	2890



Şekil 4. 7. Elastik modül değerlerinin grafiksel gösterimi

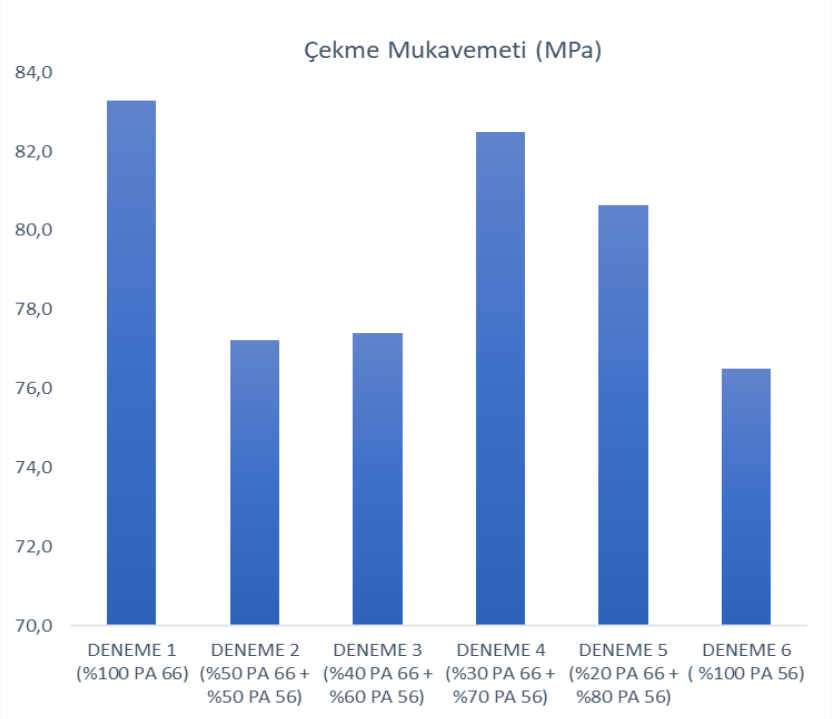
Elastik modül değeri saf PA 66'da en yüksek değerde, %100 PA 56'da ise en düşük değerdedir. Farklı oranlarda PA 56 ve PA 66 içeren harmanlara ait elastik modül değerleri bu iki sınır arasında yer almakta olup, harmandaki PA 66 oranı arttıkça elastik modülün arttığı gözlemlenmektedir. Elastik modül değerleri incelendiğinde PA 56'nın PA 66'ya kıyasla daha elastik olduğu ve yapıdaki esnekliğin harmanlardaki PA 66 yüzdesinin artışı ile azaldığı gözlemlenmektedir.

4.2.2. Çekme Mukavemeti

Yapılan PA 56 / PA 66 harmanları bileşimlerine ait numunelerden, 10 tekrar yapılarak elde edilen ortalama çekme mukavemeti değerleri Tablo 4.3' de verilmiştir. Grafiksel gösterim Şekil 4.2' de verilmiştir.

Tablo 4. 6. Çekme mukavemeti değerleri (MPa)

Denemeler	Ortalama
DENEME 1 (%100 PA 66)	83,1
DENEME 2 (%50 PA 66 + %50 PA 56)	77,3
DENEME 3 (%40 PA 66 + %60 PA 56)	77,4
DENEME 4 (%30 PA 66 + %70 PA 56)	82,5
DENEME 5 (%20 PA 66 + %80 PA 56)	80,6
DENEME 6 (%100 PA 56)	76,5



Şekil 4. 8. Çekme mukavemeti değerlerinin grafiksel gösterimi

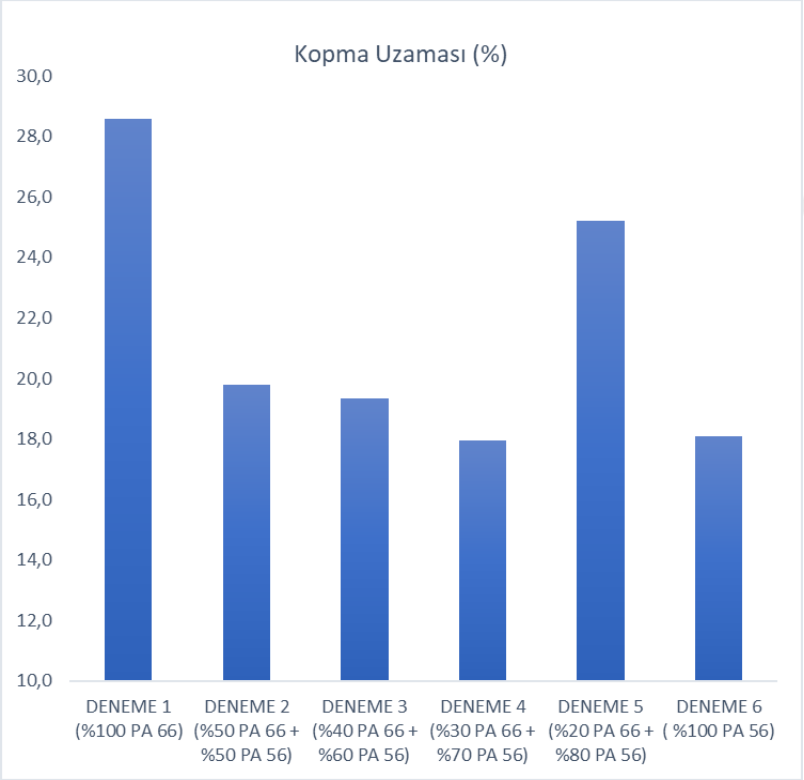
%100 PA 66'nın çekme dayanımı (83,1 MPa) %100 PA 56'nın çekme dayanımına (76,5 MPa) oranla yüksektir. Elde edilen harmanlarda PA 56'ya artan oranlarda PA 66 ilave edildiğinde, %20 ve %30 PA 66 dıurumunda, çekme dayanımı değerleri önce hızla artmakta, %70 PA 56 - % 30 PA 66 durumunda maksimuma ulaşmakta (82,5 MPa), sonra artan PA 66 oranlarında azalmaktadır. Harmanlarda en yüksek çekme dayanımına ulaşılan %70 PA 56 - % 30 PA 66 durumunda çekme dayanımı değerinin (82,5 MPa), %100 PA 66'nın çekme dayanımına (83,1 MPa) yakın olduğu gözlemlenmektedir.

4.2.3. Kopma Uzaması

Yapılan PA 56 / PA 66 harmanları bileşimlerine ait numunelerden, 10 tekrar yapılarak elde edilen ortalama kopma uzaması (%) değerleri, Tablo 4.4' de verilmiştir. Grafiksel gösterim Şekil 4.3' de verilmiştir.

Tablo 4. 7. Kopma uzaması (%)

Denemeler	*Ortalama*
DENEME 1 (%100 PA 66)	28,6
DENEME 2 (%50 PA 66 + %50 PA 56)	19,8
DENEME 3 (%40 PA 66 + %60 PA 56)	19,3
DENEME 4 (%30 PA 66 + %70 PA 56)	17,9
DENEME 5 (%20 PA 66 + %80 PA 56)	25,2
DENEME 6 (%100 PA 56)	18,1



Şekil 4. 9. Kopma uzaması değerlerinin grafiksel gösterimi

%100 PA 66'nın kopmada uzama (%) değeri (%28,6), çekme dayanımına benzer şekilde, %100 PA 56'ya göre (%18,1) daha yüksektir. Kopma uzama değerinin yüksek oluşu polimer yapının mekanik dayanımının bir göstergesidir. Harmanlar durumunda sadece % 80 PA 56 - %20 PA 66 harmanında (Deneme 5) kopmada uzama değeri bir

maksimum göstermiş ve %25,2 değerine ulaşılmıştır. Bu davranış çekme dayanımındaki artış ile de uyumludur.

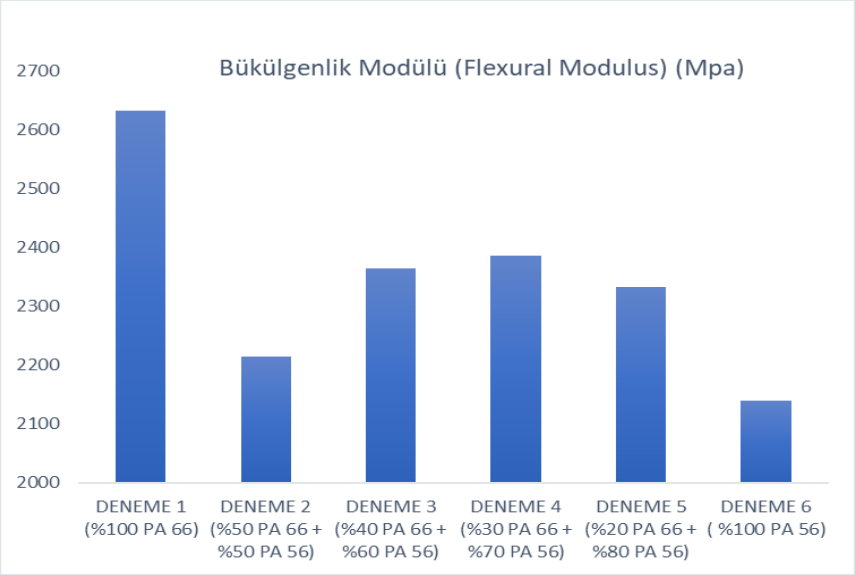
4.4. ÜÇ NOKTA EĞME TESTİ SONUÇLARI

4.4.1. Bükülgenlik Modülü (Flexural Modulus)

Yapılan PA 56/PA 66 harmanları bileşimlerine ait numunelerden, 10 tekrar yapılarak elde edilen ortalama bükülgenlik modülü (flexural modulus) değerleri Tablo 4.5' de verilmiştir. Grafiksel gösterim Şekil 4.4' te verilmiştir.

Tablo 4. 8. Bükülgenlik modülü (MPa)

Denemeler	Ortalama
DENEME 1 (%100 PA 66)	2632
DENEME 2 (%50 PA 66 + %50 PA 56)	2214
DENEME 3 (%40 PA 66 + %60 PA 56)	2364
DENEME 4 (%30 PA 66 + %70 PA 56)	2386
DENEME 5 (%20 PA 66 + %80 PA 56)	2332
DENEME 6 (%100 PA 56)	2140



Şekil 4. 10. Bükülgenlik modülü değerlerinin grafiksel gösterimi

%100 PA 66'nın Bükülgenlik modülü (MPa) %100 PA 56'ya göre yüksektir. 3 Nokta eğme testinde uygulanan basınca göre malzemelerin esnekliği karşılaştırıldığında PA 56'nın PA 66'ya göre daha esnek bir davranış gösterdiği görülmektedir. PA 66 ise baskıya karşı daha dirençli ve nispeten daha rijittir. Harmanların bükülgenlik modülleri

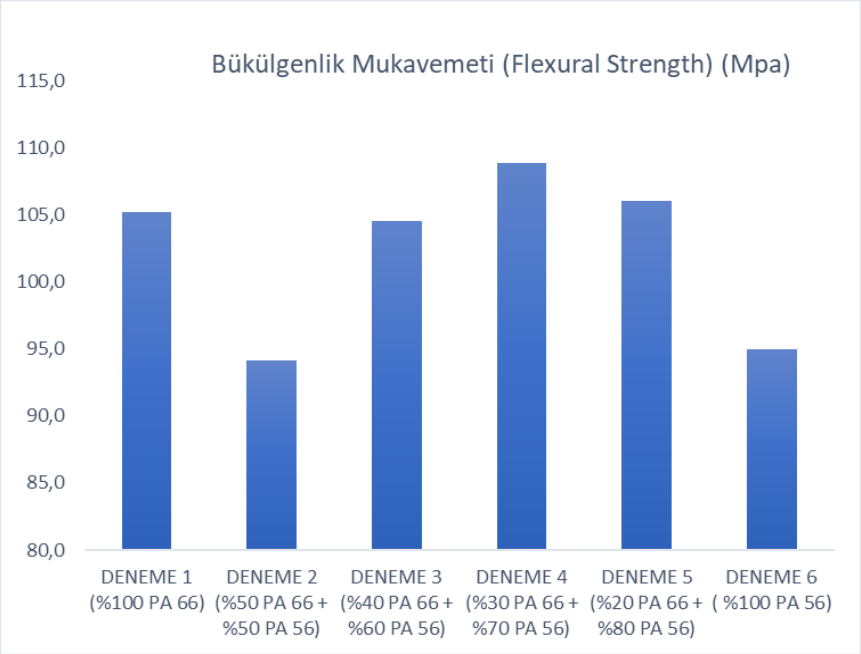
incelendiğinde Modül değerlerinin PA66 ve PA 56'nın modül değerleri arasında yer almakla birlikte harman içerisindeki PA 66 oranı arttıkça modül değerinin arttığı, belirli bir orandan sonra azaldığı görülmektedir. Harmanlar içerisinde maksimum bükülgenlik modülü 2386 MPa ile %70 PA 56 - %30 PA66 harmanına aittir.

4.4.2. Bükülgenlik Mukavemeti (Flexural Strength)

Yapılan PA 56 / PA 66 harmanları bileşimlerine ait numunelerden, 10 tekrar yapılarak elde edilen ortalama bükülgenlik mukavemeti (flexural strength) değerleri Tablo 4.6'de verilmiştir. Grafiksel gösterim Şekil 4.5' te verilmiştir.

Tablo 4. 9. Bükülgenlik mukavemeti (MPa)

Denemeler	Ortalama
DENEME 1 (%100 PA 66)	105,2
DENEME 2 (%50 PA 66 + %50 PA 56)	94,2
DENEME 3 (%40 PA 66 + %60 PA 56)	104,5
DENEME 4 (%30 PA 66 + %70 PA 56)	108,8
DENEME 5 (%20 PA 66 + %80 PA 56)	106,0
DENEME 6 (%100 PA 56)	95,0



Şekil 4. 11. Bükülgenlik mukavemeti değerlerinin grafiksel gösterimi

%100 PA 66'nın bükülgenlik dayanımı dayanımı (105,2 MPa), %100 PA 56'nın bükülgenlik dayanımına (95 MPa) oranla yüksektir. Elde edilen harmanlarda PA 56'ya artan oranlarda PA 66 ilave edildiğinde, bükülgenlik dayanımı değerlerinin önce arttığı,

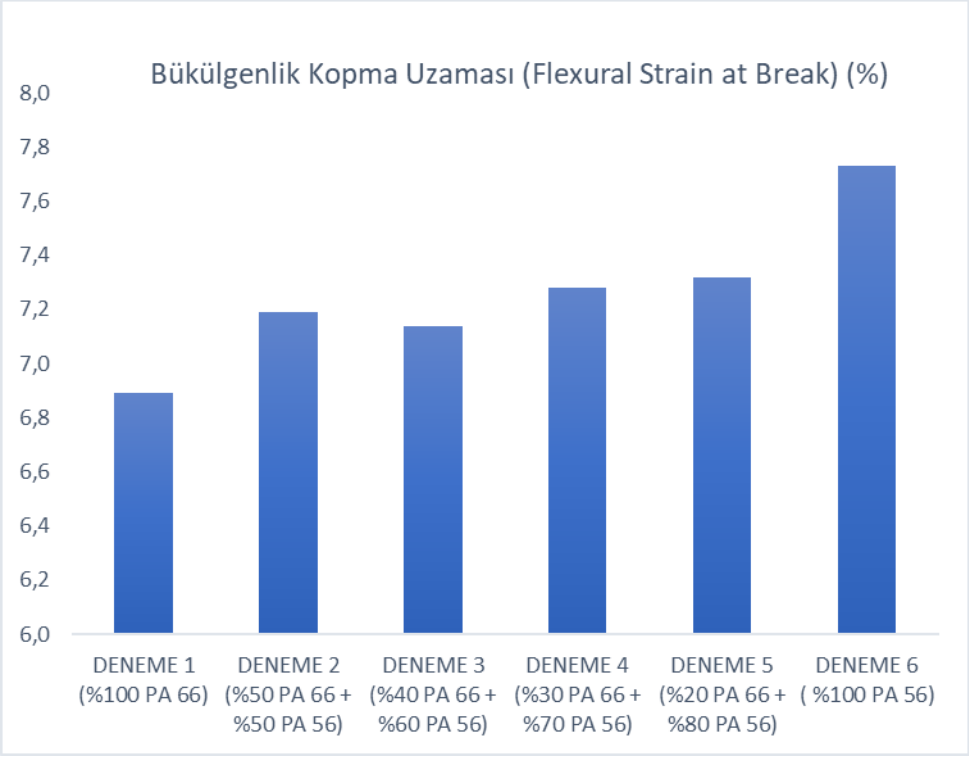
bir maksimuma ulaştığı ve sonra artan PA 66 oranlarıyla azalarak bir dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. %70 PA 56 - % 30 PA 66 durumunda dayanımın maksimuma ulaştığı (108,8 MPa) ve değer olarak %100 PA 66'dan daha yüksek bir bükülgenlik dayanımı gösterdiği görülmektedir.

4.4.3. Bükülgenlik Kopma Uzaması (Flexural Strain at Break)

Yapılan PA 56/PA 66 harmanları bileşimlerine ait numunelerden, 10 tekrar yapılarak elde edilen ortalama bükülgenlik uzaması (flexural strain at break) değerleri Tablo 4.7' de verilmiştir. Grafiksel gösterim Şekil 4.6' te verilmiştir.

Tablo 4. 10. Bükülgenlik kopma uzaması (%)

Denemeler	Ortalama
DENEME 1 (%100 PA 66)	6,9
DENEME 2 (%50 PA 66 + %50 PA 56)	7,2
DENEME 3 (%40 PA 66 + %60 PA 56)	7,1
DENEME 4 (%30 PA 66 + %70 PA 56)	7,3
DENEME 5 (%20 PA 66 + %80 PA 56)	7,3
DENEME 6 (%100 PA 56)	7,7



Şekil 4. 12. Bükülgenlik kopma uzaması değerlerinin grafiksel gösterimi

Bükülgenlik kopma uzaması (%) değerleri incelendiğinde esnek yapılı PA 56'nın en yüksek kopma uzaması değerine sahip olduğu, PA 66'nın ise en düşük değere sahip olduğu görülmektedir. Harmanlar incelendiğinde farklı bileşimdeki harmanların kopmada uzama değerlerinin PA 66 ve PA 56'nın değerleri arasında yer aldığı, artan PA 66 oranlarıyla çok hafif bir azalma olmakla birlikte yakın değerlere sahip oldukları tespit edilmiştir.

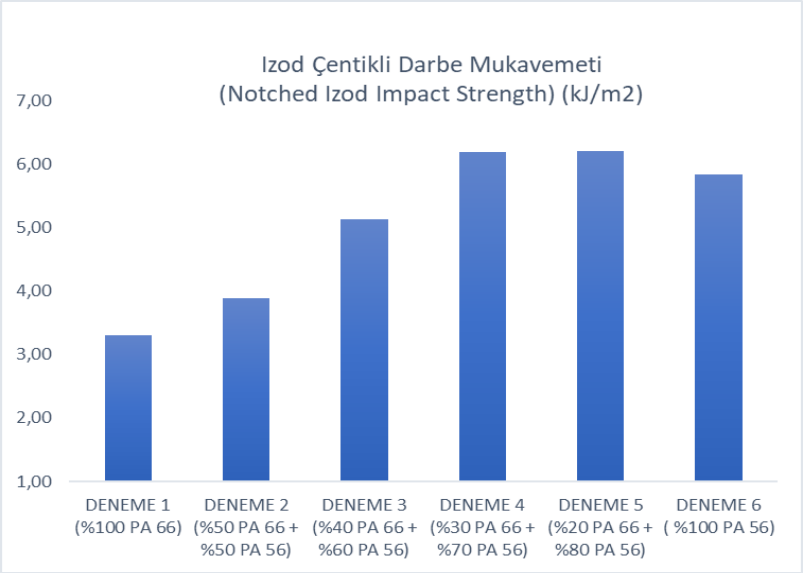
4.5. DARBE DAYANIMI TESTİ SONUÇLARI

4.5.1. Izod Çentikli Darbe Mukavemeti

Yapılan PA 56/PA 66 harmanları bileşimlerine ait numunelerden, 10 tekrar yapılarak elde edilen ortalama izod çentikli darbe mukavemeti (notched izod impact strength) değerleri Tablo 4.9' de verilmiştir. Grafiksel gösterim Şekil 4.7' te verilmiştir.

Tablo 4. 11. Izod çentikli darbe mukavemeti (kJ/m^2)

Denemeler	Ortalama
DENEME 1 (%100 PA 66)	3,31
DENEME 2 (%50 PA 66 + %50 PA 56)	3,89
DENEME 3 (%40 PA 66 + %60 PA 56)	5,14
DENEME 4 (%30 PA 66 + %70 PA 56)	6,20
DENEME 5 (%20 PA 66 + %80 PA 56)	6,21
DENEME 6 (%100 PA 56)	5,84



Şekil 4. 13. Izod çentikli darbe mukavemeti değerlerinin grafiksel gösterimi

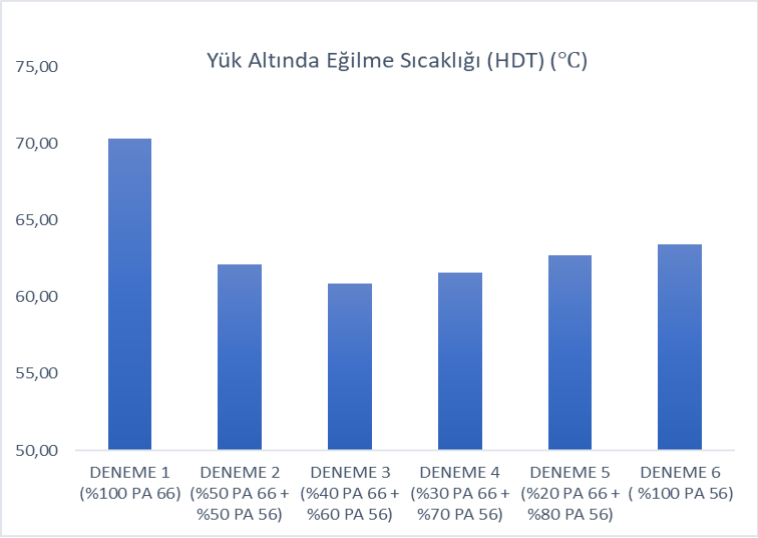
Izod çentikli darbe mukavemeti değerleri incelendiğinde esnek yapısı sebebiyle PA 56, PA 66'ya göre daha yüksek darbe dayanımına sahiptir. Harmanların darbeye karşı dayanımları incelendiğinde %70 PA 56 - %30 PA 66 ve %80 PA 56 - %20 PA 66 harmanları en yüksek değerlere sahiptirler ki bu harmanlar en esnek hammadde olan PA 56'dan da daha yüksek ortalama Izod darbe dayanımı değerlerine sahiptirler. %^='dan daha fazla PA 66 içeren harmanlarda artan PA 66 oranıyla darbe dayanımında düşme gözlenmiştir.

4.6. SABİT YÜK ALTINDA EĞİLME(SAPMA) SICAKLIĞI (HDT)

Yapılan PA 56 / PA 66 harmanlarına ait numunelerden, 3'er tekrar yapılarak elde edilen ortalama sabit yük altında eğilme sıcaklığı (HDT) (℃) değerleri Tablo 4.10'de verilmiştir. Grafiksel gösterim Şekil 4.9' da verilmiştir.

Tablo 4. 12. Yük altında eğilme sıcaklığı (HDT) (℃)

Denemeler	Ortalama
DENEME 1 (%100 PA 66)	70,30
DENEME 2 (%50 PA 66 + %50 PA 56)	62,10
DENEME 3 (%40 PA 66 + %60 PA 56)	60,90
DENEME 4 (%30 PA 66 + %70 PA 56)	61,60
DENEME 5 (%20 PA 66 + %80 PA 56)	62,70
DENEME 6 (%100 PA 56)	63,40



Şekil 4. 14. Sabit yük altında eğilme sıcaklığı değerlerinin grafiksel gösterimi

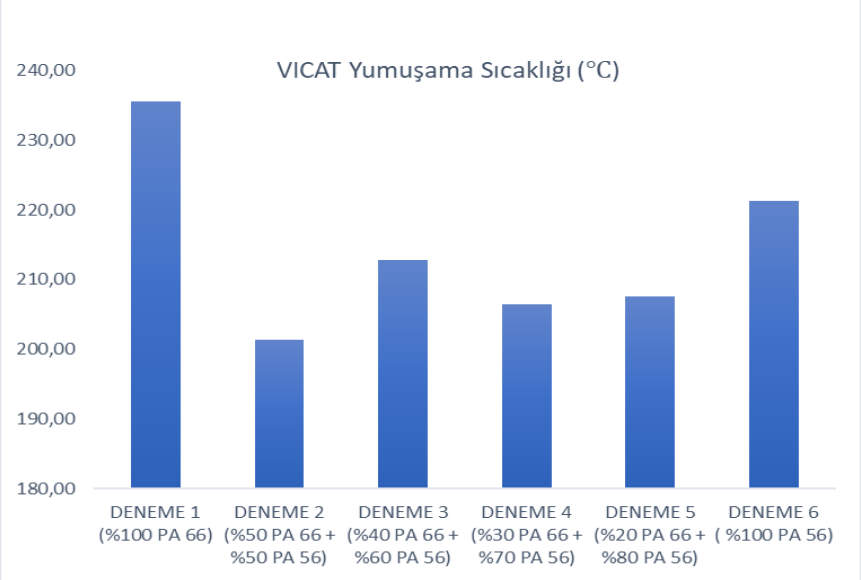
Yük altında eğilme sıcaklığı (HDT) (°C) test sonuçları değerlendirildiğinde PA 66'nın sabit yük altında ısıl deformasyona karşı direncinin en yüksek olduğu gözlemlenmektedir. PA 66 durumunda yük altında deformasyonun 70,3°C'de başladığı tespit edilmiştir. PA 56 ve harmanlarda HDT değerlerinin 60°Cler civarında ve benzer değerlere sahip olduğu gözlenmektedir.

4.7. VICAT YUMUŞAMA SICAKLIĞI

Yapılan PA 56 / PA 66 harmanları bileşimlerine ait numunelerden, 3'er tekrar yapılarak elde edilen ortalama VICAT yumuşama sıcaklığı (°C) değerleri Tablo 4.11'de yer almaktadır. Grafiksel gösterim Şekil 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4. 13. VICAT Yumuşama sıcaklığı (°C)

Denemeler	Ortalama
DENEME 1 (%100 PA 66)	235,50
DENEME 2 (%50 PA 66 + %50 PA 56)	201,30
DENEME 3 (%40 PA 66 + %60 PA 56)	212,80
DENEME 4 (%30 PA 66 + %70 PA 56)	206,50
DENEME 5 (%20 PA 66 + %80 PA 56)	207,60
DENEME 6 (%100 PA 56)	221,20



Şekil 4. 15. VICAT Yumuşama sıcaklığı değerlerinin grafiksel gösterimi

Vicat yumuşama sıcaklığı (°C) testinde sabit yük altında test iğnesinin artan sıcaklıkla polimer yapıya 1 mm batması için gerekli sıcaklık tespit edilmektedir. Bu durum malzemenin sıcaklık ile yumuşama özelliğinin belirlenmesine yöneliktir. Sonuçlar değerlendirildiğinde PA 66'nın artan sıcaklıkla batmaya karşı sertliğini 235,5^{o}C'ye kadar koruduğunu göstermektedir. Vicat yumuşama sıcaklığı daha esnek yapılı PA 56 için 221,2 ^{o}C'dir. PA 56, PA 66'ya kıyasla sıcaklığa karşı sertliğini yaklaşık 15^{o}C kadar daha düşük sıcaklıkta kaybetmektedir. Harmanların yumuşama sıcaklıkları incelendiğinde her iki hammaddeye göre daha düşüktür ve 200-212^{o}C aralığında yer almaktadır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, PA56'ya farklı oranlarda PA 66 karıştırılarak harmanlar hazırlanmış ve ürünlerin mekanik ve ısıl performansları incelenmiştir. PA 56'nın yarı biyo bazlı olmasının yanısıra, harmanlara eklenen PA 66'nın geri dönüşümden elde edilmiş olması, sürdürülebilirlik kapsamında önemlidir.

Harmanlama (blending), homopolimerlerin bazı özelliklerini iyileştirmek için kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu tez çalışmasında PA 56'nın hem kendi katkı bileşimlerinin üretilmesi, hem de PA 56 ve geri dönüştürülmüş PA 66 harmanlarının üretim prosesleri üzerinde çalışılarak, ilgili formulasyonların ve proses şartlarının geliştirilmesi hedeflenmiştir. PA 56'ya, %20, %30, %40 ve %50 geri dönüştürülmüş PA 66 karıştırılarak farklı harmanlar elde edilmiştir.

PA 56 / PA 66 harmanlarının bileşimlerini elde etmek için bir eş yönlü, çift vidalı ekstrüder (co-rotating twin screw extruder) kullanılmıştır. Prosesi iyileştirmek ve ürünlerin performansını arttırmak için formülasyonlarda kaydırıcı ve ısı stabilizatörleri gibi katkı malzemeleri kullanılmıştır. Elde edilen PA 56 / PA 66 harman bileşimlerine çekme (ISO 527), üç nokta eğme (ISO 178), izod darbe dayanımı (ISO 180) gibi mekanik testler, sabit yük altında eğilme sıcaklığı (HDT) (ISO 75-2) ve VICAT (ISO R306) yumuşama sıcaklığı gibi ısıl özelliklerle ilgili testler yapılmış ve aralarındaki farklar incelenmiştir.

Proses şartlarının belirlenmesi aşamasında her iki hammadde polimerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) karakterizasyonları yapılmıştır. Analizler sonucunda PA 56 ve PA 66 polimerlerinin sırasıyla 230-265^{o}C ve 237-270^{o}C sıcaklık aralıklarında eridiği ve oksijenli ortamda 290^{o}C üzerinde ağırlık kaybederek bozunduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre proses parametreleri belirlenmiştir.

Çekme test sonucları incelendiğinde; elde edilen harmanlarda PA 56'ya artan oranlarda PA 66 ilave edildiğinde, %20 ve %30 PA 66 dıurumunda, çekme dayanımı değerleri

önce hızla artmakta, %70 PA 56 - % 30 PA 66 durumunda maksimuma ulaşmakta (82,5 MPa), sonra artan PA 66 oranlarında çekme dayanımı değeri azalmaktadır Çekme dayanımı değeri %100 PA 66'da en yüksek ve %100 PA 56'da ise en düşük değerdedir. %70 PA 56 - % 30 PA 66 harman yapısında ulaşılan çekme dayanımı değeri %100 PA 66'nın çekme dayanımı değerine yakındır. Kopma uzaması (%) değeri hazırlanan harmanlar içerisinde %80 PA 56 - %20 PA 66 harmanında % 25,2 ile en yüksek değerdedir.

%100 PA 66'nın Bükülgenlik modülü (MPa) %100 PA 56'ya göre oldukça yüksektir. 3 Nokta eğme testinde uygulanan basınca göre malzemelerin esnekliği karşılaştırıldığında PA 56'nın PA 66'ya göre daha esnek bir davranış gösterdiği görülmektedir. Harmanların bükülgenlik modülleri incelendiğinde Modül değerlerinin PA 66 ve PA 56'nın modül değerleri arasında yer almakla birlikte harman içerisindeki PA 66 oranı arttıkça modül değerinin arttığı, belirli bir orandan sonra azaldığı görülmektedir. Harmanlar içerisinde maksimum bükülgenlik modülü 2386 MPa ile %70 PA 56 - %30 PA66 harmanına aittir.

Harmanlarda PA 56'ya artan oranlarda PA 66 ilave edildiğinde, bükülgenlik dayanımı değerlerinin önce arttığı, bir maksimuma ulaştığı ve sonra artan PA 66 oranlarıyla azalarak bir dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. %70 PA 56 - % 30 PA 66 durumunda dayanımın maksimuma ulaştığı (108,8 MPa) ve değer olarak %100 PA 66'dan daha yüksek bir bükülgenlik dayanımı gösterdiği görülmektedir.

Bükülgenlik dayanımı (MPa) değeri PA 66 ve %70 PA 56 + %30 PA 66 karışımında en yüksek değerdedir. Bükülgenlik kopma uzaması (%) değerleri değer olarak yakın olmakla birlikte PA 56'da en yüksek değerdedir, en düşük PA 66 dadır. Harmanlara ait değerler bu iki değer arasında yer almaktadır.

Esnek yapısı sebebiyle PA 56, PA 66'ya oranla daha yüksek Izod çentikli darbe mukavemetine sahiptir. Bununla birlikte %70 PA 56 + %30 PA 66 ve %80 PA 56 + %20 PA 66 harmanında darbe mukavemeti PA 56'ya göre bir miktar artmış, sonra en artan PA 66 oranlarıyla azalmıştır.

Mekanik mukavemet testlerinde görülen benzer davranış polimer yapıları ve etkileri ile açıklanabilir. PA 56 ve PA 66 yaklaşık olarak benzer erime noktalarına sahiptir. DSC eğrileri tepe noktaları: PA 56: 252,1^{o}C ve PA 66: 262,2 ^{o}C (Bkz. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2).

PA 56 ve PA 56-PA 66 harmanlarına ait kristalizasyon davranışları literatürde yer almaktadır. PA 56'nın kristallenme davranışının hidrojen bağlarının yapısı sebebiyle farklı olduğu bilinmektedir. PA 56 asimetrik hidrojen bağlarına sahip olması sebebiyle daha düşük kristallenme hızına sahiptir. PA 56-PA 66 harmanlarında PA 66'nın %30'a kadar ilavesi ile PA 56'nın kristallenme hızının, moleküller arası etkileşim sebebiyle arttığı bilinmektedir. PA 66'nın düşük yüzdelerdeki harmanlarda çekirdeklendirme ajanı (nucleating agent) olarak davrandığı öngörülmektedir. REF**Bu yapısal durum ve moleküler etkileşim bu tez ile yapılan mekanik testlerde bazı özelliklerin, %100 PA 56'ya göre %20 ve %30 PA 66 içeren harmanlarda daha yüksek olduğunu ve iyileşme gösterdiğini açıklamaktadır.

Isıl özelliklerle ilgili yapılan Sabit Yük Altında Eğilme Sıcaklığı (HDT) testinde PA 66'nın sabit yük altında ısıl deformasyona karşı direncinin en yüksek olduğu gözlemlenmektedir. PA 66 durumunda yük altında deformasyonun 70,3°C'de başladığı tespit edilmiştir. PA 56 ve harmanlarda HDT değerlerinin 60°Cler civarında ve benzer değerlere sahip olduğu gözlenmektedir. Diğer bir ısıl özellik testi olan Vicat yumuşama sıcaklığı sonuçları incelendiğinde PA 66'nın artan sıcaklıkla batmaya karşı sertliğini 235,5°C'ye kadar koruduğunu göstermektedir. Vicat yumuşama sıcaklığı daha esnek yapılı PA 56 için 221,2 °C'dir. PA 56, PA 66'ya kıyasla sıcaklığa karşı sertliğini yaklaşık 15°C kadar daha düşük sıcaklıkta kaybetmektedir. Harmanların yumuşama sıcaklıkları incelendiğinde her iki hammaddeye göre daha düşüktür ve 200-212°C aralığında yer almaktadır.

Harmanlama (blending), homopolimerlerin bazı özelliklerini iyileştirmek için çok yönlü ve en etkili yöntemdir. Örneğin, PA 6'nın kristalliği, PA 66 ile harmanlanarak verimli bir şekilde azaltılabilir (7). PA 56'nın diğer polimerlerle harmanlanması, diğer daha yavaş kristalleşen polimerler için olduğu gibi PA 56'nın işlenebilirliğini geliştirme yaklaşımlarından biridir. Polimer malzemelerin kristal yapıları, morfolojileri ve özellikleri üzerinde büyük etkilere sahip olan yarı kristalin polimerlerin kristalleşme kinetiği, polimer işleme için kritik bir değişkendir. Bu çalışmada PA 56'nın hem kendi başına, hem de PA 66 (geri dönüştürülmüş) ile yapılan karışımlarının prosesi üzerine çalışılarak proses şartları da geliştirilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Dr. Muralisrinivasan Natama Subramanian (Aralık 2014). Introduction to Polymer Compounding: Raw Materials, Volume 1.

2. Marchildon, K. (2011). Polyamides–still strong after seventy years. *Macromolecular reaction engineering*, *5*(1), 22-54.

3. Uslu, G. (2021). Cam Bilya Partikül İle Takviye Edilmiş Pa66'nın İşlenebilirliği Ve Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Karabük.

4. Green Chemistry (October 2015). Hexamethylenediamine (HMDA) from fossil- vs. bio-based routes: an economic and life cycle assessment comparative study, Issue 10, Page 4693 to 4850

5. CATHAY Presentation Biobased Polyamide – Terryl Bio Based Nylon: Development, Production and Growth Potential Paul J. Caswell, June 2013

6. Liu, X., & Wu, Q. (2002). Polyamide 66/clay nanocomposites via melt intercalation. *Macromolecular Materials and Engineering*, *287*(3), 180-186.

7. Tunçel, K. Ş. (2019). Poli (Hekzametilen Adipamid) Liflerinin Çeşitli Yöntemlerle Karakterizasyonu. *Türkiye Teknoloji ve Uygulamalı Bilimler Dergisi*, *2*(1), 1-10.

8. Liu, B., Zhang, S., Wang, X., Yu, J., & Ding, B. (2015). Efficient and reusable polyamide-56 nanofiber/nets membrane with bimodal structures for air filtration. *Journal of colloid and interface science*, *457*, 203-211.

9. Çukul, D. (2013). Teknik ipliklerde son yıllardaki gelişmelere örnekler. *2013 (Cilt: 20), 91*.

10. Sayer, S. (2014). Mechanical Performance of Polyamid 66 and Influence of Glass Fiber Content on Moisture Absorption. *Materials Testing*, *56*(4), 325-330.

11. Silva, L. R., Davim, J. P., Festas, A., & Abrão, A. M. (2009). Machinability aspects concerning micro-turning of PA66-GF30-reinforced polyamide. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, *41*(9), 839-845.

12. Cheng, K., Teraguchi, M., Kaneko, T., & Aoki, T. (2021). Improved oxygen permeation of a multi-stranded network two-dimensional polymer synthesized by three-step polymerizations of a novel monomer bearing three different polymerizable groups followed by photoexfoliation. *Polymer*, *228*, 123857.

13. Aliyeva, N., Sas, H. S., & Okan, B. S. (2021). Recent developments on the overmolding process for the fabrication of thermoset and thermoplastic composites by the integration of nano/micron-scale reinforcements. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 106525.

14. Murray, R. E., Beach, R., Barnes, D., Snowberg, D., Berry, D., Rooney, S., ... & Hughes, S. (2021). Structural validation of a thermoplastic composite wind turbine blade with comparison to a thermoset composite blade. *Renewable Energy*, *164*, 1100-1107.

15. Kılıçkap, E. (2010). CETP Kompozitlerin Delinmesinde Oluşan Deformasyona Delme Parametrelerinin Etkisinin İncelenmesi, 2. *Ulusal Tasarım İmalat ve Analiz Kongresi*, *77*.

16. Shah, S. Z. H., Megat-Yusoff, P. S. M., Karuppanan, S., Choudhry, R. S., Din, I. U., Othman, A. R., ... & Gerard, P. (2021). Compression and buckling after impact response of resin-infused thermoplastic and thermoset 3D woven composites. *Composites Part B: Engineering*, *207*, 108592.

17. Kandola, B. K., Krishnan, L., Ebdon, J. R., & Myler, P. (2020). Structure-property relationships in structural glass fibre reinforced composites from unsaturated polyester and inherently fire retardant phenolic resin matrix blends. *Composites Part B: Engineering*, *182*, 107607.

18. Page I. B., (2000). Polyamides as Engineering Thermoplastic Materials, iSmithers Rapra Publishing

19. Deopura, B. L., Alagirusamy, R., Joshi, M., & Gupta, B. (Eds.). (2008). *Polyesters and polyamides*. Elsevier.

20. Beşergil B., (2008), Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi

21. Kricheldorf Hans R., (1992), Handbook of Polymer Synthesis, Marcel Dekker, INC.

22. https://www.tasarimdanimalata.com/termoplastik-malzemeler/

23. Kohan, M.C. (1995). Nylon Plastics Handbook, Hanser Publishers

24. Reddy, C.S.K., Ghai, R., Rashmi, V.C., (2003). "Polyhydroxyalkanoates: An Overview", Bioresource Technology, 87 :137–146.

25. Reddy, M.M., Vivekanandhan, S., Misra, M., Bhatia, S., Mohanty, A., (2013). "Biobased Plastics and Bionanocomposites:Current Status and Future Opportunities", Polymer Science, 38 :1653–1689

26. Modi, S., Koelling, K., Vodovotz, Y., (2013). "Assessing the Mechanical, Phase Inversion, and rheologicalproperties of poly-[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate] (PHBV) blended with poly-(L-lactic acid) (PLA)", European Polymer Journal 49, 3681–3690

27. Zinn, M., Witholt, B., Egli, T., (2001). "Occurrence, Synthesis and Medical Application of Bacterial Polyhydroxyalkanoate", Advanced Drug Delivery Reviews 53:5–21

28. Keshavarz, T. and Roy,I., (2010). "Polyhydroxyalkanoates: Bioplastics with a Green Agenda, Current Opinion in Microbiology", 13:321–326

29. Maximilian Lackner, (2015). Bioplastics, TAE (Technische Akademie Esslingen). John Wiley & Sons

30. Shen, L., Haufe, J., Patel, M.K., (2009). Product Overview and Market Projection of Emerging Biobased Plastics, Fınal Report,Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation Utretch University

31. Hazer, B., (2011). Biyobozunur Plastik Ambalaj Malzemeleri, Çerçeve Çalışması, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

32. Leja, K., Lewandowicz, G. (2010). "Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers", Polish Journal of Environmental Studies, 19(2):255-266.

33. Averous, L., Pollet, E., (2012). Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Green Energy and Technology, 10.1007/978-1-4471-4108-2-2

34. Carothers, W. H., & Hill, J. W. (1932). Studies of polymerization and ring formation. XV. Artificial fibers from synthetic linear condensation superpolymers. *Journal of the American Chemical Society*, *54*(4), 1579-1587.

35. Morgan, P.W. (1965). Condensation Polymers, Interscience Publishers New York

36. Bolton, E. K. (1942). Chemical Industry Medal. Development of Nylon. *Industrial & Engineering Chemistry*, *34*(1), 53-58.

37. Bankar, V. G., Spruiell, J. E., & White, J. L. (1977). Melt spinning of nylon 6: Structure development and mechanical properties of as-spun filaments. *Journal of Applied Polymer Science*, *21*(9), 2341-2358.

38. Danford, M. D., Spruiell, J. E., & White, J. L. (1978). Structure development in the melt spinning of nylon 66 fibers and comparison to nylon 6. *Journal of applied polymer science*, *22*(12), 3351-3361.

39. Meyabadi, T. F., Mohaddes Mojtahedi, M. R., & Mousavi Shoushtari, S. A. (2010). Melt spinning of reused nylon 6: structure and physical properties of as-spun, drawn, and textured filaments. *The Journal of the textile institute*, *101*(6), 527-537.

40. Hirami, M., & Tanimura, A. (1981). Structure development in the melt spinning of nylon 6. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, *19*(2), 205-210.

41. Rahbar, R. S., & Mojtahedi, M. R. M. (2011). Influence of hot multistage drawing on structure and mechanical properties of nylon 6 multifilament yarn. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, *6*(2), 155892501100600202.

42. Puiggalí, J., Franco, L., Alemán, C., & Subirana, J. A. (1998). Crystal structures of nylon 5, 6. A model with two hydrogen bond directions for nylons derived from odd diamines. *Macromolecules*, *31*(24), 8540-8548.

43. Morales-Gámez, L., Soto, D., Franco, L., & Puiggalí, J. (2010). Brill transition and melt crystallization of nylon 56: An odd–even polyamide with two hydrogen-bonding directions. *Polymer*, *51*(24), 5788-5798.

44. Jiang JD, Zhang K, Liu CY, Wu GZ. (2013). Aliphatic polyamide thermal expansion behavior research. J Polym Mater. 13(2):255–62.

45. Yu, W. C. (2014). The analysis on physical properties and spinnability of nylon 56. *Polyester Industry*, *26*(1), 38-9.

46. Yu, H., & Yang, M. (2011). Discussion on PET/PTT compound fiber technology. *Synth Fiber*, *26*(6), 53-5.

47. Villaseñor, P., Franco, L., Subirana, J. A., & Puiggalí, J. (1999). On the crystal structure of odd–even nylons: Polymorphism of nylon 5, 10. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, *37*(17), 2383-2395.

48. Cui, X., & Yan, D. (2005). Preparation, characterization and crystalline transitions of odd–even polyamides 11, 12 and 11, 10. *European polymer journal*, *41*(4), 863-870.

49. Franco, L., Subirana, J. A., & Puiggalí, J. (1998). Structure and morphology of odd polyoxamides [Nylon 9, 2]. A new example of hydrogen-bonding interactions in two different directions. *Macromolecules*, *31*(12), 3912-3924.

50. Magill, J. H. (1965). Spherulitic crystallization. Part I."odd-even" polyamides: Nylon 56 and nylon 96. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, *3*(3), 1195-1219.

51. Zhang, S., & Ma, J. (2016). The research on the production of bio-based polyamides 56 sheath-core composite modified fiber. *Int J Mater Sci Appl*, *5*(2), 79-83.

52. Zhang, S., & Ma, J. (2018). Improvement of color value of bio-based polyamide 56 fibers. *e-Polymers*, *18*(1), 91-95.

53. Özdemir, E., (2001). "Polipropilen (PP) ve Naylon 66 (PA66) Plastiklerine Katılan Cam Elyafın Mekanik Özelliklere Etkisinin Deneysel İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

54. Gür, A. O., (2011). "Poliamid 66/Sepiyolit Kompozitlerin Üretimi ve Özelliklerinin Karakterize Edilmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya

55. Rajesh, J. J., Bijwe, J., and Tewari, U. S., (2002). "Abrasive wear performance of various polyamides", *Wear*, 252 (9–10): 769–776

56. Çetin, A., Tekiner, Z., (2016). "Cam Elyaf ile Güçlendirilmiş Pa66'nın Eğme ve Darbe Mukavemeti açısından Enjekiyon Parametrelerinin Etkisi", *4th International Symposium On Innovative Technologies In Engineering And Science*, Alanya/Antalya

57. Srinath, G., & Gnanamoorthy, R. (2007). Sliding wear performance of polyamide 6–clay nanocomposites in water. *Composites science and technology*, *67*(3-4), 399-405.

58. Yılmaz, M., (2019). "Alüminyum-karbon elyaf takviyeli kompozit levhaların yapıştırma bağlantılarındaki naylon 6.6 nanoelyaf takviyeli yapıştırıcıların farklı sıcaklıklar altındaki düşük hızlı darbe davranışları", Yüksek Lisans Tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya

59. Harold F. Giles, Jr., John R. Wagner, Jr., Eldridge M. Mount, III, William Andrew Publishing (2004), Extrusion The Deffinite Processing Guide and Handbook, (4-10)

60. Yılmazer, D., Kanık, M., (2009). "Poliamid liflerinde meydana gelen kimyasal hasarın tespitinde kullanılan test yöntemlerinin incelenmesi", Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 14 (2), 199–207

61. Yu Wang, Hong-Liang Kang, Rui-Gang Liu, Xin-Min Hao (2018). "Crystallization of polyamide 56/polyamide 66 blends: Non-isothermal crystallization kinetics", *Journal of Applied Polymer Science, 135, 46409*

62. J.A. Brydson, Butterworth Heinemann (1999). *Plastic Materials*, 130-143.

63. Harold F. Giles, Jr., John R. Wagner, Jr., Eldridge M. Mount, III, William Andrew Publishing (2004), Extrusion The Deffinite Processing Guide and Handbook, (4-10)

64. Dr. Babu Padmanabhan (March/April 2008), "Understanding the Extruder Processing Zone: the heart of a twin screw extruder", Plastic Additives and Compounding Journal, 31-35