

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

M. Fatih ERGİN^{1*}, İsmail AYDIN¹

ETİLEN-VİNİL ASETAT (EVA) KOPOLİMERİ VE ORGANİKKİLDEN ELDE EDİLEN NANOKOMPOZİTLERİN REOLOJİK OLARAK İNCELENMESİ

ÖZ

Bu çalışmada, etilen-vinil asetat kopolimeri (ağırlıkça %40 vinil asetat içeren, EVA 40W) ile ağırlıkça farklı oranlardaki organik kil (%0, 1, 3, 6 ve 8) (Nanocor I 44PT), nanokompozit elde etmek amacıyla şeffaf bir kovandan oluşan tek vidalı ekstruder içerisinde karıştırılarak hazırlanmıştır. Polimer matris faza organik kilin eklenmesi ile elde edilen nanokompozitlerin reolojik özellikleri sistematik olarak incelenmiştir. Çalışmada elde edilen nanokompozitler farklı reolojik özellikler ortaya koymuştur. Polimer matris faz içerisinde ağırlıkça organik kil miktarının artması nanokompozit yapıyı daha mukavim hale getirmiştir. Ayrıca yapı içerisinde organik kil miktarının ağırlıkça artması ile düşük frekanslarda hem depolama modülü (G') hem de kayıp modülünde (G'') artış gözlenmiştir. Çalışmayı gerçekleştirdiğimiz tek vidalı ekstruderin kovanının cam olması dolayısıyla organik kil-polimer matris faz karışımı görsel olarak takip edilebilmiştir. Yapılan bu görsel incelemelerde organik kil miktarı arttıkça kalma süresinin azaldığı tespit edilmiştir. Elde edilen veriler neticesinde EVA kopolimeri için organik kilin kaydırıcı olarak davrandığı tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Reoloji, EVA – nanokompozitler, Ekstrüzyon

RHEOLOGICAL INVESTIGATION OF NANO – COMPOSITES OBTAINED FROM ETHYLENE VINYL ACETATE (EVA) COPOLYMER – ORGANOCCLAY

ABSTRACT

In this study, ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA 40W; containing 40% wt. vinyl acetate) were blended with an organoclay (Nanocor I 44PT) with the weight ratios of 0, 1, 3, 6 and 8% by means of a single-screw extruder with a transparent barrel in order to obtain nano-composites. The rheological properties of nanocomposites obtained with the addition of organoclay to polymer matrix phase were studied systematically. The nanocomposites produced by this study exhibited different rheological properties. The addition of organoclay within the polymer matrix increased the strength of the nanocomposite structure. Also, it was seen that the storage modulus (G') and the loss modulus (G'') at low frequencies increased as the amount of organoclay increased in the polymer matrix phase. The mixing process of organoclay and polymer matrix phase was monitored visually since the barrel of the single-screw extruder was made of transparent glass. It was monitored and calculated from visual inspections that the residence time decreased due to the increase of the organoclay amount. As a result, it was found that the organoclay acted as a lubricant for the EVA copolymer.

Keywords: Rheology, EVA – nanocomposites, Extrusion

¹İstanbul Üniversitesi, Avcılar Kampüsü, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Reoloji Laboratuvarı, Avcılar, İstanbul, 34320.

*E-posta: mfergin@istanbul.edu.tr

Geliş: 30 Eylül 2014 **Düzelme:** 02 Aralık 2014 **Düzelme:** 12 Şubat 2015 **Kabul:** 15 Şubat 2015

1. GİRİŞ

Polimer kil nanokompozitleri, katkısız polimerler ile karşılaştırıldığında, ileri düzeyli fiziksel, mekaniksel ve kimyasal özellikler ortaya koydukları için günümüzde güncel çalışma alanları içindedir (Park vd., 2003, Powell vd., 2006). Bu yapılar, ortalama tane büyüklüğü bir kaç nanometre büyüklüğünde olan ve çok ince silikat dağılımıyla karakterize edilen yeni bir malzeme sınıfını meydana getirmektedir. Nanokompozitlerin morfolojisi, polimer zincirleri arasına katılan kil yapısının katkısına bağlı olarak arakatlı veya pullu yapı olarak değişebilir. Arakatlı yapı, polimer zincirlerinin genişleyerek aralarına kil yapılarını alması ile meydana gelir. Pullu yapı ise polimer matris içerisinde kil yapılarının tamamen dağılması ile oluşur. Bu yapıların oluşumu, hazırlama yöntemlerine ve polimer ile kilin niteliklerine bağlıdır.

EVA/kil nanokompozitler, EVA'nın polar bir grup olan vinil asetat içermesinden dolayı kolaylıkla hazırlanabilirler. Günümüzde, nanokompozitlerin hazırlanması için farklı VA oranlarındaki EVA kopolimerleri kullanılmaktadır (Alexandre vd., 2001, Braglia vd., 2002). Polimer katmanlı silikat nanokompozitlerin göstermiş oldukları ileri düzeyli fiziksel, mekaniksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı yapı-özellik ilişkisinin ve işlenebilirliğinin anlaşılması konusunda büyük bir ilgi vardır. Malzemelerin yük, şekil değiştirme ve zaman faktörleri altındaki davranışlarını inceleyen özel bir bilim dalı olan reoloji bilimi sayesinde nanokompozitlerin yapıları hakkında daha fazla bilgi edinilebilir. Literatürde polimer katmanlı silikat nanokompozitlerin reolojisi üzerine yapılmış az sayıda çalışma mevcuttur (Dintcheva vd., 2006, Galgali vd., 2001, Giannelis vd., 1997). Giannelis ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada poly(ϵ -kaprolakton)/kil ve naylon-6/kil'in polimerizasyonu ile hazırlanan iki ucu bağlanmış pullu hibrit sistemlerin doğrusal reolojik davranışı incelenmiştir (Giannelis vd., 1997). Katı benzeri (elastik) davranış, ağırlıkça %3'den daha fazla silikat katmanlı yüklemelerde gözlenmiştir. Son bölgedeki depolama ve kayıp modülünün güç yasası bağımlılığı homopolimerlerde gözlenenenden farklıdır ve artan silikat yüklemesiyle bu bağımlılığın azaldığı ortaya konmuştur.

Sonlu akma gerilimi ve katı benzeri davranış gibi benzer reolojik davranışlar, ağırlıkça %3'den daha fazla kil içeren maleik anhidrit ile graft edilmiş polipropilen esaslı nanokompozitlerde de gözlenmiştir (Galgali vd., 2001). Ayrıca poly(ϵ -kaprolakton) silikat nanokompozitlerin gerinim sertleşmesi davranışı da çalışmalarında ortaya konmuştur (Giannelis, 1996). Ekstansiyonel reoloji önemli bir malzeme işleme özelliği olarak kabul edilmesi ve bilinmesine rağmen, böyle bir davranış polimer nanokompozitler için ayrıntılı olarak ele alınmamıştır. Okamoto ve arkadaşları (Okamoto vd., 2003), tek eksenli ekstansiyonel akış esnasında polipropilen eriyiğindeki silikat katmanlarının yönlenmesini gözlemiştir. Kotsilkova (Kotsilkova, 2002), artan silikat içeriğiyle tüm gerinim hızlarında gerinim sertleşmesinin arttığını gözlemiştir. Diğer ekstansiyonel akış çalışmaları, eriyik çekim teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir; fakat bunların hiçbiri ekstansiyonel reolojik sonuçlarını ayrıntılı olarak tartışmamıştır (Ha vd., 2003, Chang vd., 2003, Mascosko, 1994, Okamoto vd., 2003, Kato vd., 2002).

Alexandre ve arkadaşları (Alexandre vd., 2001), eriyik harmanlamayla yarı-arakatmanlı ve yarı-pullu bir yapıda EVA/montmorillonit nanokompozitleri elde etmiş ve bu nanokompozitlerin esneklik modülü ve ısı kararlılığının montmorillonitle arttığını ortaya koymuştur. Ha ve Li (Ha vd., 2003), üç farklı kil türü kullanarak ve EVA üzerine maleik anhidrit graft ederek silikat tabakaları arasındaki polar etkileşimlerin sonuçlarını incelemiştir. Diğer yandan Chang ve arkadaşları (Chang vd., 2003), EVA/kil nanokompozitlerinin yapısı üzerine farklı VA oranlarında (3-28%) ve dört farklı kil tipi içeren EVA örneklerinin etkilerini incelemiştir. MMT'nin tabakalar arası mesafesinin, artan VA miktarıyla arttığını bulmuşlardır. Fakat VA miktarı ağırlıkça %15'in üstünde olduğu zaman, tabakalar arası mesafede daha fazla bir artış gözlemlenmemiştir.

Bu makalenin amacı, farklı kil yüklemeleri altında EVA/kil nanokompozitlerin yapısını ve kil yüklemenin reolojik özelliklere olan etkisini araştırmaktır. Ayrıca şu ana kadar literatürde mevcut olmayan tamamen şeffaf camdan imal edilen bir ekstruder kovanı (Ergin, 2011) kullanarak EVA ile kil yapısının birleşimini görsel olarak izlemek ve yüklenen kil miktarının artışı ile birlikte akış değişimini görsel olarak incelemektir.

2. DENEYSEL

2.1. Malzemeler

Çalışma boyunca yapılan denemelerde Elvax 40W (etilen-vinil asetat) kopolimeri (Dupont – Belçika) kullanılmıştır. Elvax 40W'ye ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 1'de verilmektedir.

Denemelerde ticari adı Nanocor I 44 PT (ABD) olan; dimethyl dialkyl (C14–18) ammonium ile modifiye edilmiş montmorillonit kullanılmıştır. Kullanılan Nanocor I 44 PT'ye ait bazı fiziksel özellikler Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 1: Elvax 40W'nin özellikleri

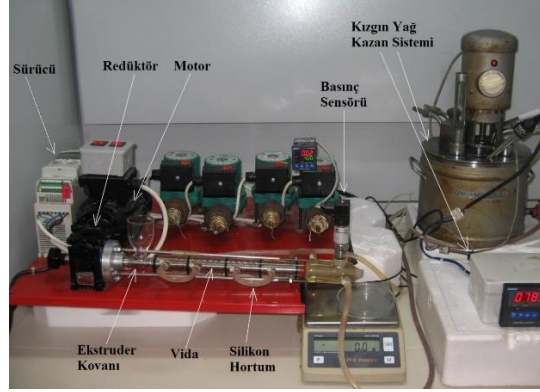
Fiziksel Parametreler	Değerler
% Ağırlıkça vinil asetat	40
Yoğunluk (g/cm ³)	0,950
Eriyik Akış Hızı (g/10 dak)	52
Erime Noktası (°C)	47
Donma Noktası (°C)	27

Tablo 2: Nanocor I 44 PT'nin özellikleri

Fiziksel Parametreler	Değerler
Renk	Kirli beyaz
Nem (%)	3
Partikül boyutu (µm)	15~20
Modifiye edici	Dimethyl dialkyl (C14-18) Ammonium
Spesifik ağırlık (g/cc)	1,4
Bulk yoğunluk (g/cc)	0,41

2.2. Deney Düzenegi

Bu çalışmada kullanılan şeffaf kovana sahip tek vidalı ekstrüzyon sistemi Şekil 1'de gösterilmiştir. Bu çalışmada motor ile redüktör Şekil 1'de gösterildiği gibi birleştirilmiştir. Çelik flanşlar ve dört adet çelik mil, kovana sabitlemek amacıyla redüktöre bağlanmıştır. Ayrıca çelik flanşlar ve miller cam kovan gövdeye destek sağlamaktadırlar. Şeffaf cam, destekleyici flanşlar ve çelik miller sayesinde gövde içerisinden akan malzemenin akış karakteristiğinin rahatça gözlemlenmesini sağlar ve infrared termometre ile sıcaklık ölçümünü kolaylaştırır. Cam kovan içerisindeki çelik vida, motorun dişli kutusuna direkt olarak bağlanmıştır. Motorun kontrolü bir sürücü yardımı ile yapılmaktadır. Hız değeri dakikadaki devir (rpm) olarak ölçülmektedir. Ekstruderin teflon O-ring ile birbirinden ayrılmış 4 adet sıcaklık bölgesine aynı sıcaklığa sahip ısı transfer yağı silikon hortum kullanılarak beslenir. İlk bölge için ısıtmaya gerek duyulmazken diğer bölgeler için ısıtma işlemi yağı pompalayan kızgın yağ kazanı aracılığı ile yapılır (bakınız Şekil 1).



Şekil 1: Kullanılan ekstruder sistemi

2.2.1. Ekstruder Kovanı

Çalışmamızda kullanılan ekstruder kovanı, vidayı çevreleyen cam ana kovana ve çalışmada kullanılan termoplastik polimer malzemenin ihtiyaç duyduğu ısıyı sağlayacak ikinci cam kısmın bulunduğu ceket kovandan meydana gelmektedir (Şekil 2). Dış kovana ile iç kovana arasında her biri diğerinden teflon seperatörlerle ayrılmış olan ve ısıtmada kullanılan ısı transfer yağının devir daimi için giriş ve çıkış bölümleri ile birbirlerinden ayrılan dört adet bölgeden oluşmaktadır. Silikon yağ, her bir bölgeye, istenilen sıcaklığa geldikten sonra kızgın yağ tankının pompası yardımı ile basılır. Besleme bölgesinin sıcaklığı, erime bölgesinin sıcaklığı ve aktarma bölgesinin sıcaklık derecesi kendi içerisinde sabit tutulur.

Bu saydam tasarım ile katı taşıma, erime ve aktarma bölümleri açıkça görülmüş ve fotoğraf makinesi veya kamera ile camlar ardından kayıt yapılmıştır.



Şekil 2: Isıtma bölgelerinin gösterildiği kovana

2.2.2. Vida

Bu çalışmada kullanılan vida için besleme bölgesi 11D, erime bölgesi 7D ve aktarma bölgesi 11D olarak Şekil 3’de görüleceği üzere Mikrosan A.Ş. tarafından imalatı gerçekleştirilmiştir. Çalışmada vidanın L/D oranı 29 olup sıkıştırma oranı olarak ise (besleme bölgesi kanat derinliği / eriyik taşıma bölgesi kanat derinliği) 2,5/1,5 olarak uygulanmıştır.



Şekil 3: Çalışma boyunca kullanılan vida (renkli kısım erime bölgesini göstermektedir)

2.3. Deneysel Koşullar

Şeffaf kovana sahip tek vidalı ekstruder sistemi ile yapılan bu çalışma boyunca kullanılan yığın malzeme (EVA 40W) ve organik kil (Nanocor I 44 PT) için incelenen farklı deneysel koşullar Tablo 3’de gösterilmiştir. Belirlenen deneysel koşulların şeffaf kovanlı tek vidalı ekstruder sistemine yapmış olduğu etkiler Sonuçlar bölümünde tartışılacaktır.

Tablo 3: Deneysel koşullar

Proses parametreleri					
- Vida dönme hızı (RPM)		30			
- Sıcaklık (°C)		70			

Vida tasarım parametreleri	Besleme Bölgesi Uzunluğu	Erime Bölgesi Uzunluğu	Aktarma Bölgesi Uzunluğu	
- Vida	11D	7D	11D	

Formülasyon	Oran				
- EVA/organik kil nanokompozitler (%)	100/0	99/1	97/3	94/6	92/8

2.4. EVA/Organikkil Nanokompozitlerinin Hazırlanması

Çalışmada EVA 40W ile farklı oranlardaki organik kil kapalı bir kap içerisinde elle karıştırılmıştır. Cam kovanlı tek vidalı ekstruder sistemi (Ergin, 2011) (Şekil 1) 70 °C ve 30 rpm hız için kararlı hale geldikten sonra (sıcaklık ve basınç olarak) hazırlanan manuel karışım ekstruder içerisine beslenmiştir. EVA 40W/organik kil oranları % 1–8 arasında değişen numuneleri hazırlarken homojenizasyonun tam olarak sağlanabilmesi amacıyla 3 kez ekstruder içerisinden geçirilmiştir.

2.5. Eriyik Reoloji Testleri

2.5.1. Gerinim sürükleme testi

Çalışmada elde edilen numunelerin viskoelastik davranışı, dinamik salınımsal bir reometre ile (TA AR G2, New Castle) eriyik halde analiz edilmiştir. Reoloji testleri için 25 mm çapında paralel levha geometrisi ile donatılmış kontrollü bir gerinim reometresi kullanılmıştır. Örnekler levhalar arasına doğrudan yüklenmiş ve reolojik testler, 1 mm aralığındaki mesafe ve 70 °C’de azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin doğrusal viskoelastik bölgesini belirlemek için önce 1 rad/s’lik açısal frekansda (ω) % 0,1’lik başlangıç gerinim değerinden %100’lük son gerinim değerine kadar gerinim sürükleme testi gerçekleştirilmiştir. Ardından kesme gerininin bir işlevi olarak örneklerin depolama ve kayıp modülleri kaydedilmiştir.

2.5.2. Frekans sürüklenme testleri

Frekans sürüklenme testlerinde örneklere küçük genlikte salınımsal bir kesme $\gamma = \gamma_0 \sin(t)$ uygulanmıştır. Meydana gelen kesme gerilimi (denklem 1) kaydedilerek doğrusal viskoelastik bölgede %5'lik bir gerinim büyüklüğünde 0,1 ila 100 rad/s aralığında açısıl frekansın (ω) bir işlevi olarak G' , G'' ve dinamik viskozite (η^*) değerleri ölçülmüştür.

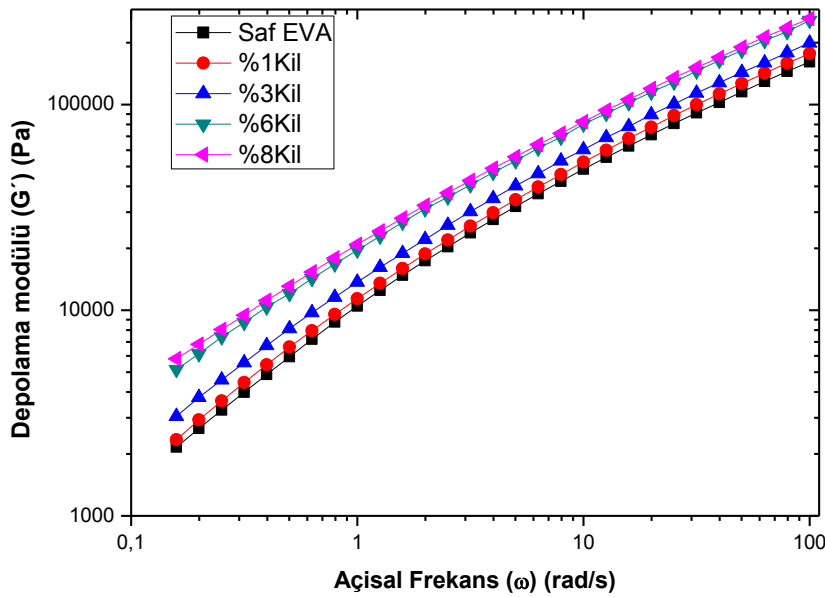
$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega t) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \quad (1)$$

3. BULGULAR

Polimer kompozitler için işlenebilirlik ve yapı-özellik ilişkilerini anlamak için bu malzemelerin eriyik haldeki reolojik davranışını anlamak çok önemlidir. Diğer yandan eriyik reoloji ölçümleri, makroskopik bakış açısından önemli olan görece büyük malzemenin davranışını açıklayabilir. Reolojik ölçümlerde önce örneklerin viskoelastik özelliklerinin gerinim bağımlılığını tanımlamak ve doğrusal viskoelastik bölgeyi belirlemek için nanokompozit örneklerine dinamik sürüklenme testi uygulanmıştır. Depolama modülü (G') nanokompozitlerin yapısal değişimlerine kayıp modülünden (G'') daha duyarlı olduğu için bu çalışmada sadece depolama modülü eğrileri sunulmuştur.

3.1. Modulün Frekans İlişkisi

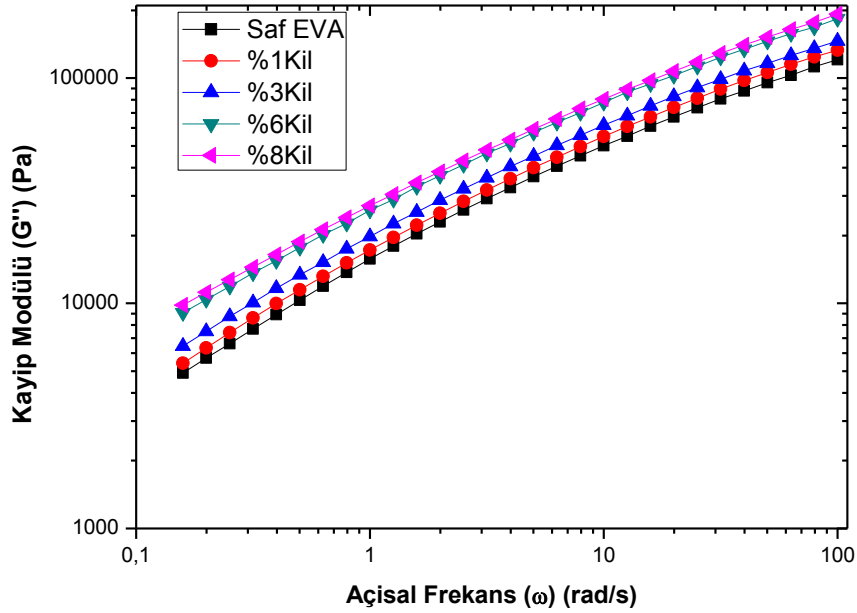
Şekil 4'de organik kil ve EVA 40W'in farklı oranlarının karıştırılması ile hazırlanan nanokompozit örnekleri için depolama modülünün açısıl frekansa (ω) bağımlılığı gösterilmiştir. EVA 40W'ye organik kil ilavesinin depolama modülüne olan etkisi ve bu etkinin özellikle düşük frekanslı bölgede daha belirgin olduğu net olarak görülmektedir. Organik kil miktarı artarken, G' büyüklüğü artmakta ve G' 'nin eğimi düşük frekanslı bölgede azalmaktadır. Sızıntı eşiği olarak tanımlanan özellikle belli bir organik kil fraksiyonunun üstünde düşük frekanslı bölgede depolama modülü (G') frekanstan bağımsızdır. Dolgular ya da dolgu ve polimer fazı arasındaki kuvvetli etkileşimler için fiziksel bir ağ yapı oluşumunu gösteren bu ilişki katı benzeri (veya katımsı gibi) davranış olarak adlandırılır.



Şekil 4: Farklı oranlardaki nanokil karışımlarından elde edilen nanokompozitlerin depolama modülü (G') değerleri

Örneklerin reolojik davranışının sıvımsı durumdan katımsı hale değiştiği iki ayrı bölge Şekil 4’de net olarak görülmektedir. Ayrıca belli bir organik kil ilavesinde, depolama modülünün önemli ölçüde arttığı da görülebilir. Kritik organik kil ilavesinden sonra G'' ’deki artma, organik kil hacim fraksiyonuna bağımlı bir güç yasası göstermektedir.

Diğer yandan nanokompozit örneklerinin yüksek frekanslı bölgede farklı reolojik davranış sergilediği de gözlenmiştir. Kayıp modül (G''), polimerlerin viskoz davranışını gösterdiğinden ve yüksek frekanslı modül genellikle polimer matrisi tarafından bastırıldığından farklı organik kil miktarlarında hazırlanan örnekler için kayıp modülünün yüksek frekanslı bölgedeki frekansa bağımlılığı Şekil 5’de verilmektedir. Kayıp modülün artan organik kil miktarıyla kolayca arttığı görülmektedir. Fakat bu artış, organik kil ilavesine bağlı olarak EVA 40W miktarının azalmasından kaynaklanmaktadır. Benzer biçimde, yüksek frekanslı bölgedeki örneklerin depolama modülünün artan organik kil miktarıyla az miktarda azaldığı Şekil 4’de görülebilir. Dolayısıyla, malzemenin kesme duyarlılığı, işlenebilirliği ve akış davranışı üzerine uyumlaştırıcı tipi ve miktarı, uyumlaştırıcının viskozitesi, fonksiyonel grupların miktarı, arayüzey etkileşimler v.s. gibi yapısal ve bileşimsel değişimlerin etkilerini anlamak için, polimer nanokompozitlerin yüksek frekanslı davranışının çok önemli olduğu söylenebilir.



Şekil 5: Farklı oranlardaki nanokil karışımlarından elde edilen nanokompozitlerin kayıp modülü (G'') değerleri

3.2. Dinamik Viskozitenin Frekans Bağımlılığı

Örnekler için dinamik viskozitenin açısal frekansa (ω) bağımlılığı Şekil 6’da verilmektedir. Kullanılan polimer matris EVA 40W için % 6 ve % 8 organik kil içeren nanokompozit örneklerin dinamik viskozitesi düşük frekanslı bölgede önemli bir artış göstermektedir ki bu, karakteristik bir kesme inceltici davranıştır, oysaki diğer örnekler bir Newtonian plato (frekansa bağımlı olmayan davranış) sergilemektedir. Kesme inceltmesi üssünü belirlemek için basit ve güç yasası tipli bir modelle düşük frekanslı bölgedeki $\eta^*-\omega$ eğrileri uyumlu hale getirilmiştir. Frekans sürüklenme verileri için kuvvet yasası ifadesi aşağıdaki gibi yazılır:

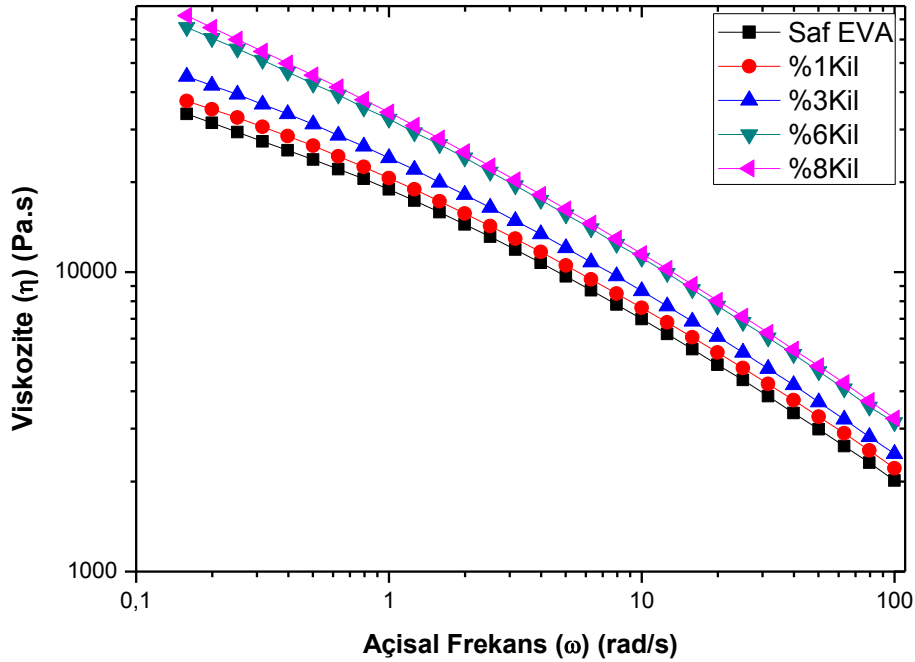
$$\eta^* = k\omega^n \quad (2)$$

Burada η^* ; dinamik viskozite, k ; örneğe özgü faktör, ω ; frekans sürüklenme testindeki salınım frekansı ve n ; kesme incelmesi üssüdür.

Kompleks viskozitenin frekansa karşı logaritmik çiziminden k ve n doğrudan aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$\log(\eta^*) = \log k + n \log \omega \quad (3)$$

Kesme incelmesi üssü n , $\log(\eta^*)$ 'ni $\log \omega$ 'ye karşı çizerek elde edilen grafiğinin eğimidir. n , polimer fazındaki kil dağılımının bir kantitatif bir ölçüsüdür.



Şekil 6: Farklı oranlardaki nanokil karışımlarından elde edilen nanokompozitlerin dinamik viskozite (η^*) değerleri

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada elde edilen nanokompozitler reoloji cihazında ve nanokompozit malzeme hazırlanırken ekstruder içerisinde görsel olarak incelenmiştir. Görsel olarak yapılan bu incelemeler sonucunda EVA/organik kil nanokompozit yapısının cam kovanlı ekstruder içerisinde başarılı bir şekilde karıştığı görülmüştür.

Yapılan bu görsel incelemelerde organik kil miktarı arttıkça kalma süresinin azaldığı tespit edilmiş olup dolayısıyla EVA kopolimeri için organik kilin kaydırıcı olarak davrandığı tespit edilmiştir. Polimer matris faz içerisinde organik kil yapının ağırlıkça miktarının artması nanokompozit yapıyı daha mukavim hale getirmiştir. Ayrıca yapı içerisinde organik kil miktarının ağırlıkça artması ile düşük frekanslarda hem depolama modülü (G') (Şekil 4) hem de kayıp modülünde (G'') (Şekil 5) artış gözlenmiştir.

Bu çalışma, kovani tamamı şeffaf cam olan bir ekstruder ile yapılması bakımından bundan önceki yapılan çalışmalardan farklı bir konumdadır. Çünkü bu çalışma ile polimer matris faz ile organik kil yapısının birbiri ile birleşimi görsel olarak izlenebilmiştir. Ayrıca çalışmada EVA/organik kil nanokompozit karışımının eriyik akış özellikleri incelenerek ortaya konmaya çalışılmıştır.

KAYNAKLAR

- Alexandre, M. B. (2001). Preparation and Properties of Layered Silicate Nanocomposites based on Ethylene Vinyl Acetate Copolymers. *Macromolecular Rapid Communications*, 643-646.
- Braglia, M. C. (2002). Thermal Degradation and Rheological Behaviour of EVA/Montmorillonite Nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 299-304.
- Chang, Y. W. (2003). Preparation and Characterization of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer/Montmorillonite Nanocomposite. *Polymer International*, 153-157.
- Choi, W. M. (2004). Thermal and Mechanical Properties of Syndiotactic Polystyrene/Organoclay Nanocomposites with Different Microstructures. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1685-1693.
- Dintcheva, N. T. (2006). EVA Copolymer-based Nanocomposites: Rheological Behavior under Shear and Isothermal and Non-isothermal Elongational Flow. *Polymer Testing*, 701-708.
- Galgali, G. L. (2001). A Rheological Study on the Kinetics of Hybrid Formation in Polypropylene Nanocomposites. *Macromolecules*, 852-858.
- Giannelis, E. P. (1996). Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Advanced Materials*, 29-35.
- Giannelis, E. P. (1997). Rheology of End-tethered Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules*, 4097-4102.
- Ha, C. S. (2003). Nanostructure of EVA/Organoclay Nanocomposites: Effects of Kinds of Organoclays and Grafting of Maleic Anhydride on to EVA. *Journal of Applied Polymer Science*, 1901-1909.
- Kotsilkova, R. (2002). Rheology-structure Relationship of Polymer/Layered Silicate Hybrids. *Materials*, 283.
- Mascosko, C. (1994). *Rheology Principles*. New York: VCH.
- Okamoto, K. O. (2003). Structure-Property Relationship in Biodegradable Poly(butylenes succinate)/Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules*, 2355-2367.
- Okamoto, M. v. (2003). Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing. *Progress in Polymer Science*, 1539-1641.
- Park, J. H. (2003). The Relationship Between Nano- and Micro-structures and Mechanical Properties in PMMA-Epoxy-Nanoclay Composites. *Polymer*, 2091.
- Powell, C. E. (2006). Physical Properties of Polymer/Clay Nanocomposites. *Current opinion in Solid State & Materials Science*, 73-80.

Ergin, M. F. (2011). Tek Vidalı Ekstruderlerde Polimerlerin Reolojik Akışının Modellenmesi. (Yayımlanmamış doktora tezi), İstanbul, Türkiye: İstanbul Üniversitesi/Kimya Mühendisliği Bölümü