



Sıcaklık kontrolü ile polistiren/kil nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu

Filiz Orman, Ayla Altınten*

Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570, Maltepe, Ankara, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Eş zamanlı üretim metodu ve eriyikle harmanlama metodu ile PS/kil nanokompozit sentezi
- Kendinden ayarlamalı PID (STPID) kontrol yöntemi ile sıcaklık kontrolü
- PS/kil nanokompozit karakterizasyonu

Makale Bilgileri

Geliş: 25.09.2014

Kabul: 06.03.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.322151

Anahtar Kelimeler:

Polistiren, kil,
nanokompozit,
kendinden ayarlamalı
oransal-integral-türevsel
kontrol,
karakterizasyon

ÖZET

Nanokompozitler içinde kil ile hazırlanmış polimerik nanokompozitlerin önemi büyüktür. Smektit ailesine ait killer, özellikle bentonit ve montmorillonit, düzenli tabakalı yapıları ile polimerik nanokompozitlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılan deneysel çalışmada, iki farklı üretim metodu ve iki farklı işletim koşulu kullanılarak polimerik nanokompozitler üretilmiştir. Çalışmada kullanılan üretim yöntemleri eş zamanlı üretim metodu ve eriyikle harmanlama metodudur. Deneyler 100°C ve 105°C' de sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sistemin bu sıcaklıkta kalması için kendinden ayarlamalı PID (STPID) kontrol yöntemi uygulanmıştır. STPID kontrol model ve ayar parametreleri ise genetik algoritma ile belirlenmiştir. Nanokompozitler elde edildikten sonra ilk olarak % monomer dönüşümleri ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmış, daha sonra karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Termal özelliklerin belirlenmesinde Termogravimetrik Analiz (TGA), yüzey karakterizasyonu için Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM), yapısal analiz için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır. Mekanik özelliklerin değerlendirilmesinde Shore D sertlik ölçüm yöntemi kullanılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarına göre, genel olarak eriyikle harmanlama metoduyla elde edilen nanokompozitlerin özelliklerinin daha iyi olduğu belirlenmiştir.

Temperature controlled synthesis of polystyrene/clay nanocomposites and their characterizations

H I G H L I G H T S

- Synthesis of PS/clay nanocomposite by the in situ polymerization method and melt intercalation method
- Temperature control by self-tuning PID (STPID) control method
- Characterization of PS / clay nanocomposite

Article Info

Received: 25.09.2014

Accepted: 06.03.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.322151

Keywords:

Polystyrene,
clay,
nanocomposite,
self-tuning proportional-
integral-derivative control,
characterization

ABSTRACT

Polymeric nanocomposites prepared with clay are of great importance in nanocomposites. Belonging to the family of smectite clays, particularly bentonite and montmorillonite, with a regular layered structure is widely used in preparing polymeric nanocomposites. In this experimental study, two different production method and two different operating conditions were used to obtain polymeric nanocomposites. Production methods used in this study is the in situ polymerization method and melt intercalation method. Experiments were performed at constant 100°C and 105°C temperatures. System temperature was kept constant with self-tuning PID (STPID) controller. STPID control model and tuning parameters were determined by the genetic algorithm. After obtaining nanocomposites, firstly % monomer conversion and viscosity average molecular weights were calculated and then characterization studies were performed. Thermogravimetric Analysis (TGA) was used to determine thermal properties; Transmission Electron Microscopy (TEM) was used to determine surface characterization. Fourier transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was used for structural analysis. Shore D hardness measurement method was used in the evaluation of mechanical properties. According to the characterization of the study it was determined to be generally better than the properties of nanocomposites obtained by melt intercalation method.

* Sorumlu Yazar/Corresponding author: altinten@gazi.edu.tr / Tel: +90 312 582 3508

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Organik ve inorganik nanokompozit malzemeler üstün özelliklerinden dolayı akademik ve endüstriyel alanda araştırmacıların dikkatini çekmekte olup hızla büyüyen bir araştırma alanıdır [1]. Nano boyuttaki inorganik maddeler organik yapılarla moleküler seviyede birleştirildiği takdirde elde edilen yapı organik-inorganik nanokompozit olarak adlandırılır [2]. Doğal kil ve silikat tabakası ile hazırlanan kompozitler en çok kullanılan nanokompozit türlerindedir. Kil, tabakalı yapısından ve uygun ortamda kolayca dağılma özelliğinden dolayı nanokompozitlerin hazırlanmasında en çok kullanılan mineraldir [3]. Ayrıca, kil mineralleri küçük tanecik boyutu ve interkalasyon özelliklerinden dolayı nanokompozitlerde ve polimerlerde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Kil tabakaları polimer matris içerisinde tek tek dağılırlar. Polimer/kil nanokompozitler polimer ve kil arasındaki büyük ara yüzey alanı ve kilin homojen dağılmasından dolayı performans iyileştirmesinde özellikle istenir. Kil yüzeyinin hidrofilik yapısı onun organik polimer fazındaki homojen dağılmasını engeller. Bununla beraber kil, uygun bir yüzey aktif madde ile ön muamele edildiğinde kilin silikat tabakaları içine polimer zincirinin girmesinden dolayı nanometre ölçeğinde iyi bir dağılım sağlanmış olur [4]. Polimer/kil nanokompozitler saf polimerle kıyaslandığında mekanik özellikler, termal kararlılık, yanma dayanımı, gaz-bariyer özellikleri, iyonik iletkenlik gibi üstün olan özelliklerinden dolayı büyük ölçüde ilgi toplamışlardır [5].

Qi ve Zhang [6] çalışmalarında poliimid/kil nanokompozitini değişik oranlarda organokil kullanarak hazırlamışlardır. Eklenen kil miktarı arttıkça üretilen köpük malzemenin ısı ve mekanik dayanımında artış olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Scarfato vd. [7] çalışmalarında düşük yoğunluklu polietilen kompozitlerin ısı ve yanma dayanımını incelemişlerdir. İnorganik katkı olarak Na-montmorillonit ve alev geciktirici olarak magnezyum hidroksiti birlikte kullanmışlardır. Aydoğan ve Usta [8] poliüretan köpük malzemelere nanokil ve kabaran alev geciktirici ilavesinin köpük malzemenin hücre boyutuna, ısı iletim katsayısına, ısı bozunmaya ve yanmaya karşı direncine etkilerini incelemişlerdir. Nanokilin %15 ilavesi ile köpük malzemenin ısı kararlılığının ve yanma direncinin iyileştirilebileceğini vurgulamışlardır. Ayrıca nanokil ve kabaran alev geciktiricinin birlikte ilavesinin köpük malzemenin ısı bozunma ve yanmaya karşı direncini daha da iyileştirdiğini belirtmişlerdir. Aynı zamanda köpük malzemenin ısı iletim katsayısında az bir miktar artış tespit edilmiştir. Kaştan vd. [9] poliamid 6'ya ilave edilen yüksek yoğunluklu polietilen, nanokil ve uyumlaştırıcının, üretilen kompozitin ısı özelliklerine olan etkilerini incelemişlerdir. Polimerik nanokompozitin ergime ve yumuşama sıcaklığının yükseldiğini ve ergime entalpisinin değiştiğini tespit etmişlerdir. Son yıllarda polistiren (PS) matris malzemesi kullanılarak farklı üretim yöntemleriyle nanokompozit üretimi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Fan vd. [10] çalışmalarında öncelikle montmorilloniti (MMT), setiltrimetilamonyumbromür (CTAB) yüzey aktifi

ile modifiye etmişler ve daha sonra eş zamanlı üretim yöntemiyle polistiren-kil nanokompozitini sentezlemişlerdir. Sentezlenen numune pellet haline getirilmiş ve SEM ile analiz edilmiştir. Polistiren-kil nanokompozit pelletlerinde, pürüzsüz saf polistiren pelletinden daha çok lifler bulunduğunu gözlemlemişlerdir. Bunun da dayanıklılığın göstergesi olduğunu belirtmişlerdir. Qi vd. [11] yatışkın koşulda, çözünmüş kil içeren stirenin serbest radikalik polimerizasyonu ile PS/MMT nanokompoziti hazırlamışlardır. Hazırlanan bu nanokompozitin yapısı, ortalama molekül ağırlığı, termal kararlılığı, reolojik davranışları ve camsı geçiş sıcaklığı üzerinde çalışmışlardır. PS/MMT nanokompozitinin MMT yüzdesi arttıkça saf polistirene göre ortalama molekül ağırlığının arttığını gözlemlemişlerdir. Nanokompozitlerin, saf polistirenden daha yüksek ortalama molekül ağırlığına, daha düşük camsı geçiş sıcaklığına ve daha iyi termal kararlılığa sahip olduklarını gözlemlemişlerdir. Mohanty vd. [12], çalışmalarında silikat tabakalı polistiren nanokompozitlerini eriyikle harmanlama tekniği ile hazırlamışlardır. Nanokompozitlerin performansı üzerindeki kil modifikasyonunun etkisini değerlendirebilmek için setilmetil amonyum klorür ile Na-MMT'i modifiye ederek organofilik hale getirmişlerdir. %3'lük organokil takviyesiyle hazırlanan nanokompozitte optimum performans gözlemlemişlerdir. Jaymand [13] çalışmasında dağılmış tabakalı modifiye sindiyotaktik PS/MMT nanokompozitini çözelti interkalasyon yöntemi ile sentezlemiştir. Heksadesil trimetil amonyum klorür tuzu kullanılarak iyon değiştirme işlemi ile organofilik montmorillonit (O-MMT) elde edilmiştir. Üretilen nanokompozitler yüksek bir bozunma sıcaklığı ve yüksek bir camsı geçiş sıcaklığı (T_g) göstermişlerdir. Saracian vd. [14] polistiren-nanokil nanokompozit köpük hücreleri üzerinde nanokil parçacıklarının etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada, önce erime yöntemi kullanılarak, nanokompozitler bir çift vidalı ekstruderle % 4, 5 ve 6 nanokil oranlarında bir kalıp içine enjekte edilmiştir. % 6 nanokil içeren nanokompozit köpük numunesinde biriken nanokil katmanları nedeniyle tane boyutunda bir artış gözlenmiştir. Paul vd. [15] ticari PS ve laponit kilini kullanarak çözelti interkalasyon tekniği ile polimer-kil nanokompozitlerini hazırlamışlardır. Kili, CTAB ile modifiye ederek hidrofobik polistiren ile karışabilir hale getirmişlerdir. Termogravimetrik analiz sonuçları diferansiyel tarama kalorimetrisi ile birlikte değerlendirildiğinde hem termal kararlılıkta hem de camsı geçiş sıcaklığında saf polistirene göre artış gözlemlemişlerdir.

Yapılan literatür araştırmalarında çoğunlukla ticari polimerler ile ya da emülsiyon ve süspansiyon yöntemleri ile nanokompozit üretimi üzerine çalışmalar mevcuttur. Yapılan çalışmada monomerden başlayarak polistirenin çözelti polimerizasyonu yöntemi ile üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca üretim aşamasında ekzotermik reaksiyon nedeniyle artacak olan ve elde edilecek ürün kalitesi üzerinde etkileri yüksek olan reaktör içi sıcaklığı kendinden ayarlamalı PID (STPID) kontrol yöntemi ile engellenmiş ve çalışma sabit

sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Böylece elde edilecek olan polistiren/kil nanokompozitinin mekanik, termal, yüzey ve yapısal özelliklerinde saf polistirene göre önemli iyileştirmelerin olması hedeflenmiştir. Yapılan çalışmada, iki farklı üretim metodu ve iki farklı işletim koşulunda çalışılarak polimerik nanokompozitler üretilmiştir. Polimerik malzeme olarak yaygın kullanım alanına sahip polistiren (PS), katkı maddesi olarak bentonit seçilmiştir. Nano boyuttaki bentonit CTAB yüzey aktif madde ile modifiye edilmiştir. Polimer üretim yöntemi olarak çözelti polimerizasyonu yöntemi kullanılmıştır ve reaktör yarı-kesikli olarak çalıştırılmıştır. Nanokompozit üretim yöntemi olarak eş zamanlı üretim ve eriyikle harmanlama yöntemleri kullanılmıştır. Deneyler 100°C ve 105°C' de sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sistemin bu sıcaklıkta kalması için STPID kontrol yöntemi uygulanmış ve visiDAQ programıyla sıcaklık kontrolü yapılmıştır. STPID kontrol ve ayar parametreleri ise genetik algoritma ile teorik olarak hazırlanan FORTRAN 90 programı kullanılarak belirlenmiştir. Nanokompozitler elde edildikten sonra ilk olarak % monomer dönüşümleri ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmış ve sonrasında ise karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Nanokompozit malzemelerin karakterizasyon aşamasında, yapısal, termal, mekanik ve yüzey karakterizasyon özellikleri incelenmiştir.

2. YARI KESİKLİ POLİMERİZASYON REAKTÖRÜNÜN MATEMATİKSEL MODELİ (MATHEMATICAL MODEL OF THE SEMI-BATCH POLYMERIZATION REACTOR)

2.1. Monomer ve Başlatıcı için Madde Denklikleri (Material Balances for Monomer and Initiator)

Madde denklikleri için yapılan varsayımlar:

1. Reaktörde tam karıştırma olup, tüm bölgelerde sıcaklık ve konsantrasyon aynıdır.
2. Yoğunluğun artmasından dolayı hacim azalması ihmal edilmiştir.
3. Reaksiyon ortamında meydana gelen viskozite değişimlerinin, reaksiyon kinetiğine etkisi yoktur.
4. Zincir transfer reaksiyonları ihmal edilmiştir.
5. Uzun zincir yaklaşımı geçerlidir ve radikallerin aktivitesi zincir uzunluğundan bağımsızdır.
6. Jel etkisinin olmadığı varsayılmıştır.

Besleme hacimsel akış hızı (Eş. 1):

$$Q_f = Q_{f,s} + Q_{f,m} + Q_{f,i} \quad (1)$$

Toplam madde denkliği (Eş. 2);

$$\frac{dV}{dt} = Q_f \quad (2)$$

Yarı kesikli reaktörde hacim değişimi de göz önüne alınarak, Başlatıcı için madde denkliği (Eş. 3);

$$\frac{dI}{dt} = -\frac{I}{V}Q_f + Q_{f,i}\frac{I_0}{V} - k_d I \quad (3)$$

Monomer için madde denkliği (giriş ve çıkış akımında monomer olmadığı durumda) (Eş. 4);

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{M}{V}Q_f - k_1 M I^{1/2} \quad (4)$$

burada k_1 Eş. 5 ile verilir.

$$k_1 = k_p \left(\frac{2fk_d}{k_t} \right)^{1/2} \quad (5)$$

2.2. Reaktör ve Ceket için Enerji Denklikleri (Energy Balances for Reactor and Jacket)

Reaktör ve ceket için denklikler oluşturulurken aşağıdaki sıralanan varsayımlar yapılmıştır;

1. Reaktör içinde tam karıştırma vardır.
2. Karışımın ortalama ısı kapasitesi sıcaklık ve konsantrasyona bağlı değildir.
3. Karışımın yoğunluğu sabittir.
4. Polimerizasyonun başlama ve sonlanma basamaklarındaki ısı, çoğalma basamağındaki ısı yanında ihmal edilmiştir ve monomer sadece çoğalma basamağında tükenmektedir.

Reaktör için enerji denkliği (Eş. 6);

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_f}{V}(T_f - T) + \frac{Q}{V\rho C_p} + \frac{-\Delta H_r}{\rho C_p} r_m - \frac{UA}{V\rho C_p}(T - T_c) \quad (6)$$

burada r_m , T_c ve U sırasıyla Eş. 7, Eş. 8 ve Eş. 9 ile verilir.

$$r_m = k_1 M I^{1/2} \quad (7)$$

$$T_c = \frac{T_{ci} + T_{co}}{2} \quad (8)$$

$$U = \frac{1}{S\mu^{0.33} + F} \quad (9)$$

Burada S ve F sabittir.

Viskozitenin teorik olarak hesaplanabilmesi için elde edilen ampirik denklem Eş. 10 ile verilir [16].

$$\mu = \mu_0 + 0,9615[(M_0 - M)MW]^{0,654}(I_0 - I)^{0,588} \quad (10)$$

Burada μ_0 , başlangıç anındaki viskozite değeridir ve Eş. 11 ile verilir.

$$\mu_0 = 3,727 \times 10^{-3} T_0 + 3,009 \times 10^{-3} M_0^2 - 327,6 I_0^3 \quad (11)$$

Ceket için enerji denkliği (Eş. 12);

$$\frac{dT_{co}}{dt} = \frac{m_c}{V_c \rho_c} (T_{ci} - T_{co}) + \frac{UA}{V_c \rho_c C_{p_c}} (T - T_c) \quad (12)$$

Yarı kesikli reaktörde, reaksiyon süresince hacim değişimi ve buna bağlı olarak da ısı transfer alanı değişimi söz konusudur. Bu nedenle eşitliklerde reaktör için kullanılan alan hacme bağlı olarak ifade edilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT (MATERIALS AND METHOD)

PS-Bentonit nanokompozit sentezinde kullanılan kimyasal maddeler; Bentonit kili (Sigma-Aldrich, nanopowder), CTAB (Merck, %99), Stiren (Merck, %99), Benzoil peroksit (Merck, 7%5), Toluen (Merck, %99,5), Metanol (Merck, %99,9) olarak sıralanabilir.

3.1. Organokil Sentezi (Synthesis of Organoclay)

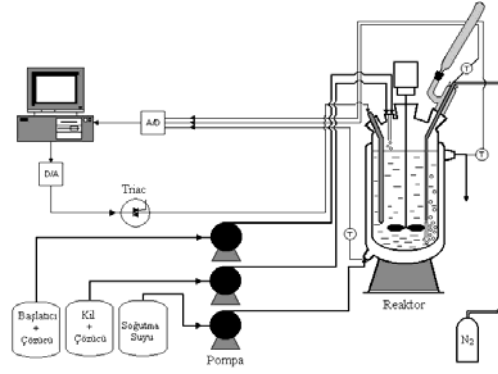
Organokil sentezi, CTAB katyonik yüzey aktif maddesi kullanılarak literatüre uygun olarak yapılmıştır [17]. Kullanılan Sigma-Aldrich marka bentonit nanokilinin katyon değişim kapasitesi (KDK) 145meq/100g'dır.

3.2. Nanokompozit Sentezi (Synthesis of Nanocomposite)

Nanokompozit sentezinde monomer olarak stiren, çözücü olarak toluen, radikalik başlatıcı olarak ise benzoil peroksit ve nano boyutta organokil kullanılmıştır. Yapılan çalışmada iki farklı üretim metodu ve iki farklı işletim koşulunda çalışarak polimerik nanokompozitler üretilmiştir. Üretim yöntemleri eş zamanlı üretim metodu ve eriyikle harmanlama metodudur. Deneyler 100 °C ve 105 °C' de sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Stiren polimerizasyon reaksiyonları ekzotermik karakterdedir ve reaktör içi sıcaklığı kontrol edilmediği takdirde büyük sıcaklık artışları meydana gelir. Bu sıcaklık artışı da elde edilecek olan polimer kalitesi üzerinde olumsuz etki yaratmaktadır. Bu nedenle, yapılan çalışmada reaktör içi sıcaklığının sabit kalması için STPID kontrol yöntemi uygulanmış ve visiDAQ programıyla sıcaklık kontrolü yapılmıştır. Ölçülen değişken reaktör içi sıcaklığı ve ayarlanabilen değişken ise reaktöre dalgıç ısıtıcı yardımıyla verilen ısıdır. Nanokompozitler elde edildikten sonra ilk olarak % monomer dönüşümleri ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmış ve sonrasında ise karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Nanokompozit malzemelerin karakterizasyon aşamasında, yapısal, termal, mekanik ve yüzey karakterizasyon özellikleri incelenmiştir. Termal özelliklerin belirlenmesinde termogravimetrik analiz (TGA), yüzey karakterizasyonu için geçirimsiz elektron mikroskobu (TEM), yapısal analiz için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır. Mekanik özelliklerin değerlendirilmesinde Shore D sertlik ölçüm yöntemi kullanılmıştır.

Çalışma, yarı kesikli bir polimer reaktöründe serbest radikalik çözelti polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Reaktör, camdan yapılmış olup iç hacmi 1000 ml, soğutma ceketinin hacmi ise 450 ml dir. Tepkime süresince reaktör içi sıcaklığı ve soğutma suyu çıkış sıcaklıkları termočiftlerle ölçülerek ve ayarlanabilen değişken olarak seçilen reaktör içerisine daldırılan dalgıç ısıtıcıdan verilen ısı da çevrimiçi bilgisayarda kaydedilmektedir. Polimerik nanokompozit sentezinin gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Deney düzeneğinin şematik gösterimi (Schematic presentation of the experimental setup)

3.2.1. Eş zamanlı üretim metoduyla nanokompozit sentezi (Synthesis of nanocomposites by in-situ method)

Soğutma ceketli camdan yapılmış olan reaktöre 700 mL stiren monomeri ve 160 mL çözücü toluen konular, sistem çalışma sıcaklığında yatışkın hale gelinceye kadar bekletilir. Sistem yatışkın hale gelince belirlenen miktarda organokil 100 mL toluen içerisinde karıştırılarak reaktör sıcaklığında ve $1,7 \times 10^{-2}$ mL/s akış hızında sisteme beslenir. Başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksitte 40 mL toluen içerisinde çözülerek oda sıcaklığında ve $6,8 \times 10^{-3}$ mL/s akış hızında sisteme beslenir. Aynı anda STPID sıcaklık kontrol programı devreye alınır. Deney süresince belli aralıklarda 5'er mL numune alınıp 50 mL metanol içerisinde çöktürülür. Daha sonra bu numunelerden yararlanılarak % monomer dönüşüm değerleri ve son numune ile viskozite ortalama molekül ağırlık değerleri hesaplanmıştır.

3.2.2. Eriyikle harmanlama metoduyla nanokompozit sentezi (Synthesis of nanocomposites by melt intercalation method)

Bu çalışmada ilk olarak polimer elde edilmiş, daha sonra ağırlıkça belli oranlarda organokil eklenerek nanokompozit eldesi gerçekleştirilmiştir. Homojen ve hızlı bir karışım sağlamak için ultrasonik homojenizatör kullanılmıştır. Reaktöre 700 mL stiren monomeri ve 260 mL çözücü toluen konular, sistem çalışma sıcaklığında yatışkın hale gelinceye kadar bekletilir. Sistem yatışkın hale gelince başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksitte 40 mL toluen içerisinde çözülerek oda sıcaklığında ve $6,8 \times 10^{-3}$ mL/s akış hızında sisteme beslenir. Aynı anda da STPID sıcaklık kontrol programı devreye alınır. Deney süresi sonunda elde edilen polimer dört behere ayrılmış ve sırasıyla ağırlıkça %1, %2, %3 ve %5 organokil eklenerek ultrasonik homojenizatör yardımıyla takviye edicinin polimerler arasına homojen dağılması sağlanmıştır.

3.3. Seçilen İşletim Koşulları (Selected Operating Conditions)

Seçilen işletim koşulları Tablo 1'de verilmiştir. Soğutma ceketinden 20°C' de ve 0,5 mL/s akış hızında su geçirilmektedir.

Tablo 1. Seçilen işletim koşulları (Selected operating conditions)

İşletim Koşulu	M ₀ (mol/L)	I ₀ (mol/L)	T _R (°C)	t _f (s)
1	6,092	0,00696	100	5900
2	6,092	0,003	105	9600

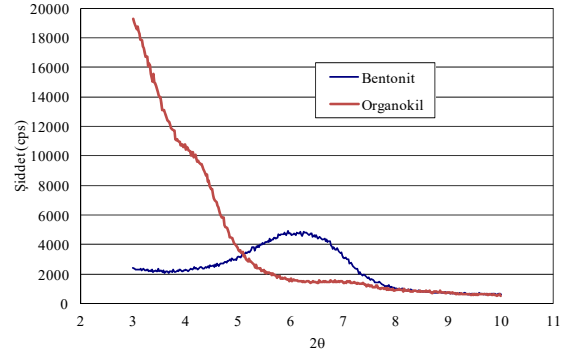
Deneyler 100°C ve 105°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sistemin bu sıcaklıkta kalması için polimerizasyon süresince STPID denetleyici ile sistem sıcaklığı kontrol altında tutulmuş, visiDAQ programıyla sıcaklık kontrolü yapılmıştır. STPID denetleyicinin her iki işletim koşulu için kontrol parametrelerinin bulunmasında genetik algoritma kullanılmıştır. Madde ve enerji denklıkları ile modellenen sistem için yazılan FORTRAN 90® programı kullanılarak simülasyon çalışması yapılmıştır. Bu program madde ve enerji denklıklarını, bu denklıkları çözmek için Runge Kutta Fehlberg yöntemini, sıcaklık kontrolü için STPID yönteminin ve bu kontrol yönteminin parametrelerini belirlemek için kullanılan genetik algoritmayı içermektedir. Bu program ile hem deneysel çalışmada kullanılmak üzere işletim koşulları belirlenmiş hem de genetik algoritma kullanılarak STPID parametreleri tespit edilmiştir [18]. Genetik algoritma için uniform çaprazlama ve turnuva seçim yöntemi kullanılmıştır. Uygunluk fonksiyonu olarak da hatanın mutlak değerinin integrali (IAE) seçilmiştir. Yığın genişliği (N) 30, çaprazlama olasılığı (p_c) %60, mutasyon olasılığı (p_m) %2 ve maksimum nesil sayısı (M_g) 100 olarak alınmıştır. Genetik algoritma ile bulunan STPID kontrol için model (a₁, a₂ ve b₀) ve ayar (t₁) parametreleri Tablo 2' de verilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

4.1. Bentonit ve Organokilin XRD Analizi Sonuçları (The Results of XRD Analysis of Bentonite and Organoclay)

Deneysel çalışmalarda kullanılan bentonit önce CTAB ile modifiye edilerek organokil haline getirilmiştir. Kili organofilik hale getirmemizdeki amaç tabakalar arası mesafesini açmaktır. Tabakalar arası mesafenin açılıp açılmadığını görmek için X-Işını Kırınım analizi yapılmıştır (ODTÜ Merkez Lab.) ve elde edilen spektrumlar Şekil 2'de verilmiştir. XRD spektrumlarından piklerin tepe noktasına karşı gelen açı değerleri okunmuş ve Bragg yasasıyla ($d = (n \times \text{dalga boyu}) / (2 \times \sin \theta)$) kilin ve organokilin tabakalar arası uzaklık değerleri hesaplanmıştır. Tabakalar arası mesafe bentonit için 14,86 Å ve organokil için 30,43 Å olarak elde edilmiştir. Bentonitin CTAB ile modifiye

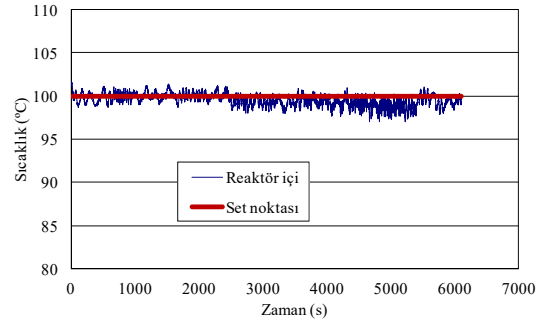
edilerek organokil haline getirilmesiyle tabakalar arası uzaklık değeri iki kattan daha fazla artmıştır.



Şekil 2. Bentonit ve organokilin XRD spektrumu
(The XRD spectrum of bentonite and organoclay)

4.2. Sıcaklık Kontrolü Sonuçları (Temperature control results)

Stiren polimerizasyon reaksiyonu ekzotermik karakterde olduğu için reaktör içi sıcaklığı zamanla artar. Yapılan deneyde STPID kontrol yöntemi kullanılarak bu sıcaklık artışı engellenmiş ve reaktör içi sıcaklığı sabit tutulmuştur. Gerçekleştirilen deneyler süresince reaktör içi sıcaklık değişimi kaydedilmiştir. STPID kontrol yönteminin reaktör içi sıcaklığını istenen set noktasında tutabildiği gözlenmiştir. Örnek olarak 1. İşletim koşulunda eş zamanlı üretim metoduyla % 1 organokil içeren nanokompozit üretimi için deney süresince alınan reaktör içi sıcaklık değerlerinin zamanla değişimi Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 1. İşletim koşulunda eş zamanlı üretim metoduyla % 1 organokil içeren nanokompozit eldesi süresince reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi

(The change of inside temperature of reactor during the production of nanocomposite with 1% organoclay obtained by in-situ method in the first operating condition)

Tablo 2. STPID kontrol parametreleri (STPID control parameters)

İşletim Koşulu	a ₁	a ₂	b ₀	t ₁
1	-0,048387	0,254999	0,000897	-0,295894
2	-0,048778	0,254999	0,000939	-0,285337

4.3. Stiren Dönüşümü Sonuçları (Results of Styrene Conversion)

Deneyler esnasında reaktörden belli aralıklarla (1. İşletim koşulu için 20 dakika, 2. İşletim koşulu için 30 dakika) alınan ve metanolde çöktürülüp, süzülüp sonra kurutulup tartılan numuneler kullanılarak % monomer dönüşümleri Eş. 13 ile hesaplanmıştır.

$$\%Dönüşüm = \frac{P_w V}{V_{NPST} V_{ST}} 100 \quad (13)$$

1. ve 2. işletim koşulu için elde edilen % monomer dönüşüm değerleri Tablo 3'de verilmiştir. Deneylerdeki son numunelerde ulaşılan % monomer dönüşümleri değerlendirildiğinde hem 1. işletim koşulunda hem de 2. işletim koşulunda eriyikle harmanlama metodu için üretilen polistirenin % monomer dönüşümünün, eş zamanlı üretim metodu ile elde edilen polistiren/kil nanokompozitlerinin % monomer dönüşümlerine göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Eş zamanlı üretim metodunda, başlatıcıyla aynı anda sisteme ilave edilen nanokil parçacıklarının % monomer dönüşümü üzerinde olumsuz etkisinin olduğu şeklinde değerlendirilmiştir.

4.4. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Sonuçları (Results of Viscosity Average Molecular Weight)

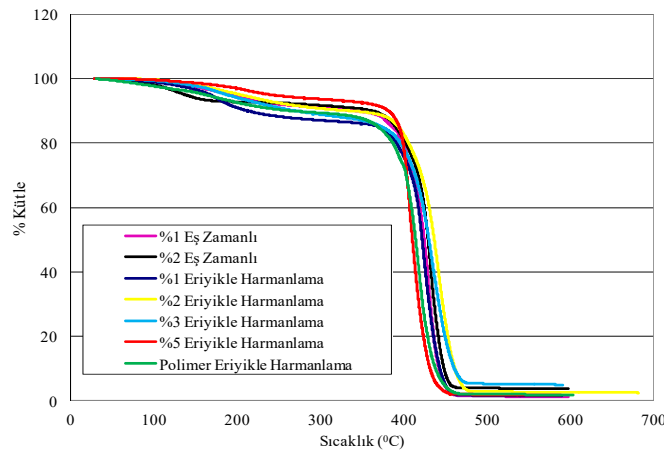
Deney sonunda alınan numunelerden %1-%0,8-%0,6- %0,5-%0,4'lük seyreltik polimer çözeltileri hazırlanmış ve 25°C'deki su banyosunda Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak akış süreleri ölçülmüştür. Çözücü olarak toluen kullanılmıştır. Ölçülen akış sürelerine göre herbir polistiren numunesi için bağıl viskozite (η_r), spesifik viskozite (η_{sp}), ve indirgenmiş viskozite (η_i) hesaplanmıştır. Daha sonra indirgenmiş viskoziteler konsantrasyona karşı grafiğe geçirilmiş ve kayma değerinden mutlak viskozite ($[\eta]$) bulunmuştur. Mark-Houwink Eşitliği ($[\eta]=K \bar{M}_v^\alpha$) kullanılarak viskozite ortalama molekül ağırlık (\bar{M}_v) değerleri hesaplanmıştır ve sonuçlar Tablo 4' de verilmiştir. Bu eşitlikte K ve α polimerin cinsine, molekül ağırlığına, çözücünün cinsine ve sıcaklığa bağlı olarak değişmekte olup, polistiren ve toluen çözücüsü için ve 25°C sıcaklıkta $K=7,5 \times 10^{-5}$ ve $\alpha = 0,75$ 'tir [19]. Deneylerdeki son numunelerden elde edilen viskozite ortalama molekül ağırlık değerleri incelendiğinde hem 1. işletim koşulunda hem de 2. işletim koşulunda eriyikle harmanlama metodu için elde edilen polistirenin viskozite ortalama molekül ağırlığının eş

Tablo 3. % Monomer dönüşüm değerleri (Monomer conversion % values)

İşletim Koşulu	Eş Zamanlı Üretim Metodu		Eriyikle Harmanlama Metodu
	%1 organokil	%2 organokil	PS
1	34,3	38	42,4
2	36,45	-	55

Tablo 4. Viskozite ortalama molekül ağırlık değerleri (g/mol) (Viscosity average molecular weight values (g/mol))

İşletim Koşulu	Eş Zamanlı Üretim Metodu		Eriyikle Harmanlama Metodu
	%1 organokil	%2 organokil	PS
1	62935	79608	139583
2	56502	-	131764



Şekil 4. 1. İşletim koşulunda üretilen nanokompozitlerin TGA termogramları (TGA thermograms of produced nanocomposites in the first operating condition)

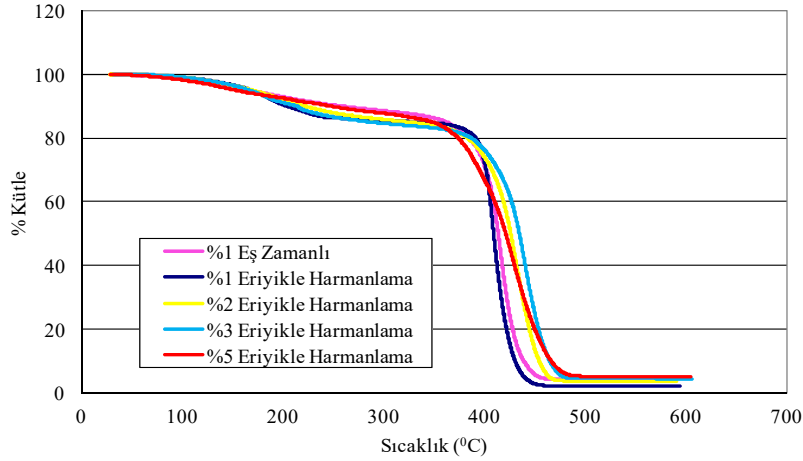
zamanlı üretim metoduyla elde edilen nanokompozitlerin viskozite ortalama molekül ağırlığına göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen nanokompozitlerin viskozite ortalama molekül ağırlıklarının daha düşük çıkması başlatıcıyla eş zamanlı olarak sisteme ilave edilen kil nanopartiküllerinin polimerleşme sırasında zincir büyümesini engellemesi ve yüksek molekül ağırlıklarına çıkılmasını zorlaştırdığı şeklinde değerlendirilmiştir.

4.5. Termogravimetrik Analiz ve FTIR Spektrometre Sonuçları (TGA-FTIR)

(Results of Thermogravimetric Analysis and FTIR Spectrometer (TGA-FTIR))

Polimer ve nanokompozit örneklerindeki ağırlık kaybı Perkin Elmer STA 6000 TGA-FTIR' da N₂ gaz ortamında, 30°C-600°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında ölçülerek belirlenmiştir (ODTÜ Merkez Lab.). TGA

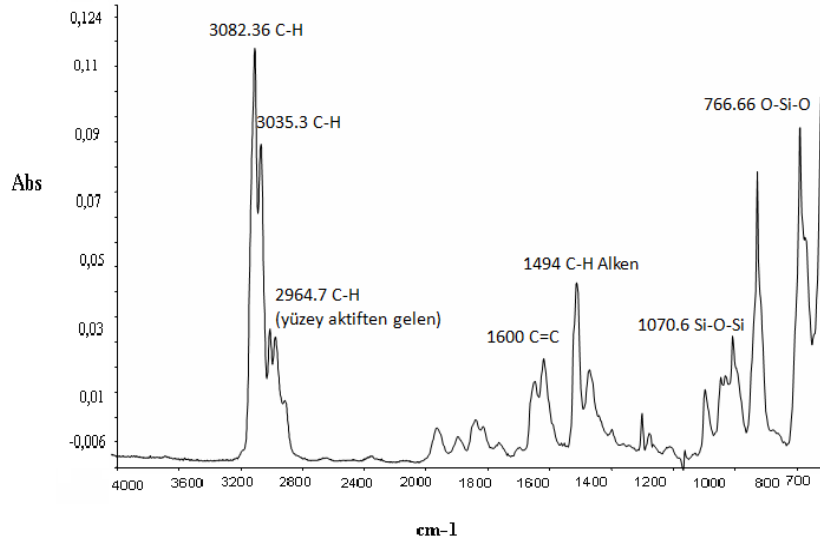
diyagramları aracılığıyla, her bir nanokompozit örneğinin bozunmanın başladığı ve bittiği sıcaklık (°C), bozunmadan kalan kütle miktarı (%) belirlenmiştir. TGA termogramları 1. İşletim koşulu için Şekil 4'de ve 2. İşletim koşulu için Şekil 5'de verilmiştir. Bu TGA diyagramları aracılığıyla, her bir nanokompozit örneğinin bozunmanın başladığı sıcaklık, % 50 madde kaybının olduğu sıcaklık, bozunmanın bittiği sıcaklık ve bozunmadan kalan % kütle miktarı belirlenmiştir. Bu değerler Tablo 5'de verilmiştir. TGA termogramlarından kil oranının artmasıyla nanokompozit malzemelerin bozunma sıcaklıklarının yani yüksek sıcaklığa dayanımının bir miktar arttığı gözlenmiştir. Ayrıca 1. işletim koşulunda her iki üretim yöntemi karşılaştırıldığında bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık aynı kalırken, eriyikle harmanlama yönteminde eş zamanlı yöntemle göre bozunmanın bitiş sıcaklığı artmıştır. Yani bozunma hızı yavaşlamıştır. Eriyikle harmanlama metodundaki 1. işletim koşulundaki ve 2. işletim koşulundaki örnekler karşılaştırıldığında, sıcaklıklarda fazla bir değişim



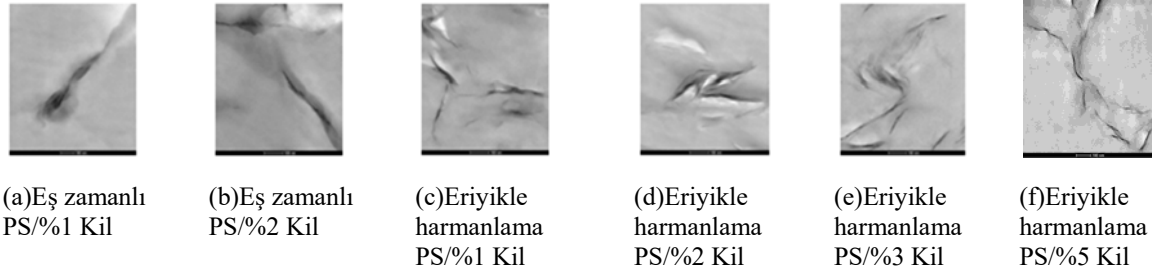
Şekil 5. 2. İşletim koşulunda üretilen nanokompozitlerin TGA termogramları (TGA thermograms of produced nanocomposites in the second operating condition)

Tablo 5. Nanokompozitlerin TGA sonuçları (TGA results of nanocomposites)

İşletim Koşulu	Üretim Yöntemi	% Organokil	Bozunmanın başladığı sıcaklık (°C)	% 50 madde kaybının olduğu sıcaklık (°C)	Bozunmanın bittiği sıcaklık (°C)	Bozunmadan kalan kütle miktarı (%)
1	Eş zamanlı üretim metodu	%1	369	425	463	1,7
		%2	370	429	464	4
	Eriyikle harmanlama metodu	%0	364	411	463	2,4
		%1	366	422	464	1,6
		%2	369	437	480	3
		%3	369	430	481	5,4
%5	369	411	482	2		
2	Eş zamanlı üretim metodu	%1	364	414	460	4,5
		%1	363	409	464	2,6
	Eriyikle harmanlama metodu	%2	363	426	469	4
		%3	367	435	479	5
		%5	363	421	481	6



Şekil 6. 1. İşletim koşulundaki eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen % 1 organokil içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu (FTIR spectrum of the produced nanocomposite with 1% organoclay obtained by in-situ method in the first operating condition)



Şekil 7. 1. İşletim koşulunda elde edilen nanokompozitlerin TEM görüntüleri (100nm) (TEM images of produced nanocomposites in the first operating condition)

olmamıştır. Fakat 2. işletim koşulunda çalışılan örneklerin bozunmadan kalan kütle miktarlarının 1. işletim koşulunda çalışılan örneklerin bozunmadan kalan kütle miktarlarından fazla olduğu görülmüştür. Çözelti polimerizasyonu yöntemi ile üretim yapıldığından termogramlarda 100 °C' e kadar olan az orandaki kütle kayıplarının numune içerisindeki uzaklaştırılmayan toluenden kaynaklandığı düşünülmektedir. FTIR ile malzemenin kimyasal yapısı tanımlanmıştır. Şekil 6'da örnek olarak 1. işletim koşulundaki eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen % 1 organokil içeren nanokompozite ait FTIR diyagramı verilmiştir. Aromatik C-H bağı titreşimleri 3100-3000 cm^{-1} arasında gözlenmiştir. Alifatik C-H emilimlerine 3000-2850 cm^{-1} 'de rastlanılmaktadır. 1450-1600 aralığında kuvvetli pikler aromatik halkadaki C=C çift bağ gerilimine aittir. 1070,6 cm^{-1} 'de Si-O-Si bağına ait pik, 766,6 cm^{-1} 'de ise O-Si-O bağına ait olarak değerlendirilebilen pikler görülmüştür.

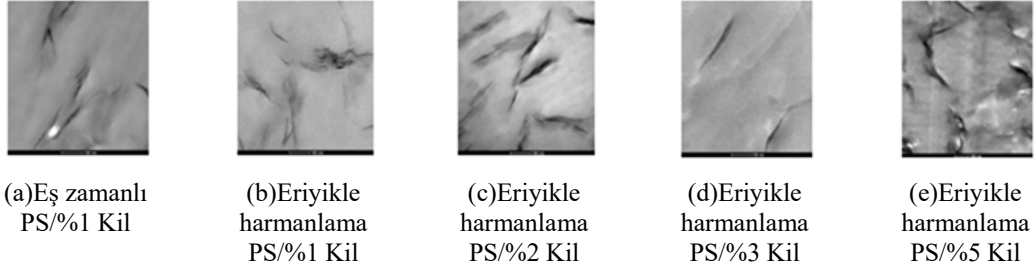
4.6. Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM) Sonuçları (Results of Transmission Electron Microscopy (TEM))

Elde edilen nanokompozitlerin yüzey karakterizasyonu için, 20-120 kV aralığında hızlandırıcı voltaj altında çalışan FEI Tecnai G2 Spirit Bio(TWIN) yüksek kontrastlı geçirimli

elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır (ODTÜ Merkez Lab.). 1. ve 2. işletim koşullarında elde edilen nanokompozitlerin TEM görüntüleri sırasıyla Şekil 7 ve Şekil 8'de verilmiştir. TEM fotoğraflarından, organokil nanopartiküllerinin polimer malzemenin içinde geniş bir yüzey alanında homojen olarak dağılımı gözlemlenmiştir. Nanokompozit yapı olarak büyük oranda dağılmış tabakalı yapının varlığı görülmektedir. Eriyikle harmanlama üretim yönteminde, üretilenin polistiren ile organokilinin karıştırma işleminin uygulanmasında ultrasonik homojenizatör kullanılmıştır. Bu da eriyikle harmanlama yöntemi ile elde edilen nanokompozit örneğindeki homojen dağılımın eş zamanlı üretim yöntemi ile elde edilen nanokompozit örneğindeki homojen dağılımından daha iyi olmasını sağlamıştır. Bu dağılıma sayesinde nanokompozitlerin mekanik mukavemetinin, saf polistirene göre daha iyi olduğu bulunmuştur.

4.7. Sertlik Analizi Sonuçları (Results of Hardness Analysis)

Elde edilen nanokompozit ve polistiren örneklerinin shore D sertliği Bareiss HPE-II-Shore D sertlik ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Shore D sertlik değerleri Tablo 6'da verilmiştir. Shore D sertlik tablosundan kil miktarındaki artmaya bağlı



Şekil 8. 2. işletim koşulunda elde edilen nanokompozitlerin TEM görüntüleri (100nm)
(TEM images of produced nanocomposites in the second operating condition)

Tablo 6. Shore D sertlik değerleri (Shore D hardness values)

İşletim Koşulu	Üretim Yöntemi	% Organokil	Sertlik Ölçüm Değeri (Shore D)
1	Eş zamanlı üretim metodu	%1	20,3
		%2	21,3
	Eriyikle harmanlama metodu	%1	25,4
		%2	30,0
		%3	31,7
2	Eriyikle harmanlama metodu	%5	35,1
		%1	20,2
		%1	20,8
		%2	21,3
		%3	24,2
		%5	26,8

olarak sertlik değerlerinin arttığı görülmüştür. Aynı işletim koşulu için yöntemler karşılaştırıldığında eriyikle harmanlama metodunun kullanıldığı numunelerde sertlik değerlerinin daha büyük olduğu gözlenmiştir.

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, polistirenin mekanik ve termal özelliklerinin artmasında kilin önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. Bu çalışma doğrultusunda, polistiren kil nanokompozitlerin mekanik, termal, yüzey ve yapısal özelliklerinde saf polimerlere göre önemli iyileşmeler meydana geldiği belirlenmiştir. Bu özelliklerin iyileşmesinde kil plakalarının polimer matris içinde homojen bir dağılım sergilemesinin yani, nanokompozitin dağılmış tabakalı yapıya sahip olmasının önemli bir etkisi olduğu saptanmıştır. Bu homojen yapının da ultrasonik homojenizatör kullanılmasıyla sağlandığı görülmüştür. Ayrıca, eriyikle harmanlama yöntemi eş zamanlı üretim yöntemi ile kıyaslandığında hem polimer kalitesi hem de nanokompozit kalitesi bakımından daha iyi sonuçlar vermiştir.

6. SİMGELER (SYMBOLS)

A : Toplam ısı transfer alanı (m^2)
 C_p : Reaktör içindeki sıvının ısı kapasitesi ($J/ kg.K$)
 C_{pc} : Soğutma suyunun ısı kapasitesi ($J/ kg.K$)
 f : Başlatıcı verimi
 I : Başlatıcı konsantrasyonu (mol/L)
 I_0 : Başlatıcının başlangıç konsantrasyonu (mol/L)

k_d : Radikal oluşum hız sabiti (s^{-1})
 k_p : Büyüme basamağında hız sabiti ($L/mol.s$)
 k_t : Sonlanma basamağında hız sabiti ($L/mol.s$)
 M : Monomer konsantrasyonu (mol/L)
 m_c : Soğutma suyu kütleli akış hızı (kg/s)
 M_g : Maksimum nesil sayısı
 M_0 : Monomerin başlangıç konsantrasyonu (mol/L)
 MW : Monomerin molekül ağırlığı (g/mol)
 \bar{M}_v : Viskozite ortalama molekül ağırlık (g/mol)
 N : Yığın genişliği
 p_c : Çaprazlama olasılığı
 p_m : Mutasyon olasılığı
 P_w : Polistiren ağırlığı (g)
 Q : Isıtıcıya verilen ısı (W)
 Q_f : Besleme hacimsel akış hızı (mL/s)
 $Q_{f,i}$: Beslemedeki başlatıcı akış hızı (mL/s)
 $Q_{f,m}$: Beslemedeki monomer akış hızı (mL/s)
 $Q_{f,s}$: Beslemedeki çözücü akış hızı (mL/s)
 t : Zaman (s)
 T : Sıcaklık ($^{\circ}C$)
 T_c : Çeket soğutma suyu ortalama sıcaklığı ($^{\circ}C$)
 T_{ci} : Soğutma suyu giriş sıcaklığı ($^{\circ}C$)
 T_{co} : Soğutma suyu çıkış sıcaklığı ($^{\circ}C$)
 t_f : Deney süresi (s)
 T_f : Besleme sıcaklığı ($^{\circ}C$)
 U : Tüm ısı aktarım sayısı ($W/m^2^{\circ}C$)
 V : Toplam karışım hacmi (L)
 V_c : Soğutma suyu hacmi (L)
 V_N : Alınan numunenin hacmi (mL)
 V_{ST} : Stiren monomerinin başlangıç hacmi (mL)

ΔH_r	: Reaksiyon ısısı (J/mol)
ρ	: Karışımın yoğunluğu (g/cm ³)
ρ_c	: Soğutma suyu yoğunluğu (g/cm ³)
ρ_{ST}	: Stiren monomerinin yoğunluğu (g/cm ³)

Kısaltmalar (Abbreviations)

CTAB	: Setiltrimetilamonyum bromür
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
IAE	: Hatanın mutlak değerinin integrali
KDK	: Katyon değişim kapasitesi
PID	: Oransal-İntegral-Türevsel Kontrol
PS	: Polistiren
STPID	: Kendinden ayarlamalı PID
TEM	: Geçirimsiz Elektron Mikroskopu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
XRD	: X-Işını Kırınım Analizi

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (Proje kodu: 06/2009-19) tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Hwu J.M., Jiang G.J., Gao Z.M., Xie W., Png W.P., The characterization of organic modified clay and clay-filled PMMA nanocomposite, *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 1702-1710, 2002.
- Durmuş A., Şekillendirilmiş poliolefinlerin DSC ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2001.
- Hartmut F., Polymer nanocomposites, *Materials Science and Engineering Symposium*, Netherlands, 763-772, 2003.
- Tseng C., Wu J., Lee H. Chang F., Preparation and characterization of polystyrene-clay nanocomposites by free-radical polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 1370-1377, 2002.
- Ramani A., Dahoe A.E., On flame retardancy in polycaprolactam composites by aluminium diethylphosphinate and melamine polyphosphate in conjunction with organically modified montmorillonite nanoclay, *Polymer Degradation and Stability*, 105, 1-11, 2014.
- Qi K., Zhang G., Effect of organoclay on the morphology, mechanical, and thermal properties of polyimide/organoclay nanocomposite foams, *Polymer Composites*, 35 (12), 2311-2317, 2014.
- Scarfato P., Incarnato L., Maio L.D., Dittrich B., Schartel B., Influence of a novel organo-silylated clay on the morphology, thermal and burning behavior of low density polyethylene composites, *Composites Part B: Engineering*, 98, 444-452, 2016.
- Aydoğan B., Usta N., Investigation the effects of nanoclay and intumescent flame retardant additions on thermal and fire behaviour of rigid polyurethane foams, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 30 (1), 9-18, 2015.
- Kaştan A., Yalçın Y., Ünal H., Talaş Ş., Investigation on thermal properties of nanoclay added polyamide 6/high density polyethylene (HDPE) composites, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (1), 89-99, 2017.
- Fan J., Liu S., Chen G., Qi Z., SEM study of a polystyrene/clay nanocomposite, *Polymer Science*, 83, 66-69, 2002.
- Qi R., Jin X., Nie J., Yu W., Zhou C., Synthesis and properties of polystyrene clay nanocomposites via in situ intercalative polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 97 (1), 201-207, 2005.
- Mohanty S., Nayak S.K., Melt blended polystyrene/layered silicate nanocomposites: Effect of clay modification on the mechanical, thermal, morphological and viscoelastic behavior, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 20, 175, 2007.
- Jaymand M., Modified syndiotactic polystyrene/montmorillonite nanocomposite: Synthesis, characterization, and properties, *Macromolecular Research*, 19 (10), 998-1005, 2011.
- Saraeian P., Tavakoli H.R., Ghassemi A., Production of polystyrene-nanoclay nanocomposite foam and effect of nanoclay particles on foam cell size, *Journal of Composite Materials*, 47 (18), 2211-2217, 2013.
- Paul P.K., Hussain S.A., Bhattacharjee D., Pa M., Preparation of polystyrene-clay nanocomposite by solution intercalation technique, *Bulletin of Materials Science*, 36 (3), 361-366, 2013.
- Hasan A.R., Soğutma ceketli kesikli bir stiren polimer reaktörünün dinamik özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1990.
- Öney F., Polistiren kil nanokompozitin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2011.
- Altınten A., Ketavanlıoğlu F., Erdoğan S., Hapoğlu H., Albaz M., Self-tuning PID control of jacketed batch polystyrene reactor using genetic algorithm, *Chemical Engineering Journal*, 138(1-3), 490-497, 2008.
- Brandrup J., Immergut E.H., *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, Inc., USA., 1966.