



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POLİOLEFİN HARMANLARIN VİSKOELASTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Anıl İBİŞ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

Danışman

Doç. Dr. Ali DURMUŞ

Aralık, 2013

İSTANBUL



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POLİOLEFİN HARMANLARIN VİSKOELASTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Anıl İBİŞ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

Danışman

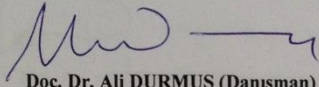
Doç. Dr. Ali DURMUŞ

Aralık, 2013

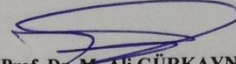
İSTANBUL

Bu çalışma, 27 / 12 / 2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

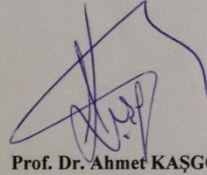
Tez Jürisi



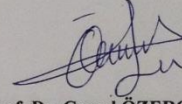
Doç. Dr. Ali DURMUŞ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



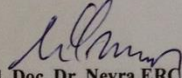
Prof. Dr. M. Ali GÜRKAYNAK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Yrd. Doç. Dr. Nevra ERCAN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam süresince bilgi ve yardımlarını hiç bir zaman esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Ali DURMUŞ'a ve deneysel çalışmalar boyunca yardımlarını esirgemeyen Polimer İşleme ve Reoloji Laboratuvarı'ndaki arkadaşlarıma en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Mensubu olmaktan onur ve gurur duyduğum Mir Araştırma ve Geliştirme A.Ş. ailesine yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam süresince bana sağladıkları maddi ve manevi desteklerden ötürü sonsuz şükranlarımı sunarım. Ayrıca İbrahim MİRMAHMUTOĞULLARI'na, Dr. Zafer GEMİCİ'ye ve Mustafa DOĞU'ya son derece değerli desteklerinden ötürü en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca, maddi ve manevi desteklerini benden hiç bir zaman esirgemeyen her zaman arkamda olup beni destekleyen aileme sonsuz şükranlarımı sunarım. Ayrıca iyi ve kötü günümde yanımda olup, her zaman beni anlayan ve destekleyen çok değerli Begüm DİNGİL'e en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Aralık, 2013

Anıl İBİŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
TABLO LİSTESİ	xi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. POLİETİLEN	4
2.2. POLİMERİZASYON PROSESLERİ.....	4
2.3.2. Yüksek Basınç Prosesi	5
2.3.2. Düşük Basınç Prosesi.....	5
2.3. POLİETİLEN ÇEŞİTLERİ	6
2.3.2. Homopolimerleri	6
2.3.2.1. Alçak Yoğunluklu Polietilen (LDPE)	6
2.3.2.2. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE)	7
2.3.2.3. Lineer Alçak Yoğunluklu Polietilen (LLDPE)	8
2.3.2.4. Orta Yoğunluklu Polietilen (MDPE)	9
2.3.2.5. Ultra Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen (UHMWPE)	9
2.3.2.6. Ultra Alçak Yoğunluklu Polietilen (ULDPE)	10
2.3.2. Kopolimerleri	10
2.3.2.1. Etilen – Propilen Kopolimerleri (Poliallomer)	10
2.3.2.2. Siklo-Olefin Kopolimerler.....	10
2.3.2.3. Etilen-Vinil Kopolimerleri	11
2.3.2. Etilen İyonomerleri	11
2.4. POLİMER HARMANLAR.....	12
2.4.1. Genel Bilgi	12

2.4.2.	Üretim Yöntemleri	12
2.4.2.1.	<i>Kesikli Karıştırıcı</i>	13
2.4.2.2.	<i>Ekstrüder</i>	13
2.4.2.3.	<i>Gezegen Ekstrüder</i>	15
2.4.2.4.	<i>Dört Vidalı Ekstrüder</i>	15
2.4.2.5.	<i>Disk Ekstrüder</i>	15
2.4.2.6.	<i>Ram Ekstrüder</i>	16
2.4.2.7.	<i>FN - Plastikleştirici</i>	16
2.4.2.8.	<i>Gelimat</i>	16
2.4.2.9.	<i>Karıştırma veya Kalenderleme Silindirleri</i>	17
2.4.2.10.	<i>Şerit Harmanlayıcılar</i>	17
2.4.2.11.	<i>İçten Karıştırıcı</i>	17
2.4.2.12.	<i>Dispersiyon Tipi Vida Karıştırıcılar</i>	17
2.4.2.13.	<i>Mekanik Olmayan Yöntemler</i>	18
2.4.3.	Polimer Harmanların Temel Özellikleri ve Uygulama Alanları	18
2.5.	TİCARİ POLİETİLEN HARMANLAR	21
2.5.1.	Polietilen Harmanlar (LLDPE, LDPE ve HDPE harmanları).....	21
2.5.2.	Toklaştırmış HDPE (HPDE/Polisobütlen Harmanlar)	21
2.5.3.	Polietilen (PE)/Polistiren (PS) Harmanlar	22
2.5.4.	Polietilen/Poliamid (PA) Harmanlar	22
2.5.5.	İyonomer/Polietilen Harmanları.....	22
2.5.6.	Polietilen/Polipropilen Harmanları	22
2.5.7.	Polietilen/ PVC Harmanları	23
2.6.	POLİETİLENİN VİSKOELASTİK ÖZELLİKLERİ	23
2.6.1.	Polietilenin Reolojik Davranışı	28
2.6.2.	Polietilenin Gerilim Gevşemesi Davranışı.....	33
2.6.3.	Polietilenin Sünme Davranışı.....	36
2.6.4.	Viskoelastik Sünme Modelleri	38
2.6.4.1.	<i>Burger Modeli</i>	38
2.6.4.2.	<i>Findley üstel sabit (power-law) yasası</i>	39
2.7.	POLİETİLENİN VİSKOELASTİK DAVRANIŞININ ENDÜSTRİYEL UYGULAMALAR İÇİN ÖNEMİ.....	41
2.8.	LİTERATÜRDE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	43
3.	MALZEME VE YÖNTEM	49
3.1.	MALZEME	49

3.2.	NUMUNE HAZIRLAMA.....	49
3.3.	ERİME VE KRİSTALLENME DAVRANIŞI ANALİZİ	51
3.4.	MİKROYAPI ANALİZİ	51
3.5.	DİNAMİK MEKANİK ANALİZ.....	52
4.	BULGULAR	54
4.1.	ERİME VE KRİSTALLENME DAVRANIŞI.....	54
4.2.	MİKROYAPI ANALİZİ	63
4.3.	DİNAMİK MEKANİK ANALİZ.....	66
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	76
	KAYNAKLAR	79
	ÖZGEÇMİŞ.....	84

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: LDPE'nin moleküler ağırlık ve uzun zincir dallanması.....	5
Şekil 2.2: HDPE'nin moleküler ağırlık ve uzun zincir dallanma yapısı.	6
Şekil 2.3: Elastik malzeme davranışı.....	23
Şekil 2.4: Malzemenin viskoz davranışı.	24
Şekil 2.5: İdeal elastik ve viskoz davranışın sembolik ifadeleri.....	24
Şekil 2.6: Malzemelerin Osilasyonu a) İdeal Viskoz için; b) İdeal Elastik için.	25
Şekil 2.7: Viskoelastik modellerin şematik gösterimi.	26
Şekil 2.8: Basit mekanik modellerin gösterimi.	27
Şekil 2.9: Blok tabakalar arasındaki kayma hızının gösterimi.	28
Şekil 2.10: Newtonian akış diyagramı.	29
Şekil 2.11: LDPE'nin farklı sıcaklıklardaki viskozite (η)-kayma hızı ($\dot{\gamma}$) davranışı*.	31
Şekil 2.12: Farklı moleküler ağırlıktaki (M_w) ve farklı polidispersitede (M_w/M_n) iki ticari polietilenin viskozite (η)-kayma hızı ($\dot{\gamma}$) eğrisi.....	31
Şekil 2.13: Farklı uzanım hızlarında LDPE'nin 160°C'deki uzanımsal viskozitesinin (η_E) zamanla değişimi.	33
Şekil 2.14: Sünme ve gerilim gevşemesi.....	34
Şekil 2.15: Farklı malzemelerin gerilim gevşeme davranışı.	35
Şekil 2.16: Farklı gerinim hızlarına göre gerilim düşmesi eğrileri.....	35
Şekil 2.17: Sünme deformasyonu aşamaları: birincil, ikincil ve üçüncül.	36
Şekil 2.18: HDPE'nin 8, 12 ve 18 MPa gerilme seviyelerinde 600 saniyelik sünme deneyleri gerinim-zaman eğrileri.....	37
Şekil 2.19: Burger modelinin şematik gösterimi.	38
Şekil 3.1: Çalışmada kullanılan laboratuvar tipi çift vidalı ekstrüder (a) ve film numunesi elde etmek için kullanılan yarı kalıp (b).	50

Şekil 3.2: Termal özelliklerin tespitinde kullanılan Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) cihazı.....	51
Şekil 3.3: Mikro yapı karakterizasyonunda kullanılan taramalı elektron mikroskobu (SEM).	52
Şekil 3.4: SEM analizleri için hazırlanan film numunesinin şematik gösterimi.	52
Şekil 3.5: Çalışmada kullanılan DMA cihazının gösterimi (a) ve film numunelerinin DMA cihazına bağlanmış hali (b).	53
Şekil 4.1: Çalışmada kullanılan hammaddelerin kristallenme eğrileri.	54
Şekil 4.2: Çalışmada kullanılan hammaddelerin ikinci erime eğrileri.....	55
Şekil 4.3: HDPE/LLC4 harmanlarının kristallenme eğrileri.	56
Şekil 4.4: HDPE/LLC4 harmanlarının ikinci erime eğrileri.....	56
Şekil 4.5: HDPE/LLC6 harmanlarının kristallenme eğrileri.	57
Şekil 4.6: HDPE/LLC6 harmanlarının ikinci erime eğrileri.....	58
Şekil 4.7: HDPE/LLC8 harmanlarının kristallenme eğrileri.	59
Şekil 4.8: HDPE/LLC8 harmanlarının ikinci erime eğrileri.....	59
Şekil 4.9: HDPE-LLC4 harmanlarının SEM görüntüleri. a) 10.000 kat büyütmede %20 LLC4 içeren harman, b) 40.000 kat büyütmede %20 LLC4 içeren harman, c) 10.000 kat büyütmede %80 LLC4 içeren harman, d) 40.000 kat büyütmede %80 LLC4 içeren harman.	64
Şekil 4.10: HDPE-LLC6 harmanlarının SEM görüntüleri. a) 10.000 kat büyütmede %20 LLC6 içeren harman, b) 40.000 kat büyütmede %20 LLC6 içeren harman, c) 10.000 kat büyütmede %80 LLC6 içeren harman, d) 40.000 kat büyütmede %80 LLC6 içeren harman.	65
Şekil 4.11: HDPE-LLC8 harmanlarının SEM görüntüleri. a) 10.000 kat büyütmede %20 LLC8 içeren harman, b) 40.000 kat büyütmede %20 LLC8 içeren harman, c) 10.000 kat büyütmede %80 LLC8 içeren harman, d) 40.000 kat büyütmede %80 LLC8 içeren harman.	66
Şekil 4.12: HDPE'nin 4 MPa sabit gerilim altında farklı sıcaklıklarda (23°C, 35°C ve 45°C) elde edilen deneysel sünme verileri ve bu verilerin Burger modeli sonuçları ile karşılaştırılması.....	67
Şekil 4.13: LLC4'ün 4 MPa sabit gerilim altında farklı sıcaklıklarda (23°C, 35°C ve 45°C) elde edilen deneysel sünme verileri ve bu verilerin Burger modeli sonuçları ile karşılaştırılması.....	67
Şekil 4.14: LLC6'nın 4 MPa sabit gerilim altında farklı sıcaklıklarda (23°C, 35°C ve 45°C) elde edilen deneysel sünme verileri ve bu verilerin Burger modeli sonuçları ile karşılaştırılması.....	68

Şekil 4.15: LLC8'in 4 MPa sabit gerilim altında farklı sıcaklıklarda (23°C, 35°C ve 45°C) elde edilen deneysel sünme verileri ve bu verilerin Burger modeli sonuçları ile karşılaştırılması.....	68
Şekil 4.16: HDPE-LLC4 harmanlarının 4 MPa sabit gerilim altında farklı sıcaklıklarda (23°C, 35°C ve 45°C) elde edilen deneysel sünme verileri ve bu verilerin Burger modeli sonuçları ile karşılaştırılması.	70
Şekil 4.17: HDPE-LLC6 harmanlarının 4 MPa sabit gerilim altında farklı sıcaklıklarda (23°C, 35°C ve 45°C) elde edilen deneysel sünme verileri ve bu verilerin Burger modeli sonuçları ile karşılaştırılması.	71
Şekil 4.18: HDPE-LLC8 harmanlarının 4 MPa sabit gerilim altında farklı sıcaklıklarda (23°C, 35°C ve 45°C) elde edilen deneysel sünme verileri ve bu verilerin Burger modeli sonuçları ile karşılaştırılması.	72

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Reolojik tanımlar	30
Tablo 2.2: Sünme gerilme seviyesi ile gerinimdeki artış ilişkisi	37
Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan malzemeler ve bazı temel özellikleri	49
Tablo 3.2: Hazırlanan harmanların bileşimleri	50
Tablo 4.1: HDPE/LL-C4 harmanlarının erime ve kristallenme analizi verileri.....	61
Tablo 4.2: HDPE/LL-C6 harmanlarının erime ve kristallenme analizi verileri.....	62
Tablo 4.3: HDPE/LL-C8 harmanlarının erime ve kristallenme analizi verileri	63
Tablo 4.4: HDPE-LLC4 harmanları için Burger modeli parametreleri.	73
Tablo 4.5: HDPE-LLC6 harmanları için Burger modeli parametreleri.	74
Tablo 4.6: HDPE-LLC8 harmanları için Burger modeli parametreleri.	75

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
cP	: Viskozite birimi Poise'nin yüzde biri
E	: Modül
E_K	: Kelvin yayı modülü
E_M	: Maxwell yayı modülü
F	: Kuvvet
L/D	: Ekstrüder vida boyunun vida çapına oranı
M_w	: Molekül ağırlığı
η	: Viskozite
η_E	: Uzama viskozitesi
η_K	: Kelvin viskozitesi
η_M	: Maxwell viskozitesi
P	: CGS sisteminde viskozite birimi, Poise
t	: Zaman
UV	: Morötesi ışın
δ	: Faz açısı
ε	: Deformasyon
σ	: Gerilim
σ_0	: Uygulanan ilk kuvvet
$\dot{\gamma}$	: Kayma hızı
ε	: Uzama hızı
ε_{M1}	: Maxwell yayı gerinimi
ε_{M2}	: Maxwell sönümleyici gerinimi
ε_K	: Kelvin birimi gerinimi
τ	: Alıkonma (retardation) süresi
$\dot{\varepsilon}_B$	: Burger modelinin sünme hızı
ε_{F0}	: Findley güç yasasında yer alan zamandan bağımsız gerinim
ε_{F1}	: Findley güç yasasında yer alan zamana bağımlı gerinim
$\dot{\varepsilon}_F$	: Findley güç yasasına göre sünme hızı

Kısaltmalar	Açıklama
A	: Yüzey alanı
ASTM	: Amerikan Test ve Malzemeler Derneği
BS	: İngiliz standartları
ÇVE	: Çift vidalı ekstrüder
DIN	: Alman Standartlar Enstitüsü
DMA	: Dinamik mekanik analiz
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
ESCR	: Çevresel gerilim çatlak dayanımı
EVA	: Etilen-Vinil Asetat

FDA	: Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
HDPE	: Yüksek yoğunluklu polietilen
ISO	: Uluslararası Standartlar Teşkilatı
LCB	: Uzun zincir dallanması
LDPE	: Alçak yoğunluklu polietilen
LLDPE	: Lineer alçak yoğunluklu polietilen
MA	: Metakrilik asit
MDPE	: Orta yoğunluklu polietilen
MFI	: Eriyik akış indeksi
mHDPE	: Metallocene katalizörleri ile polimerize edilen HDPE
mLLDPE	: Metallocene katalizörleri ile polimerize edilen LLDPE
mPE	: Metallocene katalizörleri ile polimerize edilen polietilen
MWD	: Molekül ağırlığı dağılımı
NBR	: Nitril kauçuk
NSF	: Amerika Ulusal Bilim Vakfı
PA	: Poliamid
PBT	: Polibütlen Tereftalat
PET	: Polietilen Tereftalat
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
PTFE	: Politetrafloroetilen
PVC	: Polivinil klorür
TVE	: Tek vidalı ekstrüder
UHMWPE	: Ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen
ULDPE	: Ultra alçak yoğunluklu polietilen
USDA	: Amerika Birleşik Devletler Tarım Bakanlığı
zLLDPE	: Ziegler-Natta katalizörleri ile polimerize edilen ticari LLDPE

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİOLEFİN HARMANLARIN VİSKOELASTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Anıl İBİŞ

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali DURMUŞ

Polietilen, üstün fiziksel ve mekanik özellikleri, kolay proses edilebilirliği, birçok farklı uygulama alanı için kullanılması, moleküler yapı özellikleri nedeniyle düşük sıcaklıklarda kullanılabilir olması, düşük maliyetli kompaundlama çözümlerine uygunluğu gibi avantajları nedeniyle en yaygın kullanım alanına sahip termoplastiktir. Polietilenin farklı karakteristik özelliklere sahip türleri bulunmaktadır. Son yıllarda polimer harmanlama yöntemiyle farklı yapısal ve fiziksel özelliklere sahip bu polimerlerden, kullanım amacına uygun çok bileşenli karışımların elde edilmesi oldukça yaygınlaşmıştır.

Bu tez çalışmasında, çift vidalı ekstruderde eriyik harmanlama ve eriyikten çekme yöntemiyle, farklı oranlarda yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ile lineer alçak yoğunluklu polietilen (LLDPE) içeren harman yapıları filmler hazırlanmış ve filmlerin katı-hal viskoelastik özellikleri incelenmiştir. Filmlerin sünme davranışları üç farklı sıcaklıkta (23°C, 35°C ve 45°C) ve sabit gerilimde (4 MPa) test edilmiş ve numunelerin viskoelastik parametreleri dört elemanlı Burger eşitliği ile modellenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalarla harman bileşimindeki LLDPE'nin oranı, ko-monomer tipi ve test sıcaklığının filmlerin viskoelastik özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Ayrıca hazırlanan film numunelerinin erime ve kristallenme davranışları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemi ile mikro-yapıları ise taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir.

Aralık 2013, 84 Sayfa.

Anahtar kelimeler: Polietilen, harman, sünme, kristallenme, mikroyapı,

SUMMARY

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF VISCOELASTIC PROPERTIES OF POLYOLEFIN BLENDS

Anıl İBİŞ

İstanbul University

Graduate School of Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali DURMUŞ

Polyethylene is the most widely used commercial thermoplastics because of its advantages such as superior physical and mechanical properties, easy processability, availability in many applications, to be used at low temperatures due to molecular structural properties and low cost for compounding solutions. Polyethylene types are available with different characteristics. In recent years, it has been widespread blending polymers having different physical and structural properties to get multicomponent mixtures for intended use.

In this thesis study, films containing blend of linear low density polyethylene (LLDPE) and high density polyethylene (HDPE) in different ratios were prepared using a corotating twin-screw-extruder by the method of melt blending and melt drawing, and solid state viscoelastic properties were investigated. Creep behaviors of these films were tested at three different temperatures (23, 35, 45°C) at constant stress (4 MPa), and viscoelastic parameters of samples were modelled using four-element Burgers model. The effects of LLDPE content in blends, co-monomer type of LLDPE and test temperatures on viscoelastic properties of films have been investigated.

In addition, melting and crystallization behaviors, and micro-structure of samples were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM), respectively.

December 2013, 84 Pages.

Keywords: Polyethylene, blend, creep, crystallization, microstructure.

1. GİRİŞ

Polietilen, günümüzde her alanda karşımıza çıkan ve en çok kullanılan polimerlerden biridir. Özellikle ambalaj sektöründe tartışmasız lider olan polietilen, plastik boru, kalıplama, film, oyuncak vb. sektörlerde de yaygın olarak kullanılmaktadır.

Polietilen genel olarak düşük maliyeti, kolay işlenebilmesi, kimyasallara karşı dayanımı, aşınma dayanımı ve zehirli olmaması gibi avantajlara sahiptir. Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) mükemmel aşınma dayanımı, yüksek darbe dayanımı, mükemmel proses edilebilme, çok iyi gerilim çatlama dayanımı gibi avantajlara sahipken; düşük çekme dayanımı, düşük kopma uzaması, düşük esneklik ve yüksek kristallenme sebebiyle eğriliğe eğimli olması gibi dezavantajlara sahiptir. Lineer alçak yoğunluklu polietilen (LLDPE) süper tokluk, yüksek çekme gerilimi ve uzama, mükemmel yırtılma ve delinme dayanımı, optik özellikleri, yüksek eriyik direnci gibi avantajlara sahipken; düşük kristallenme oranı, düşük darbe dayanımı ve düşük şeffaflık gibi dezavantajlara sahiptir.

İki ve ya daha fazla polimerin istenilen özelliklerde yeni bir ürün elde edilmesi için harmanlanması yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimer harmanlama ile ekonomik ve çevresel sebeplerin haricinde, zayıf özelliğe sahip (darbe dayanımı, proses edilebilirlik vb. gibi) bileşenin iyileştirilmesi amaçlanmaktadır. HDPE ile LLDPE harmanlanması ile her iki bileşenin dezavantajları (HDPE'nin esneklik ve kopma uzaması; LLDPE'nin düşük darbe dayanımı ve düşük kristallenme oranı) kısmen yok olurken, ortaya çıkan malzeme her iki bileşenin de olumlu yanlarını yansıtır.

Bu tez kapsamında, farklı bileşimlerdeki HDPE ve LLDPE eriyik harmanlama yöntemiyle film olarak şekillendirilmiş ve filmlerin, sünme davranışları incelenerek viskoelastik özellikleri belirlenmiş, erime ve kristallenme davranışları ve mikroyapı değişimleri incelenmiştir.

Tezin Genel Kısımlar bölümünde, tez konusu ile ilgili olarak polietilen ve çeşitleri, polimerizasyon prosesleri, polimer harmanlar, ticari polietilen harmanlar, polietilenin

viskoelastik özellikleri, polietilenin viskoelastik özelliklerinin endüstriyel uygulamalar için önemi hakkında bilgi verilmiştir ve bu konuda yapılmış çalışmaların sonuçları özetlenmiştir. “Malzeme ve Yöntem” bölümünde ise, tez çalışmasındaki HDPE/LLDPE harman filmlerin hazırlanma süreçleri ve analizlerde kullanılan yöntem ve cihazlar hakkında bilgi verilmiştir. Bulgular bölümünde, tez kapsamında gerçekleştirilen denemeler, test ve analiz çalışmalarının sonuçları numune bileşimlerine göre sistematik olarak sınıflandırılarak sunulmuş ve elde edilen veriler tablolar ve şekiller halinde verilmiştir. Tartışma ve Sonuç bölümünde ise çalışmada elde edilen bulgular değerlendirilerek sonuçlar yorumlanmıştır.

Bu tez çalışmasında, üç farklı tip LLDPE’nin HDPE ile farklı bileşimlerde harmanları lab. ölçekli çift vidalı ekstrüderde eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmış ve ekstrüder kafa çıkışından film olarak çekilmiştir Elde edilen filmlerden, polimerlerden birinin düşük oranda (minör faz) kullanıldığı (80/20 ve 20/80) numunelerin sünme davranışları, erime ve kristallenme davranışı ve mikroyapı özellikleri sırasıyla dinamik mekanik analiz (DMA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) cihazlarında yapılan analizler ile incelenmiştir. Ayrıca belirtilen bileşimlerdeki filmlerde LLDPE tipinin filmlerin sünme davranışlarına etkilerinin daha ayrıntılı incelenebilmesi için farklı sıcaklıklarda sünme testleri gerçekleştirilmiş ve deneysel veriler Burger (ya da 4 element) denklemi ile modellenerek filmlerin viskoelastik parametreleri hesaplanmıştır. Tez çalışmasının ana amacı LLDPE’nin komonomer tipinin farklı bileşimlerde hazırlanan HDPE-LLDPE harmanlarının viskoelastik özelliklerine etkilerinin incelenmesidir. Sonuç olarak, harmandaki LLDPE oranı arttıkça erime piki sıcaklığı, kristallenme piki sıcaklığı ve kristallenme yüzdesi azalmaktadır. HDPE’ye %20 oranında LLDPE ilavesinin HDPE’nin kristallenme oranını yaklaşık %10 azalttığı fakat kopolimer tipine göre 80/20 bileşimindeki filmlerin kristallenme oranının %2-3 oranında değiştiği tespit edilmiştir. Bu durumda, kopolimer tipine bağlı olarak harmanın kristallenme oranındaki değişimin filmlerin viskoelastik özelliklerine etkisinin ihmal edilebileceği düşünülmektedir. Numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde herhangi bir makro uyumsuzluk tespit edilmemiştir. HDPE’nin ana matris olduğu harmanlarda LLDPE taneciklerinin boyutu 150 ± 32 nm’dir. LLDPE’nin ana matris olduğu durumlarda ise HDPE ana matrisin içinde dağılmıştır. Numunelerin sünme testi verileri Burger denklemi ile modellenerek daha

detaylı inceleme gerçekleştirilmiştir. Numunelerin sünme deformasyonu sıcaklığın artmasıyla artmaktadır. Bileşenleri sünme deformasyonu HDPE, LLC8, LLC6 ve LLC4 sırasıyla artmaktadır. Burger denkleminin modellenmesi ile elde edilen veriler deneysel veriler ile tamamen uyum göstermektedir. Burger denkleminde elde edilen parametrelerden E_M , E_K ve η_K sıcaklığın artmasıyla azalmakta iken; η_M 'de önemli bir değişiklik görülmemiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. POLİETİLEN

Polietilen, çok çeşitli ürünlerde kullanılan bir termoplastiktir. Polietilen ilk kez Alman Kimyager Hans von Pechmann tarafından 1898 yılında diazometanın ısıtılmasıyla hazırlanmıştır. Endüstriyel olarak ilk polietilen sentezi Eric Fawcett ve Reginald Gibson tarafından 1933 yılında gerçekleştirilmiştir. Adı geçen araştırmacılar, etilen ve benaldehit karışımına çok yüksek basınç uygularken beyaz, vaks yapısında bir malzeme yani polietileni elde etmişlerdir. Reaksiyon aparatlarında bulunan oksijen ile başlatıldığından tekrar üretilmesi zor olmuştur. Aynı firmada çalışan başka bir Kimyager olan Michael Perrin kazara gelişen bu proses için tekrar üretilebilir yüksek-basınç sentezi geliştirmiştir ve 1939 yılında geliştirilen bu proses endüstriyel alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) üretiminin başlangıcını oluşturmuştur [1].

Polietilenin ticari anlamda önemli gelişmesi orta sıcaklık ve basınçlarda polimerizasyonu sağlayan katalizörün geliştirilmesiyle başlamıştır. Bunların ilki 1951 yılında Robert Banks ve J. Paul Hogan tarafından geliştirilen krom-3-oksit esaslı katalizördür (Phillips katalizörü). Alman kimyager Karl Ziegler 1953 yılında titanyum halidler ve organo-aluminyum esaslı katalizör sistemi geliştirmiştir. 1950'lerin sonunda Phillips ve Ziegler tipi katalizörün her ikisi de kullanılmaktaydı. 1970'lerde Ziegler sistemi magnezyum klorit ile geliştirilmiştir. Çözünebilir katalizörler esaslı katalitik sistemler (metallocene tipi) 1976 yılında Walter Kaminsky ve Hansjörg Sinn tarafından geliştirilmiştir [1].

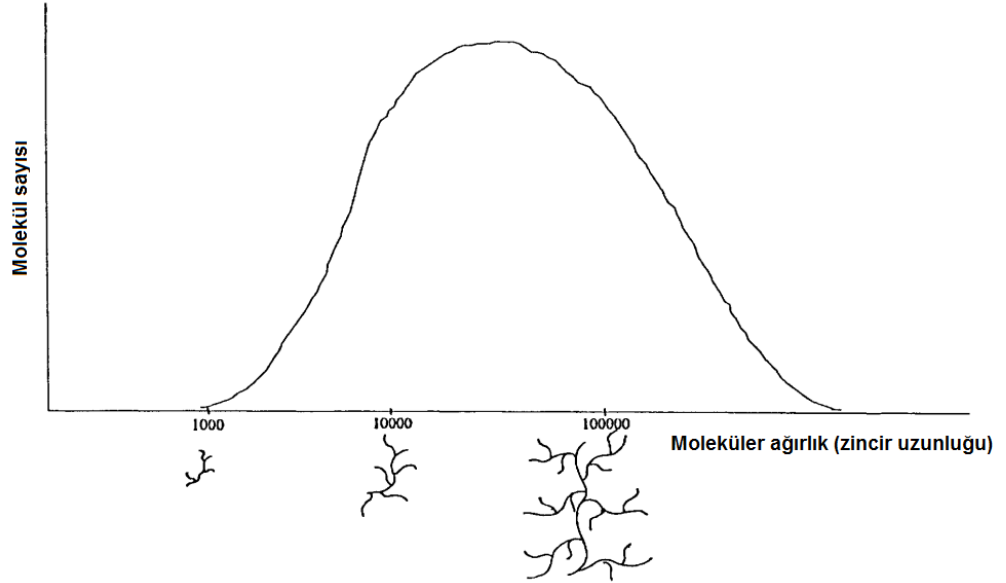
2.2. POLİMERİZASYON PROSESLERİ

Günümüzde, polietilen üretim prosesleri genellikle “yüksek basınç” ve “düşük basınç” prosesleri olarak ikiye ayrılmaktadır. İlki genellikle alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) üretimiyle tanınırken; ikincisi yüksek yoğunluklu (HDPE) ve lineer alçak yoğunluklu (LLDPE) polietilenlerin üretiminde kullanılır [1,2].

2.3.2. Yüksek Basınç Prosesi

Polietilen ilk kez 1930'larda yüksek basınç prosesi ile üretilmiştir. Etilen gazının çok yüksek basınçlarda oksijen (katalizör) varlığında ısıtılarak beyaz bir katıya dönüştürülebileceğini keşfetmişlerdir [1].

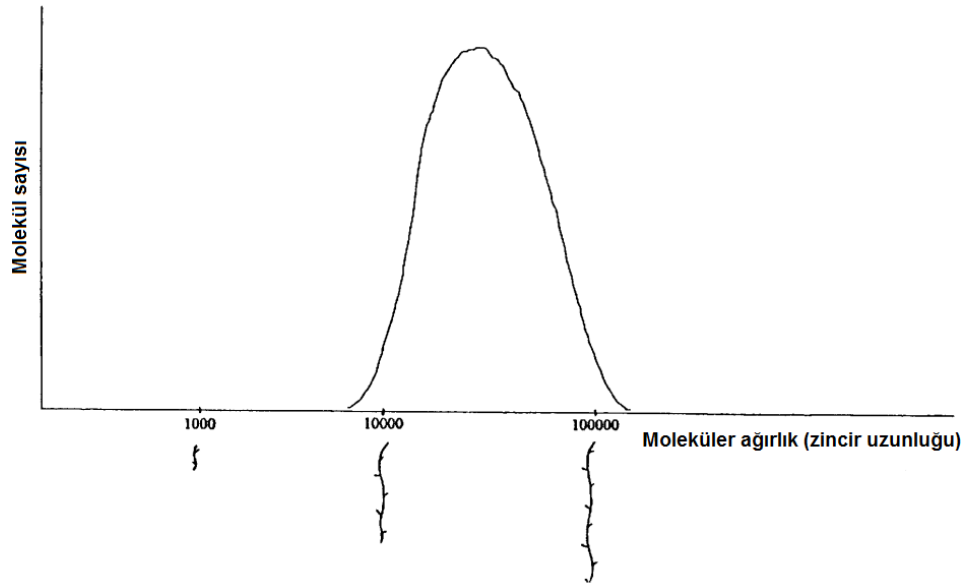
Proses 1000-3000 bar ve 80-300 °C arasında gerçekleştirilebilmektedir. Rastgele olarak meydana gelen polimerizasyon reaksiyonu sonucunda geniş moleküler ağırlık dağılımına sahip polietilen meydana gelir. Reaksiyon şartları kontrol edilerek ortalama molekül büyüklüğünü (veya molekül ağırlığı) ve moleküler ağırlık dağılımı kontrol etmek mümkündür. Şekil 2.1'de LDPE'nin moleküler ağırlık dağılımının ve uzun zincir dallanmasının molekül sayısı ile değişimi gösterilmektedir [2].



Şekil 2.1: LDPE'nin moleküler ağırlık ve uzun zincir dallanması.

2.3.2. Düşük Basınç Prosesi

HDPE'nin keşfi 1952'de gerçekleşmiştir. Proses koşulları 10-80 bar ve 70-300 °C arasındadır. Bu proses ile üretilen polietilenin önceye göre daha sert ve yoğunluğunun da daha yüksek olduğu görülmektedir. Artan yoğunluk ve sertliğin sebebi daha düşük seviye zincir dallanmasına sahip olmasıdır. Şekil 2.2'de HDPE'nin moleküler ağırlık dağılımının ve uzun zincir dallanmasının molekül sayısı ile değişimi gösterilmektedir [2].



Şekil 2.2: HDPE'nin moleküler ağırlık ve uzun zincir dallanma yapısı.

1950'lerin sonlarında DuPont Kanada düşük basınç prosesini ilk kez LLDPE'nin üretimine uygulamıştır. LLDPE, az miktarda bütlen, hekzen veya okten gibi monomer ile kopolimerize edilerek elde edilir [2].

2.3. POLİETİLEN ÇEŞİTLERİ

2.3.2. Homopolimerleri

2.3.2.1. Alçak Yoğunluklu Polietilen (LDPE)

LDPE yarı rijit, yarı saydam bir malzemedir ve ilk geliştirilen polietilendir. Tokluk, esneklik, kimyasallara ve doğal şartlara dayanım ve düşük su absorpsiyonu nitelikleridir. Birçok yöntem tarafından ve düşük bir maliyetle üretilir. Oda sıcaklığında organik çözücülere de dayanıklıdır. Yüksek sıcaklıklar söz konusu olduğunda kullanımı uygun değildir. Korozyon dayanımlı, düşük yoğunluklu ekstrüde edilmiş malzeme düşük nem geçirgenliği sağlar. LDPE açıkça düşük çalışma sıcaklığına, yumuşak yüzeye ve düşük çekme dayanımına sahiptir. Korozyon dayanımı önemli bir faktör olduğu zaman mükemmel bir malzeme iken; yüksek sıcaklık, sertlik ve yapısal dayanım gereksinim olduğunda yetersiz kalmaktadır [1].

LDPE şeffaflık ile sertlik ve yoğunluğu birleştirdiğinde değerli bir ürün olmaktadır. LLDPE polimerleriyle yapılan harmanlar ile elde edilen geliştirilmiş ürünler, yüksek performans ve çok sayıda film uygulaması için dönüştürücülere uygun fiyat avantajı

sağlamaktadır. Bu aralık gıda paketlenmesinden alışveriş çantalarına, kaplanmış mukavvadan tarımsal filmlere, ağır iş torbalarından astarlara, ekstrüzyon kaplamalarında kablolar ve oyuncaklara kadar geniş bir alanı kapsamaktadır. Fiyat hassasiyeti olan sağlık ve hijyen pazarlarında LDPE reçineler işleme verimini artırır ve tel, kablo, boru ve diğer ürünlerde kullanılabilir [3].

LDPE hafif ve şekil verilebilen bir malzemedir ve aynı zamanda yüksek darbe dayanımı ve mükemmel elektrik özelliklere sahiptir. LDPE tüm geleneksel yöntemler ile proses edilebilir. LDPE moleküllerinin uzun zincir dallanmaları, düşük erime sıcaklığına ve LLDPE'ye göre daha yüksek şeffaflığa sahip amorf bir polimer oluşmasına yol açar. LDPE çekme dayanımı, yırtılma ve delinme dayanımı ve uzuma gibi zayıf fiziksel özellikleri bakımından LLDPE'den farklıdır. LDPE çok iyi akış davranışına ve mükemmel kimyasal dayanımına sahiptir. Düşük sıcaklıklarda esnek ve tok, ince filmlerde transparan ve çok iyi çevresel gerilim çatlak dayanımına (ESCR) sahiptir. UV dayanımlı LDPE tarımsal veya bina bileşenlerde ve kaplama filmlerinde kullanılır [4].

LDPE'nin dezavantajları HDPE'ye oranla dayanım, sertlik, maksimum çalışma sıcaklığı, yanıcılık, UV dayanımı, gaz geçirgenliği (özellikle CO₂) ve çevresel gerilim çatlama değerlerinin daha kötü olmasıdır. Günümüzde LDPE'nin ana pazarı çantalar, fırın filmler, tekstil ve kağıt kaplamaları gibi yüksek şeffaflık gerektiren ürünlerdir [4].

2.3.2.2. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE)

HDPE moleküler ağırlığı 300.000 g/mol'ün altında alçak yoğunluklu malzemelerden daha rijit ve serttir. LDPE'nin yaklaşık 4 katı çekme dayanımına ve yüksek darbe dayanımına sahiptir. HDPE, FDA'nın gıda temas uygulamaları için gereksinimlerini karşılar. Ayrıca Amerika Birleşik Devletler Tarım Bakanlığı (USDA), Ulusal Bilim Vakfı (NSF) ve Kanada Tarım Bakanlığı tarafından da kabul edilmektedir [3].

Çok yüksek moleküler ağırlıktaki HDPE doğal yapısından kaynaklanan çok düşük sürtünme katsayısıyla birleştiğinde, ürün mükemmel bir aşınma dayanımına sahip olmaktadır. HDPE mevcut termoplastikler arasında en iyi darbe dayanımına sahip olanlarından biridir ve mükemmel proses edilebilme ve kendinden kayganlaştırıcı özelliklerine sahiptir. Özellikleri çok düşük sıcaklıklarda bile aynıdır. HDPE gerilim çatlama dayanımına ve çok iyi kimyasal dayanımına sahiptir. Nem ve suyun (deniz suyu

da dahil) HDPE üzerine bir etkisi yoktur. İçme suyu ve deniz suyu daldırma uygulamalarında kullanılabilir. HDPE sıcak gaz kaynaklı, füzyon ve kafa kaynaklı, ultrasonik olarak mühürlenmiş, kafa kesim, vakum şekillenmiş ve ısıtılarak şekillenmiş olabilir [4].

PE uygulamalarının büyük bir kısmını oluşturan HDPE mükemmel darbe dayanımı, düşük nem absorpsiyonu ve yüksek çekme dayanımı sağlar. HDPE, LDPE'den daha güçlü ve sert fakat düşük sıcaklıklarda darbe dayanımı iyi değildir. Yüksek kristallenme yüzdesi nedeniyle eğriliğe eğimlidir ve bu durum farklı soğutma hızlarına karşılık ürünü çok hassas yapar. HDPE ayrıca LDPE'den daha yüksek büzüşme gerçekleştirir. HDPE ayrıca zehirli değildir ve renk atmaz, bu özellikleri sebebiyle gıda prosesleri için FDA ve USDA sertifikalarına sahiptir.

HDPE belirgin dezavantajlara sahip değildir. Modifiye edilmemiş HDPE'nin çekme dayanımı ve kopmadaki uzaması düşüktür. Eğer güçlü şekilde ısıtılırsa HDPE tehlikeli duman dışarı salabilir ve yandığında yoğun duman oluşur. Oluşan toz gözlere, deriye ve solunum sistemine tahriş edici bir etken olabilir [3].

2.3.2.3. Lineer Alçak Yoğunluklu Polietilen (LLDPE)

Lineer PE molekülleri LDPE'ye oranla daha fazla ama daha kısa yan dallara sahiptir. Bu durum dayanımı ve sertliği artırma, yırtılma ve delinme dayanımı gibi avantajlar sağlarken; aynı zamanda LDPE'nin mükemmel düşük sıcaklık tokluk özelliğini korur. LLDPE gaz faz, çözelti, yüksek basınç dönüşüm veya bulamaç gibi proseslerle üretilir. LLDPE'nin özellikle rotasyonel kalıplamaya uygun olduğu kanıtlanmıştır. LLDPE geniş biçimde tüm tank tiplerinde, varillerde, kutularda, ağır iş paketlerinde, film ve ambalaj uygulamalarında kullanılmaktadır [4].

Çözelti yöntemiyle üretilen bütün-LLDPE reçineleri film uygulamaları için en uygun fiyatı sağlamaktadır. Mükemmel optik özellikleri, işlenebilirlik, yüksek eriyik direnci sayesinde damla kararlılığı, daha iyi belirsizlik ve daha iyi parlaklık gibi özellikler ile karakterize edilir. Uygulamaları genel amaçlı ambalaj, endüstriyel ambalaj, gıda ve özel ambalaj, streç film ve tarımsal filmlerdir [3].

Günümüzde LLDPE reçinelerin çoğunluğu 1-büten komonomeri ile üretilmektedir. LDPE'ye yakın yoğunlukta ve HDPE gibi lineerlikte olan LLDPE elde etmek için alfa-

olefinlerin (4-metil-penten-1, hekzen veya okten) kullanımının artırılması yeni bir trend olarak karşımıza çıkmaktadır. LLDPE'nin Avrupa'da ana kullanım alanı LDPE ile harmanlanarak film uygulamalarında kullanılmasıdır. Normal kullanılan LLDPE miktarı (ağırlıkça %20-25) delinme dayanımı ve ısı sızdırma özelliklerini arttırırken, harmanın işleme özellikleri büyük ölçüde LDPE'ye benzemektedir [4].

Hekzen-LLDPE malzemeleri streç, gıda ambalaj ve endüstriyel film uygulamaları olmak üzere çeşitli film uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu reçineler süper tokluk, yüksek çekme gerilimi ve uzama, mükemmel yırtılma ve delinme dayanımı, yüksek sertlik ve ısı geçirmezlik sağlar. Ayrıca diğer PE reçinelerin tokluğunu yükseltmek için harman reçinesi olarak da kullanılabilir. LLDPE aleve maruz bırakılmamalıdır, yandığı zaman yoğun duman salacaktır. Bu duman dolayısıyla havada bir yangın sırasında parlayıcı – yanıcı karışımlar oluşturabilir [4].

2.3.2.4. Orta Yoğunluklu Polietilen (MDPE)

MDPE normal koşullarda LDPE ve HDPE'nin bir karışımıdır ve bu sebeple bu iki malzeme arasında bir özellik profiline sahiptir. LDPE'ye oranla iyi darbe dayanımına sahiptir. HDPE ile kıyaslandığında daha az çentik hassasiyeti ve daha iyi çatlama dayanımına sahiptir; fakat dayanıklılığı ve rijitliği daha azdır. Gaz boruları ve parçaları, torbalar, shrink film, ambalaj filmi, taşıyıcı çantalar ve vida çontaları için kullanılır [3].

MDPE'nin yaygın kullanımı HDPE, LDPE ve LLDPE ile kombinasyonlarında koruyucu yüzey olarak kullanılmasıdır. MDPE'nin HDPE ile harmanları yoğun olarak geleneksel HDPE film uygulamalarında kullanılır. LDPE veya LLDPE ile harmanlandığında shrink film, derin dondurucu paketleri ve ağır iş çantası uygulamalarına uygun olmaktadır. Üç katmanlı LDPE/MDPE/LDPE filmi iyi optik ve mekanik film özelliklerin yanında iyi sızdırmazlık özelliklerini birleştirir. MDPE 200 ve 300 kg/mol arasında moleküler ağırlığa ve geniş moleküler ağırlık dağılımına (MWD) sahiptir [1].

2.3.2.5. Ultra Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen (UHMWPE)

UHMWPE reaktif organo-titanat katalizörü varlığında etilen gazının polimerizasyonu ile üretilen lineer homopolimerdir. UHMWPE ilk kez 1950'lerde Karl Ziegler tarafından sentezlenmiştir. Yapısal olarak HDPE'ye benzerken, zincirlerinin ortalama

uzunluğu farklılık gösterir. Ortalama molekül ağırlığı normal bir HDPE'den 10-100 kat daha büyüktür. Ticari örnekleri $3-6 \times 10^6$ g/mol moleküler ağırlığına sahiptir. UHMWPE düşük ağırlıkta (hafif çeliğin sekizde biri), yüksek çekme gerilimi özelliğinde ve odun gibi kolay işlenebilme özelliğindedir. Rutin olarak çeliğin yerine kullanılan polimerler arasında en iyi aşınma ve darbe tokluğu özelliklerini sergiler [4].

UHMWPE makinelerde aşınmaya maruz kalan pek çok parça için idealdir ve taşıma sistemlerinde ve depolama konteynırlarında süper bir astar malzemesidir. Kendiliğinden yağlama ve ezilme, aşınma, çizilme ve korozyon dayanımı özelliklerine sahiptir. FDA ve USDA tarafından yayınlanan gıda ve tıbbi ekipmanları için standartlara uygunluk gösterir ve periyodik olarak buharla veya kaynar su ile sterilize edildiğinde 82 °C'ye kadar iyi performans gösterir [4].

2.3.2.6. Ultra Alçak Yoğunluklu Polietilen (ULDPE)

Çok özel pazarlarda streç ambalaj, gıda ambalaj, sağlık ve hijyen gibi konulardaki gereksinimler için kullanılır. ULDPE reçineleri çok daha yüksek düşük sıcaklık esnekliği ve esnek çatlak dayanımı sağlaması nedeniyle, ambalaj içinde serbestçe dolaşan sıvıların depolanması için idealdir. Kaçak ve çatlaklar oluşmaz ve ambalaj mükemmel optik özellikler, yüksek yırtılma dayanımı ve diğer önemli özellikleri sağlar. Ambalaj uygulamaları ağır iş torbaları, çim paketleri, tüketici paketleri ve peynir, et, kahve ve deterjan gibi ambalaj uygulamalarını içerir [3].

2.3.2. Kopolimerleri

2.3.2.1. Etilen – Propilen Kopolimerleri (Poliallomer)

Bu malzemeler PE veya PP'ye göre daha iyi gerilim çatlak dayanımına, PP veya PE ile karşılaştırıldığında daha iyi düşük-sıcaklık tokluğuna, PP'den daha iyi yorulma dayanımına ve düşük yoğunluğa sahiptir. Dezavantajları kristallenmenin kalıplamadan sonra 50 saate kadar devam etmesi ve düşük yüzey sertliğidir. Tel muhafazası, film ve üfleme kalıplanmış şişeler uygulama alanlarıdır [1].

2.3.2.2. Siklo-Olefin Kopolimerler

Bu kopolimerler Mitsui tarafından 1984 ve Celanese-Ticona grup tarafından 1990 keşfedilmiş ve ilk üretimleri sırasıyla 1993 ve 1996 yıllarında gerçekleştirilmiştir. Bu kopolimerler ışığın %92 oranında aktarıma olanak sağlar ve polikarbonattan daha

transparan bir yapıdadır. Nem için bariyer özellikleri sebebiyle, ilaçların (ör: Bayer aspirin ilaçları) blister ambalajlanması için ideal adaylardır ve FDA tarafından gıda uygulamaları için kabul görmektedir. Ayrıca tek kullanımlık şırıngaların, tanı levhaları ve tüplerin ve lens ve optik malzemelerin üretiminde kullanılabilir. Ayrıca matbaacılıkta kullanılır [1].

2.3.2.3. Etilen-Vinil Kopolimerleri

Polar fonksiyonlar içeren monomerler PE ile 2 ana sebepten ötürü birleştirilir: kristalizasyon prosesini etkilemek veya polar çapraz bağlar olarak davranmak için. Polar komonomerlerin artan miktarlarda eklenmesi reçinenin toplam kristallenme oranını düşürürken, sertliğini de düşürür. Ayrıca polar komonomerler kristal kürelerin oluşumuna engel olarak, azalmış ışık saçılmasından dolayı daha net ürün meydana getirir. Katyonların yardımıyla polar çapraz bağlar oluşturan kopolimerler iyonomerlerin genel kategorilerine ayrılır. Polar çapraz bağlar numune ihmal edilebilir kristallenme içerirken modülü kullanışlı seviyelerde tutarken, iyonomerlerin kristal olmayan bölgesini güçlendirir. Ticari önemi olanlar etilen-vinil asetat (EVA) ve metakrilik asit (MA) kopolimerleridir [1].

2.3.2. Etilen İyonomerleri

Etilen bazlı MA kopolimeri ve sülfonlu etilen-propilen-dien terpolimeri olmak üzere iki gruptan oluşur. EVA kopolimerinde olduğu gibi, yüksek basınçta sentezlenirler. Polar dalların birleşmesi temelde rastgele meydana gelir. İyonomerler kalsiyum, lityum, sodyum ve çinko gibi metallerin hidroksitlerinin eriyik haldeki asit fonksiyonları tarafından ana reçine ile reaksiyona girmesi ile üretilir. Maksimum asit konsantrasyonu %6 moldür. Katı halde az miktarda çapraz bağlanmış termoplastik kauçuklar gibi davranırlar. İyonomerler son derece iyi optik netliğe sahiptir, bitkisel-hayvansal yağların ve gres yağlarının difüzyonuna dayanımlıdır ve oldukça iyi bir ısı sızdırmazlığına sahiptir. Bu özellikleri sebebiyle et ambalajlama uygulamalarında kullanılır. Cam, metal gibi malzemelere iyi yapışması, yüksek çekme gerilimi ve iyi delinme ve aşınma dayanımının kombinasyonu iyonomerlerin kimyasal reaktif şişelerin kapsüllenmesi için uygun olduğunu ifade etmektedir [1].

2.4. POLİMER HARMANLAR

2.4.1. Genel Bilgi

Polimer harmanı, polimer veya kopolimer en az iki makro molekül malzemenin ağırlıkça en az %2 oranında karıştırılmasıyla elde edilen malzemeye verilen addır [5].

Polimer harmanı, bir polimerin varlığında bir ve ya daha fazla bileşenin polimerizasyona uğradığı polimer ağı olarak da tanımlanabilmektedir. Polimer harmanları tanımlamak için başka terimler de kullanılabilir fakat bu tanımlar harmanların karışırılığına doğrudan bağlı olan tanımlardır [5].

İki ve ya daha fazla polimerin istenilen özelliklerde yeni bir ürün elde edilmesi için harmanlanması yaygın olarak kullanılmaktadır. Plastik atıkların geri dönüşümü sıkça iki ve ya daha fazla polimerik malzemenin karışımının tekrar işlenmesini içermektedir [6]. Ekonomik ve çevresel sebeplerin haricinde, polimer harmanlama ile zayıf özelliğe sahip (darbe dayanımı, proses edilebilirlik vb. gibi) bileşenin iyileştirilmesi amaçlanabilir [5]. Harmanın bileşenlerinin karışırılığı harmanın moleküler seviyedeki uyumluluğunu; harmanın molekül seviyedeki uyumluluğu ise malzemenin en yüksek özelliklerini belirler. Her bir polimerin yoğunluk, erime sıcaklığı, kristallenme sıcaklığı ve moleküler ağırlık dağılımı gibi özellikleri harmanların karışırılığını ve sonuçtaki özelliklerini etkiler [7,8].

2.4.2. Üretim Yöntemleri

Proses edilebilirlik terimi saf ya da kompaund edilmiş reçinelerin üretim operasyonunda ve ekipmanında kullanılabilirliğini tarif eder. Birçok durumda yüksek çıktı, düşük kafa basıncı ve düşük viskoziteyi ifade eder. Harmanlama işlemleri için diğer önemli parametre malzemenin hacmi veya kütlesi başına harcanan enerji miktarıdır. Polimer harmanlama aşağıdaki basamakları içerir:

1. İçeriklerin hazırlanması (kurutma, boyutlandırma, ısıtma vb.)
2. Ön karıştırma (kuru harmanlama, homojenleştirme, aglomerasyonun ayrıştırılması vb.)
3. Eriyik karıştırma (genellikle gazsızlaştırma ile birlikte)
4. Şekillendirme (granül hale getirme, küp hale getirme vb.)

En çok uygulanan operasyonlar karıştırma, öğütme, ekstrüzyon, kalıplama ve kürlemedir. Harmanlama yöntemleri mekanik ve mekanik olmayan yöntemler olmak üzere ikiye ayrılır [9]. Mekanik olmayan yöntemler lateks harmanlama, solvent kalıplama, soğuk kurutma ve sprey kurutma olarak alt grupları içerir [10]. Mekanik yöntemler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

2.4.2.1. Kesikli Karıştırıcı

Düşük maliyetli fakat daha çok laboratuvar uygulamaları için uygun olan, düşük ürün çıktısına ve zayıf tekrarlanabilirliğe sahip karıştırıcılardır. Büyük kapasiteler için uygun olmamakla beraber kısa süreli operasyonlar için uygundur. Birçok tasarımı mevcut olmakla beraber en ünlüleri Brabender ve Haake tarafından üretilmiş olanlarıdır. Daha çok üretim öncesi test ihtiyaçları kısa sürede, düşük eforla ve maliyetle gerçekleştirilmektedir. Kesikli karıştırıcılar sıcaklık, tork ve kayma karakteristiklerinin etkileri incelemek adına verimlidir [10].

2.4.2.2. Ekstrüder

Ekstrüderler polimer işlemede en önemli şekil verme yöntemlerinden biridir. Tüm polimerler reaktörden çıktıktan sonra en az bir kez ekstrüderde işlenir. Bundan dahası çoğu şekillendirme işlemleri (profil, film, tabaka, fiber, kablo veya kağıt kaplama) ekstrüzyon içerir. Termoplastiklerin çoğu ürüne ekstrüzyonla dönüştürülür, diğer yöntemlerin kullanımı düşüktür [9].

Ekstrüzyon bir kovan içerisinde dönen vida/vidalar tarafından gerçekleştirilir. Ekstrüdere besleme sıvı veya katı olabilir. Ekstrüder üç ana fonksiyonu gerçekleştirmelidir:

- Birincil: Eritme, pompalama ve şekillendirme
- İkincil: Gazsızlaştırma ve karıştırma
- Üçüncül: Kimyasal reaksiyonlar gerçekleştirmek.

Ekstrüderler üretim elementlerinin prensibine göre sınıflandırılır:

- Tek-, çift-, ve çok vidalı ekstrüderler
- Tek-, çift-, ve çok şaftlı ekstrüderler

- Dişli veya disk ekstrüderler
- Özel ekstrüderler: Gelimat

a. Tek Vidalı Ekstrüderler (TVE)

Tek vidalı ekstrüderler (TVE) bağıl olarak pahalı olmayan ve küçük veya orta boyuttaki üretimler için kullanılan makinelerdir. TVE'ler basit tasarımdan oluşur, kullanımı ve bakımı kolaydır. Makine bir sürücü motora, dişli takımına ve bir vidaya sahiptir. Akışkan malzeme vida ile kovan arasından geçer. Modern olanları sürekli değişebilen hızlara ve elektrikli ısıtılan kovanlara sahiptir [10].

b. Çift Vidalı Ekstrüderler (ÇVE)

Çift vidalı ekstrüzyon (ÇVE), iki Arşimet vidasının hareketiyle bir malzemenin ekstrüde edildiği karıştırma/yoğurma ve şekillendirme işlemlerinin yapılabildiği sürekli bir prosestir. Bu prosesin gerçekleştirildiği cihazların adı çift vidalı ekstrüderdir. Çift vidalı ekstrüderler farklı tasarım karakteristikleri ile birçok işlevi gerçekleştirebilen özel bir makinedir. Bu prosesler; harman, kompaund ve masterbatch hazırlama, reaktif ekstrüzyon ve profil ekstrüzyonu olarak örneklendirilebilir [11].

ÇVE'ler vidaların dönüş yönüne ve vidalar arası mesafeye göre sınıflandırılır:

- Vida dönüş yönüne göre: Eş yönlü ve ters yönlü dönen.
- Vidalar arası mesafeye göre: Ayrık, teğet ve iç içe geçmiş

Çift vidalı ekstrüderler genellikle modüler yapıda üretilir. Bu yapı makinenin farklı malzemelerin proses edilebilmesi için gerekli olan esnekliği sağlar. Çift vidalı ekstrüderler, bir şaft üzerinde genellikle farklı geometrik özelliklerde vida parçalarının dizili olduğu bölümlerden oluşur. Modüler yaklaşım kovan bölümlerine de uygulanabilir. Parçaları üzerinde besleme ya da havalandırma portu bulunan kovan bölümleri kovan boyunca çeşitli konumlara yerleştirilebilir. Kovan, bölüm sayısı ve kovan ile vidanın şaftının uzunluğu bakımından boyca değişebilir. Vidanın geometrisini tanımlamak için vida boyunun vida çapına oranı (L/D) çoğunlukla kullanılan bir tanımdır [11].

Vida elemanları, çift vidalı ekstrüderde gerçekleşecek prosesin tasarlanması için en önemli elemandır. Vida elemanlarının ekstrüderde malzeme akışı doğrultusunda modifiye edilmesi ile ekstrüderin karıştırma ve taşıma karakteristikleri çok geniş bir aralıkta değişir.

Benzer olarak vidalarda fonksiyonlarına göre taşıyıcı, natürel ve karıştırıcı olarak sınıflandırılır. Taşıyıcı elemanlar belirli bir hatve, uzunluk ve özel bir taşıma yönüne sahip vida elemanlarıdır. İleri taşıyıcı elemanlar malzemeyi beslemeden kalıba doğru sürüklerken; geri taşıyıcı elemanlar malzemeyi beslemeye doğru geri sürükler. Geometrilere temel alınarak çok farklı fonksiyonlara sahip çok sayıda karıştırma elemanı tasarımı mevcuttur. Yoğurma blokları en çok kullanılan karıştırma elemanlarıdır [12].

2.4.2.3. Gezegen Ekstrüder

Bu tip ekstrüderlerde, altı veya daha fazla sayıda vida merkez bir vida (güneş vidası) etrafında döner. Gezegen vidalar, güneş vidası ve kovan ile bitişiktir. Kovan sistemi gezegen vida yapısına uygun olarak tasarlanmıştır.

Makinanın ilk bölümünde yani gezegen vidalarından önce malzeme tek vidalı ekstrüderde olduğu gibi proses edilir. Plastikleştirilmiş bileşim gezegen bölümüne ulaştığında, gezegen vidalar, güneş vidası ve kovan arasında yoğun bir karıştırmaya maruz kalır. Gezegen tipi ekstrüderler çoğunlukla rijit veya plastikleştirilmiş PVC formülasyonları için kullanılır [10].

2.4.2.4. Dört Vidalı Ekstrüder

Bu makineler öncelikle solventlerin uzaklaştırılması için kullanılır. Flaş gazsızlaştırma işlemi kovanda bulunan bir flaş aygıtında gerçekleşir. Polimer çözeltisi solventin kaynama noktasının üstünde sıcaklık ve basınçta ulaştırılır. Daha sonra çözelti bir nozul vasıtasıyla flaş bölgesine genişletilir. Flaş gazsızlaştırma ile köpüksü hale getirilen malzeme daha sonra dört vida ile taşınır [10].

2.4.2.5. Disk Ekstrüder

Bu makineler vidasız ekstrüderler olarak adlandırılır. Devamlı ekstrüderler kategorisinde olmasına rağmen çok sayıda ekstrüder malzemelerin taşınması için

Arşimet vidası kullanmaz. Çoğu disk ekstrüder viskoz sürüklenme taşınımı prensibine dayanır. Normal ekstrüder faaliyetleri yürütmek için sınırlı bir kapasiteye sahiptirler. Eritme, laminar karıştırma, gazsızlaştırma ve pompalama fonksiyonları tamamen farklıdır. Bazen reaktif prosesler, harmanlama, karıştırma ve gazsızlaştırma için kullanılmaktadır [10].

2.4.2.6. Ram Ekstrüder

Ram ekstrüder, ekstrüder vidasının yerine bir pistonun kullanıldığı bir ekstrüderdir. Bazen malzemeler temel ekstrüzyon vidasında tamamen erimez. Bu sorunu çözmek için bariyer vidalar tasarlanır. Eklenen yüzeyler geçiş bölgelerine yerleştirilir ve böylece eriyik ve katı haldeki plastik farklı kanallara ayrılır. Duvara karşılık oluşan kayma gerilimi sebebiyle katı granüller eriyiği ileri iter ve bu sayede erir ve sıvı kanallara akar. Bu yüzden katı kanalları daha dar iken; sıvı kanalları daha geniştir [10].

2.4.2.7. FN - Plastikleştirici

Bu tip ekstrüderler, polimer harmanlama ve geri dönüşüm için geliştirilmiş tek ve kısa ($L/D=5$) vidalı karıştırıcılardır. Malzeme taşınır ve vidanın ve kovanın oluklu kısmında kısmen akar. Pompalama vidanın uçundaki ve kalıptaki düz kısım arasında normal gerilimler tarafından gerçekleştirilir. Kısa vida, malzemenin düşük alıkonma süresine maruz kalmasını sağlar. Makineler özellikle geri dönüşüm uygulamaları ve yapısal olarak ısıya duyarlı polimerlerin şekillendirilmesi (örn. plastikleştirici içeren PVC kompaundlar) için geliştirilmiştir [10].

2.4.2.8. Gelimat

Bu cihazlarda alıkonma süresi 7-25 saniye arasındadır. Makine özellikle ısı olarak kararlı olmayan reçinelerin ekstrüzyonu için tasarlanmıştır. Karıştırıcı yüksek hızda dönen mile bağlı yatay şaft üzerinde farklı açılarda çapraz kanatlar içerir. Kanatların sayısı ve pozisyonu karıştırıcıdan karıştırıcıya değişir. Karıştırma kanat uç hızı 30-45 m/s arasında gerçekleştirilir. İç ısıtma yoktur, partiküllerin birbirini itmesiyle oluşan kinetik enerji ve karıştırıcı elemanların ürettiği ısı malzemenin akışkan hale gelmesini sağlar. Karıştırma kesikli tiptedir [10].

2.4.2.9. Karıştırma veya Kalenderleme Silindirleri

Karıştırma silindirleri farklı hızlarda çalışan düzgün veya korige metal silindirler arasından geçen katıya yoğun kuvvet uygular. Tasarımın prensip olarak kenar kenara düzenlenmiş ve birbirlerine doğru farklı hızlarda dönebilen iki yatay silindir içerir. Malzeme karıştırıcı silindirlere parça, toz veya ufalanabilir laminatlar halinde girer. Dönme, yapışma ve sürtünmenin sonucu olarak malzeme iki silindirin arasından geçer ve birbirine yapışır [10].

2.4.2.10. Şerit Harmanlayıcılar

Şerit harmanlayıcılar kesikli veya yarı kesikli karışırmalar için en uygun olarak tasarlanmış başlı başına bağımsız karıştırıcılardır. Ana olarak ön-harmanlama (Bir bileşimi kuru karıştırma gibi) için kullanılır. Sürekli karıştırıcı, merkezde veya çıkış için ayarlanabilen iç ve dış şeritlerden oluşan standart bir karıştırıcıdır [10].

2.4.2.11. İçten Karıştırıcı

İçten karıştırıcılar ısıtma veya soğutma eşliğinde yoğurma ve karıştırma için kullanılır. Operasyon akışkan kütlenin sıkıştırılmasını, katlanmasını ve daha sonra tekrar sıkıştırılmasını içerir. Malzeme genellikle, sabit ve hareketli elementlerin arasında oluşmuş olan yüksek kayma gerilimleri tarafından parçalara ayrılır.

Karıştırma, paralel yatay shaftlar üzerinde ters istikametlerde dönmekte olan Z şeklindeki iki kanat tarafından gerçekleştirilir. Özel tasarım seçimi karıştırmanın yoğunluğuna göre belirlenir. Karıştırıcının boyutları güç kaynağı, ağırlık, karıştırma hızı, malzemenin yapısı ve karışımın boşaltılma yöntemleri ile kısıtlıdır. Reçineler, macun, yapıştırıcılar, fırın hamuru ve selülozik katkıları proses edilebilen malzemelere örnektir [10].

2.4.2.12. Dispersiyon Tipi Vida Karıştırıcılar

Dispersiyon tipi vida karıştırıcılar ekstrüder tasarımından tamamen farklı bir sınıftadır. Kuru malzemelerin veya kısmen viskoz macunların, kremlerin veya losyonların prosesine uygulanabilir. Bu makineler normalde konik bir kanal içinde konik veya eğimli vida içerir. Tek veya çift vidalı modeller narin bir karıştırma hareketi sağlar ve bu yüzden aşınmaya karşı hassas malzemelerin işlenmesi veya fiber ayrıştırması için kullanılır (Örneğin kuru hücre bataryasının üretimi) [10].

2.4.2.13. Mekanik Olmayan Yöntemler

Mekanik olmayan yöntemler lateks harmanlama, solvent kalıplama, soğuk kurutma ve sprey kurutma olarak alt grupları içerir [10].

2.4.3. Polimer Harmanların Temel Özellikleri ve Uygulama Alanları

Bir polimer harmanın istenilen belirli bir fiziksel performans özelliği için gerekli yapısal koşullar altı bölüme ayrılır. Bunlar [9]:

1. Düşük hız mekanik özellikler: Çekme, kompresif ve eğilme dayanımı, rijitlik, sertlik ve yorulma,
2. Yüksek hız mekanik özellikler ve çatlak mekaniği: Izod ve Charpy darbe dayanımı, çatlama tokluğu, tokluk mekanizması,
3. Kimyasal ve solvent etkileri,
4. Termal ve termodinamik özellikler: Termal iletkenlik, ısı kapasitesi, ısıl dönme sıcaklığı, termodinamik etkileşim parametresi,
5. Yanabilirlik,
6. Diğer: Elektriksel ve optik özellikler (elektrik iletkenlik katsayısının belirlenme yöntemi, özgül direnç, arıza voltajı, optik transparanlık, bulanıklık ve polimer harmanların kırılma indeksi vb.).

Her bölüm her bir özelliğin hesaplanması için ASTM, BS, DIN ve ISO gibi standart test yöntemlerine sahiptir.

Harmanlama ticari polimerlerin bazı fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi için zaman tasarruflu ve düşük maliyetli uygun bir yoldur. Ayrıca istenilen uygulamalar için bu reçinelerin özel bir performans profiline eriştirilmesi için de uygundur. Mühendislik termoplastiklerin daha ucuz ticari polimerlerle harmanlanması ile maliyet azaltılabilmektedir.

Harmanlama ve alaşım teknolojisi, daha önceleri homopolimerlerin ve metallerin ağırlıklı olarak kullanıldığı otomotiv uygulamalarında polimer harmanların uygulanabilirliğini arttırmaktadır. Elde edilen yeni malzemeler arttırılmış dayanım,

düşük sıcaklık darbe dayanımı, yüksek sıcaklığa dayanım ve iyi boyanabilirlik özellikleri ile fark yaratmaktadır. Otomotiv endüstrisinde mevcut eğilimler şunları içerir:

- Otomotiv platformlarının küreselleşmesi ve bu sebeple malzemelerin kullanımı,
- Arttırılmış güvenlik,
- Arttırılmış ekonomi/yakıt verimi,
- Arttırılmış konfor ve ergonomi,
- Arttırılmış kalite (küresel rekabet tarafından yönetilen).

Otomotiv sektörü plastik harmanlar için en büyük ve en hızlı gelişen pazardır (toplam pazarın 2/3'ü). Genel uygulama alanları dış parçalar (başlık paneller, keçeler, pencere bandı, tampon, hava engeli) iç parçalar (ön aks tekerlekleri, emniyet kemeri parçaları, dekoratif parçalar) ve kaput altı parçalarıdır. PE çok sayıda farklı polimer (PS; PA; PTFE) ile harman haline getirilebildiğinden yüksek performanslıdır. Hepsi kimyasal dayanım, korozyona dayanım ve boyanabilirlik sağlar ve çark koruyucu, gövde panelleri ve konut aynaları için kullanışlıdır.

Plastik ürünlerin çim ve bahçe pazarı için iki performans sınıfı vardır. Doğru yapısal malzemeler (birinci sınıf) çok yüksek sertlik ile birlikte en az 35 GPa aralığında çekme modülü sergilemelidir. Bazı durumlarda çekme modülü 140 GPa kadar yüksek olabilir. Bu modülüs değerleri yağlara, gübrelere ve toprağa karşı kimyasal dayanımla birlikte kullanım sıcaklığı aralığında (-30'dan 500 °C'ye kadar) korunabilmelidir. Beklenen yük altında sünme davranışı çok düşük olmalıdır fakat darbe dayanımı çok kritik olmayabilir.

Elektrik uygulamaları çok uzun süreden beri termosetlerin yoğun olarak kullanıldığı bir uygulama alanıdır. Bununla birlikte termoplastik harmanlar ve alaşımlar termosetlere göre bir çok üstünlüğe sahiptir:

- Düşük yoğunluk ve et kalınlığını azaltabilme yeteneği ile %30-50 arası ağırlık tasarrufu,
- Azaltılmış hurda hızı,
- Azaltılmış ikincil operasyonlar,

- Parça sağlamlaştırma,
- Tasarım özgürlüğünde artış,
- Çevrim süresinde azalma.

Sağlık ile ilgili uygulamalarda FDA uygunluğu kritiktir. Medikal cihazlar alanında harmanların birçok uygulaması amorf sistemlerin darbe ve tokluk performans profillerine çok uygundur. Birçok uygulamanın berraklık ve saydamlık gerektirmesinden ötürü PC en çok kullanılan reçineler arasındadır. PE/PS ve PC/ABS harmanları yukarıda bahsedilen medikal uygulamalarında en çok kullanılan malzemelerdir. Medikal uygulamalarda en önemli performans kriterlerinden biri otoklavlamadır. Otoklavlama, cihazları ve enstrümanları yüksek basınç ve buhar kombinasyonunda kullanılan sterilizasyon amaçlı temel bir yöntemdir.

PVC ile NBR'nin plastikleştirilmiş harmanı düşük oksijen, karbon dioksit ve azot geçirgenliğine sahiptir. Pahalı termoplastik üretilenlerin daha ucuz PVC reçineler ile harmanlanması, medikal alanda kullanılan iyi netlik ve ısı sabitliğe, yüksek dayanım ve aşınma direncine sahip malzeme üretilmesini sağlamaktadır.

Dış yapı ve imalat uygulamalarında hava şartlarına dayanıklılık en önemli performans kriteridir. Tipik uygulamaları dış cephe kaplaması, kapı ve pencere çerçeveleri ve diğer süsleme bileşenleridir. Akrilik kauçuk ve PS harmanları, SAN ve kauçuk harmanları yaygın olarak kullanılır. Bu tip sistemlerde plastik harmanların kullanılmasının avantajları şu şekildedir:

- Dış hava şartlarına dayanıklılık: Küfe, fungiye ve neme dayanıklılık,
- Ateşe dayanıklılık,
- Mukavemet: Yüksek dayanım, iyi özellik korunumu, hasarsız devam edebilme,
- Montaj kolaylığı.

İç yapı uygulamaları için, mineral dolgulu PBT/PET harmanları musluk taşı ve mutfak tezgahı uygulamaları pazarında kullanılmaktadır. Buradaki mineral genellikle seramiktir ve %38-63 değerleri arasındadır.

2.5. TİCARİ POLİETİLEN HARMANLAR

Poliolefinler tüm termoplastikler içerisinde kullanım hacmi bakımından en çok kullanılan tekil gruptur. Poliolefin ailesi polietilen çeşitleri (HDPE, LLDPE, LDPE vb.), polipropilen (PP), etilen-propilen kopolimerleri gibi termoplastiklerden oluşur. Bunların içerisinde en çok kullanılan ticari polimerler HDPE, LLDPE, LDPE ve PP'dir.

Poliolefinlerin mevcut geniş aralıktaki özellikleri sebebiyle, poliolefinlerin diğer tipte polimerler harmanlanması büyük bir zorunluluk olarak görülmemiştir. Ayrıca ticari poliolefinlerin diğer tipteki polimerlerle uyumsuzluğu, bu konudaki ticari ilginin eksikliğinin temel nedenlerinden biridir [13].

Poliolefin ailesi içerisinde harmanlama daha yaygındır [14]. Çoğu zaman uyumsuz olsalar da genellikle aralarında az da olsa ortak uyumluluk derecesi ortaya çıkmaktadır. Genellikle HDPE gibi kristalleşebilen poliolefinler düşük modüle sahip (elastomerik yapıda) poliolefinlerle (LDPE, EP kauçuk veya poliisobütilen vb.) tokluğu arttırmak için harmanlanırlar. Ticari olarak toklaştırılmış poliolefinler ticari olarak en çok tüketilen poliolefin harmanlarıdır. Toklaştırılmış poliolefinlerin çoğu, poliolefinler ile elastomerlerin bir ekstrüderde eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmış basit mekanik karışımlarıdır. Bununla birlikte polimerizasyon teknolojisinde son gelişmelerle sonucunda polimerizasyon ile toklaştırılmış poliolefinler üretilmektedir [15].

2.5.1. Polietilen Harmanlar (LLDPE, LDPE ve HDPE harmanları)

Üretilen LDPE ve LLDPE polimerlerinin %60'ından fazlası film uygulamalarında kullanılmaktadır. Film ekstrüzyonunun devamlı (kesikli olmayan) yapısından dolayı, film özelliklerinde özel iyileştirmeler elde etmek için bu proses her zaman farklı tipteki poliolefinler ile harmanlamaya daha uygun olmuştur. Örneğin LDPE ile %30 oranında LLDPE'nin harmanlanması çekme ve yırtılma dayanımında bir artış sağlanabilir [16]. Benzer şekilde HDPE ile ağırlıkça %30 oranında LLDPE'nin harmanlanması ile HDPE filminin tokluk, delinme dayanımı ve ısı yapışma değerleri artırılabilir.

2.5.2. Toklaştırılmış HDPE (HDPE/Poliisobütilen Harmanlar)

HDPE, yüksek kristallenme oranının yanında sertlik, dayanım ve tokluk gibi özelliklerin iyi bir kombinasyonuna sahip olan bir polimerdir. Genellikle ambalajlama uygulamalarında kullanılır. Bununla birlikte endüstriyel çanta gibi uygulamalarda daha

yüksek tokluk, delinme dayanımı ve çevresel gerilim çatlak dayanımına ihtiyaç duyulur. Bu durum elastomerik poliolefinler ile (örneğin Poliisobütilen) harmanlanması ile elde edilebilir. Elastomer dispersiyonu ile filmin darbe ve yırtılma dayanımı önemli derecede arttırılır. Elastomerlerin dispersiyonu moleküler ağırlığın, reolojik parametrelerin ve ekstrüderdeki harmanlama prosesindeki karıştırma şartlarının kontrolü ile optimize edilebilir [9].

2.5.3. Polietilen (PE)/Polistiren (PS) Harmanlar

PS ve PE uyumsuz olmasına rağmen, bu uyumsuz ikiliden kapalı-hücre köpükleri PS'nin rijitliği ile HDPE'nin kimyasal ve aşınma dayanımını kombine etmek için üretilir [9].

2.5.4. Polietilen/Poliamid (PA) Harmanlar

PA ile HDPE'nin harmanı, solvent konteynırlarında geçirgenliğini engellemek için bariyer malzemesi olarak kullanılır [17]. PA ile HPDE eriyik harmanlanmadan önce HDPE'nin maleyik anhidrit ile modifiye edilmesi gerekmektedir.

PA'nın uygun moleküler ağırlık, eriyik reoloji ve proses şartları seçildiğinde, HDPE matris içerisinde PA'nın istenilen dispersiyonu sağlanabilir [18]. PA hidrokarbonlara ve pek çok organik solvente iyi bir bariyer olduğundan, HDPE'ye istenen solventlere karşı geçirgenlik dayanımını sağlar. Diğer yandan, PA'ya göre kıyaslandığında polietilen matris tokluk, nem dayanımı ve düşük maliyet avantajları sağlar.

2.5.5. İyonomer/Polietilen Harmanları

İyonomerler mükemmel düşük sıcaklık tokluğu, kimyasal dayanım ve yapışma sağlarlar. Diğer yandan sertlik ve ısıl dayanım bakımından zayıftırlar. İyonomerlerin polietilen ile geliştirilen ve uygun dolgular ile desteklenen harmanları, yüksek dayanım, mükemmel düşük sıcaklık tokluğu ve ortalama sertlik ve ısıl dayanımın eşsiz bir kombinasyonunu sağlar [19].

2.5.6. Polietilen/Polipropilen Harmanları

Harmanlar polipropilenin (PP) bağıl olarak düşük darbe dayanımı ve zayıf çevresel gerilim çatlak dayanımı özellikleri sebebiyle hazırlanmaktadır. PE'nin harmanda bulunması PP'nin düzenlenmesini ve mekanik dayanımını iyileştirdiği görülmektedir.

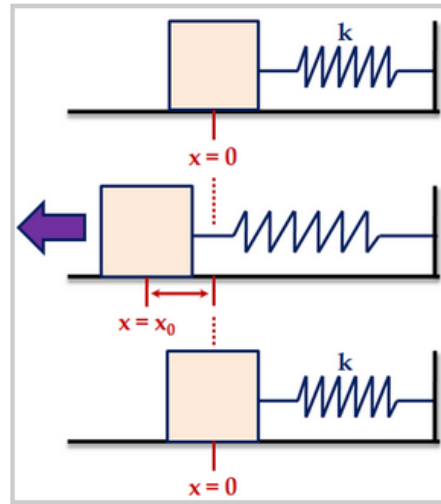
Bu durum PE'nin yapı düzenleyici ajan gibi davrandığını, PP'nin ise güçlendirici dolgu gibi davrandığını göstermektedir [20].

2.5.7. Polietilen/ PVC Harmanları

PVC/PE harmanları ambalajlama ve elektrik kablo kaplama gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Mekanik özelliklerde ve proses edilebilirlik önemli derecede iyileştirilir. Bu özellikler çapraz bağlanma veya klorlanmış PE tarafından daha da iyileştirilebilir [21].

2.6. POLİETİLENİN VİSKOELASTİK ÖZELLİKLERİ

Malzemelerde şekil değişimi iki ana davranış ile modellenir. Eğer cisme dışarıdan uygulanan kuvvet kaldırıldığında cisim ilk konumuna (eski haline) dönüyorsa, bu davranış elastik bir davranıştır. Bu davranışa en güzel örnek yaydır. Şekil 2.3'te de ifade edildiği üzere, bir yaya çekme kuvveti uyguladığınızda uzayacak, ancak kuvvet kalktığı anda ilk konumuna geri dönecektir [22].



Şekil 2.3: Elastik malzeme davranışı.

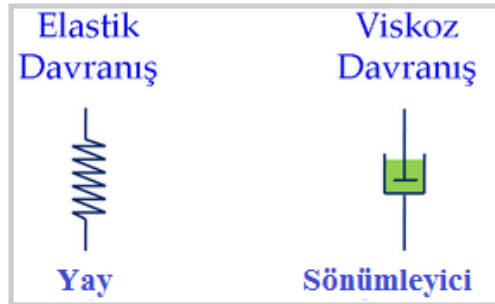
Elastik davranışın tam tersi ise viskoz davranıştır. Viskoz davranışa sahip bir malzemenin üzerindeki yük kaldırıldığında, şekil değişimi gecikmeli olarak gerçekleşir. Şekil 2.4'te viskoz davranışa örnek olarak akıllı köpükler gösterilmektedir. NASA'nın geliştirdiği bu teknoloji gündelik hayatımızda yastık ya da yatak olarak karşımıza çıkmaktadır (Aslında bu malzeme gerçek anlamıyla viskoz bir davranış göstermez, daha çok viskoelastik bir davranış gösterir. Ancak viskoz davranışı bu şekil üzerinde

anlatarak, viskoz davranış gösteren malzemenin gecikmeli şekil değişimi özelliği daha kolay anlaşılabilir) [22].



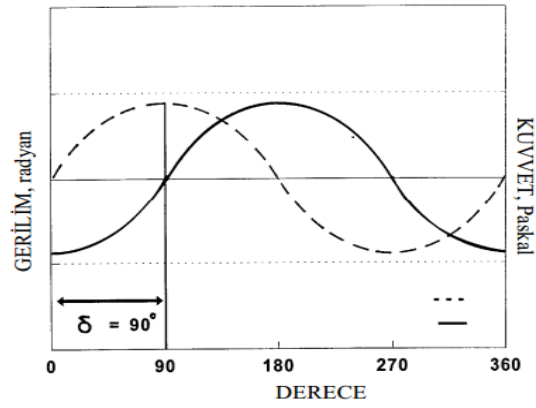
Şekil 2.4: Malzemenin viskoz davranışı.

Elastik ve viskoz davranışlarını kullanarak iki malzeme davranışı modeli geliştirilmiştir. Bu model cisimler, elastik davranışı temsil eden *Hooke Cismi** ve viskoz davranışı temsil eden *Newton Cismi***'dir. Hooke cisminin bir diğer ismi **yay** (*spring*); Newton cisminin bir diğer ismi ise **sönümleyici**'dir (*dashpot*) ("yağ kutusu", "sönüm kutusu" ya da "iç sürtünmeli amortisör" terimleri de kullanılır). Bu iki cismin karakteristiklerini kullanarak farklı ve karmaşık mekanik davranışları modellemek mümkündür [23].

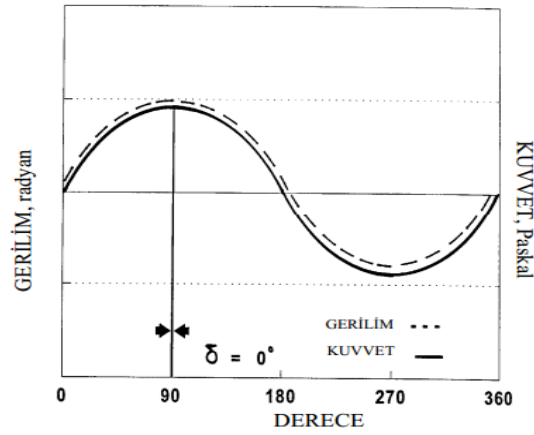


Şekil 2.5: İdeal elastik ve viskoz davranışın sembolik ifadeleri.

İdeal elastik bir madde için, kuvvet yalnızca deformasyon derecesine bağlıdır ve faz kayması (δ) sıfıra eşittir. İdeal viskoz madde için ise, kuvvet, deformasyon hızına bağlıdır. Osilasyon sırasında, maksimum gerilim değerinde hız sıfır ve δ , 90° 'dir. Viskoelastik maddelerin hem elastik hem de viskoz bileşenleri olacağından, δ 0° ve 90° derece arasındadır. Madde ne kadar elastik ise, δ sıfıra yaklaşacaktır. Tam tersine, madde ne kadar viskoz ise, δ , o derece 90° 'ye yakın olacaktır [22,23].



(a)



(b)

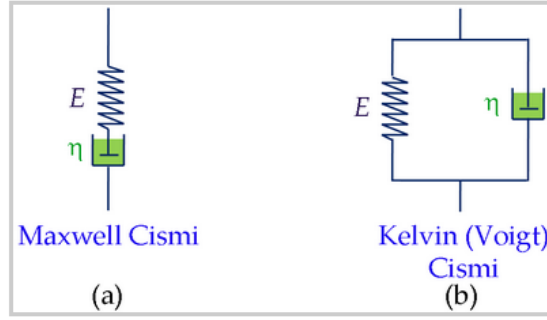
Şekil 2.6: Malzemelerin Osilasyonu a) İdeal Viskoz için; b) İdeal Elastik için.

Polimer gibi malzemeler elastik ve viskoz malzemelerin her ikisinin de özelliklerinin bir karışımını gösterir. Bu tarz davranış gösteren malzemelere viskoelastik malzemeler, bu davranışa da viskoelastiklik adı verilmektedir. Polimerlerin viskoelastik özellikleri gerilim gevşemesi (stress relaxation), sünme (creep) ve eriyik reoloji testleri ile analiz edilir. Gerilim-gevşeme testine tabi tutulan polimer, aniden belirlenen bir uzunluğa çekilir, bu uzunlukta sabit olarak tutulurken üzerindeki gerilme kuvvetinin değişimine bakılır. Bu test sırasında malzemenin uzunluğu sabit kaldığı için makroskopik olarak bir değişim görülmez. Genellikle bu deneyler sabit bir sıcaklık altında yapılır. Sünme testinde ise, bir malzemeye sabit gerilme kuvveti uygulanır ve malzemenin uzaması zamana bağlı olarak incelenir. Reolojik testlerde ise belirli bir sıcaklıkta uygulanan kuvvet altında malzemenin deformasyonu incelenir [24].

Gerilme-gevşeme ve sünme gibi testleri modellemek için yay ve sönümleyici cisimlerinden faydalanılabilir. Bu testlerde görülen karmaşık malzeme davranışlarının bir kısmını bu iki cismi kullanarak türetmek mümkündür. Geliştirmesi muhtemel

düzenlemeler içinde en basit iki dizilim, bu cisimleri birbirlerine paralel ve seri olarak bağlamaktır.

Malzemelerin doğrusal viskoelastik davranışının incelenmesi için temel olarak iki model bulunmaktadır: Maxwell modeli ve Kelvin Voigt modeli [22].



Şekil 2.7: Viskoelastik modellerin şematik gösterimi.

Şekil 2.7a'da gösterildiği gibi, bir yay ile bir sönümleyici birbirine seri olarak bağlanmasıyla elde edilen model cisme Maxwell Cismi ismi verilir. Şekil 2.7b'de ise, bir yay ile bir sönümleyicinin birbirine paralel olarak bağlanmasıyla oluşan Kelvin Cismi (veya Kelvin-Voigt Cismi) gösterilmektedir [23]. Maxwell Cismi viskoz malzemelerin zamana-bağlı mekanik davranışını açıklamak için geliştirilmiş bir modeldir. Bu model, sabit gerilim altında, zamanın fonksiyonu olarak kuvvetteki değişimi açıklar. Birbirine seri olarak bağlanmış yay ve yağ kutusu elemanları aynı gerilim (σ) altında bulunurlar, ancak farklı deformasyon (ϵ) gösterirler:

$$\sigma_{yay} = \sigma_{sönümleyici} = \sigma \quad (2.1)$$

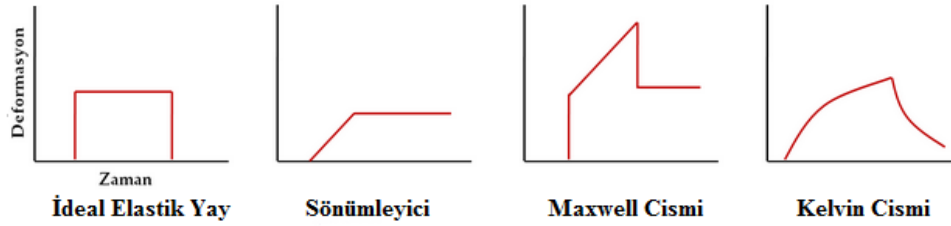
$$\epsilon = \epsilon_{yay} + \epsilon_{sönümleyici} \quad (2.2)$$

Kelvin (Voigt) Cismi ise özellikle sünme testi altındaki malzemenin davranışını göstermek için kullanılır. Birbirine paralel bağlanmış elemanların gösterdiği deformasyon aynı iken, üzerlerindeki gerilim farklıdır:

$$\sigma = \sigma_{yay} + \sigma_{sönümleyici} \quad (2.3)$$

$$\epsilon_{yay} = \epsilon_{sönümleyici} = \epsilon \quad (2.4)$$

Bahsedilen basit mekanik modellerin, sabit gerilim altında deformasyon (gerinim)-zaman ilişkisini Şekil 2.8’de verilen grafiklerde görülmektedir. Bu grafiklerde de görüldüğü gibi, elastik yayın deformasyonu zamana bağlı değildir. Sönümleyici (Newton cismi) tamamen viskoz bir davranış ile deformasyonu zamana bağlıdır. Malzemenin maruz kaldığı deformasyon düzeltilemez [23,24].



Şekil 2.8: Basit mekanik modellerin gösterimi.

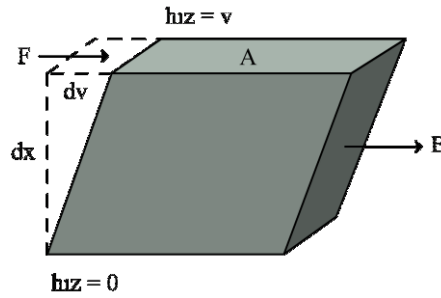
Maxwell cismi, hem elastik hem de viskoz akış özelliği gösterir. Maxwell cismine kuvvet uygulandığı anda cismin bünyesindeki yay hemen harekete geçer (dikine yükselen çizgi). Çizginin yükseldiği nokta yayın modülüne (E) bağlıdır. Yay uzamaya devam ettikçe sönümleyici de tepki vermeye ve açılmaya başlar (eğimli çizgi). Elastik deformasyon geri kazanılabilirken, viskoz deformasyonun telafisi olmamaktadır [22].

Kelvin (Voigt) cismi gecikmiş elastik davranış olarak da anılan viskoelastik davranış gösterir. Kelvin cisminde bulunan yay ve sönümleyici elemanları birlikte uyum içinde hareket ederler (her ikisinin de gösterdiği deformasyon aynıdır). Uygulanan yüke sönümleyici yavaşça açılarak karşılık verir. İlk önce bütün gerilme sönümleyicinin üzerinde iken, uzama payı arttıkça gerilim yavaş yavaş yaya geçecektir. Bu modelde yaya paralel bağlanmış sönümleyici, elastik yayın dengeye gelmesi sırasında sönüm direnci gösterir. Bu sebeple elastik geri toparlanma gecikmeli olarak gözlemlenir.

Viskoelastiklik, farklı çevresel etmenler altında bulunan polimerlerin zamana bağlı deformasyon özelliklerini tahmin etmek için kullanılan önemli bir mühendislik alanıdır. Eriyik halde bulunan polimerlerin viskoelastik karakteri, polimer zincirlerinin oluşturduğu yumak mikro yapıyı yansıtır ve malzeme özelliklerinin geliştirilmesinde ve malzeme akışının istikrarında önemli bir yere sahiptir [24].

2.6.1. Polietilenin Reolojik Davranışı

Malzemelerin akış ve deformasyon davranışlarını inceleyen bilim dalı olan reoloji gerilim (uygulanan kuvvet), gerinim (uygulanan kuvvet sonucu ortaya çıkan deformasyon-uzama) ve zaman arasındaki ilişkileri ele almaktadır. Sıvıların akış, katıların deformasyon özelliklerini tanımlayan reoloji rheos(akış) ve logos(bilim) kelimelerinden oluşmaktadır [25].



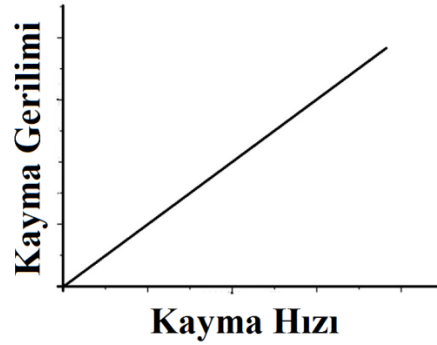
Şekil 2.9: Blok tabakalar arasındaki kayma hızının gösterimi.

Viskozite bir akışkanın akmaya karşı gösterdiği dirençtir. Şekil 2.9'daki gibi paralel molekül tabakalarından oluşmuş, yüzeyi 1cm^2 ve yüksekliği 1cm olan "blok" bir sıvı düşünelim. Tabakaların en alt yüzeyinin sabit olduğunu kabul edelim. En üstteki sıvı tabakası sabit bir hızla (v) hareket ettirildiğinde, diğer bütün tabakalar, en alttaki sabit tabakaya uzaklıkları ile orantılı bir hızla hareket edecektir. Her tabakanın farklı ivmesi olacaktır. Sıvının iç sürtünmesine bağlı olarak da, kuvvetin uygulandığı tabakaya yakın olan tabakalar hızlı, uzak olanlar yavaş hareket edeceklerdir. Sıvı bloğunun sabit olan alt tabakasının yerinde durabilmesi için uygulanan F kuvvetine ters yönde ve eşit değerde bir kuvvete ihtiyaç duyulacaktır. F kuvveti bir gerilim meydana getirecektir. Kuvvetin uygulandığı sıvı yüzeyinin alanı A ve hareketi başlatmak için gereken kuvvet de F ise, birim alana düşen kuvvet F/A olacaktır. Buna kayma gerilimi (shear stress) denir. Bu gerilim düzlemlerin yer değiştirmesine de neden olur. Bu yer değiştirmede, düzlemler arasındaki akışa dik yöndeki uzaklığa x , düzlemlerin kayma hızına da, v diyecek olursak; dv/dx (Shear rate) kayma hızı oranı veya kayma deformasyonunun değişme hızıdır. Buna biçimsel değişim çabukluğu (oranı) da denir [25].

Tek tek tabakaların birbirine göre hareketini frenleyen kuvvete sıvıların iç sürtünmesi veya dinamik viskozitesi (mutlak viskozite) denir. Değişik sıvıların viskozitesi bu sıvıların iç sürtünme kuvvetlerinin bir ifadesi olarak tanımlanır.

Viskozitenin birimi cgs sisteminde poise(P)'dir. Poise, $\text{din.cm}^{-2}\text{s}$ veya $\text{g.cm}^{-1}\text{s}^{-1}$ 'dir. Bunun yüzde biri olan centipoise (cP) daha çok kullanılmaktadır. Uluslararası birim sisteminde ise Newton/metrekare (Pascalsaniye=Pas)'dir.

Akışkanlar akış özelliklerine göre Newtonian ve Newtonian olmayan akış davranışı gösterenler olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Newtonian akış davranışı gösteren sistemlerde kayma gerilimi kayma deformasyonunun değişme hızı ile orantılı olarak artmaktadır. Akış eğrisine reogram adı verilir. Şekil 2.10'da Newtonian akış sistemine ait kayma hızı (G) - kayma gerilimi (F) reogramı görülmektedir. Bu sistemlerde akış eğrisi orijinden geçen bir doğrudur [25].



Şekil 2.10: Newtonian akış diyagramı.

Polimerler eriyik halde deformasyon hızı ve eriyiğe uygulanan kuvvet veya gerilim arasında doğrudan bir ilişki sergilemez ve Newtonian olmayan bir tepki sergiler. Eriyik polimerler hem viskoz hem de elastik bileşenlere sahiptir. Eriyik bir polimere kuvvet uygulandığında, deformasyon oluşur; viskoz bileşen kuvvet kaldırıldığında deforme olmuş olarak kalırken elastik bileşen toparlanır. Eriyik polimere gerilim uygulandığında üç şey olabilir [26]:

- Viskoz akış: Malzeme gerilim uygulandıkça deforme olur.
- Elastik deformasyon: Malzeme gerilim uygulandığında deforme olur, fakat gerilim kaldırıldığında malzeme orijinal formuna geri döner.
- Kopma: Malzeme kopma uzamasına kadar elastik olarak deforme olur, o noktaya ulaşıldığında malzemenin üzerinden gerilim kaldırılrsa bile orijinal haline dönüş olmaz.

Reolojinin tartışılabilmesi aşağıdaki için Tablo 2.1'de belirtilen tanımlar önemlidir [26]:

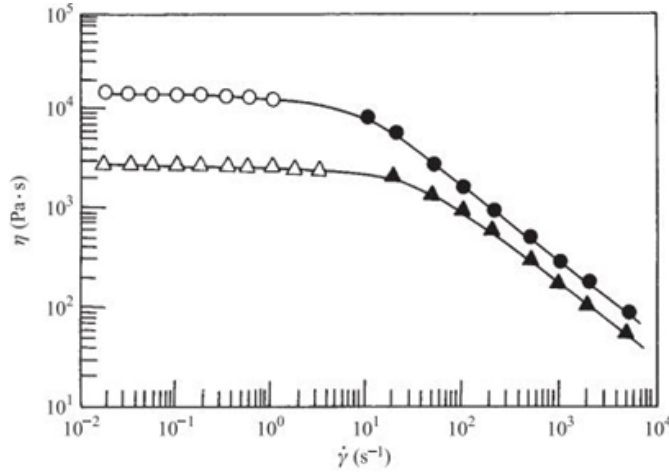
Tablo 2.1: Reolojik tanımlar

Terim	Tanımı
Kayma (Shear)	Bir numunedeki katı veya akışkan paralel tabakaların hareketidir.
Kayma hızı (Shear rate)	Laminar akışta akışkanların birbiri üzerinden geçtiği kanaldaki hız gradyanıdır.
Gerinim (strain)	Hacmin ya da boyun ilk hacim yada hacme oranıdır.
Kayma gerinimi (Shear strain)	Gerinim gibi deformasyonun orijinal boyutlara oranıdır. Kayma gerinimi bir çizgiye dik olan deformasyondur.
Kayma gerilimi (Shear stress)	Sabit hızda hareketi devam ettirebilmek için alan başına gerekli olan kuvvettir.
Kayma (elastik) modülü	Kayma geriliminin kayma gerinimine oranıdır. Elastik kayma modülü (G') elastik deformasyonun geri kazanılabilir kısmının bir ölçüsüdür. Yüksek G' daha yüksek eriyik elastikliği demektir.
Kayma akımı	Paralel ya da eş merkezli yüzeylerin bağıl hareketi sebebiyle oluşan eriyik polimer akımı.
Uzama akım	Katmanları geçmek için birini diğeri üzerine zorlayan çeken bir eriyik polimer tarafından oluşturulan akıştır.
Viskoz modülü (G'')	Akımın viskoz bileşenin bir ölçüsüdür. G''/G' oranının yüksek olması daha düşük eriyik elastisitesi ve daha düşük ekstrat şişmesi ile ilişkilidir.
Kompleks viskozite	η^* ile gösterilen kompleks viskozite polimerin akışa karşı direncinin bir ölçüsüdür. Kayma geriliminin kayma hızına bölünmesine eşittir.
Kayma incilmesi	Polimer moleküllerinin işlenmesi sırasında hizalanması sonucu oluşan, artan kayma hızı ile polimer viskozitesindeki azalmadır.

Viskoziteye karşılık kayma hızı ölçümleri düşük kayma hızlarında ($<300 \text{ s}^{-1}$) osilasyonlu plaka reometrede ve yüksek kayma hızlarında ($100 - 30000 \text{ s}^{-1}$) kapiler reometrede gerçekleştirilir. Uzama reolojik davranış ise gerinimli reometrede gerçekleştirilir [26].

Düşük kayma hızı verileri basınçlı kalıplama ve şişirme ekstrüzyon kalıplama proseslerini içerir. Ekstrüder uygulamaları genellikle düşük ve yüksek kayma hızı verilerinde gerçekleşir. Enjeksiyon kalıplama ise yüksek kayma hızı prosesidir. Enjeksiyon kalıplamada polimer bir delikten ittirilir ve küçük bir kapıdan yüksek hızlarda çıkması sağlanır [26].

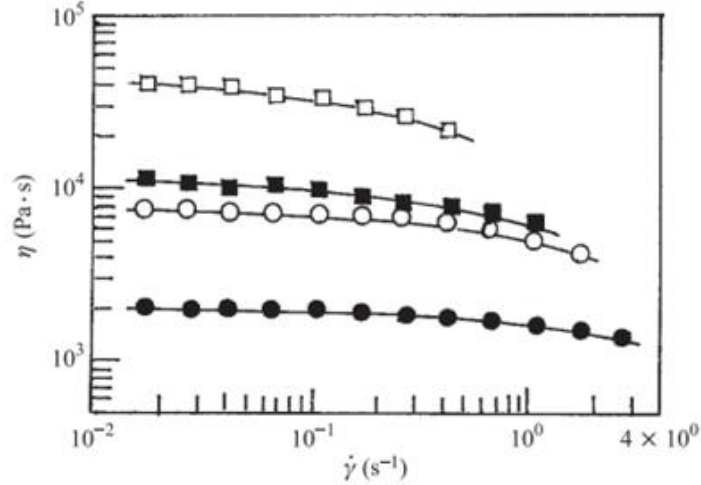
Rotasyonel reometre, koni-plaka veya plaka-plaka şeklinde ölçüm aparatına sahiptir: Bir tanesi salınımlı ve diğeri reometrenin torkunu ölçen sabit plakadır. Üst plaka belirlenen hızlarda salınır. Her iki plaka da viskozite ölçümü için ayarlanan sıcaklığa ısıtılır. Bu cihazlar viskozite ölçümüne ek olarak elastik modülü (G') ve viskoz modülü (G'') belirler [26].



Şekil 2.11: LDPE'nin farklı sıcaklıklardaki viskozite (η)-kayma hızı ($\dot{\gamma}$) davranışı*.

*Üstteki eğri 180 °C'deki verileri temsil ederken, alttaki eğri 200 °C'deki viskozite verilerini temsil etmektedir.

Şekil 2.11'de LDPE'nin farklı sıcaklıklardaki viskozite-kayma gerilimi davranışı incelenmiştir. Üstteki eğri 180 °C'deki verileri temsil ederken, alttaki eğri 200 °C'deki viskozite verilerini temsil etmektedir. LDPE'nin viskozitesinin kayma hızının ve sıcaklığın artmasıyla azaldığı görülmektedir [27].



Şekil 2.12: Farklı moleküler ağırlıktaki (M_w) ve farklı polidispersitede (M_w/M_n) iki ticari polietilenin viskozite (η)-kayma hızı ($\dot{\gamma}$) eğrisi.

Kare kutucuklar ile PE1 ($M_w = 2.85 \times 10^5$ ve $M_w/M_n = 2.85$), yuvarlak kutucuklar ile PE2 ($M_w = 2.3 \times 10^5$ ve $M_w/M_n = 4.31$) temsil edilmektedir. Kutucukların içi boş olan 200°C'deki ölçümleri, içi dolu olanlar ise 220 °C'deki ölçümleri belirtmektedir [9].

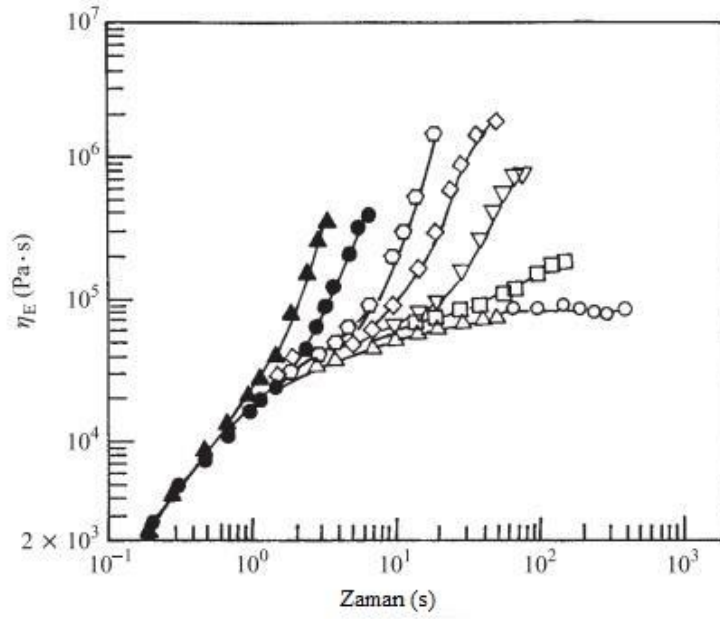
Şekil 2.12'de polidispersite (molekül ağırlığı dağılımına eş değer) ve moleküler ağırlığın polietilenin yatışkın hal kayma akışı davranışını nasıl etkilediği incelenmektedir. Şekil 2.12'de iki farklı sıcaklıkta (200 ve 220 °C'de) iki farklı moleküler yapıya sahip iki ticari polietilenin viskozite-kayma hızı diyagramı

verilmektedir. Kare kutucuklar ile PE1, yuvarlak kutucuklar ile PE2 temsil edilmektedir. Kutucukların içi boş olan 200°C'deki ölçümleri, içi dolu olanlar ise 220 °C'deki ölçümleri belirtmektedir. PE1 daha düşük moleküler ağırlığa fakat daha geniş moleküler ağırlık dağılımına sahiptir. Şekil 2.12'den görüleceği üzere PE1, PE2'den daha viskozdur. Bu durum viskozitenin kontrol edilmesinde moleküler ağırlığın polidispersiteden daha önemli bir rolü olduğunu belirtmektedir [9].

Yüksek kayma hızı verilerindeki viskozite-kayma hızı eğrileri kapiler reometre kullanılarak elde edilir. Kayma hızına bağlı olarak viskozite verileri hem ekstrüzyon hem de enjeksiyon uygulamalarındaki akışları kapsar. Yükleme hücreesine eklenen bir piston eriyik polimere kapiler bir kalıp vasıtasıyla farklı hızlarda yük uygular. Orifis vasıtasıyla reçineyi itmek için gerekli olan kuvvet hesaplanır. Bu veriden bir viskozite-kayma hızı eğrisi elde edilir. Newtonian akışkan viskozite eğrisi kaymadan bağımsızdır ve x aksisine paralel düz bir çizgidir. Polimerik malzemeler düşük kayma hızı değerlerinde daha Newtonian davranırken, yüksek kayma hızı değerlerinde daha çok Newtonian olmayan davranış sergilerler [26].

Polimerlerin çekme/uzama etkilerine karşı gösterdiği reolojik davranış gerinimli reometre vasıtasıyla belirlenir. Malzemenin dış bir kuvvetin etkisi altında davranışının açıklanabilmesi için önemli bir reolojik ölçümdür. Birçok araştırmacı bu konuda çalışmalar yapmıştır ve bu sebeple gerinimli viskozitenin ölçülebilmesi için pek çok sistem mevcuttur [27]. Tüm akışkanlar için geçerli olan tek bir yöntem yoktur.

Çeşitli deneysel yöntemler uzama deformasyonun kontrol derecesine göre geniş ölçüde iki tipe ayrılabilir: (1) kontrollü akış ve (2) kontrolsüz akış. İlk yöntem sabit bir uzanım hızındaki numunenin deneyini belirtirken; ikincisi sabit olmayan bir uzanım hızını belirtmektedir. Viskoelastik akışkanlar için temel denklemlerin incelenebilmesi amacıyla sabit uzanım hızı oluşturan kontrollü deney tercih edilir. Çünkü uzama viskozitesinin analitik tanımları için çeşitli temel denklemler mevcuttur [28].

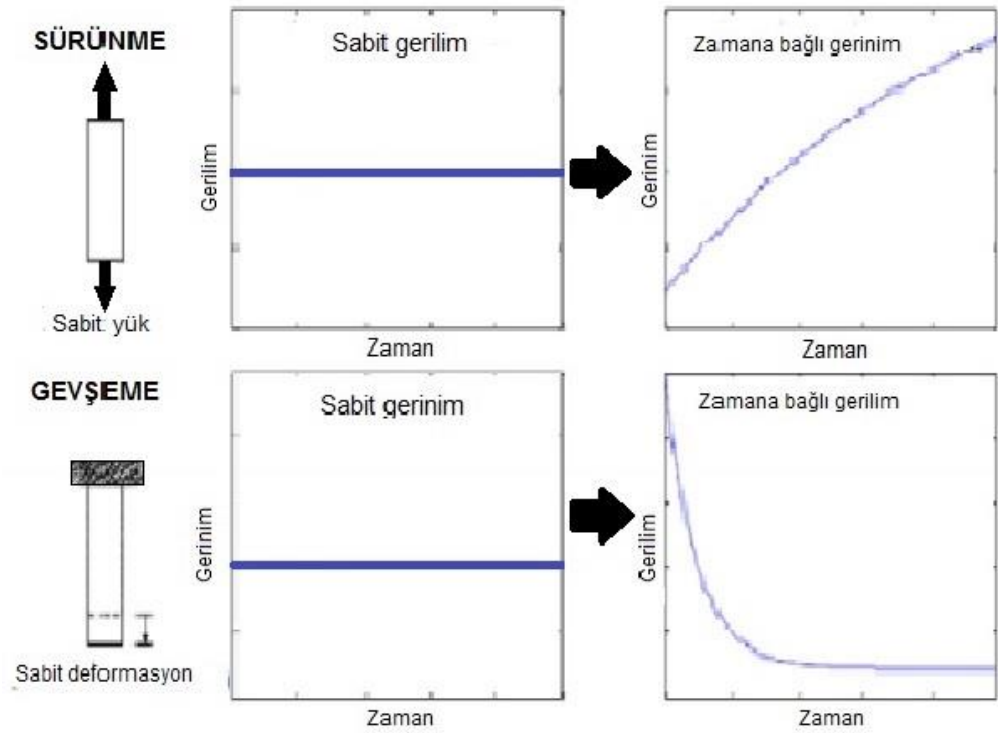


Şekil 2.13: Farklı uzanım hızlarında LDPE'nin 160°C'deki uzanımsal viskozitesinin (η_E) zamanla değişimi.

Şekil 2.13'te sabit bir çekme hızında ($\dot{\epsilon}$) gerilmeye maruz bırakıldığında LDPE'nin η_E (uzama viskozitesi)'nin geçici artışı gösterilmektedir. Çok yüksek $\dot{\epsilon}$ değerlerinde η_E sürekli azalırken, yüksek $\dot{\epsilon}$ değerlerinde η_E önce artmakta ve sonrasında azalmaktadır [28].

2.6.2. Polietilenin Gerilim Gevşemesi Davranışı

Polimerler viskoelastik malzemelerdir ve gerilim veya gerinime maruz kaldığında zamana bağlı gevşeme gösterir. Sünme, sabit gerilim altında zamanla gerinimdeki değişimin bir ölçümü iken; gerilim gevşemesi ise sabit gerinim altında zamanla gerilimdeki değişimdir. Bu iki deneyin de temel prensipleri şematik olarak Şekil 2.14'te açıklanmıştır. Bu sebeple sünme ve gerilim gevşemesi testleri polimerin zamanla boyutsal değişimini ölçer [29]. Bu testler özellikle eğer polimer uzun süre gerilim ve gerinim altında kullanılacak ise son derece önemlidir [30].



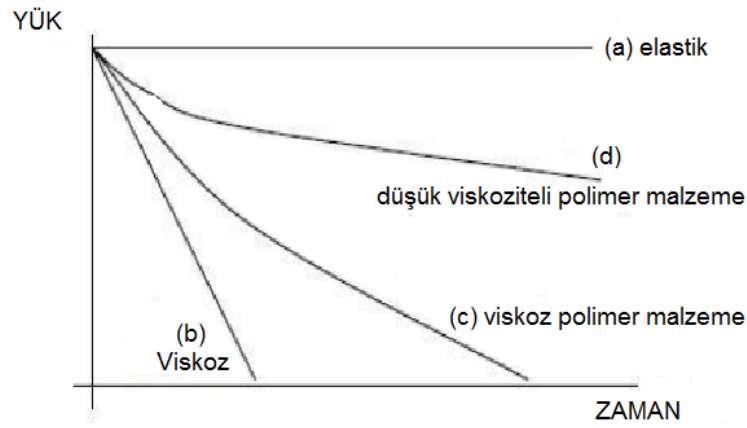
Şekil 2.14: Sünme ve gerilim gevşemesi.

Sünme ve gerilim gevşemesini etkileyen üç ana değişken vardır. Bunlar moleküler hareketlilik, gerilim/gerinim seviyesi ve zamandır. Sıcaklığı arttırmak genellikle moleküler hareketliliği arttırdığından sıcaklık önemli bir faktördür. Çok yüksek gerilim/gerinim veya sıcaklık değerlerinde, sünme veya gerilim gevşemesi değişimleri çok hızlı olarak gerçekleşir. Bu sebeple yük ve sıcaklık seçimi ölçümlerin önemli bir zaman periyodunda yapılabilmesi için çalışmaya uygun olarak seçilmelidir [31].

Sünme ve gerilim gevşemesi aynı olaylardır. Sünme gösteren malzeme ayrıca gevşeme gösterir. Sünme ve gerilim gevşemesi aynı malzeme davranışı olmalarına rağmen deneyleri farklı yollarla gerçekleştirilir [32]. Gerilim ve gerinim seviyeleri düşük ve zamana bağımlılığı az olduğunda, bir testten elde edilen veriler diğer testi hesaplamak için kullanılabileceği kabul edilmektedir. Sünmeden gerilim gevşemesine dönüşüm için kullanılacak denklem aşağıdaki gibidir [32]:

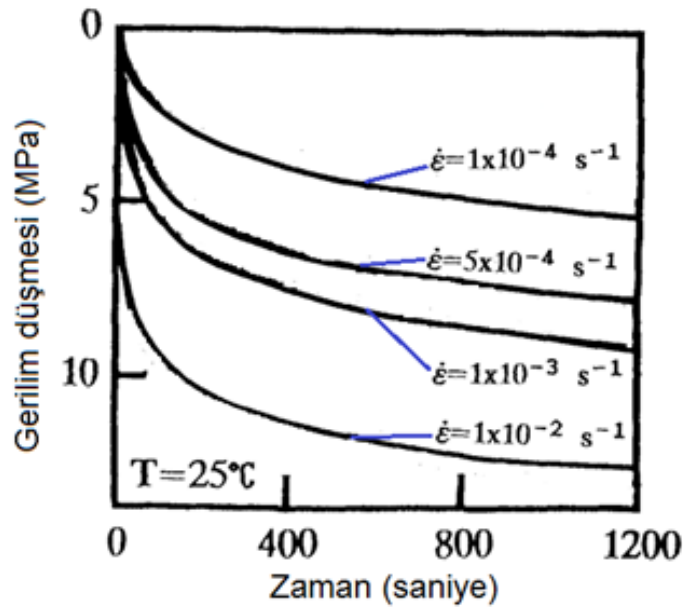
$$\left(\frac{\varepsilon(t)}{\varepsilon_0}\right)_{\text{sünme}} = \left(\frac{\sigma_0}{\sigma(t)}\right)_{\text{gerilim gevşemesi}} \quad (2.5)$$

Burada; ε_0 ilk gerinimi, $\varepsilon(t)$ sünme testinde t zaman sonra gerinimi, σ_0 ilk gerilimi ve $\sigma(t)$ gevşeme testinde t zaman sonra gerilimi ifade eder.



Şekil 2.15: Farklı malzemelerin gerilim gevşeme davranışı.

Farklı tipteki malzemelerin gerilim gevşeme davranışı Şekil 2.15'te gösterilmektedir [32]. Saf elastik malzeme, elastiklik sebebiyle gerinimi geri dönüşebilir olduğundan gerilim gevşemesine sahip değildir. Saf viskoz malzemelerde yüksek gerilim gevşemesi meydana gelir ve hatta gerilim sıfıra inebilir. Polimer malzemeler hem viskoz hem de elastik karakteristiklere sahiptir. Viskoz akışa sahip polimer malzeme uzun bir zaman sonra sıfır gerilime gevşeyebilir fakat düşük viskoziteli polimer malzemenin gerilim gevşemesi sonlu bir değere ulaşır.



Şekil 2.16: Farklı gerinim hızlarına göre gerilim düşmesi eğrileri.

Şekil 2.16'da polietilenin 4 farklı gerinim hızında ve 25°C'de yapılmış olan gerilim gevşemesi davranışı testleri gösterilmektedir. Gevşeme testleri %5 gerinimde başlamış daha sonra farklı gerinim hızlarında devam etmiştir. Genel olarak 1200 saniyelik

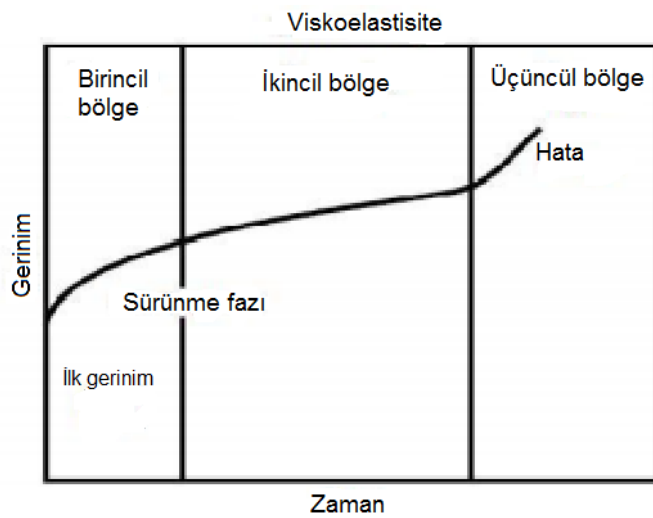
gevşeme periyodunda deneysel gerilim düşüşleri gerilim hızının artmasıyla artmaktadır [33].

Gerilim gevşemesi eğrileri gevşeme testinin başladığı yerdeki öncül gerilimin büyük etkisi olduğunu ve yüksek öncül gerilimlerde daha yüksek gerilim düşmeleri olduğunu belirtmektedir. Sabit gerilim hızı için %1, %3 ve %5 uzama oranında ölçülen gevşeme eğrileri aynı değildir. Buradan hareketle gerilim düşmesinin gerilim hızına ve gevşeme testi başlangıcındaki gerilime bağlı olduğu görülmektedir.

2.6.3. Polietilenin Sünme Davranışı

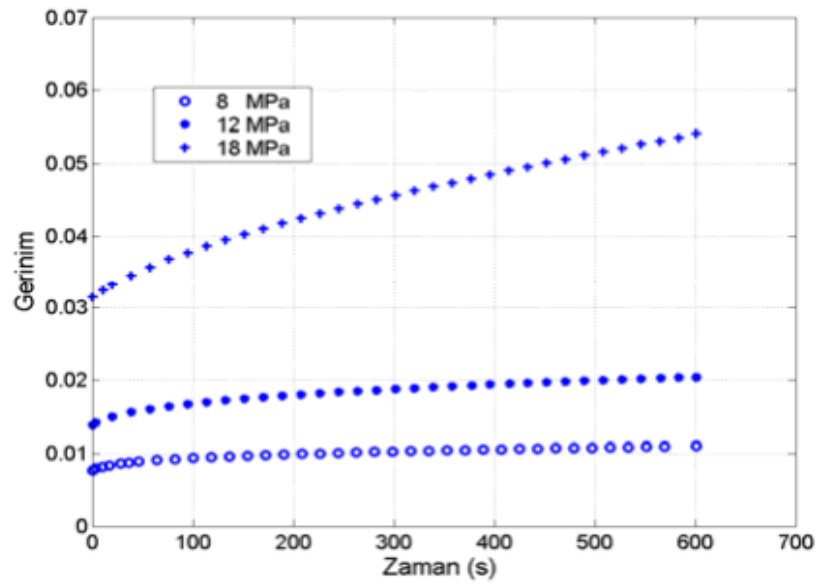
Zamana bağımlı testler üç yolla gerçekleştirilebilir: gerilim gevşemesi, sünme ve geri kazanım testi. Gerilim gevşemesinde olduğu gibi sünme testi de mühendislik uygulamalarında son derece büyük bir öneme sahiptir. Sünme ve gerilim gevşemesi testleri neredeyse birbirinin tersidir. Sünme testi sabit bir yük altında deformasyon değişiminin gözlenmesini içerir. Geri kazanım testinde ise malzemenin yük kaldırıldığında geri kazanımı gözlemlenir [32].

Sünme gerilimin etkisi altında zamanla malzemenin kalıcı deformasyonundan sorumlu olan viskoelastik malzeme özelliğidir. Bir nesne malzemenin akma dayanımının altında sabit bir gerilime uzun süre maruz bırakıldığında, malzemenin sünme davranışı sebebiyle zamanla sürekli deformasyon gerçekleşir [32].



Şekil 2.17: Sünme deformasyonu aşamaları: birincil, ikincil ve üçüncül.

Sünme deformasyonu üç bölüme ayrılır: birincil, ikincil ve üçüncül. Bu bölümler Şekil 2.17’de gösterilmektedir. Birincil ya da ilk sünme, gerinim hızının bağıl olarak yüksek ama zamanla yavaşladığı testin başlangıç kısmında gerçekleşir. İkincil sünme bölümü sık sık yatışkın hal sünme olarak tanımlanır çünkü bu bölümde kabaca sabit sünme elde edilebilir. Üçüncü bölüm üçüncül sünme aşaması olarak tanımlanır. Bu bölümde sünme hızı boyun verme olayı nedeniyle artmaya başlar ve bu bölüm kopma gerçekleşene kadar devam eder. Sünme deformasyonun esas kısmı ikincil bölümde gerçekleşir [33].



Şekil 2.18: HDPE’nin 8, 12 ve 18 MPa gerilme seviyelerinde 600 saniyelik sünme deneyleri gerinim-zaman eğrileri.

Şekil 2.18’de HDPE’nin sünme davranışı belirtilmektedir. Şekil 2.18’den görüldüğü gibi gerilme arttıkça gerinimdeki değişimde artmaktadır. 8 ve 12 MPa gerilme seviyelerindeki sünme davranışı birincil sünme (primary creep), 18 MPa’da yapılan sünme deneyindeki davranış ise ikincil sünme (secondary creep) şeklindedir. Sünme gerilme seviyesi ile gerinimdeki artış arasındaki ilişki Tablo 2.2’de ifade edilmektedir. Gerilme seviyesi arttıkça gerinimdeki artış da belirgin olarak yükselmektedir [34].

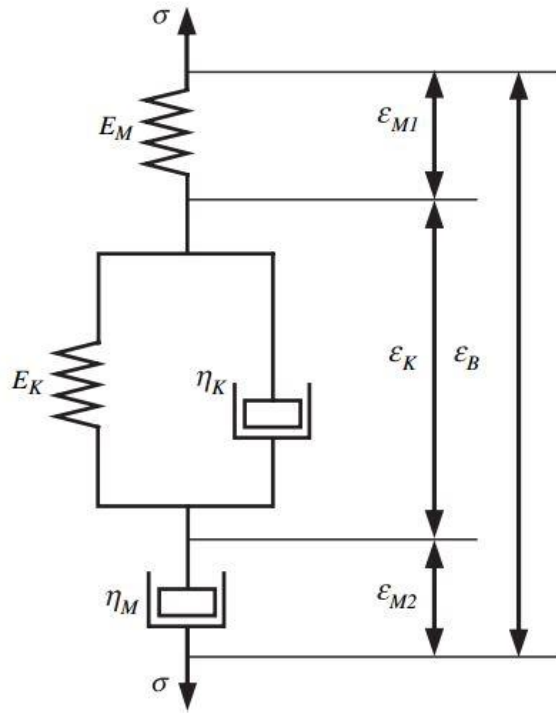
Tablo 2.2: Sünme gerilme seviyesi ile gerinimdeki artış ilişkisi

Çekme hızı (1/s)	Gerilme (N/mm ²)	Süre (s)	Gerinimdeki artış
1×10^{-4}	8	600	30
1×10^{-4}	12	600	66
1×10^{-4}	18	600	72

2.6.4. Viskoelastik Sünme Modelleri

2.6.4.1. Burger Modeli

Viskoelastik sünme modelleri arasında Burger ya da 4-element modeli malzemelerin viskoelastik özelliklerini analiz etmek için en yaygın kullanılan viskoelastik modellerden biridir [35]. Şekil 2.19’da gösterildiği gibi bir Maxwell ve bir Kelvin birimi seri olarak birbirine bağlanarak Burgers modelini oluşturmaktadır.



Şekil 2.19: Burger modelinin şematik gösterimi.

Burger modeli için temel denklemler, seri olarak bağlı her element çiftinin sabit gerilim altındaki gerinim davranışı düşünülerek türetilmektedir. “t” zamanındaki toplam gerinim (ϵ_B), bu üç elementin gerinimlerinin toplamı olarak belirlenir. Burada Maxwell modelindeki yay ve sönümleyici iki element olarak düşünüldüğünden:

$$\epsilon_B = \epsilon_{M1} + \epsilon_{M2} + \epsilon_K \quad (2.6)$$

2.6 no’lu denklemde B,M ve K altbirimleri sırasıyla Burger modeli, Maxwell ve Kelvin elementlerini; ϵ_{M1} , ϵ_{M2} ve ϵ_K ise sırasıyla Maxwell yayının, Maxwell sönümleyicisinin ve Kelvin biriminin gerinimlerini belirtir. Elementlerin temel ilişkileri

ve $t=0$ anındaki ilk koşullar düşünüldüğünde, Burgers modelinin sünme davranışı nihai olarak Denklem 2.7'deki gibi elde edilir [35]:

$$\varepsilon_B = \frac{\sigma_0}{E_M} + \frac{\sigma_0}{E_K} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) + \frac{\sigma_0}{\eta_M} \quad (2.7)$$

Burada E_M ve η_M , sırasıyla Maxwell yayı modülü ve Maxwell viskozitesi; E_K ve η_K sırasıyla Kelvin yayı modülü ve Kelvin viskozitesi; σ_0 ilk uygulanan kuvvet; $\tau = \eta_K/E_K$ ise Kelvin biriminde toplam deformasyonun %63,2'sini veya $(1-e^{-1})$ 'ini üretmek için gerekli olan alıkonma süresidir.

Denklem 2.7'de gösterilen Burgers modelinin sünme karakteristiği aşağıdaki gibi tanımlanabilir. Birinci terim sabittir ve anlık elastik deformasyonu tanımlar; ikincisi Kelvin biriminin ertelenmiş elastisitesidir ve sünmenin ilk aşamalarında baskındır, fakat $(\frac{\sigma_0}{E_K})$ 'ya yaklaştıkça bir doyma değerine ulaşır; daha sonra uzun bir yükleme periyodu sonrasında viskoz akış üçüncü terimde neredeyse doğrusal olarak artar.

Denklem 2.7 türetilerek Burger modelinin sünme hızı, $\dot{\varepsilon}_B$ elde edilir:

$$\dot{\varepsilon}_B = \frac{\sigma_0}{E_M} + \frac{\sigma_0}{\eta_K} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.8)$$

Yeterli bir uzun zaman skalasında, sünme hızı sabit bir değere ulaşır:

$$\dot{\varepsilon}_B(\infty) = \frac{\sigma_0}{E_M} \quad (2.9)$$

Burger modeli viskoelastik malzemelerin sünme davranışını pratik olarak modelleyebilmek için doğrulukla uygulanabilen bir modeldir. E_M , η_M , E_K ve η_K deneysel verilerden elde edilebilmektedir. Elde edilen veriler ile malzemenin viskoelastik davranışı analiz edilebilmektedir.

2.6.4.2. Findley üstel sabit (power-law) yasası

Bir çok yazar bir çok polimer için sünme eğrilerinin bazı metallerinkine benzer olduğunu düşünerek plastiklerin sünme verilerini temsil eden çeşitli ampirik deneysel modeller hazırlamıştır. Bunların arasından Findley [35], geniş bir zaman diliminde iyi

bir tutarlılıkla bir çok polimerin sünme davranışını tanımlayan üstel bir denklem ile öne çıkmaktadır:

$$\varepsilon_F = \varepsilon_{F0} + \varepsilon_{F1} t^n \quad (2.10)$$

Veya sünme uygunluk (compliance) bakımından J_F :

$$J_F = J_{F0} + J_{F1} t^n \quad (2.11)$$

Burada F indisi Findley üstel sabit yasası ile alakalı parametreleri belirtir; n gerilimden bağımsız bir sabit ve genellikle 1'den küçük; ε_{F0} ve J_{F0} sırasıyla zamandan bağımsız gerinim ve uygunluk (compliance); ε_{F1} ve J_{F1} zamana bağımlı terimlerin sabitleri; ε_{F0} ve ε_{F1} gerilimin ve sıcaklık ve nem gibi çevresel değişkenlerin fonksiyonlarıdır. Sünme süresi "t" birimsiz "t/t₀" zaman oranını temsil etmek için alınabilir. Burada t₀ birim zamandır. Bu durumda ε_{F1} gerinim birimine sahiptir yani birimsizdir. t zaman birimine sahip olduğunda ise ε_{F1} (zaman)⁻ⁿ birimine sahip olur.

Denklem 2.10 tekrar düzenlenip ve logaritması alınırsa:

$$\log(\varepsilon_F - \varepsilon_{F0}) = \log \varepsilon_{F1} + n \log t \quad (2.12)$$

$\log(\varepsilon_F - \varepsilon_{F0})$, $\log t$ 'ye karşılık çizildiğinde eğimi n ve kesme noktası ε_{F1} 'in birim zamanında olan düz bir eğri elde edilir. Eğer n gerilim ve gerilimin durumundan bağımsız ise, farklı gerilimler altındaki eğriler paralel olmalıdır.

Denklem 2.10'un türevi alındığında Findley güç yasasının sünme hızı elde edilir:

$$\dot{\varepsilon}_F = \frac{n \varepsilon_{F1}}{t^{1-n}} \quad (2.13)$$

Burada sünme süresi $t \rightarrow \infty$ olduğunda, $\dot{\varepsilon}_F(\infty) \rightarrow 0$ sonucunu verir. Bu durum özellikle düşük gerilim seviyesinde belirgin bir ikincil sünme bölgesi sergilemeyen polimerler için geçerlidir.

2.7. POLİETİLENİN VİSKOELASTİK DAVRANIŞININ ENDÜSTRİYEL UYGULAMALAR İÇİN ÖNEMİ

Lineer alçak yoğunluklu polietilen (LLDPE) etilen ve α -olefin veya dienin kopolimeridir. En çok kullanılan kopolimerler bütün, hekzen, okten ve 4-metil-1-penten'dir. LLDPE genellikle doğrusal bir omurga üzerinde az miktarda uzun dallanma içerir ve ya hiç uzun dallanma içermez. Üzerindeki yan dallar polietilenin kritik dallanma değerlerinden uzundur. Bireysel molekülleri, yan dal uzunluğu ve frekansı kullanılan komonomerin tipine ve miktarına bağlı olmakla beraber genellikle kısa zincir dallanması eğilimindedir [37].

Bu bakımdan LLDPE, yaygın olarak önemli miktarda uzun zincir dallanması (LCB) içeren LDPE'den farklıdır. LLDPE, yırtılma ve darbe dayanımı, çok iyi uzaması, yüksek çekme dayanımı ve delinme dayanımı gibi mekanik özellikleri sebebiyle yoğun olarak ambalaj filmi olarak kullanılmaktadır [38-40]. Tüm bu artı özelliklerine rağmen, LLDPE en çok kullanıldığı film uygulamalarında bile ideal bir malzeme değildir. Ziegler-Natta katalizörleri(zLLDPE) tarafından polimerize edilen ticari LLDPE önemli bir düşük moleküler ağırlıkta ekstrakte edilebilen n-hekzan bileşeni içerir. LLDPE'lerin diğer bir eksiği şişme film üretiminde kullanılan filmlerin düşük berraklık ve parlaklık gösterme eğiliminde olmasıdır. Metallocene katalizörleri (mLLDPE) tarafından üretilen LLDPE'lerin, zLLDPE'lere göre dayanım, optik özellikler ve düşük ekstrat miktarı gibi çeşitli avantajları vardır. mLLDPE'lerin dar moleküler ağırlık dağılımları sebebiyle eriyik viskozitelerinin yüksek olması ve polimerin eriyik dayanımının düşük olması, zLLDPE'lere göre film uygulamalarında işlenebilirliklerini zorlaştırmaktadır [41].

LLDPE'nin bu eksikliklerini gidermenin bir yolu, kısa ve uzun zincir dallanmasına sahip LDPE ile harmanlamaktır. LDPE ile harmanlama sonucunda mLLDPE'nin eriyik dayanımı arttırılarak işlenebilirlik zorlukları azaltılır ve malzemenin film ekstrüzyonu sırasında damlacık kararlılığı sağlanır. zLLDPE'ye LDPE katılması durumunda şişme filmin optik özelliklerinin iyileştirildiği görülmüştür. Tüm bunların yanında LDPE'nin harmandaki seviyesinin yükselmesiyle yırtılma ve delinme özelliklerinin kötüleşmektedir [42].

HDPE'in çok az miktardaki dallanması ve doğrusal zincir yapısı nedeniyle kristallenme oranı yüksektir. Kristallenme oranı polietilenin kopma ve akma davranışında önemli bir

etkiye sahiptir. Polietilenin kristal fazı mekanik dayanıma yol açarken, amorf fazı esneklik sağlar. Genelde kırılma tokluğundaki artış doğrusal polietilenlerin kristallenme derecesindeki azalma ile ilişkilendirilir. HDPE üstün mekanik özelliklere sahip olmasına rağmen LDPE ile karşılaştırıldığında işlenebilme konusunda zayıftır. Bununla beraber LDPE kısa ve uzun zincir dallanmalarıyla düzensiz bir yapıya sahiptir ve yüksek miktarda LCB sebebiyle benzer moleküler ağırlıktaki HDPE ile kıyaslandığında eriyik dayanımı çok daha üstündür. Bu yüzden HDPE ile LDPE harmanlanması en iyi kombinasyonu elde etmek için büyüyen bir ilgi görmektedir [43].

Polimer harmanların uyumluluklarının araştırması sadece teorik değil aynı zamanda uygulamada da kayda değer bir öneme sahiptir. Bir polimer harman sisteminin bileşenlerinin karışırılığı, harmanın yapısını ve faz davranışını tanımlar. Tamamen ya da kısmen uyumlu polietilen çiftleri homojen karışımlar oluştururken, uyumsuzluk heterojen bir yapı ve fiziksel özelliklerde genellikle kötüleşmeye neden olduğundan polietilen harmanların karışabilirliği ve uyumluluğunun film uygulamalarında önemli yere sahip olduğu söylenebilmektedir [44].

Polietilen filmlerin geniş bir alandaki uygulamalarında film şişirme prosesi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu filmlerin birçoğu polietilen harmanları içerir. Özellikle LLDPE ve LDPE harmanları, iyi mekanik özellikleri ve LLDPE'nin optik özellikleri ve LDPE'nin proses edilebilirliği ve kararlılığı sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Genellikle film uzaması sırasındaki gerinim sertleşmesi daha kolay proses edilebilmeyi ve daha iyi kabarcık kararlılığı sağladığı bilinir [44,45].

HDPE ile LDPE harmanlarında kristallenme ve uzama viskozitesindeki değişim, proses sırasında film oluşumunu yönetebilmek için en önemli parametrelerdir [46]. Bazı çalışmalarda polimerin MWD daraldığında ve LCB derecesi azaldığında şişirilebilmenin arttığı görülmüştür [44,45]. Bununla birlikte bu çalışmalarda düşük uzama viskozitesine sahip bir polimerin daha iyi şişirilmeye eğilimi olduğu ve LLDPE ile LDPE'ye göre makine yönünde ve tersi yönünde daha homojen çekme gerilimi elde edildiği belirtilmiştir. Bunun sebebinin, LLDPE'de uzun zincir dallanmalarında kaynaklandığı düşünülmektedir.

Minoshima ve White [47] bir seri LLDPE, HDPE ve LDPE'nin şişirme film performansının yanında yanında uzama viskozitesi değişimini de incelemiştir. Uzun

zincir dallanmasının artması ve bir dereceye kadar moleküler ağırlık dağılımının genişlemesi borumsu şişme film eldesinde kabarcık kararlılığını arttırdığı görülmüştür. Benzer sonuçlar ticari LDPE, HDPE ve LLDPE filmlerinin davranışlarında da gözlenmiştir [48]. Film şişirmede kabarcık kararlılığını reolojik özelliklere bağlı olduğu ve gerinim sertleşmesinin bir sabitleyici faktör olarak çalışabileceği ortaya atılmaktadır. Ghijsels ve Ente [48] film şişirme prosesinde kabarcık kararlılığı elde etmek için tanımlayıcı olarak eriyik dayanımını kullanmıştır. Kabarcık kararlılığının eriyik dayanımı ile arttığı görülmüştür ve belirli bir kayma geriliminde LDPE en yüksek eriyik dayanımına sahip polietilen olarak tanımlanmıştır. Ghijsels ve Ente eriyik dayanımını ve dolayısıyla polietilenlerin şişirilebilirliğini kontrol edebilmek için en önemli iki moleküler yapı faktörünün MW ve LCB olduğunu önermektedir.

Beagan ve arkadaşları [49] tek katmanlı mPE ve LDPE harman filmlerini, orta kısmında mPE bulunan üç katmanlı eş anlı ekstrüde edilmiş filmleri ile karşılaştırmıştır. mPE'nin LDPE içerisine birleşmesinin hem tek katmanlı harmanlanmış filmler için hem de üç katmanlı olarak ekstrüde edilmiş filmler için çekme özelliklerinde bir yükselme olduğu tespit edilmiştir.

Castillo ve Grossman [50] LDPE'nin diğer poliolefinlere katılmasıyla film şişirme prosesindeki değişiklikleri incelemiştir. LDPE'nin katılmasıyla film ekstrüzyon işlenebilirliğinin arttığı, bloklanmanın azaldığı ve esneklikte bir azalma olmadan çekme dayanımının arttığı görülmüştür.

2.8. LİTERATÜRDE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Yamaguchi ve Abe tarafından yapılan çalışmada [51], lineer alçak yoğunluklu polietilen'e (LLDPE) az miktarda alçak yoğunluklu polietilen katılmasının katı haldeki doğrusal ve doğrusal olmayan viskoelastik özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. LLDPE'ye LDPE katılmasıyla harmanın kristallenme oranı ve erime sıcaklığının önemli derecede artmakta olduğu görülmüştür. Bunun yanında, harmandaki kristallerin çapının LLDPE'den daha küçük olması da LDPE'nin çekirdeklendirici olarak davrandığını desteklemektedir.

Hoseok ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [52], LLDPE (1-okten komonomer) LDPE ve HDPE ile harmanlarının kristal ve amorf fazlarındaki karışıklık

ve moleküler gevşemeleri belirlemek için harmanların termal özellikleri ve gevşeme davranışları diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve dinamik mekanik analiz cihazlarında (DMA) gerçekleştirilen testlerle ayrıntılı olarak incelenmiştir. LLDPE – HDPE harmanlarının DSC ile analizinde tek bir fazdan oluştuğu görülürken; LLDPE-LDPE harmanlarının iki ayrı faz görülmektedir. Bu sonuçlar DMA ile yapılan analizler ile de doğrulanmıştır.

Djokovic ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada [53] HDPE ve isotaktik polipropilenin (i-PP) belirli sıcaklıklardaki viskoelastik davranışları gerilim gevşemesi analizi yöntemi ile incelenmiştir. Sonuçlar yarı kristal polimerlerin gerilim gevşemesi için düzenlenmiş olan iki-proses modeli doğrultusunda incelenmiştir. Bu model gerilim gevşemesinin paralelde meydana iki termal aktive olmuş prosesin üst üste bindirmesi olarak temsil edilmesi varsayımına dayanmaktadır. Her bir proses, polimerin kristal ya da amorf fazı ile ilişkilendirilir. Yapılan çalışma sonucunda fraksiyonların viskozite sabitlerinin ve elastik modülünün sıcaklık dayanımının benzer olduğu görülmüştür.

Düşünceli ve Çolak tarafından yapılan çalışmada [54] HDPE'nin üretim yöntemlerinin mekanik davranışına etkileri incelenmiştir. HDPE'nin lineer olmayan mekanik davranışı ekstrüzyon ile elde edilmiş borudan ve sıkıştırma kalıplama ile elde edilen levhadan alınan numuneler üzerinden incelenmiştir. Numunelerin çekme yükleme ve boşaltma davranışları üç farklı gerilim hızında incelenmiştir. Buna ek olarak HDPE'nin elastik, viskoelastik ve viskoplastik bölgelerdeki sünme ve gevşeme davranışı gözlenmiştir. Çalışma sonucunda ekstrüzyonla şekillendirilen numunenin sünme uzamasının daha düşük olduğu, fakat dayanımının daha yüksek olduğu görülmüştür. Buna ek olarak gerilim gevşemesi her iki numunede de hemen hemen aynı olarak gözlemlenmiştir.

Nitta ve Maeda yaptıkları çalışmada [55] yeni bir cihaz tasarlayarak HDPE'nin sabit gerçek bir gerilim altındaki sünme davranışını incelemiştir. Tasarladıkları yeni sünme aparatında sabit bir gerilim seviyesi sağlandığına emin olmak için harici yük, deforme olmuş numunenin kesit alanının geçici verileri ile kontrol edilmektedir. HDPE'nin log-zaman ekseninde farklı sıcaklıklardaki eğrileri üst üste bindirilmiştir. Arrhenius tipi üst üste bindirme HDPE levhaların farklı kristallik oranındaki setlerinde uygulanabilir

durumdadır. Analiz sonuçlarına göre HDPE'lerin sünme davranışı kristalliğin azalmasıyla hızlanmaktadır.

Drozdov ve Yuan'ın yaptığı çalışmada [56] alçak yoğunluklu polietilenin viskoelastik ve viskoplastik davranışı incelenmiştir. Sabit hız (5-200 mm/min), çekme gevşeme testleri (0.03-0.09 gerinim aralığında) ve çekme sünme testleri (2.0-6.0 MPa gerilimleri arasında) üç seri çekme testi alçak yoğunluklu polietilene oda sıcaklığında uygulanmıştır. Yarı-kristal yapıdaki polimerlerin küçük gerinimlerdeki izotermal deformasyonunun zamana bağımlı tepkisi için temel denklemler türetilmiştir. Bir polimer geçici bağlantılarla (iç içe geçme, fiziksel çapraz bağlar ve bloklar) birleştirilmiş zincirlerin eş değer heterojen bir ağı olarak davranır. Ağ mezo-bölgelerin birbiriyle bağlandığı bir topluluk olarak düşünülür. Bir polimerin viskoelastik davranışı termal olarak uyarılmış ipliklerin tekrar düzenlenmesi olarak modellenir. Viskoplastik tepki makro iplikler tarafından yönetilen mezo-alanların karşılıklı olarak yer değiştirmesi olarak davranır. Tek yönlü deformasyon için gerilim-gerinim ilişkisi termodinamik yasalar kullanılarak türetilir. Ana denklemler gözlemlerden bulunan 5 malzeme sabiti içermektedir. Fakat deneysel veriler ile matematiksel modelleme arasında zayıf bir uyum görülmektedir. Geleneksel sünme testlerinde yapılan gözlemler göstermektedir ki mezo-bölgeler sadece viskoelastik değil aynı zamanda viskoplastik davranış göstermektedir.

Liu ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada [57] m-LLDPE'nin LDPE ve m-HDPE ile harmanlarının reolojik ve termal özellikleri araştırılmıştır. Harmanların dinamik ve yataşkın hal davranışları paralel plaka reometrede farklı sıcaklıklarda yapılan ölçümlerle incelenmiştir. m-LLDPE/m-HDPE harmanlarının logaritmik katılma kuralına göre karışır olduğu tespit edilmiştir. Buna karşın m-LLDPE/LDPE harmanlarının karışmaz harman olduğu tespit edilmiştir. m-LLDPE/m-HDPE harmanlarının termal özellikleri tek komponentli sistemlerinki çok benzerdir. Diğer yandan m-LLDPE/LDPE harmanları hem eriyik hem de kristal durumda karışmazdır. Her iki harman serisi için de DSC'den elde edilen termal sonuçlar ile reolojik sonuçlar birbirleriyle uyumludur.

Hameed ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [58], moleküler ağırlığın (M_w) ve m-LLDPE'nin komonomer tipinin m-LLDPE/LDPE harmanlarının eriyik haldeki

karışırılığına olan etkileri reolojik yöntemlerle incelenmiştir. Dinamik ve yatışkan hal reolojik ölçümler rotasyonel reometre ile elde edilmiştir. LLDPE'nin Mw değeri m-LLDPE/LDPE harmanlarının karışırılığını etkilemektedir ve Mw arttıkça karışmazlık artmaktadır. m-LLDPE'nin dallanma uzunluğu (komonomer) bütenden hekzene arttığında m-LLDPE/LDPE harmanların karışırılığına bir etkisi olmamıştır. Yapılan çalışmadan elde edilen deneysel sonuçlar, teorik modellerle karşılaştırıldığından uyumluluk olduğu tespit edilmiştir.

Huin tarafından yapılan çalışmada [59], LLDPE'nin komonomer tipinin LDPE ve HDPE ile harmanlarındaki eriyik karışırılığı üzerine etkilerini incelenmiştir. Ayrıca çalışmada eriyik karışırılığının harmanların termal ve mekanik özelliklerine olan etkileri de analiz edilmiştir. Komonomer tipini tek moloküler değişken olarak tutabilmek için bütün ve okten komonomeri olan LLDPE'lerin çok yakın molekül ağırlık (Mw), molekül ağırlık dağılımı (MWD) ve dallanma içeriğine sahip olmasına dikkat edilmiştir. Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan harmanların reolojik, termal ve mekanik özellikleri rotasyonel reometre, DSC ve çekme cihazı ile ölçülmüştür. Lineer viskoelastik bölgede yapılan reolojik ölçümler, komonomer tipinin eriyik karışırılığı üzerine önemli bir etkisi olmadığını ifade etmektedir. Harmanların dinamik kayma viskozitesi ve toplam kristallenmesi lineer katılma kuralına uygun olarak davranmaktadır. Düşük gerinimlerde komonomer tipinin harmanların eriyik karışırılığına ve katı hal özelliklerine çok az etkisi bulunmaktadır veya hiç bulunmamaktadır. Büyük gerinim mekanik özelliklerde bile (çekme gerinimi ve kopma uzaması) komonomer tipinin bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Cho ve arkadaşları yaptıkları çalışmada [60] LDPE - LLDPE (1-okten komonomer) harmanlarının termal, mekanik reolojik özellikleri üzerine LDPE'nin eriyik akış indeksi (MFI) değerinin etkileri incelemiştir. LDPE'nin MFI değerinden bağımsız olarak kristal fazda iki ayrı erime ve kristallenme pikleri gözlenmiştir. Harmanların mekanik özellikleri çok zayıf derecede LDPE'nin MFI değerine bağımlıdır. Eriyik viskozite değerleri cole-cole eğrileri ve logaritmik ekleme kuralı ile analiz edilmiş ve yüksek kayma hızlarında karışırılığın yükseldiği ve LDPE'nin MFI değerinin karışırılığı etkilemediği tespit edilmiştir. Bununla birlikte LDPE'nin eriyik dayanımı konusunda etkili olduğu görülmüştür. Özellikle %40-60 aralığında LDPE içeren harmanlar yüksek eriyik dayanımı, işlenebilirlik ve mekanik özelliklere sahip olduğu belirtilmektedir.

Yamaguchi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [61], bir LLDPE (hekzen komonomer) ile bir LDPE'nin ikili harmanlarının yapısal ve mekanik özellikleri çalışılmıştır. Reolojik ölçüm sonuçlarına göre LLDPE ve LDPE eriyik durumda karışır olarak bulunmuştur. Yatışkın hal reolojik özellikler osilasyonlu kayma modülü kullanılarak öngörülmüştür. LDPE'nin kristalizasyon sıcaklığı LLDPE'den daha yüksektir ve LDPE, LLDPE'nin kristallenmesi için çekirdekletirici ajan olarak davrandığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak harmanın erime sıcaklığı, kristallenme derecesi ve sertliği, harmandaki LDPE içeriğinin artmasıyla hızla artmakta olduğu belirtilmiştir.

Daniel ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [62] LDPE ile iki farklı akış değerine sahip LLDPE'nin harmanlarının eriyik reolojik özellikleri rapor edilmiştir. Bir kapiler reometrede elde edilen veriler, harman bileşiminin etkilerini ve kayma hızının eriyik akış indeksi, eriyik viskozitesi ve eriyik elastisitesi üzerine etkilerini tanımlamak için sunulmuştur. Genelde LLDPE I (MFI 2g/10min) ile LDPE'nin harmanlanması, harmanlanma oranına bağlı olarak eriyik viskozitesinde, proses sıcaklığında ve deformasyona eğilimde bir azalmaya yol açmıştır. Diğer yandan LLDPE II (MFI 10g/10min) ile LDPE'nin harmanlanması yapay plastik özelliğinde LDPE/LLDPE I harmanlarına göre artış sağlayarak kısıtlı bir avantaj sunmaktadır.

Müller ve arkadaşları [63] okten-LLDPE/LDPE harmanlarının karışırılık ve mekanik uyumluluk özelliklerini çalışmışlardır. Bu çalışmada LDPE içeriği olarak zengin olan harmanlar kısmi karışırdır ve sıcaklık ve harman bileşimine bağlı olarak eriyik halde faz ayrımı vardır. Eriyik ekstrüzyon edilmiş harmanların hızlı söndürme hususunda biri zLLDPE'ye diğeri LDPE'ye ait iki ayrık faz gözlenmiş iken; yavaş soğutma hızlarında ise karışır faz oluşumunu gösteren ek bir eriyik endotermi gözlenmiştir. Bu harmanların çekme özellikleri basit karışımlar kuralını doğrular ve ya bazı durumunda bundan pozitif sapmalar yapar, yani harmanların iki fazlı yapısına rağmen uyumlu olduğunu belirtir.

Lee ve arkadaşları [64] okten-zLLDPE/LDPE harmanlarının karışırılığını incelemiş ve zLLDPE'nin LDPE ile amorf fazda karışır, kristal fazda karışmaz olduğunu göstermiştir. Benzer olarak Hussein ve Williams tarafından bütene-zLLDPE/LDPE harmanları üzerine yapılan çalışmada bu sistemlerin kısmi karışırılığı belirtilmiştir. Cho

ve arkadaşları [65] zLLDPE/LDPE harmanlarının eriyik halde karışır ve eriyikten soğurken faz ayrımına uğradığını belirten iki kristallenme ve erime sıcaklığı gösterdiğini belirtmişlerdir. Harmanın eriyik dayanımı kullanılan LDPE'nin moleküler ağırlığının artmasıyla artmıştır. Harmanın mekanik özellikleri basit karışım kuralından daha yüksek sonuçlar vermiştir.

Beagan ve arkadaşları [66] bir LDPE filmde LLDPE'nin birleşmesiyle tek katmanlı harmanlanmış filmin çekme özelliklerinde bir artış olduğunu görmüştür. Ayrıca az miktarda LLDPE'nin LDPE filme eklenmesiyle bile kristallenme önemli bir düşüş olduğunu göstermişlerdir. LDPE filmine LLDPE eklenmesinin mekanik özellikleri arttırdığı belirtilmiştir.

Niaounakis ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [67] LLDPE bazlı filmlerin termo mekanik özelliklerine LDPE'nin etkisi incelenmiştir. mLLDPE/LDPE (film A) harmanlarının mekanik, dinamik ve termal özellikleri tek komponentli sisteme oldukça benzer durumdadır. LDPE'nin eklenmesi LLDPE'nin erime sıcaklığını etkilememiş fakat kristallenme oranını arttırmıştır. Fakat zLLDPE/LDPE (film B) harmanları film A'ya göre daha heterojen bir malzemedir.

Hill ve Puig'in yaptığı çalışmada [68] çözelti karıştırma yöntemiyle hazırlanıp hızlı soğutma (*quenching*) işlemi uygulanan, LDPE'ce zengin LLDPE-LDPE harmanlarında iki kristal topluluğu gözlenmiştir. Bu durumun soğutma işleminden önce harmanların eriyik halde faz ayrımına uğradığını gösterdiği söylenmektedir. LLDPE ve LDPE'nin zincir yapısı arasındaki benzerlik kokristalizasyonun yanında kısmi uyumluluk olasılığına işaret etmektedir. Çeşitli tipteki polietilen harmanların arasında kokristalizasyon olayı sıklıkla gözlenirse de, LLDPE/LDPE harmanlarında nadiren görülmektedir. Kokristalizasyon sadece özel tip LDPE ve zLLDPE harmanlarında hızlı soğutma süreci ile görülmüştür [69]. Ayrıca LDPE ve zLLDPE arasında kokristalizasyon, hekzen-LLDPE/LDPE harmanlarının şişme film uygulamalarında gözlenlenmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME

Çalışmada kullanılan polimerler ve bazı temel özellikleri Tablo 3.1’de listelenmiştir.

Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan malzemeler ve bazı temel özellikleri

Malzemenin Adı	Komonomer Tipi	MFI ^a (g/10 dak.)	Yoğunluk ^b (g/cm ³)	T _m ^c (°C)	Ticari İsmi
HDPE	-	3,3	0,954	134	NPC HD7255(14)
LLC4 ^d	Büten	3,5	0,905	99	434736 ALDRICH
LLC6 ^e	Hekzen	3,5	0,900	95	434752 ALDRICH
LLC8 ^f	Okten	3,3	0,918	123	DOWLEX TM SC 2107G

a ASTM D1238 (190° C, 2.16 kg)

b ASTM D1505 (23° C)

c DSC ile belirlenen erime piki sıcaklığı

d Büten komonomerine sahip LLDPE

e Hekzen komonomerine sahip LLDPE

f Okten komonomerine sahip LLDPE

3.2. NUMUNE HAZIRLAMA

HDPE/LLDPE harmanları laboratuvar ölçekli eş-yönlü dönen çift vidalı ekstrüderde (Rondol Micro Lab., UK, D: 10 mm, L/D: 20) 130 devir/dak. vida dönüş hızında hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan ekstrüder hattı Şekil 3.1’de görülmektedir. Hazırlanan harmanların bileşimleri Tablo 3.2’de belirtilmiştir.

Tablo 3.2: Hazırlanan harmanların bileşimleri

Numune No	Harmandaki bileşenlerin ağırlıkça oranı (%)			
	HDPE	LLC4	LLC6	LLC8
1	100	-	-	-
2	80	20	-	-
3	60	40	-	-
4	40	60	-	-
5	20	80	-	-
6	-	100	-	-
7	80	-	20	-
8	60	-	40	-
9	40	-	60	-
10	20	-	80	-
11	-	-	100	-
12	80	-	-	20
13	60	-	-	40
14	40	-	-	60
15	20	-	-	80
16	-	-	-	100

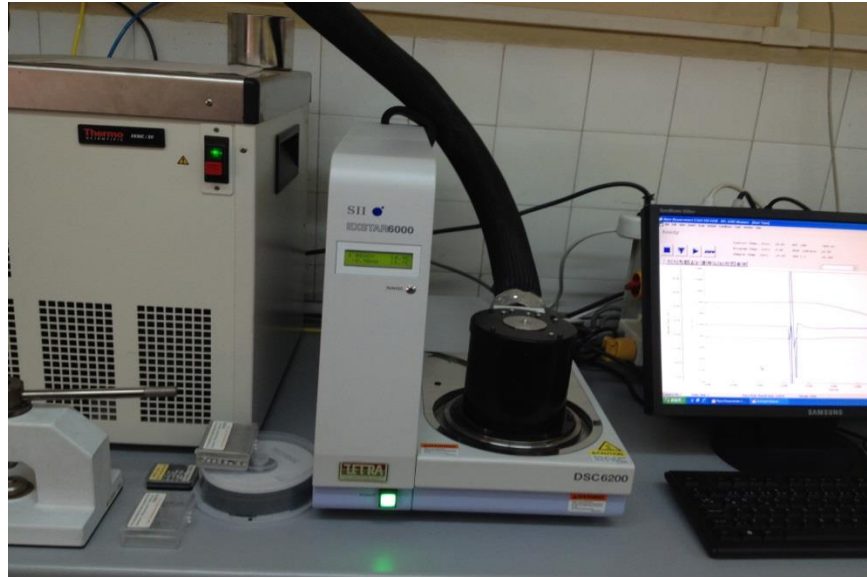
Ekstrüderde besleme bölümünden kafa çıkışına doğru uygulana sıcaklık profili 190-200-210-210 °C şeklindedir. Ekstrüderin kafa çıkışında 25 mm uzunluğunda yarıklı bir film çekme kalıbı kullanılmıştır. Harman numuneleri germe (*cast*) film olarak şekillendirilmiştir. Film numunelerini elde etmek için kullanılan yarıklı kafa Şekil 3.1b’de gösterilmektedir.



Şekil 3.1: Çalışmada kullanılan laboratuvar tipi çift vidalı ekstrüder (a) ve film numunesi elde etmek için kullanılan yarıklı kalıp (b).

3.3. ERİME VE KRİSTALLENME DAVRANIŞI ANALİZİ

Kullanılan polimerlerin ve harman yapılı film numunelerinin erime ve kristallenme davranışlarının tespiti Şekil 3.2’de gösterilen diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazında (SII Nanotechnology, ExStar 6000) gerçekleştirilmiştir. Filmlerden kesilen 7-8 mg ağırlığındaki numuneler azot gazı altında öncelikle 0 °C’den 200 °C’ye 10 °C/dak. hızla ısıtılmış, 200 °C’de izotermal olarak iki dakika bekletildikten sonra aynı hızla 0 °C’ye kadar soğutulup kristallendirilmiştir. Kristallendirilen numuneler tekrar 10 °C/dak. hızla 200°C’ye kadar ısıtılmıştır.



Şekil 3.2: Termal özelliklerin tespitinde kullanılan Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) cihazı.

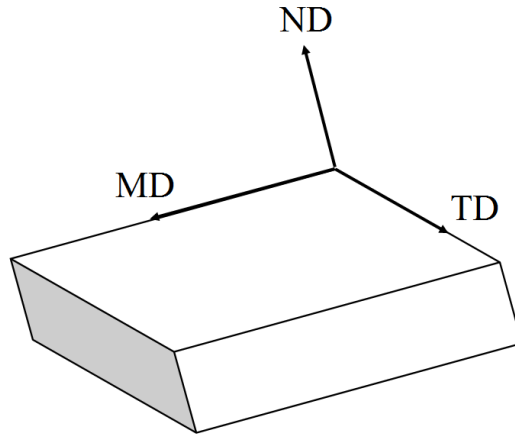
3.4. MİKROYAPI ANALİZİ

Hazırlanan bazı harman yapılı filmlerin mikroyapı özellikleri Şekil 3.3’te gösterilen taramalı elektron mikroskobu’nda (FE-SEM, FEI Quanta FEG 450) gerçekleştirilen görüntü çekimleri ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3: Mikro yapı karakterizasyonunda kullanılan taramalı elektron mikroskobu (SEM).

Görüntü çekimi yapılacak film numuneleri sıvı azot içinde kırılmış ve morfolojik incelemeler akış yönüne dik kesitte yapılmıştır. Şekil 3.4'te şematik olarak gösterilen koyu renkli bölge üzerinden ölçümler gerçekleştirilmiştir.

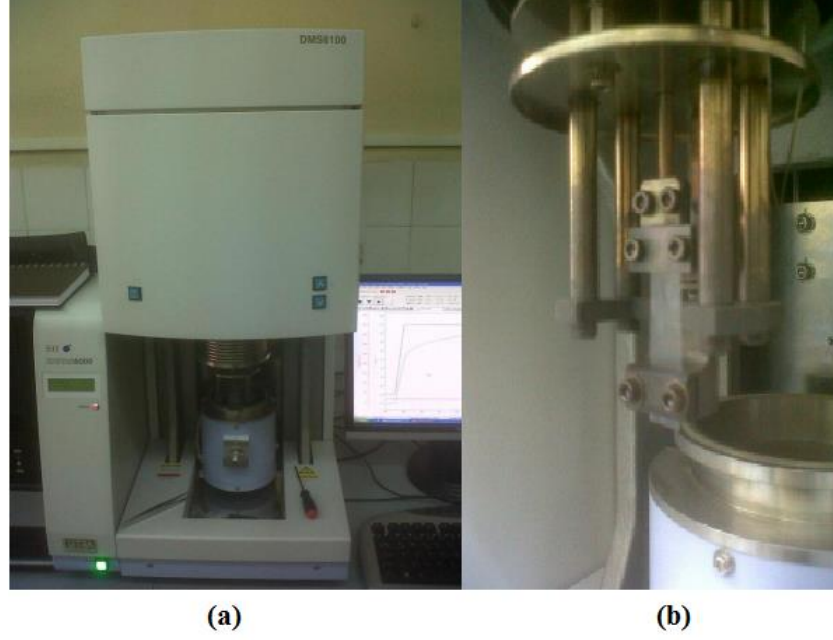


Şekil 3.4: SEM analizleri için hazırlanan film numunesinin şematik gösterimi.

3.5. DİNAMİK MEKANİK ANALİZ

Numunelerin mekanik özellikleri ve katı-hal viskoelastik özellikleri DMA cihazında (SII Nanotechnology, ExStar 6100) gerçekleştirilen testler ile belirlenmiştir. DMA cihazı Şekil 3.4a'da gösterilmektedir. Filmlerin sünme testleri cihazın tek ekseninde çekme modunda, 4 MPa sabit gerilim altında ve üç farklı sıcaklıkta (23 °C, 35 °C, 45

°C) 30 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.4’de film numunelerin cihaza bağlanmış hali gösterilmektedir.

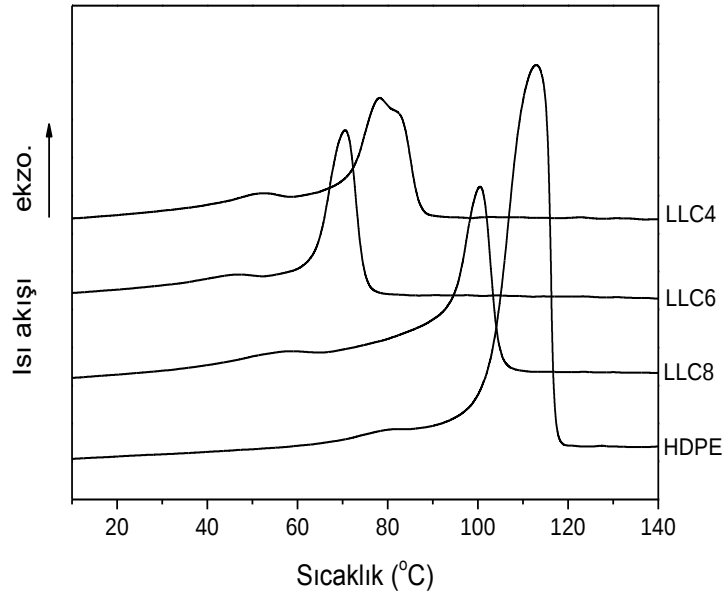


Şekil 3.5: Çalışmada kullanılan DMA cihazının gösterimi (a) ve film numunelerinin DMA cihazına bağlanmış hali (b).

4. BULGULAR

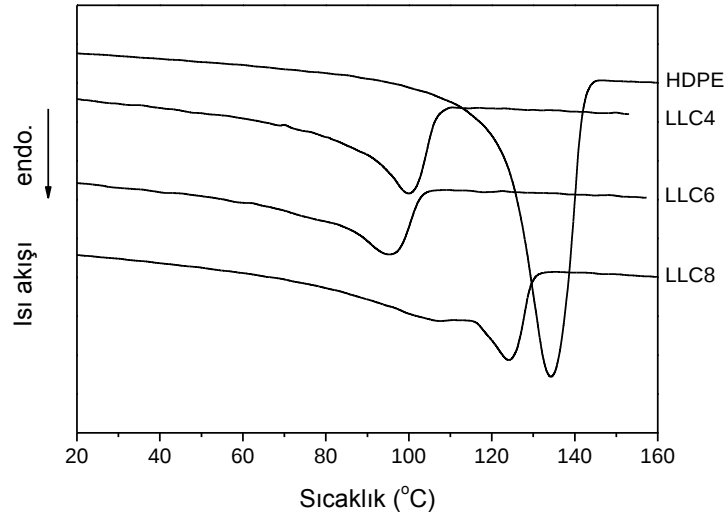
4.1. ERİME VE KRİSTALLENME DAVRANIŞI

Şekil 4.1’de çalışmada kullanılan hammaddelerinin DSC analizlerinde elde edilen kristallenme eğrileri yer almaktadır. En yüksek kristallenme pik sıcaklığı HDPE’ye ait iken; en düşük kristallenme pik sıcaklığı LLC6’ya aittir. LLC4’ün kristallenme pik sıcaklığı LLC6’dan yüksek, LLC8’den düşüktür. En geniş kristallenme pikine LLC4 sahiptir.



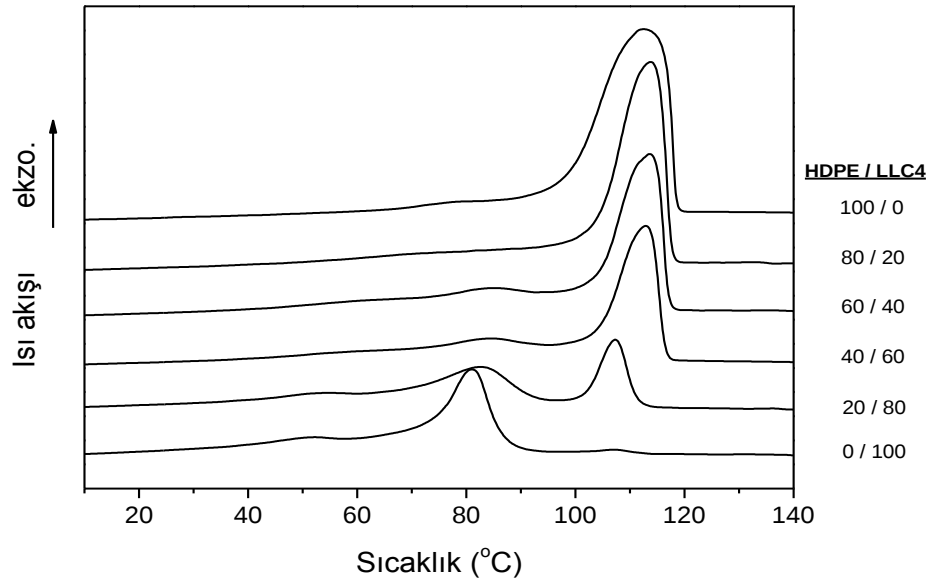
Şekil 4.1: Çalışmada kullanılan hammaddelerin kristallenme eğrileri.

Şekil 4.2’de çalışmada kullanılan hammaddelerinin ikinci erime eğrileri yer almaktadır. Kristallenme eğrilerinde de olduğu gibi en yüksek erime pik sıcaklığına HDPE sahip iken, en düşük erime pik sıcaklığına LLC6 sahiptir. LLC8, HDPE’den sonra en yüksek erime pik sıcaklığına sahiptir ve iki kademedir eridiği görülmektedir.



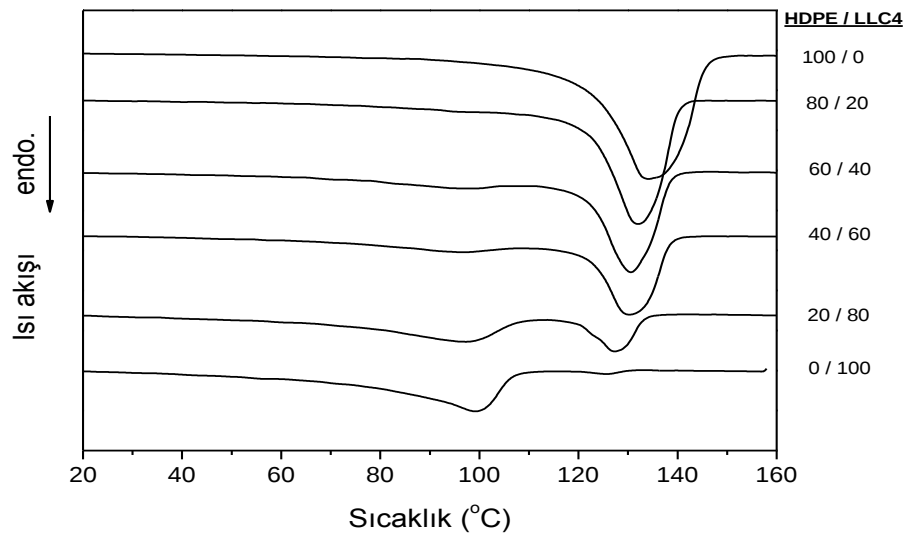
Şekil 4.2: Çalışmada kullanılan hammaddelerin ikinci erime eğrileri.

Şekil 4.3'te HDPE/LLC4 harmanlarının kristallenme eğrileri gösterilmektedir. Harmanların kristallenme pik sıcaklıkları, HDPE ve LLC4 polimerlerinin pik sıcaklıkları arasındadır ve bileşimdeki LLC4 oranı arttıkça kristallenme pik sıcaklığı azalmaktadır. %60 LLC4 içeren numunede dahi HDPE'nin kristallenme pikinin net ve belirgin olduğu görülmektedir. %20 LLC4 haricindeki harmanların kristallenme eğrisi iki ayrı pik içermektedir ve bu piklerden biri HDPE'nin diğeri ise LLC4'ün pik sıcaklığına yakındır. Harman bileşiminde %60 LLC4 bulunmasının bile HDPE'nin kristallenme davranışını çok fazla etkilemediği tespit edilmiştir. HDPE/LLC4 harmanlarının kristallenme piklerinde, dikkat çeken diğer bir bulgu da yapıya LLC4 ilavesinin HDPE'nin kristallenme pik genişliğini azaltmasıdır.



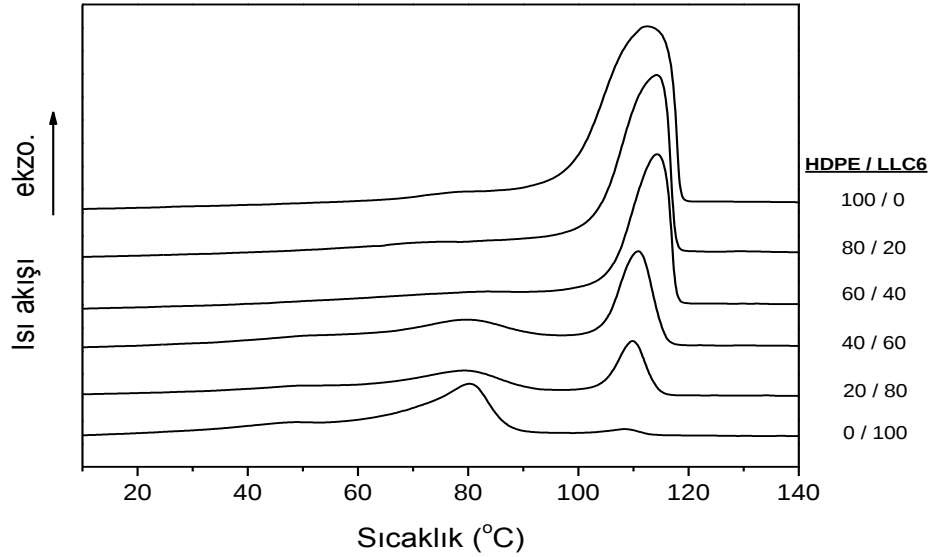
Şekil 4.3: HDPE/LLC4 harmanlarının kristallenme eğrileri.

Şekil 4.4'te HDPE/LLC4 harmanlarının ikinci erime eğrileri gösterilmektedir. Harmanların erime pik sıcaklıkları HDPE ve LLC4 polimerlerinin pik sıcaklıkları arasındadır ve bileşimdeki LLC4 oranı arttıkça erime pik sıcaklığı azalmaktadır. Şekil 4.3'te de olduğu gibi %20 LLC4 harmanı haricindeki harmanların erime eğrileri iki ayrı pik şeklindedir ve piklerden biri HDPE'nin diğeri ise LLC4'ün erime piki sıcaklığına yakındır.



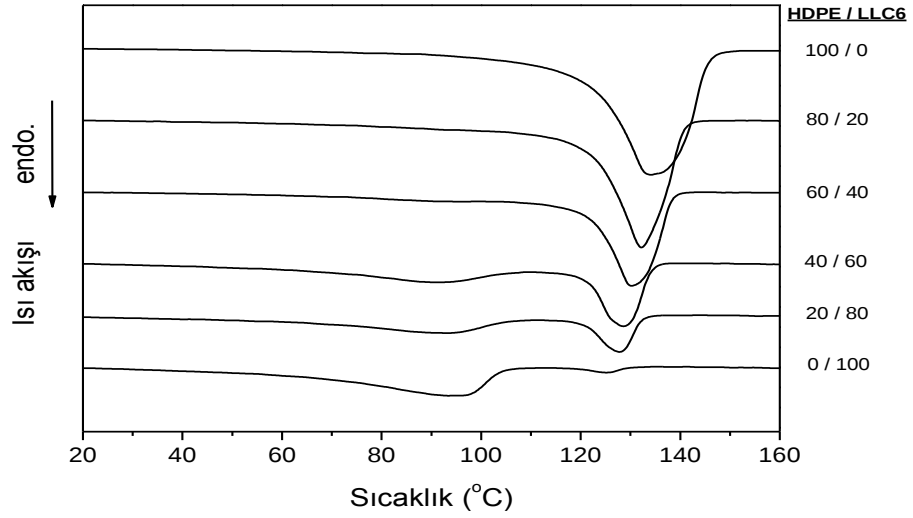
Şekil 4.4: HDPE/LLC4 harmanlarının ikinci erime eğrileri.

Şekil 4.5'te HDPE/LLC6 harmanlarının kristallenme eğrileri verilmiştir. Harmanların kristallenme pik sıcaklıkları HDPE ve LLC6 polimerlerinin pik sıcaklıkları arasındadır ve bileşimdeki LLC6 oranı arttıkça kristallenme pik sıcaklığı azalmaktadır. %40, 60 ve 80 LLC6 içeren numunelerin kristallenme eğrisi iki ayrı pik şeklindedir ve bu piklerden biri HDPE'nin diğeri ise LLC6'nın pik sıcaklığına yakındır.



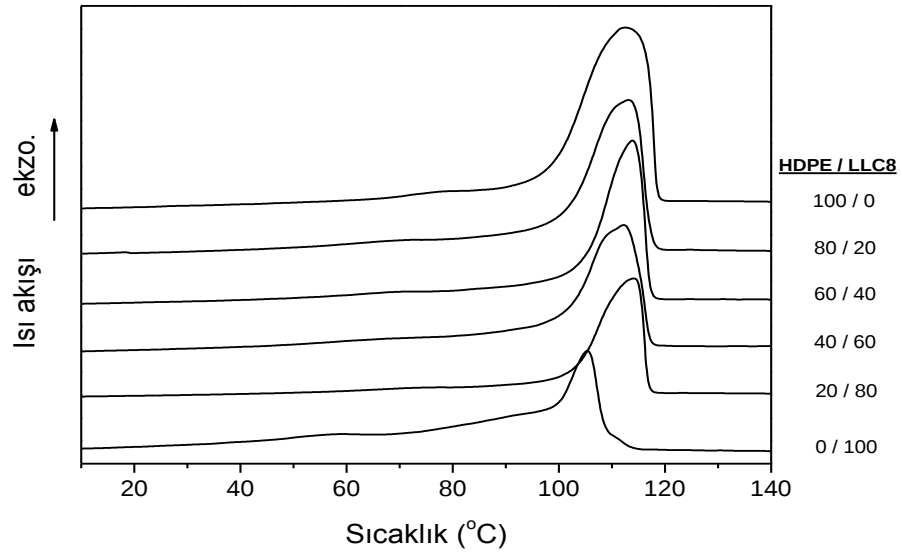
Şekil 4.5: HDPE/LLC6 harmanlarının kristallenme eğrileri.

Şekil 4.6'da HDPE/LLC6 harmanlarının ikinci erime eğrileri görülmektedir. Harmanların erime pik sıcaklıkları HDPE ve LLC6 polimerlerinin pik sıcaklıkları arasındadır ve bileşimdeki LLC6 oranı arttıkça erime pik sıcaklığı azalmaktadır. Şekil 4.5'te de olduğu gibi %60 ve 80 LLC6 içeren numunenin erime eğrisi iki ayrı pik içermektedir ve bu piklerden biri HDPE'nin diğeri ise LLC6'nın pik sıcaklığına yakındır.



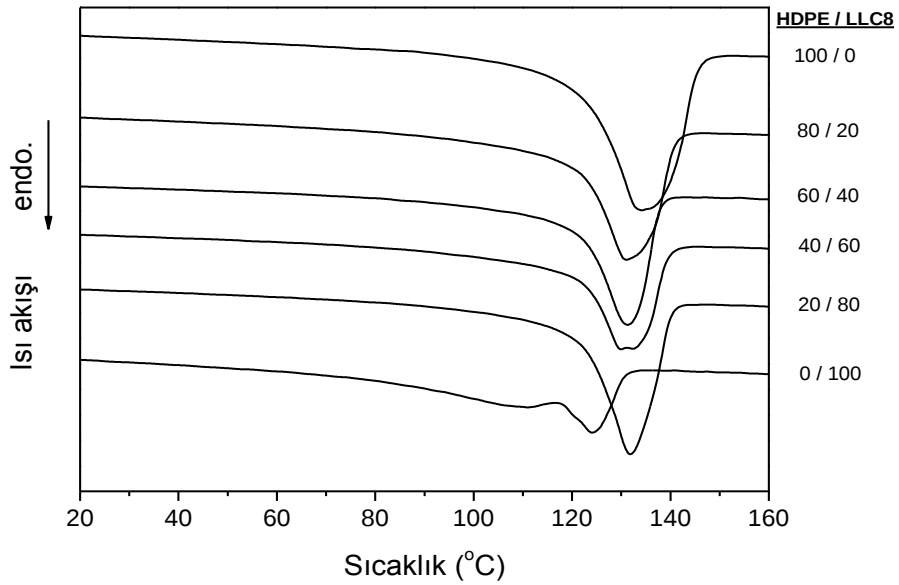
Şekil 4.6: HDPE/LLC6 harmanlarının ikinci erime eğrileri.

Şekil 4.7’de HDPE/LLC8 harmanlarının kristallenme eğrileri verilmiştir. Harmanların kristallenme pik sıcaklıklarının HDPE ve LLC8 polimerlerinin pik sıcaklıkları arasında olduğu ve tüm bileşimler için HDPE’nin kristallenme davranışına çok benzer oldukları görülmektedir. LLC8 numunesi diğer numunelere oranla oldukça geniş kristallenme pikine sahiptir. Harman bileşiminde %80 LLC8 bulunmasının bile HDPE’nin kristallenme davranışını çok fazla etkilemediği tespit edilmiştir. HDPE/LLC8 harmanlarının kristallenme piklerinde, dikkat çeken diğer bir bulgu da yapıya LLC8 ilavesinin HDPE’nin kristallenme pik genişliğini azaltmasıdır.



Şekil 4.7: HDPE/LLC8 harmanlarının kristallenme eğrileri.

Şekil 4.8’de HDPE/LLC8 harmanlarının ikinci erime eğrileri gösterilmektedir. Harmanların erime pik sıcaklıkları HDPE ve LLC8 polimerlerinin pik sıcaklıkları arasındadır ve harmandaki LLC8 oranı arttıkça erime pik sıcaklığı azalmaktadır.



Şekil 4.8: HDPE/LLC8 harmanlarının ikinci erime eğrileri.

Tablo 4.1’de HDPE/LL-C4 harmanlarının erime ve kristallenme analizi verileri yer almaktadır. Yukarıda da bahsedildiği gibi, DSC cihazında yapılan analizlerde iki kez erime bir kez de kristallenme eğrisi elde edilmiştir. Tablo 4.1’de belirtilen 1 ve 6 no’lu numuneler sırasıyla saf HDPE ve saf LL-C4 filmleridir. Saf HDPE filminin erime entalpisi saf LL-C4 filminin erime entalpisinden daha yüksektir. Harmanlardan elde

edilen filmlerin erime entalpisi değerleri saf filmlerin entalpi değerlerinin arasındadır ve harmanın ierindeki LL-C4 oranı arttıa entalpi değeri azalmaktadır. Benzer şekilde harmanların kristallenme entalpisi değerleri de bileşime bağlı olarak değişmektedir. Saf HDPE filminin kristallenme entalpisi değeri en yüksek iken, saf LL-C4 filminin entalpi değeri en düşüktür. Harmanlardan elde edilen filmlerin kristallenme entalpi değerleri ise saf HDPE ve LL-C4 filmlerin entalpi değerlerinin arasındadır ve harmandaki LL-C4 oranı arttıa entalpi değeri azalmaktadır. Saf HDPE filmi en yüksek erime sıcaklığına sahip iken, saf LL-C4 filmi en düşük erime sıcaklığına sahiptir. Bu iki malzemenin harmanların erime sıcaklıkları saf filmlerin erime sıcaklık değerleri arasındadır. LL-C4 oranı %40 ve daha fazla olan harmanlar ikişer erime piki göstermektedir ve bu piklerin biri HDPE'nin erime sıcaklığına, diğeri ise LL-C4'ün erime sıcaklığına yakın durumdadır. Erime piklerinde olduğu gibi saf HDPE filmi en yüksek kristallenme pik sıcaklığına sahipken; en düşük kristallenme pik sıcaklığına saf LL-C4 filmi sahiptir. LL-C4 oranı %40 ve daha fazla olan harmanlar ikişer kristallenme piki göstermektedir. İkinci erime eğrisinden hesaplanan kristallenme oranı değerlerine göre en yüksek kristallenme oranına sahip olan film saf HDPE iken; en düşük kristallenme oranı LL-C4 filminde gözlenmiştir. Bileşimdeki LL-C4 oranı arttıa harmanın kristallenme oranı azalmaktadır. Bu durum beklendiği gibi HDPE'nin yan zincir uzunluğu ve sıklığının LL-C4'e oranla ok daha az olması nedeniyle daha kolay kristallenebildiğini göstermektedir. Bileşime kısmen daha fazla yan zincir dallanmasına sahip bir kopolimerin girmesi HDPE'nin kristallenme oranını da etkilemektedir.

Tablo 4.1: HDPE/LL-C4 harmanlarının erime ve kristallenme analizi verileri

Numune no	LLC4 içeriği (%)	İlk Erime			İkinci Erime			Kristallenme			%(X_c) ^g
		$\Delta H_{m,1}$ ^a (mJ/mg)	$T_{m,1}$ ^b (°C)		$\Delta H_{m,2}$ ^c (mJ/mg)	$T_{m,2}$ ^d (°C)		ΔH_c ^e (mJ/mg)	T_c ^f (°C)		
1	-	150.0	132.3		178.0	134.2		200.0	112.7		61.4
2	20	124.0	131.2	135.0	156.0	132.0		174.0	113.7		53.8
3	40	92.5	131.5		117.0	98.6	130.7	132.0	113.8	85.0	40.3
4	60	102.0	85.0	125.8	122.0	96.6	130.1	135.0	112.8	85.0	42.1
5	80	82.6	95.3	130.0	89.0	97.2	127.3	97.6	107.4	82.8	30.7
6	100	60.8	100.6		74.1	99.2		90.7	81.0	52.2	25.6

a İlk erime eğrisinden elde edilen erime entalpisi

b İlk erime eğrisinden elde edilen erime pik sıcaklığı

c İkinci eğrisinden elde edilen erime entalpisi

d İkinci erime eğrisinden elde edilen erime pik sıcaklığı

e Soğutma eğrisinden elde edilen kristallenme entalpisi

f Soğutma eğrisinden elde edilen kristallenme pik sıcaklığı

g Kristallenme oranı (%)

Tablo 4.2’de HDPE/LL-C6 harmanlarının erime ve kristallenme analizi verileri yer almaktadır. Tablo 4.2’de belirtilen 1 ve 11 no’lu numuneler sırasıyla saf HDPE ve saf LL-C6 filmleridir. Saf HDPE filminin erime entalpisi saf LL-C6 filminin erime entalpisinden daha yüksektir. Harmanlardan elde edilen filmlerin erime entalpisi değerleri saf filmlerin entalpi değerlerinin arasındadır ve harmanın içindeki LL-C6 oranı arttıkça erime entalpisi azalmaktadır. Benzer şekilde kristallenme entalpisi değerleri de değişmektedir. Saf HDPE filminin kristallenme entalpisi değeri en yüksek iken, saf LL-C6 filminin kristallenme entalpisi değeri en düşüktür. Harmanlardan elde edilen filmlerin entalpi değerleri ise saf HDPE ve LL-C6 filmlerin entalpi değerlerinin arasındadır ve harmandaki LL-C6 oranı arttıkça entalpi değeri azalmaktadır. Saf HDPE filmi en yüksek erime sıcaklığına sahip iken, saf LL-C6 filmi en düşük erime sıcaklığına sahiptir. Bu iki malzemenin harmanların erime sıcaklıkları saf filmlerin erime sıcaklık değerleri arasındadır. LL-C6 oranı %60 ve daha fazla olan harmanlar ikişer erime piki göstermektedir ve bu piklerin biri HDPE’nin erime sıcaklığına, diğeri ise LL-C6’nın erime sıcaklığına yakın durumdadır. Erime piklerinde olduğu gibi saf HDPE filmi en yüksek kristallenme pik sıcaklığına sahipken; en düşük kristallenme pik sıcaklığına saf LL-C6 filmi sahiptir. LL-C6 oranı %40 olan harmanda iki kristallenme piki göstermektedir ve bu piklerin biri HDPE’nin erime sıcaklığına, diğeri ise LL-C6’nın erime sıcaklığına yakın durumdadır. İkinci erime eğrisinden elde edilen kristallenme oranı değerlerine göre en yüksek kristallenme değerine sahip olan film saf

HDPE iken; en düşük olan saf LL-C6 filmine aittir. Harmanlarda bulunan LL-C6 oranı arttıkça kristallenme oranı düşmektedir.

Tablo 4.2: HDPE/LL-C6 harmanlarının erime ve kristallenme analizi verileri										
Numune no	LLC6 içeriği (%)	İlk Erime			İkinci Erime			Kristallenme		
		$\Delta H_{m,1}^a$ (mJ/mg)	$T_{m,1}^b$ (°C)		$\Delta H_{m,2}^c$ (mJ/mg)	$T_{m,2}^d$ (°C)		ΔH_c^e (mJ/mg)	T_c^f (°C)	
1	-	150.0	132.3		178.0	134.2		200.0	112.7	
7	20	117.0	131.6		148.0	132.4		170.0	113.0	
8	40	91.1	127.0	131.7	120.0	130.1		145.0	114.4	84.2
9	60	69.5	88.0	130.6	97.0	91.8	128.6	133.0	111.0	79.5
10	80	47.7	88.0	128.0	67.6	93.5	127.8	72.3	110.0	79.4
11	100	40.2	95.4	126.0	55.6	94.7		71.4	80.3	48.9

a İlk erime eğrisinden elde edilen erime entalpisi

b İlk erime eğrisinden elde edilen erime pik sıcaklığı

c İkinci eğrisinden elde edilen erime entalpisi

d İkinci erime eğrisinden elde edilen erime pik sıcaklığı

e Soğutma eğrisinden elde edilen kristallenme entalpisi

f Soğutma eğrisinden elde edilen kristallenme pik sıcaklığı

g Kristallenme oranı (%)

Tablo 4.3'te HDPE/LL-C8 harmanlarının erime ve kristallenme analizi verileri yer almaktadır. Tablo 4.3'te belirtilen 1 ve 16 no'lu numuneler sırasıyla saf HDPE ve saf LL-C8 filmleridir. Saf HDPE filminin erime entalpisi saf LL-C8 filminin erime entalpisinden daha yüksektir. Harmanlardan elde edilen filmlerin erime entalpisi değerleri saf filmlerin entalpi değerlerinin arasındadır ve harmanın içerisindeki LL-C8 oranı arttıkça erime entalpisi azalmaktadır. Benzer şekilde kristallenme entalpisi değerleri de değişmektedir. Saf HDPE filminin kristallenme entalpisi değeri en yüksek iken, saf LL-C8 filminin kristallenme entalpisi değeri en düşüktür. Harmanlardan elde edilen filmlerin entalpi değerleri ise saf HDPE ve LL-C8 filmlerin entalpi değerlerinin arasındadır ve harmandaki LL-C8 oranı arttıkça entalpi değeri azalmaktadır. Saf HDPE filmi en yüksek erime sıcaklığına sahip iken, saf LL-C8 filmi en düşük erime sıcaklığına sahiptir. Bu iki malzemenin harmanlarının erime sıcaklıkları saf filmlerin erime sıcaklık değerleri arasındadır. Erime piklerinde olduğu gibi saf HDPE filmi en yüksek kristallenme pik sıcaklığına sahipken; en düşük kristallenme pik sıcaklığına saf LL-C8 filmi sahiptir. İkinci erime eğrisinden elde edilen kristallenme oranı değerlerine göre en yüksek kristallenme değerine sahip olan film saf HDPE iken; en düşük olan saf

LL-C8 filmine aittir. Harmanlarda bulunan LL-C8 oranı arttıkça kristallenme oranı düşmektedir.

Tablo 4.3: HDPE/LL-C8 harmanlarının erime ve kristallenme analizi verileri									
Numune no	LLC8 içeriği (%)	İlk Erime		İkinci Erime		Kristallenme			% (X _c) ^g
		$\Delta H_{m,1}$ ^a (mJ/mg)	$T_{m,1}$ ^b (°C)	$\Delta H_{m,2}$ ^c (mJ/mg)	$T_{m,2}$ ^d (°C)	ΔH_c ^e (mJ/mg)	T_c ^f (°C)		
1	-	150.0	132.3	178.0	134.2	200.0	112.7		61.4
12	20	124.0	127.6 132.5	147.0	131.0	173.0	113.2		50.7
13	40	106.0	131.3	136.0	131.3	152.0	114.0		46.9
14	60	95.5	132.3	127.0	131.1	146.0	112.3		43.8
15	80	110.0	130.0	130.1	114.1	153.0	131.8		44.4
16	100	91.4	123.1	107.0	110.7 124.0	127.0	105.4 60.1		36.9

a İlk erime eğrisinden elde edilen erime entalpisi

b İlk erime eğrisinden elde edilen erime pik sıcaklığı

c İkinci eğrisinden elde edilen erime entalpisi

d İkinci erime eğrisinden elde edilen erime pik sıcaklığı

e Soğutma eğrisinden elde edilen kristallenme entalpisi

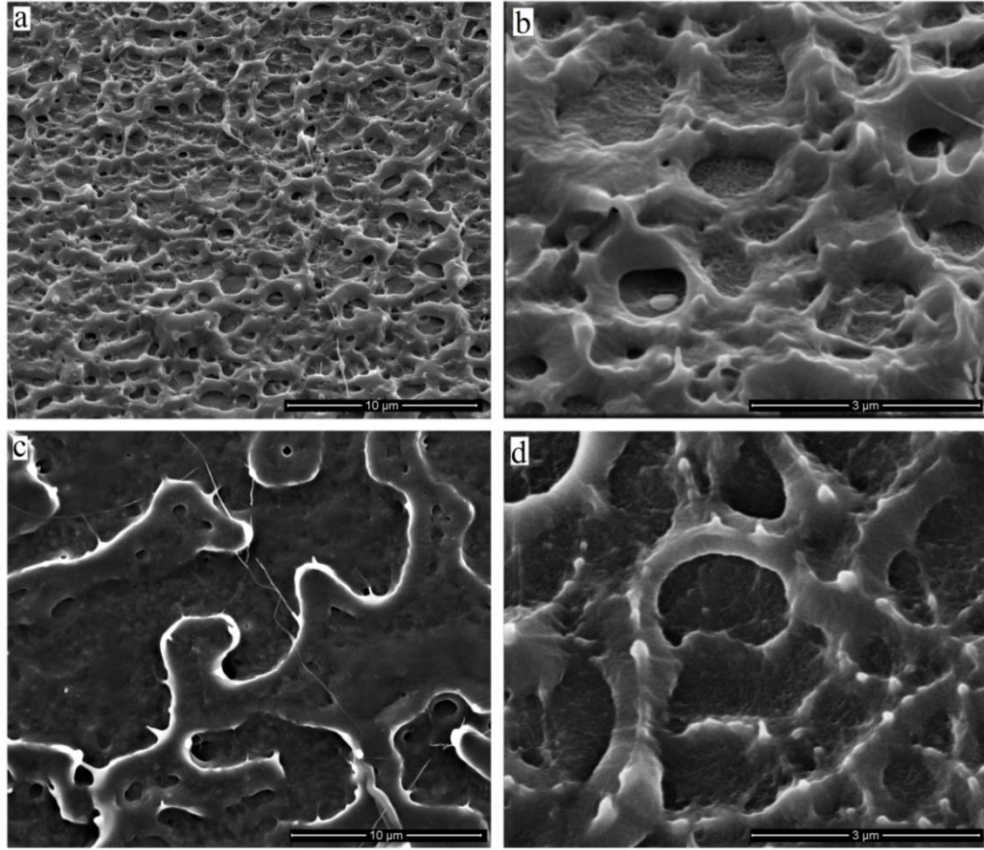
f Soğutma eğrisinden elde edilen kristallenme pik sıcaklığı

g Kristallenme oranı (%)

Yukarıdaki tablolarda verilen bulgular incelendiğinde HDPE/LLDPE harmanlarında bileşime ve LLDPE'nin kopolimer tipine bağlı olarak harmanların kristallenme oranlarının büyük oranda değiştiği görülmektedir.

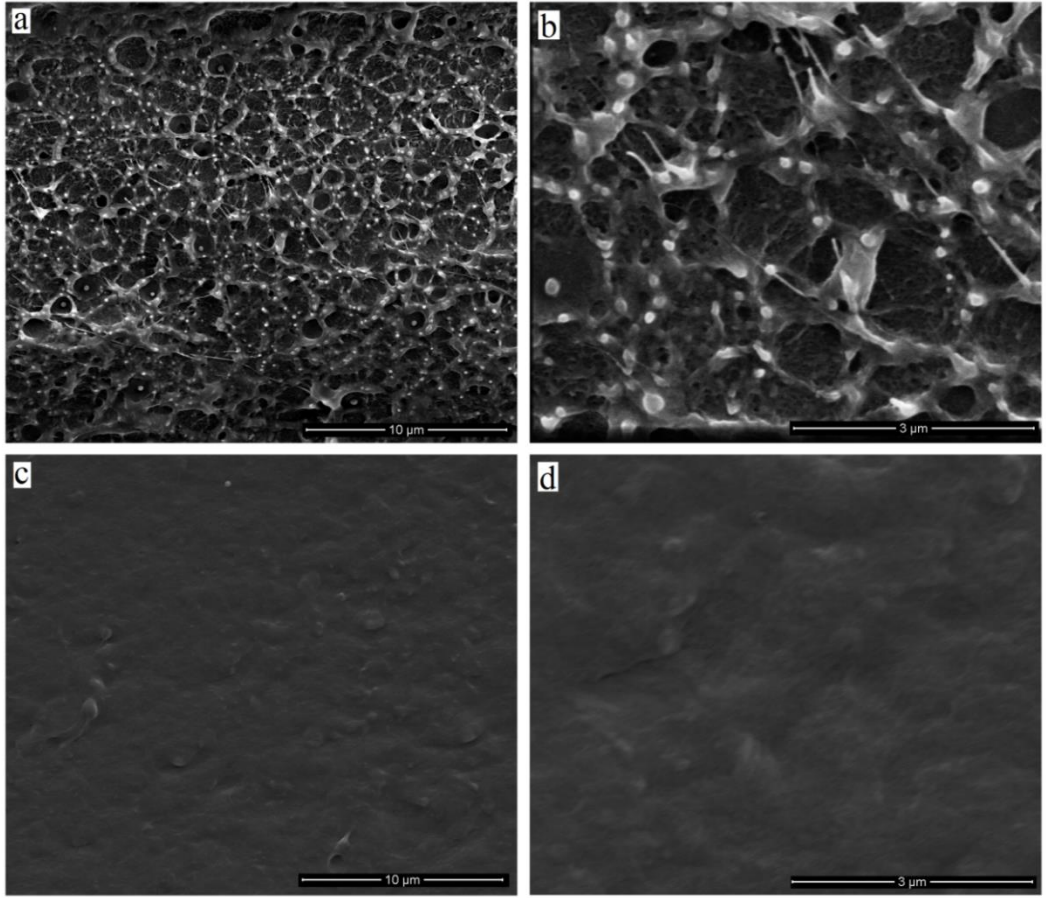
4.2.MİKROYAPI ANALİZİ

Şekil 4.9'da HDPE-LLC4 harmanlarının farklı bileşimlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.9a'da %20 LLC4 içeren harmanın 10000 kat büyütmedeki SEM görüntüsü; Şekil 4.9b'de ise %20 LLC4 içeren harmanın 40000 kat büyütmedeki SEM görüntüsü yer almaktadır. Şekil 4.9a ve b'den görüldüğü üzere HDPE matris içerisinde LLC4 taneciklerinin mikron boyutun altında (100-200 nm) ve yapı içinde homojen bir şekilde dağıldıkları tespit edilmiştir. Şekil 4.9 c ve d'de %80 LLC4 içeren harmanların sırasıyla 10000 kat ve 40000 kat büyütmedeki SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.9c ve d'de ise matris konumunda olan bileşen LLC4'tür. Bu bileşen için de makro bir uyumsuzluk görülmemektedir.



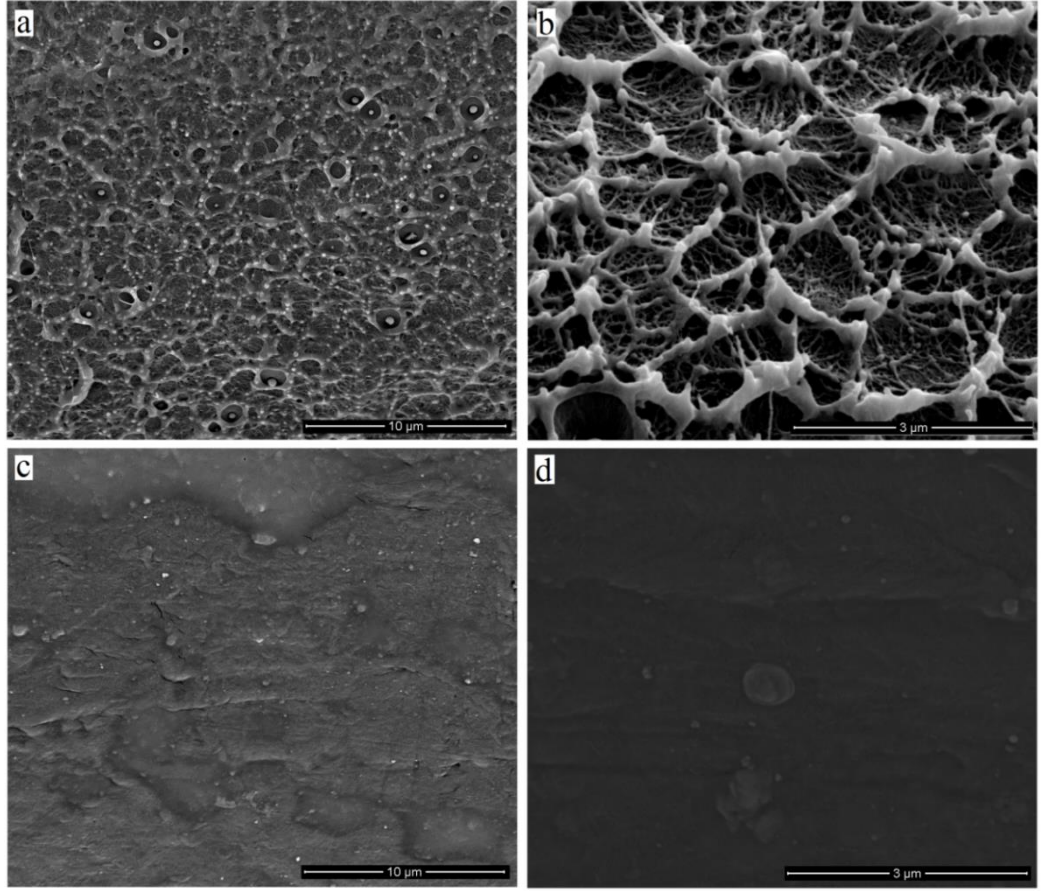
Şekil 4.9: HDPE-LLC4 harmanlarının SEM görüntüleri. a) 10.000 kat büyütmede %20 LLC4 içeren harman, b) 40.000 kat büyütmede %20 LLC4 içeren harman, c) 10.000 kat büyütmede %80 LLC4 içeren harman, d) 40.000 kat büyütmede %80 LLC4 içeren harman.

Şekil 4.10'da HDPE-LLC6 harmanlarının farklı bileşimlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.10a'da %20 LLC6 içeren harmanın 10000 kat büyütmedeki SEM görüntüsü; Şekil 4.10b'de ise %20 LLC6 içeren harmanın 40000 kat büyütmedeki SEM görüntüsü yer almaktadır. Şekil 4.10a ve b'den görüldüğü üzere HDPE matris içerisinde LLC6 taneciklerinin mikron boyutun altında (100-150 nm) ve yapı içinde homojen bir şekilde dağıldıkları tespit edilmiştir. Şekil 4.10c ve d'de sırasıyla 10000 kat ve 40000 kat büyütme altında %80 LLC6 içeren harmanların SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.10c ve d'de ise matris konumunda olan bileşen LLC6'dır. Şekil 4.10c ve d'den HDPE'nin LLC6 matrisi içerisinde tamamen dağıldığı ve nano ölçekte de olsa faz ayrımını belirten herhangi bir mikro yapı düzensizliğinin olmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.10: HDPE-LLC6 harmanlarının SEM görüntüleri. a) 10.000 kat büyütmede %20 LLC6 içeren harman, b) 40.000 kat büyütmede %20 LLC6 içeren harman, c) 10.000 kat büyütmede %80 LLC6 içeren harman, d) 40.000 kat büyütmede %80 LLC6 içeren harman.

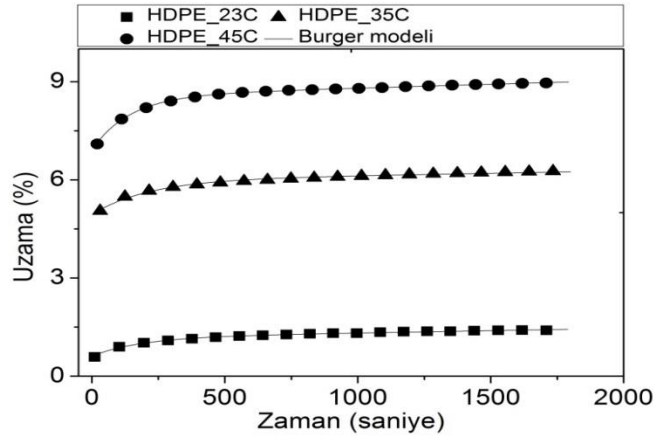
Şekil 4.11’de HDPE-LLC8 harmanlarının farklı bileşimlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.11a’da %20 LLC8 içeren harmanın 10000 kat büyütmedeki SEM görüntüsü; Şekil 4.11b’de ise %20 LLC8 içeren harmanın 40000 kat büyütmedeki SEM görüntüsü yer almaktadır. Şekil 4.11a ve b’den görüldüğü üzere HDPE matris içerisinde LLC8 taneciklerinin mikron boyutun altında (100-200 nm) ve yapı içinde homojen bir şekilde dağıldıkları tespit edilmiştir. Şekil 4.11c ve d’de sırasıyla 10000 kat ve 40000 kat büyütme altında %80 LLC8 içeren harmanların SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.11c ve d’de ise matris konumunda olan bileşen LLC8’dir. Şekil 4.11c ve d’den HDPE’nin LLC8 matrisi içerisinde tamamen dağıldığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.11: HDPE-LLC8 harmanlarının SEM görüntüleri. a) 10.000 kat büyütmede %20 LLC8 içeren harman, b) 40.000 kat büyütmede %20 LLC8 içeren harman, c) 10.000 kat büyütmede %80 LLC8 içeren harman, d) 40.000 kat büyütmede %80 LLC8 içeren harman.

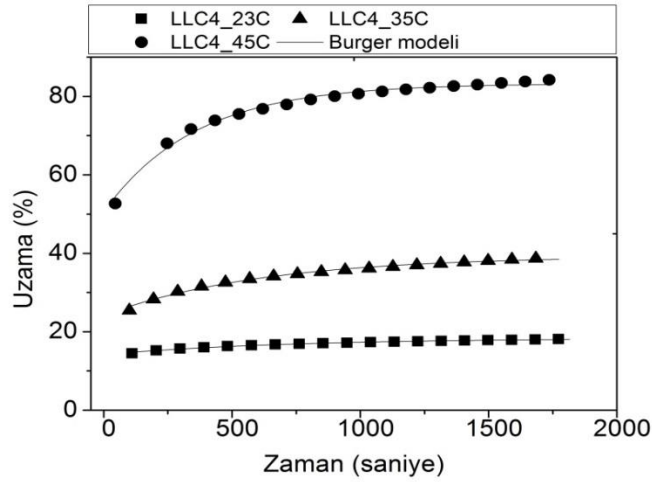
4.3. DİNAMİK MEKANİK ANALİZ

Bu bölümde çalışma süresince numunelere uygulanan dinamik mekanik analizlerin deneysel verileri ve filmlerin sünme davranışlarının Burger denklemi ile modellenmesiyle hesaplanan viskoelastik parametrelere ait bulgular verilmektedir. Filmlerin DMA cihazındaki sünme testleri 23 °C, 35 °C ve 45 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta ve sabit 4MPa sabit gerilim altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.12’de HDPE’nin sünme uzamasının sıcaklıkla ve zamanla değişimi gösterilmektedir. HDPE film oda sıcaklığında ve belirtilen test koşullarında yaklaşık %1.5 uzamaktadır. HDPE’nin uzaması sıcaklığın artmasıyla artmaktadır.



Şekil 4.12: HDPE'nin 4 MPa sabit gerilim altında farklı sıcaklıklarda (23°C, 35°C ve 45°C) elde edilen deneysel sünme verileri ve bu verilerin Burger modeli sonuçları ile karşılaştırılması.

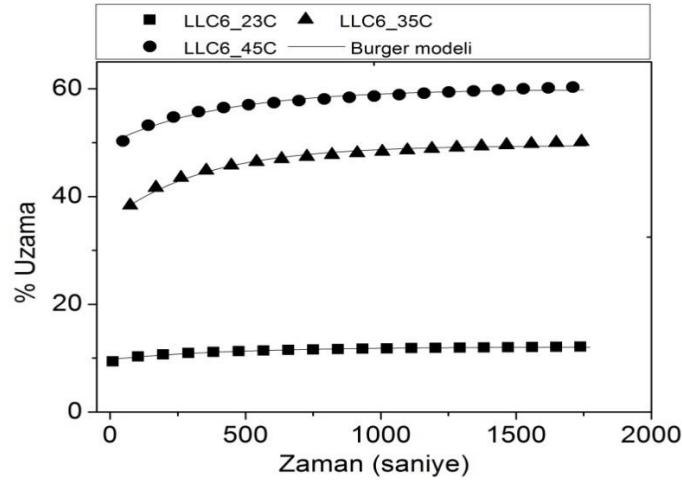
Şekil 4.13'te LLC4'ün sünme davranışının sıcaklıkla ve zamanla değişimi gösterilmektedir. LLC4'ün uzaması sıcaklığın artmasıyla orantılı olarak artmaktadır. LLC4 filmin oda sıcaklığında ve belirtilen test koşullarındaki uzaması yaklaşık %18 civarındadır. Özellikle sıcaklığın 45°C'ye çıkarılmasıyla uzama yüzdesinde önemli bir artış olduğu ve 30 dakika sonundaki uzamanın %80'lere ulaştığı görülmektedir.



Şekil 4.13: LLC4'ün 4 MPa sabit gerilim altında farklı sıcaklıklarda (23°C, 35°C ve 45°C) elde edilen deneysel sünme verileri ve bu verilerin Burger modeli sonuçları ile karşılaştırılması.

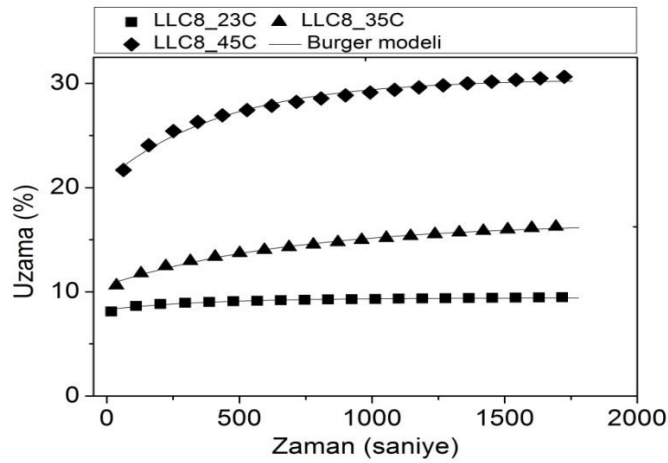
Şekil 4.14'te LLC6'nın sünme davranışının sıcaklıkla ve zamanla değişimi gösterilmektedir. LLC6'nın uzaması sıcaklığın artmasıyla orantılı olarak artmaktadır. LLC6 filmin oda sıcaklığında ve belirtilen test koşullarındaki uzaması yaklaşık %10 civarındadır. Sıcaklığın 45°C'ye çıkarılmasıyla LLC6'nın uzama yüzdesinde de önemli bir artışın olduğu ve 30 dakika sonundaki uzamanın %60'lere ulaştığı görülmektedir.

Burger modelinden elde edilen veriler ile deneysel verilerin son derece uyumlu olduğu da görülmektedir.



Şekil 4.14: LLC6'nın 4 MPa sabit gerilim altında farklı sıcaklıklarda (23°C, 35°C ve 45°C) elde edilen deneysel sünme verileri ve bu verilerin Burger modeli sonuçları ile karşılaştırılması.

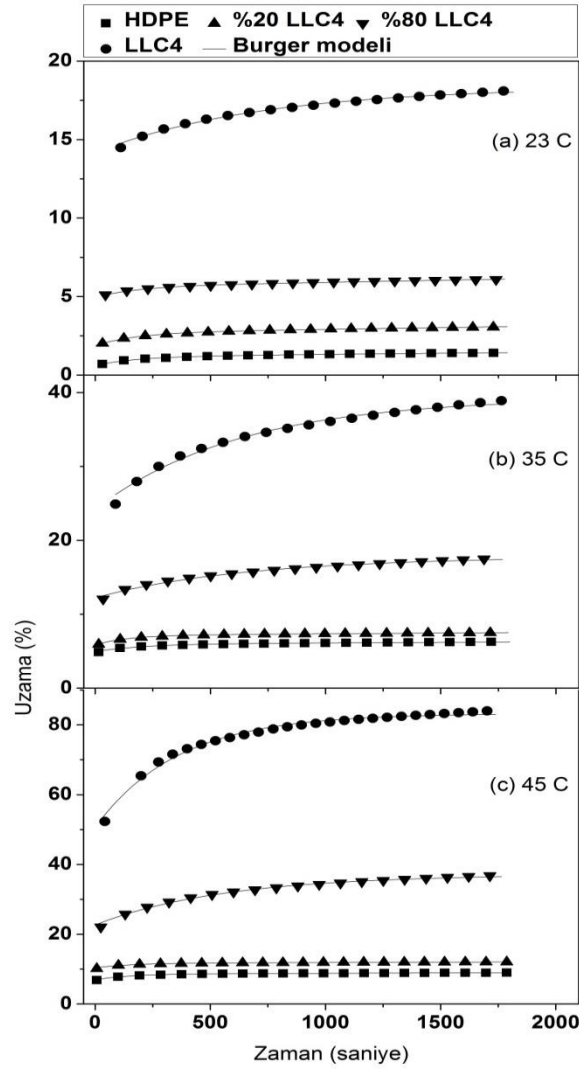
Şekil 4.15'te LLC8'in sünme davranışının sıcaklıkla ve zamanla değişimi gösterilmektedir. LLC8 filmin oda sıcaklığında ve belirtilen test koşullarındaki uzaması yaklaşık %8 ve 45 °C'deki toplam uzamanın ise %30 civarında olduğu görülmektedir.



Şekil 4.15: LLC8'in 4 MPa sabit gerilim altında farklı sıcaklıklarda (23°C, 35°C ve 45°C) elde edilen deneysel sünme verileri ve bu verilerin Burger modeli sonuçları ile karşılaştırılması.

Sonuç olarak; 20/80 bileşimindeki harman yapıları filmlerin kristallenme oranları arasındaki %3'lük değişimin numunelerin sünme davranışlarına etkisi ihmal edildiğinde, filmlerin herhangi bir sıcaklıktaki sünme uzamalarının komonomer tipine bağlı olarak büyük farklılık gösterdiği bulunmuştur.

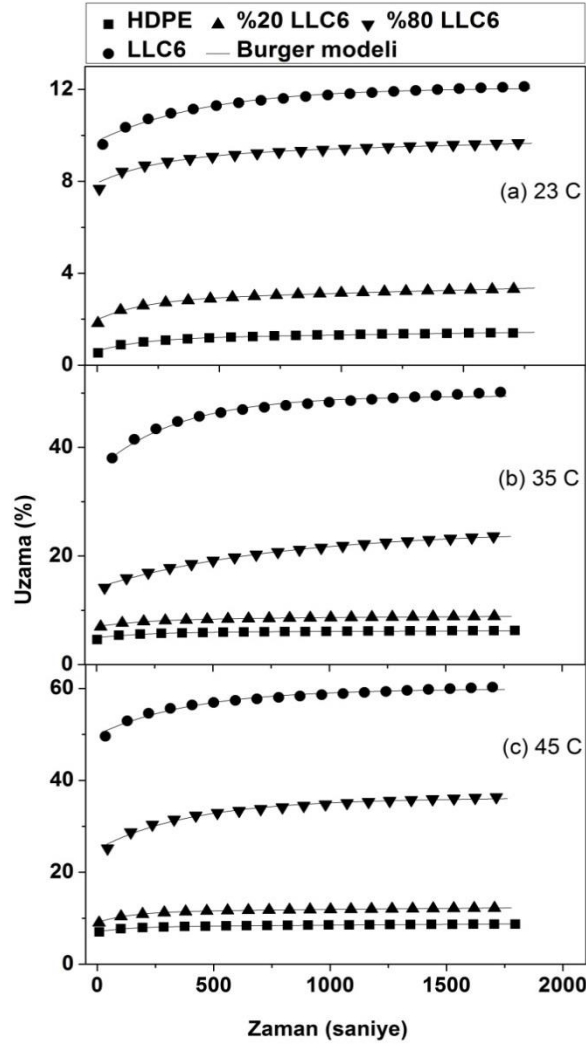
Şekil 4.16'da HDPE, LLC4 ve bunların harmanlarının zamana bağlı sünme davranışının sıcaklıkla değişimi gösterilmektedir. Şekilde 4.16'da Burger denkleminin filmlerin sünme davranışını büyük bir uyumlulukla modelleyebildiği görülmektedir. Şekil 4.16a'da 23°C'deki sünme eğrileri gösterilmektedir. En yüksek uzama değerine LLC4 sahipken en düşük uzama değerine HDPE sahiptir. %20 LLC4 içeren harman HDPE'ye çok yakın uzama davranışı sergilemektedir. %80 LLC4 içeren harman ise %20 LLC4 içeren harmana oranla daha yüksek uzama değerine sahiptir fakat yine de HDPE'ye yakın performans göstermektedir. Şekil 4.16b'de 35 °C'deki sünme eğrileri gösterilmektedir. 23°C'de olduğu gibi en yüksek uzama değerine LLC4 sahipken; en düşük uzama değerine HDPE sahiptir. Bu sıcaklıkta %20 LLC4 içeren harman HDPE ile neredeyse aynı sünme eğrisine sahiptir. Bu sıcaklıkta %80 LLC4 içeren harmanın sünme eğrisi 23 °C'dekine oranla LLC4'ün sünme eğrisine daha yakın konumdadır. Şekil 4.16c'de ise 45 °C'deki sünme eğrileri gösterilmektedir. Bu sıcaklıkta da 35°C'de olduğu gibi %20 LLC4 içeren harmanın sünme eğrisi HDPE'nin sünme eğrisinin neredeyse aynıdır. %80 LLC4 içeren harmanın sünme eğrisi HDPE ile LLC4'ün sünme eğrilerinin hemen hemen ortasında yer almaktadır.



Şekil 4.16: HDPE-LLC4 harmanlarının 4 MPa sabit gerilim altında farklı sıcaklıklarda (23°C, 35°C ve 45°C) elde edilen deneysel sünme verileri ve bu verilerin Burger modeli sonuçları ile karşılaştırılması.

Şekil 4.17’de HDPE, LLC6 ve bunların harmanlarının sünme davranışının sıcaklıkla ve zamanla değişimi gösterilmektedir. Deneysel veriler ile Burger modelinden elde edilen veriler arasında tam bir uyum gözlenmektedir. Şekil 4.17a’da 23°C’deki sünme eğrileri gösterilmektedir. En yüksek uzama değerine LLC6 sahipken en düşük uzama değerine HDPE sahiptir. %20 LLC6 içeren harmanın sünme eğrisi HDPE’nin sünme eğrisine oldukça yakındır. %80 LLC6 içeren harmanın sünme eğrisi ise LLC6’nın sünme eğrisine yakın bir konumdadır. Şekil 4.17b’de 35°C’deki sünme eğrileri gösterilmektedir. %20 LLC6 içeren harmanın sünme eğrisi HDPE’nin sünme eğrisi ile neredeyse aynıdır. %80 LLC6 içeren harmanın sünme eğrisi ise HDPE ile LLC6 sünme eğrileri arasındadır. Şekil 4.17c’de ise 45°C’deki sünme eğrileri gösterilmektedir. Bu

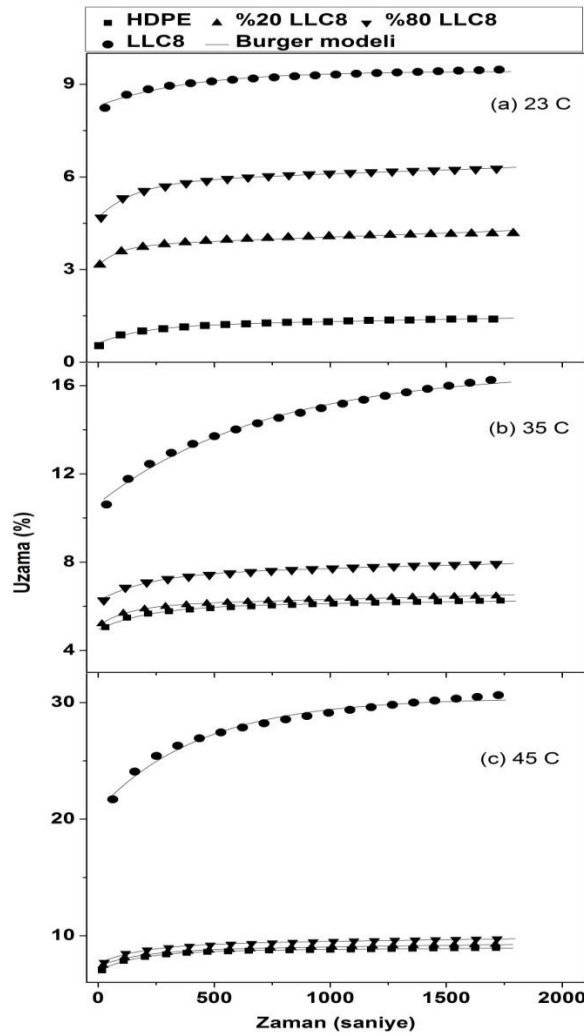
sıcaklıkta da 35°C’de olduğu gibi %20 LLC6 içeren harmanın sünme eğrisi HDPE’nin sünme eğrisine çok yakındır. %80 LLC6 içeren harmanın sünme eğrisi HDPE ile LLC6’nın sünme eğrilerinin hemen hemen ortasında yer almaktadır.



Şekil 4.17: HDPE-LLC6 harmanlarının 4 MPa sabit gerilim altında farklı sıcaklıklarda (23°C, 35°C ve 45°C) elde edilen deneysel sünme verileri ve bu verilerin Burger modeli sonuçları ile karşılaştırılması.

Şekil 4.18’de HDPE, LLC8 ve bunların harmanlarının sünme davranışının sıcaklıkla ve zamanla değişimi gösterilmektedir. Deneysel veriler ile Burger modelinden elde edilen veriler arasında tam bir uyum gözlenmektedir. Şekil 4.18a’da 23°C’deki sünme eğrileri gösterilmektedir. En yüksek uzama değerine LLC8 sahipken en düşük uzama değerine HDPE sahiptir. %20 LLC8 içeren harmanın sünme eğrisi HDPE’nin sünme eğrisine yakın konumdadır. %80 LLC8 içeren harmanın sünme eğrisi ise LLC8’in sünme eğrisine yakın bir konumdadır. Şekil 4.18b’de 35°C’deki sünme eğrileri

gösterilmektedir. %20 LLC8 içeren harmanın sünme eğrisi HDPE'nin sünme eğrisi ile neredeyse aynıdır. %80 LLC8 içeren harman ise %20 LLC8 içeren harmana oranla daha yüksek uzama değerine sahiptir fakat yine de HDPE'ye yakın performans göstermektedir. Şekil 4.18c'de ise 45 °C'deki sünme eğrileri gösterilmektedir. Bu sıcaklıkta HDPE, %20 LLC8 içeren harmanın ve %80 LLC8 içeren harmanın sünme eğrileri üst üste binmiş durumdadır. LLC8 ise bu üç eğriden tamamen uzakta bir eğriye daha yüksek uzama değerlerine sahiptir.



Şekil 4.18: HDPE-LLC8 harmanlarının 4 MPa sabit gerilim altında farklı sıcaklıklarda (23°C, 35°C ve 45°C) elde edilen deneysel sünme verileri ve bu verilerin Burger modeli sonuçları ile karşılaştırılması.

Tablo 4.4'de HDPE, LLC4 ve bunların harmanlarının deneysel verilerinden elde edilen Burger modeli parametreleri yer almaktadır. Denklem 2.7'ye göre Maxwell yayının modülü, E_M gerilimin kaldırılmasıyla anında geri kazanılabilecek anlık elastik sünme

gerinimini belirtmektedir. Her bir numunenin E_M değeri artan sıcaklıkla azalma eğilimi göstermektedir. Numunedeki LLC4 oranı arttıkça E_M değerinin azaldığı görülmektedir. Her sıcaklıktaki en düşük E_M değerini LLC4 sergilerken; en yüksek E_M değerini ise HDPE sergilemektedir. Kelvin yayı modülü E_K ve viskozitesi η_K sırasıyla Kelvin birimindeki sertlik ve amorf polimer zincirlerinin viskoz akışıyla ilişkilendirilebilir. Her bir numunenin E_K ve η_K değerleri sıcaklığa karşı benzer bir eğilim göstermektedir ve artan sıcaklık ile azalmaktadır. Her bir sıcaklıktaki en küçük E_K ve η_K değerine 6 no'lu (LLC4) numune sahiptir. 23°C ve 35°C'deki en yüksek E_K ve η_K değerine 1 no'lu numune (HDPE) sahiptir. 45°C'deki en yüksek E_K ve η_K değerine 2 no'lu numune (%20 LLC4) sahiptir. Tablo 4.4'ten görüldüğü üzere kalıcı viskoz akış, η_M , diğer parametrelerin aksine sıcaklıktan önemli bir şekilde etkilenmemektedir. En yüksek η_M değerine sahip numune 6 no'lu numunedir. 1,2 ve 5 no'lu numuneler birbirlerine oldukça yakın ve 6 no'lu numuneden daha düşük η_M değerlerine sahiptir.

Tablo 4.4: HDPE-LLC4 harmanları için Burger modeli parametreleri.

Sıcaklık (°C)	Numune No	Ağırlıkça % LL-C4 içeriği	σ_0 (MPa) ^a	E_M (MPa) ^b	E_K (MPa) ^c	η_M (MPa s) ^d	η_K (MPa s) ^e	τ (s) ^f
23	1	-	4	6,5	7,12	28171	1326	186
	2	20	4	2,12	4,89	18800	900	184
	5	80	4	0,81	5,82	15104	1113	191
	6	100	4	0,28	0,96	6,8x10 ⁸	683	714
35	1	-	4	0,78	4,46	28170	1326	297
	2	20	4	0,68	3,10	18809	433	140
	5	80	4	0,33	0,80	15101	483	602
	6	100	4	0,17	0,26	6,8x10 ⁸	165	623
45	1	-	4	0,58	2,43	16651	349	143
	2	20	4	0,39	3,06	18807	469	153
	5	80	4	0,18	0,29	15100	157	547
	6	100	4	0,08	0,12	6,8x10 ⁸	44	360

a: İlk uygulanan gerilim

b: Maxwell yayı modülü

c: Kelvin yayı modülü

d: Maxwell yağ kutusu viskozitesi

e: Kelvin yağ kutusu viskozitesi

f: Gevşeme süresi

Tablo 4.5’de HDPE, LLC6 ve bunların harmanlarının deneysel verilerinden elde edilen Burger modeli parametreleri yer almaktadır. Her bir numunenin E_M değeri artan sıcaklıkla azalma eğilimi göstermektedir. Numunedeki LLC6 oranı arttıkça E_M değerinin azaldığı görülmektedir. Her sıcaklıktaki en düşük E_M değerini 11 no’lu numune (LLC6) sergilerken; en yüksek E_M değerini ise 1 no’lu numune (HDPE) sergilemektedir. Her bir numunenin E_K ve η_K değerleri sıcaklığa karşı benzer bir eğilim göstermektedir ve artan sıcaklık ile azalmaktadır. Numunedeki LLC6 oranı arttıkça E_K ve η_K değerlerinin azaldığı görülmektedir. Her sıcaklıktaki en düşük E_K ve η_K değerlerini 11 no’lu numune sergilerken; en yüksek E_K ve η_K değerlerini ise 1 no’lu numune sergilemektedir. Tablo 4.5’ten görüldüğü üzere kalıcı viskoz akış, η_M , diğer parametrelerin aksine sıcaklıktan önemli bir şekilde etkilenmemektedir. En yüksek η_M değerine sahip numune 11 no’lu numunedir. 1,7 ve 10 no’lu numuneler birbirlerine oldukça yakın ve 11 no’lu numuneden daha düşük η_M değerlerine sahiptir.

Tablo 4.5: HDPE-LLC6 harmanları için Burger modeli parametreleri.

Sıcaklık (°C)	Numune No	Ağırlıkça % LL-C6 içeriği	σ_0 (MPa) ^a	E_M (MPa) ^b	E_K (MPa) ^c	η_M (MPa s) ^d	η_K (MPa s) ^e	τ (s) ^f
23	1	-	4	6,5	7,12	28171	1326	186
	7	20	4	2,02	4,53	14608	873	193
	10	80	4	0,50	3,18	15095	847	266
	11	100	4	0,41	1,72	6,8x10 ⁸	765	445
35	1	-	4	0,81	4,46	28170	822	215
	7	20	4	0,57	2,85	14605	641	225
	10	80	4	0,28	0,41	15093	299	739
	11	100	4	0,11	0,29	6,8x10 ⁸	101	348
45	1	-	4	0,58	2,43	16651	349	143
	7	20	4	0,44	1,69	9055	251	149
	10	80	4	0,16	0,38	15101	147	392
	11	100	4	0,08	0,38	6,8x10 ⁸	166	413

a: İlk uygulanan gerilim

b: Maxwell yayı modülü

c: Kelvin yayı modülü

d: Maxwell yağ kutusu viskozitesi

e: Kelvin yağ kutusu viskozitesi

f: Gevşeme süresi

Tablo 4.6’da HDPE, LLC8 ve bunların harmanlarının deneysel verilerinden elde edilen Burger modeli parametreleri yer almaktadır. Her bir numunenin E_M değeri artan

sıcaklıkla azalma eğilimi göstermektedir. Numunedeki LLC8 oranı arttıkça E_M değerinin azaldığı görülmektedir. Her sıcaklıktaki en düşük E_M değerini 16 no'lu numune (LLC8) sergilerken; en yüksek E_M değerini ise 1 no'lu numune (HDPE) sergilemektedir. Her bir numunenin E_K ve η_K değerleri sıcaklığa karşı benzer bir eğilim göstermektedir ve artan sıcaklık ile azalmaktadır. Her bir sıcaklıktaki en küçük E_K değeri 16 no'lu numuneye aittir. Tablo 4.6'dan görüldüğü üzere kalıcı viskoz akış, η_M , diğer parametrelerin aksine sıcaklıktan önemli bir şekilde etkilenmemektedir. En yüksek η_M değerine sahip numune 16 no'lu numunedir. 1,12 ve 15 no'lu numuneler birbirlerine oldukça yakın ve 16 no'lu numuneden daha düşük η_M değerlerine sahiptir.

Tablo 4.6: HDPE-LLC8 harmanları için Burger modeli parametreleri.

Sıcaklık (°C)	Numune No	Ağırlıkça % LL-C8 içeriği	σ_0 (MPa) ^a	E_M (MPa) ^b	E_K (MPa) ^c	η_M (MPa s) ^d	η_K (MPa s) ^e	T (s) ^f
23	1	-	4	6,5	7,12	28171	1326	186
	12	20	4	1,27	6,23	14803	586	94
	15	80	4	0,85	3,49	15103	565	162
	16	100	4	0,48	3,56	$6,8 \times 10^8$	1372	385
35	1	-	4	0,81	4,46	28170	822	215
	12	20	4	0,78	4,36	14803	586	134
	15	80	4	0,64	3,26	15097	696	214
	16	100	4	0,38	0,67	$6,8 \times 10^8$	478	718
45	1	-	4	0,58	2,43	16651	349	143
	12	20	4	0,54	2,91	14800	550	189
	15	80	4	0,52	2,47	15097	485	197
	16	100	4	0,19	0,42	$6,8 \times 10^8$	185	444

a: İlk uygulanan gerilim

b: Maxwell yayı modülü

c: Kelvin yayı modülü

d: Maxwell yağ kutusu viskozitesi

e: Kelvin yağ kutusu viskozitesi

f: Gevşeme süresi

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez kapsamında, farklı bileşimlerdeki HDPE ve LLDPE eriyik harmanlama yöntemiyle film olarak şekillendirilmiş ve filmlerin, sabit gerilimdeki sünme davranışları incelenerek LLDPE'nin komonomer tipinin harmanların viskoelastik özellikleri, erime ve kristallenme davranışları ve mikroyapı değişimlerine olan etkileri incelenmiştir.

Bulgular bölümünde verilen Tablo 4.1 ve 4.2'de görüldüğü üzere sırasıyla en yüksek kristallenme ve erime pik sıcaklığına HDPE; en düşük kristallenme ve erime pik sıcaklığına ise LLC6 sahiptir. Harmanların erime ve kristallenme davranışları incelendiğinde, harmanların erime ve kristallenme pik sıcaklıklarının bileşime bağlı olarak saf polimerlerin pik sıcaklıklarının arasında olduğu görülmektedir. Harmanlardaki HDPE yüzdesi arttıkça harman yapılı filmlerin erime ve kristallenme sıcaklıklarının arttığı gözlenmiştir. Tez çalışmasının ana hedefi olan kopolimer tipinin harmanların viskoelastik özelliklerine etkilerini net olarak incelemek için, kristallenme oranındaki değişimin en az olduğu bileşimlerin (80/20 ve 20/80) sünme davranışları ayrıntılı olarak test edilmiştir. HDPE'ce zengin harmanların (80/20) kopolimer tipine bağlı olarak kristallenme oranları; HDPE/LLC4 için %42.3, HDPE/LLC6 için %40.0 ve HDPE/LLC8 için %42.3 olarak hesaplanmıştır.

LLDPE'ce zengin (20/80) harmanların kopolimer tipine bağlı olarak kristallenme oranları ise; HDPE/LLC4 için %28.2, HDPE/LLC6 için %16.3 ve HDPE/LLC8 için %44.4 olarak hesaplanmıştır. HDPE, LLC4, LLC6 ve LLC8 filmlerinin kristallenme oranları sırasıyla, %51.0, %20.8, %13.7 ve %36.9 olarak bulunmuştur. Bu durumda, HDPE'ye %20 oranında LLDPE ilavesinin HDPE'nin kristallenme oranını yaklaşık %10 azalttığı fakat kopolimer tipine göre 80/20 bileşimindeki filmlerin kristallenme oranının %2-3 oranında değiştiği tespit edilmiştir. Bu durumda, kopolimer tipine bağlı olarak harmanın kristallenme oranındaki değişimin filmlerin viskoelastik özelliklerine etkisinin ihmal edilebileceği düşünülmektedir.

Yapılan SEM analizlerinde, ağırlıkça 80/20 bileşimindeki HDPE/LLDPE harmanlarında dağılan faz olduğu düşünülen LLDPE'nin HDPE yapı içinde oldukça homojen ve mikron altı boyutta dağıldığı ve yaklaşık tanecik boyutunun 100-200 nm olduğu belirlenmiştir. Ağırlıkça 20/80 bileşimindeki HDPE/LLDPE bileşimindeki harmanlarda ise matris konumunda olan bileşen LLDPE'dir. Bu bileşimdeki harmanlarda da makro bir uyumsuzluk gözlenmemiştir.

Tez çalışmasında film numunelerinin katı-hal viskoelastik özellikleri DMA cihazında gerçekleştirilen sabit sıcaklık (23 °C, 35 °C ve 45 °C) ve gerilimdeki (4 MPa) sünme testleri ile belirlenmiştir. Herhangi bir sıcaklıkta en yüksek sünme uzaması gösteren numune LLC4 filmidir. Tüm polimerlerin sünme uzamasının sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Harmandaki HDPE oranının artmasıyla filmlerin sünme deformasyonunun azaldığı belirlenmiştir.

Komonomerlerin polietilen ana zinciri üzerinde kısa yan dallanmalara sebep olduğu göz önüne alındığında, yan zincir dallanmalarının sıklaşması ya da yan zincir uzunluğunun artmasıyla amorf bölgelerdeki zincir düğümlenmelerinin artacağı ve bu durumun da polimerin sünme uzamasını azaltacağı düşünülmektedir. Yan zincir dallanmasına neden olan α -olefin'nin karbon sayısındaki artmayla filmlerin sünme uzamasındaki azalmanın özellikle yüksek sıcaklıklarda daha belirgin olduğu tespit edilmiştir. Diğer yandan, farklı tip komonomerlerle sentezlenmiş ticari LLDPE'ler ile hazırlanan filmlerin tümünün sünme uzaması, yan zincir dallanmasının en az olduğu düşünülen HDPE filminden çok daha yüksektir.

Çalışma elde edilen sünme testi verileri Burger (ya da 4 element) denklemi ile modellenerek filmlerin viskoelastik parametreleri hesaplanmıştır. Burger denkleminin deneysel verileri yüksek uyumlulukla modelleyebildiği görülmüştür. Her bir numunenin E_M değeri artan sıcaklıkla azalma eğilimi göstermektedir. Saf bileşenler arasında en düşük E_M değerine LLC4 sahipken; sırasıyla LLC6, LLC8 ve HDPE'ye doğru gidildikçe E_M değeri artmaktadır. Harmanların içerisinde bulunan HDPE oranının artmasıyla E_M doğru orantılı olarak değiştiği görülmektedir. Kelvin yayı modülü E_K ve viskozitesi η_K sırasıyla Kelvin birimindeki sertlik ve amorf polimer zincirlerinin viskoz akışıyla ilişkilendirilebilir. Her bir numunenin E_K ve η_K değerleri sıcaklığa karşı benzer bir eğilim göstermektedir ve artan sıcaklık ile azalmaktadır. E_M değerlerinde olduğu gibi

en yüksek E_K ve η_K değerlerine HDPE sahipken; en düşük değerlere LLC4 sahiptir. Harmanlardaki HDPE oranının artmasıyla E_K ve η_K değerleri de artmaktadır. Geri kazanılamayan deformasyonu temsil eden kalıcı viskoz akış, η_M , η_K 'dan onlarca kat büyüktür ve sıcaklığa karşı önemli bir değişim göstermemektedir. Yang ve diğerlerinin belirttiği gibi η_M , kristaller arası bağ molekülünün kopması gibi kristallenmiş polimer veya yönelmiş amorf kısımların hasarı veya bölümler arası bağlantıları kopması gibi amorf bölgelerin geri kazanılamayan deformasyonu ile ilişkilendirilebilir [36].

KAYNAKLAR

- [1]. Whiteley, K.S., Heggs, T. G., Koch, H., Mawer, R.L., And Immel, W., "Polyolefins" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005, Wiley-VCH, Weinheim.
- [2]. Lepoutre, P., 2005, The Manufacture of Polyethylene, The New Zealand Institute of Chemistry.
- [3]. Vasile, C., And Pascu, M., 2005, Practical Guide to Polyethylene, Rapra Technology Limited, Shawbury.
- [4]. Peacock, A.J. 2000, Handbook of Polyethylene Structures, Properties, and Applications, Marcel Dekker, New York.
- [5]. Utracki, L.A., 1989, Polymer Alloys and Blends, ed: Carl Hanser Verlag, Munich.
- [6]. Mehrabzadeh, M., and Farahmand, F., 2001, Recycling of Commingled Plastics Waste Containing Polypropylene, Polyethylene, and Paper, J. Appl. Polym. Sci., 80, 2573-2577.
- [7]. Stein, R.S., 1992, Emerging Technologies in Plastics Recycling, ed: G.D. Andrews & P.M. Subramanian, American Chemical Society, Washington DC, pp. 39.
- [8]. George, J., Joseph, R., Thomas, S., And Varughese, K.T., 1995, High density polyethylene/acrylonitrile butadiene rubber blends: Morphology, mechanical properties, and compatibilization, J. Appl. Polym. Sci., 57, 449-465.
- [9]. Utracki, L.A., 2002, Polymer Blends Handbook, Polymer Blends Forming. Kluwer Academic Publishers, London, 671-688.
- [10]. Reauwendaal, C., 2001, Polymer Extrusion, Hanser Gardner Publications, Munich.
- [11]. Peptflow Machine Design Handbook, 2009, Sixth Framework Programme of the European Union.
- [12]. Rodríguez, E. O., 2009, Numerical Simulations of Reactive Extrusion in Twin Screw Extruders, Thesis (Phd.), University of Waterloo, Canada.
- [13]. Ide, F., and Hasegawa, A., 1974, J. Appl. Polym. Sci., 18, 963.
- [14]. Plochocki, A. P., 1983, in Polymer Blends, D. R. Paul and S. Newman (Eds.), Academic Press, New York, 618.
- [15]. Galli, P., And Haylock, J. C., 1991, Prog. Polym. Sci., 16, 443.

- [16]. Forger, G., 1982, *Plastics World*, 40, 28.
- [17]. Subramanian, P.M., 1985, *Polym. Eng. Sci.*, 25, 483.
- [18]. Subramanian, P. M., U.S. Pat. 4,444,817, Apr 24, 1984, App. Sep 29, 1982, to DuPont. Co.
- [19]. Murphy, C.V., 1986, *SPE Tech. Pap.*, 31, 73.
- [20]. Suleiman, M.A., Huin, I.A. and Williams, M.C., 2011, Rheological Investigation of the Influence of Short Chain Branching and Mw of LDPE on the Melt Miscibility of LDPE/PP Blends. *The Open Macromolecules Journal*, 5, 13-19.
- [21]. Joseph, R., Francis, J., And George, K., 1992, Chemical Modification of Blends of Poly(Vinyl Chloride) With Linear Low Density Polyethylene, *Eur. Polym. J.*, 28, 1289-1293.
- [22]. Lin, Y. H., 2003, *Polymer Viscoelasticity: Basics, Molecular Theories and Experiments*, World Scientific Publishing, New Jersey.
- [23]. Ferry, J. D., 1980, *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley and Sons, New York.
- [24]. Sperling, L. H., 2006, *Polymer Viscoelasticity and Rheology in Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley & Sons, New Jersey.
- [25]. Celebi, N., 1985, *Reoloji*, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara.
- [26]. Rheological Measurements in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Edition, Vol 21.
- [27]. Gahleitner, M., 2001, Melt Rheology of Polyolefins, *Prog. Polym. Sci.*, 26, 894-944.
- [28]. Stary, Z., Machui, F., and Münstedt, H., 2010, Elongational Creep Experiments - A New Method For Investigations of Morphology Development in Polymer Blends, *Polymer*, 51, 3744-3752.
- [29]. Nouri M. R., 2012, Creep and Stress Relaxation Behavior of PP, Metallocene Prepared PE and their Blends, *Iranian Journal of Chemical Engineering* Vol. 9, No. 1 (Winter), IACHE.
- [30]. Nielsen L. E., and Landel R. F., 1994, *Mechanical properties of polymers and composite*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, USA, Ch.3, p.63.
- [31]. Lu X., 2001, Effect of structure on thermal properties of poly (ethylene terephthalate), PhD thesis, The University of Birmingham, UK, Ch.7, p.131-136.
- [32]. Qi, R.R.L., 2009, Stress Relaxation Study of Paper and Plastic Film Based Packaging Material, Thesis (Ms.c), Blekinge Institute Technology.

- [33] Cheng, J.J., Maria, A. P., Alexander, P., 2011, An Alternative Approach to Estimating Parameters in Creep Models of High-Density Polyethylene, *Polymer Engineering And Science*, 1227-1235
- [34]. Çolak, Ö.U., Düşünceli, N., & MAKARACI, M., 2009, Polimerik Malzemelerin Mekanik Davranışlarının Belirlenmesi ve Visko-Elastik – Visko-plastik Teorilerin Geliştirilmesi, Tübitak Projesi, İstanbul.
- [35]. Findley, W. N., Lai, J. S., Onaran, K., 1989, Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials: with an introduction to linear viscoelasticity. Dover Publications, New York.
- [36]. Yang, J., Zhang, Z., Schlarb, A.K., Friedrich, K., 2006, On the characterization of tensile creep resistance of polyamide 66 nanocomposites. Part II: Modeling and prediction of long-term performance, *Polymer*, 6745-6758.
- [37]. Niaounakis, M., Kontou, E., 2005, Effect of LDPE on The Thermomechanical Properties of LLDPE-Based Films., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 43, 1712–1727.
- [38]. Yilmazer, U., 1991, Effects of the processing conditions and blending with linear low-density polyethylene on the properties of low-density polyethylene films. *J Appl Polym Sci*, 42(9), 2379– 2384.
- [39]. Hakin, J., 1988, US Pat. 4,764,326.
- [40]. Lu, J., Sue, H.J., 2002, Morphology and mechanical properties of blown films of a low-density polyethylene/linear low-density polyethylene blend, *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 40(6), 507–518.
- [41]. Liu, C., Wang, J., 2002, Rheological and thermal properties of m-LLDPE blends with m-HDPE and LDPE. *J. Polymer*, 43(13), 3811–3818.
- [42]. Abraham, D., George, K. E., Francis D. J., 1996, Flow behavior of LDPE and its blends with LLDPE I and II: A comparative study. *J Appl Polym Sci*, 62(1), 59–65.
- [43]. Mohammadi, M., Yousefi, A.A., & Ehsani, M., 2012, Study of the Thermal and Mechanical Properties of Blown Films of High- and Low-Density Polyethylene Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 125, 755–767.
- [44]. Han, C.D., Kim, Y.J., Chuang, H., And Kwack, T.H., 2003, Rheological Properties of Branched Low-Density Polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 28, 3435–3451.
- [45]. Han, C.D., Kwack, T.H., 2003, Rheology-Processing-Property Relationships in Tubular Blown Film Extrusion. I. High-Pressure Low-Density Polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 28, 3399–3418.

- [46]. Ajji, A., Sammut, P., Huneault, M. A., 2003, Elongational Rheology of LLDPE / LDPE Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 88, 3070 –3077.
- [47]. Minoshima, W., White, J. L., 1986, *J Non-Newt Fluid Mech*, 19, 251.
- [48]. Ghijssels, A., Ente, J. J. S., 1990, *M. Int Polym Proc*, 4, 284.
- [49]. Beagan, C. M., McNally, G. M., And Murphy, W. R., 1998, *Spe Antec'98*, 201.
- [50]. Castillo, M. M., Grossman, S. J., 2000, *Spe Antec'2000*, 2550.
- [51]. Amaguchi, M., Abe, S., 1999, LLDPE/LDPE blends. II. Viscoelastic properties in solid state, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74: 3160–3164.
- [52]. Lee, H., Cho, K., Ahn, T., Choe, S., Kim, I., Park, I., And Lee, B.H., 1997, Solid-state Relaxations in Linear Low-Density (1- Octene Comonomer), Low Density, and High-Density Polyethylene Blends, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 35, 1633-1642.
- [53]. Djokovic, V., Kostoski, D., And Dramicanin, M.D., 2000, Viscoelastic Behavior of Semicrystalline Polymers at Elevated Temperatures on The Basis of a Two Process Model For Stress Relaxation, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 38, 3239-3246.
- [54]. Dusunceli, N., and Colak, O.U., 2008, The Effects of Manufacturing Techniques on Viscoelastic and Viscoplastic Behavior of High Density Polyethylene (HDPE), *Materials and Design*, 29, 1117–1124.
- [55]. Nitta K., And Maeda, H., 2010, Creep Behavior of High Density Polyethylene Under a Constant True Stress, *Polymer Testing*, 29, 60–65.
- [56]. Drozdov, A.D., and Yian, Q., 2003, The Viscoelastic and Viscoplastic Behavior of LDPE, *International Journal of Solids and Structures*, 40, 2321–2342.
- [57]. Liu, C., Wang, J., and He, J., 2002, Rheological and Thermal Properties of m-LLDPE blends with m-HDPE and LDPE, *Polymer*, 43, 3811-3818.
- [58]. Hameed, T., and Huin, I.A., 2002, Rheological study of the influence of Mw and comonomer type on the miscibility of m-LLDPE and LDPE blends, *Polymer*, 43, 6911–6929.
- [59]. Hussein, I.A., 2005, Melt miscibility and mechanical properties of metallocene linear low-density polyethylene blends with high-density polyethylene: influence of comonomer type, *Polym Int*, 54, 1330–1336.
- [60]. Cho, K., Ahn, T., Park, I., Lee, B.H., and CHOE, S., 1997, Influence of Melt Flow Index (MFI) of Low Density Polyethylene on the Properties in the Blends with Linear Low Density Polyethylenes, *Journal of Ind. & Eng. Chemistry*, 3, 147-154.

- [61]. Yamaguchi, M., and Abe, S., 1997, LLDPE - LDPE Blends. I. Rheological, Thermal, and Mechanical Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 3153–3159.
- [62]. Abraham, D., George, K.E., and Francis, D. J., 1996, Flow Behavior of LDPE and Its Blends with LLDPE I and II A Comparative Study, *Journal of Applied Polymer Science*, 62, 59-65.
- [63]. Müller, A. J., Balsamo, V., Rosales, C. M., 1992, Miscibility and Mechanical Properties of octene-LLDPE/LDPE Blends, *Polym Networks Blends*, 2(4), 215–223.
- [64]. Lee, H., Cho, K., Ahn, T., Choe, S., Kim, I., and Park, I., 1997, Solid-State Relaxations in Linear Low-Density (1-Octene Comonomer), Low-Density, and High-Density Polyethylene Blends, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35, Issue 10, 1633–1642.
- [65]. Cho, K., Lee, B. H., Hwang, K.M., Lee, H., 1998, Rheological and mechanical properties in polyethylene blends, *S. Polym Eng Sci*, 38(12) 1969–1975.
- [66]. Beagan, C. M., McNally, G. M., Murphy, W. R., 1998, *Annu Tech Conf ANTEC Proc Soc Plast Eng*, Atlanta, 1, 128–133.
- [67]. Niaounakis, M., Kontou, E., 2005, Effect of LDPE on the Thermomechanical Properties of LLDPE-Based Films, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 43, 1712–1727.
- [68]. Hill, M.J., and Puig, C.C., 1997, Liquid-Liquid Phase Separation in Blends of a Linear Low-Density Polyethylene with a Low-Density Polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65: 1921–1931.
- [69]. Xu, J., Xu, X., Linsen, C., Linxian, F., and Wei, C., 2001, Effect of Composition Distribution on Miscibility and Co-Crystallization Phenomena in the Blends of Low Density Polyethylene with Conventional and Metallocene-Based Ethylene–Butene Copolymers, *Polymer*, 42(8), 3867–3874.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Anıl İBİŞ
Uyruğu	TC
Doğum tarihi, Yeri	1988, Tekirdağ
E-mail	anil.ibis@hotmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı / Kimyasal Teknolojiler Programı	2013
Lisans	İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü	2011
Lise	Tekirdağ Anadolu Lisesi	2006