



**T.C.  
YALOVA ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**AKRİLONİTRİL BÜTADİEN STİREN (ABS) / SİKLOOLEFİN  
KOPOLİMER (COC) HARMANLARININ MEKANİK VE REOLOJİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ALİYE İCLAL TÜNEY**

**DANIŞMAN: DOÇ.DR. ALPER KAŞGÖZ**

**YALOVA  
ARALIK 2021**



T.C.  
YALOVA ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

AKRİLONİTRİL BÜTADİEN STİREN (ABS) / SİKLOOLEFİN KOPOLİMER  
(COC) HARMANLARININ MEKANİK VE REOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALİYE İCLAL TÜNEY  
185101001

DANIŞMAN: DOÇ.DR. ALPER KAŞGÖZ

YALOVA  
ARALIK 2021

## ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez/Proje Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “Akrilonitril Bütadien Stiren (ABS) / Sikloolefin Kopolimer (COC) Harmanlarının Mekanik Ve Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Aliye İclal TÜNEY



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana yol göstererek her türlü yardım ve desteklerini esirgemeyen çok kıymetli danışman hocam Doç. Dr. Alper KAŞGÖZ'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Finansal destek için Yalova Üniversitesi Araştırma Fonu'na teşekkürlerimi sunarım. (BAP Proje No. 2020/YL/0002)

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım Gökçe KURT'a ve hiçbir zaman desteğini esirgemeyerek çalışmalarım boyunca her anlamda yanımda olan canım dostum Büşra KEPEZ'e ve sevgili Utku OĞUZ'a desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Son olarak tüm hayatım boyunca aldığım her kararda, yaptığım her işte bana güvenip arkamda duran, maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili annem Ayberin TÜNEY'e, babam Mustafa TÜNEY'e ve ablam Dr. Dilek TÜNEY BEBEK'e bana gösterdikleri sabır, inanç ve hoşgörü için sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Aralık - 2021

Aliye İclal TÜNEY



## İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN.....	i
ÖNSÖZ.....	iii
TABLO LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
ABSTRACT.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Polimer harmanları.....	3
2.1.1 Polimer harmanlarda morfoloji.....	4
2.2 Akrlonitril bütadien stiren (ABS).....	5
2.2.1 Kimyasal olarak sentezlenmesi ve kimyasal özellikleri.....	5
2.2.2 Kimyasal özellikleri.....	6
2.2.3 ABS türevleri ve kullanım alanları.....	7
2.2.4 Fiziksel özellikleri.....	8
2.2.5 ABS harmanları.....	11
2.3 Sikloolefin kopolimer (COC).....	13
2.3.1 Kimyasal yapısı ve çeşitleri.....	14
2.3.2 Temel özellikleri ve molekül yapısına göre COC'ler.....	15
2.3.3 COC harmanları.....	17
2.4 Reoloji.....	18
2.4.1 Temel reolojik terimler.....	18
2.4.2 Polimerik malzemelere uygulanan reolojik testler.....	22
2.4.3 Polimer harmanlarda reoloji.....	25
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	29
3.1 Malzeme.....	29
3.2 Yöntem.....	29
3.2.1 Test ve analiz çalışmaları.....	30
4. BULGULAR.....	33
4.1 SEM analizi.....	33
4.2 Reolojik özellikler.....	39
4.2.1 Zaman tarama testi.....	39
4.3 Mekanik Özellikler.....	46
5. SONUÇ.....	51
KAYNAKLAR.....	53



## KISALTMALAR

ABS	: Akrilonitril Bütadien Stiren
SAN	: Stiren Akrilonitril
ASA	: Akrilonitril stiren akrilat
COC	: Sikloolefin Kopolimer
PP	: Polipropilen
PC	: Polikarbonat
PVC	: Polivinil klorür
UV	: Ultraviyole
HIPS	: Yüksek Darbe Dayanımlı Polistiren
PEST	: Termoplastik poliester
PET	: Polietilen teraftalat
SMA	: Stiren maleik anhidrit
TPU	: Termoplastik Poliüretan
PSF	: Polisülfon
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
$E^*$	: Kompleks elastisite modülü
$E'$	: Depolama modülü
$E''$	: Kayıp modülü
$G'$	: Saklanan modül
$G''$	: Kayıp modül
$G^*$	: Kompleks modül
$\Omega$	: Açısal hız
R	: Plaka çapı
h	: Örnek kalınlığı
Fz	: Dik kuvvet
$\eta^*$	: Kompleks viskozite
$E_M$	: Maxwell modülü
$\eta_M$	: Maxwell viskozitesi
$\eta_k$	: Kelvin viskozitesi
T	: Zaman
$\Upsilon$	: Kayma uzaması
$\Upsilon_c$	: Kritik uzama
$G'_{plato}$	: Plato modülü



- $\eta_0$  : Sıfır kayma hızı viskozitesi  
 $\eta_\infty$  : Sonsuz kayma hızı viskozitesi  
 $\Phi_f$  : Dolgu oranı (hacimsel)  
 $\omega$  : Frekans (rad/s)  
 $t_0$  : Karakteristik gevşeme zamanını





## **TABLO LİSTESİ**

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan malzemelerin fiziksel özellikleri.....22

Tablo 3.2. Numuneler ve içerik bileşenleri.....23





## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Polimer morfoloji çeşitlerinin SEM görüntüleri.....	4
Şekil 2.2 Akrilonitril bütadien stiren monomerleri.....	4
Şekil 2.3 Akrilonitril bütadien stiren polimer eldesi.....	5
Şekil 2.4 Sikloolefin kopolimerlerinin kimyasal yapısı.....	11
Şekil 2.5. Norbornenin molekül yapısı.....	11
Şekil 2.6. Sikloolefin kopolimer polimerizasyonu .....	12
Şekil 2.7. A sınıfı COC'lerin kimyasal yapısı .....	13
Şekil 2.8. B sınıfı COC'lerin kimyasal yapısı.....	13
Şekil 2.9. C sınıfı COC'lerin kimyasal yapısı.....	14
Şekil 2.10. D sınıfı COC'lerin kimyasal yapısı.....	14
Şekil 2.11. Kayma gerilimi şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.12. Metal plakalar arasına sıkıştırılmış sıvı üzerinde kesme gerilmesinin etkisi .....	15
Şekil 2.13. Gerinim hızının çeşitli sıvı türleri üzerindeki etkisi.....	17
Şekil 2.14. Depolama modülü ( $E'$ ) ve kayıp modülü ( $E''$ ) arasındaki faz farkı gösterimi .....	18
Şekil 2.15. Kompleks elastisite modülünün ( $E^*$ ), $E'$ ve $E''$ grafiğinde gösterimi.....	18
Şekil 3.1. SEM, FEI Quanta FEG 450 görseli.....	24
Şekil 3.2. Discovery Hybrid Rheometer-1, DHR-1.....	25
Şekil 4.1. ABS/COC (E140) serisi harman örneklerinin (a-b) (E140)65- ABS35, (c-d) (E140)50-ABS50, (e-f) (E140)65-ABS35 SEM görüntüsü.....	27
Şekil 4.2. ABS/COC (8007) serisi harman örneklerinin (a-b) (8007)65- ABS35, (c-d) (8007)50-ABS50, (e-f) (8007)65-ABS35 SEM görüntüsü.....	28
Şekil 4.3. ABS/COC (E140) serisi harman örneklerinin (a-b) (6013)65- ABS35, (c-d) (6013)50-ABS50, (e-f) (6013)65-ABS35 SEM görüntüsü .....	29
Şekil 4.4. ABS/COC (E140) serisi harman örneklerinin (a-b) (6017)65- ABS35, (c-d) (6017)50-ABS50, (e-f) (6017)65-ABS35 SEM görüntüsü.....	30
Şekil 4.5. (a) COC-E140, (b) COC-8007, (c) COC-6013 ve (d) COC-6017 serisi numuneler için $G'$ değerlerinin zamana karşı değişimi.....	31



Şekil 4.7. (a) COC-E140, (b) COC-8007, (c) COC-6013 ve (d) COC-6017 serisi numuneler için $G''$ değerlerinin açısal frekansla değişimi...	34
Şekil 4.8. Karışımların ABS içeriği ile (a) $G'_{rel.}$ ve (b) $G''_{rel.}$ 'deki değişimi....	34
Şekil 4.9. (a) COC-E140, (b) COC-8007, (c) COC-6013 ve (d) COC-6017 serisi örneklerin Cole-cole grafikleri.....	36
Şekil 4.10. (a) COC-E140, (b) COC-8007, (c) COC-6013 ve (d) COC-6017 serisi numunelerin kesme hızına bağlı viskozite değerleri.....	37
Şekil 4.11. (a) COC-E140, (b) COC-8007, (c) COC-6013 ve (d) COC-6017 serisi numuneler için $E'$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	39
Şekil 4.12. Karışımların ABS içeriği ile $E'_{rel.}$ 'deki değişimi.....	40





# AKRİLONİTRİL BÜTADİEN STİREN (ABS) / SİKLOOLEFİN KOPOLİMER (COC) HARMANLARININ MEKANİK VE REOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

## ÖZET

Polimerlerin harmanlanması, yeni ve/veya seçici olarak geliştirilmiş özelliklere sahip yeni polimerik malzemelerin geliştirilmesi açısından birçok avantaj sunar. Bir polimer karışımının nihai özellikleri, doğru bileşenleri seçerek, bileşenlerin bileşimini ve faz morfolojisini değiştirerek hassas bir şekilde ayarlanabilir. Bu nedenle, literatürde, birçok araştırmacı, belirli uygulamalar için belirli bir özelliğe sahip yeni polimerik karışımların geliştirilmesi, belirli bir polimer karışımının nihai özellikleri, değişen bileşim ile optimize edilmesi, harman bileşenlerinin bir uyumlaştırıcı veya diğer kimyasal tekniklerle uyumlu hale getirilmesi ve belirli uygulamalar için belirli faz morfolojileri literatürde geniş çapta araştırılmıştır.

Bu çalışmada, akrilonitril bütadien stiren (ABS) polimeri ve farklı tipte/oranda norbornen içeriğine sahip sikloolefin kopolimer (COC) esaslı kompozitler eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmış ve elde edilen harmanların mekanik, morfolojik ve reolojik davranışları incelenmiştir. Farklı içeriklere sahip harmanlar laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstrüderde hazırlanmış olup, harmanlardaki değişimler rotasyonel reometrede gerçekleştirilen testlerle incelenmiştir.

Kullanılan örneklerin morfolojik özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

Ayrıca, COC'nin ko-monomer bileşimi ile harmanların interfaz etkileşimleri, harman morfolojisi, kullanım sıcaklık limitleri ve viskoelastik özellikleri arasındaki ilişki de araştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Sikloolefin kopolimerler, Akrilonitril bütadien stiren, Polimer harmanları, Polimer harman morfolojileri, Polimer harman reolojisi



# **CYCLO-OLEFIN COPOLYMER (COC)/ POLY(ACRYLONITRILE-BUTADIENE-STYRENE) (ABS) BLENDS: STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS AND MORPHOLOGICAL, RHEOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES**

## **ABSTRACT**

Blending of polymers offer many advantages in term of developing new polymeric materials with novel and/or selectively enhanced properties. The final properties of a polymer blend can be tuned precisely by selecting the right components, varying the composition of ingredients and phase morphology. Therefore, in literature, many researchers have been studying development of new polymeric blends with a specific property for specific applications, optimizing final properties of a particular polymer blend by varying composition, compatibilization of the blend components by a compatibilizer or other chemical techniques, and obtaining definite phase morphology for particular applications have been investigated widely in the literature.

In this study, acrylonitrile butadiene styrene (ABS) polymer and cycloolefin copolymer (COC) based composites with different types/rates of norbornene content were prepared by melt blending method and the mechanical, morphological and rheological behaviors of the obtained composites were investigated. Series with different content ratios were prepared in a laboratory scale twin screw extruder, and the changes in the blends were examined by tests performed in a rotational rheometer.

Morphological features in the series used were determined by scanning electron microscopy (SEM) microstructure studies.

In addition, the relationship between the comonomer composition of COC and the interphase interactions of the mixtures, blend morphology, usage temperature limits and viscoelastic properties were also investigated.

**Keywords:** Cycloolefin copolymers, Acrylonitrile butadiene styrene, Polymer blends, Polymer blend morphology, Polymer blend rheology



## 1. GİRİŞ

Polibütadien varlığında stiren ve akrilonitril ile sentezlenen akrilonitril-bütadien-stiren (ABS), endüstriyel uygulamalar için düşük sıcaklıklarda yeterli darbe dayanımı, küçük veya hassas plastik parçalar, parlak yüzey görünümü ve düşük maliyet sağlar. Bu özellikleri ile ABS, tüketici elektroniği, oyuncaklar, otomotiv parçaları, 3D filamentler, bavul vb. birçok uygulamada kullanılmaktadır. ABS'nin en büyük dezavantajı, yüksek performanslı uygulamalar için polikarbonatlar, poliamidler vb. gibi diğer mühendislik termoplastiklerine kıyasla zayıf alevlenme ve kimyasal direnci, düşük sertliği ve darbe direnci olarak sayılabilir. Bu bağlamda, ABS'nin polikarbonatlar (PC), poliamidler (PA), polibütilen teraftalat (PBT), stiren-akrilonitril (SAN) gibi diğer mühendislik termoplastikleri ile karışımları önemli bilimsel ve ticari ilgi alanına sahiptir. ABS ve yüksek performanslı mühendislik termoplastiklerinin harmanlanması çabasında ABS, işlenebilirlik kolaylığı ve yüksek darbe direnci sağlarken; mekanik, termal ve enerji absorpsiyon özelliklerini de iyileştirir. ABS/mühendislik termoplastik karışımlarının hazırlanması, karışım bileşenlerinin uyumsuzluğunu azaltmak için farklı katkıların kullanılması, bazı mekanik özellikleri iyileştirmek için farklı inorganik dolgu maddelerinin katılması, ABS'nin ko-monomer oranının etkisi ve işleme koşulu ile ilgili birçok bilimsel çalışmada karışımların nihai özellikleri ve karışım bileşimi ile faz morfolojisinin değişimi de detaylı olarak incelenmiştir.

Etilen ve norbornenin metalosen bazlı katalizör ile kopolimerizasyonu ile sentezlenen sikloolefin kopolimerleri (COC), yeni nesil bir mühendislik termoplastikleri sınıfıdır. COC'lerdeki hacimli siklik olefin birimleri nedeniyle, kopolimer sınıfının çoğu amorf yapıya, yüksek cam geçiş sıcaklığına ( $T_g$ ) ve optik olarak şeffaf özelliklere sahiptir. Ayrıca, monomer bileşimine bağlı olarak COC'ler, -6 ila 178 °C arasında değişen  $T_g$  gibi değişken (veya ayarlanabilir) özelliklere, elastomerik ila yüksek derecede camı arasında değişen fiziksel özelliklere sahiptir. Bu değişken (veya ayarlanabilir) özelliklerle COC'ler, elektrik-elektronik, optik ve aydınlatma, inşaat ürünleri, tıbbi ve ambalaj uygulamaları gibi farklı termal ve mekanik özellikler gerektiren çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Literatürde farklı polimerler ile hazırlanan COC'ler, organik/inorganik dolgu maddeleri ile hazırlanan kompozitler ve farklı kimyasal yapılara sahip kalitelerin karışımlarının mekanik, reolojik ve fiziksel özelliklerini

inceleyen birçok çalışma bulunmaktadır [1]. Bisfenol A gibi zararlı bir bileşen içermeyen COC'ler, diğer amorf polimerlerle hazırlanan ABS/PC, ABS/PA ve diğer ABS karışımları yerine COC/ABS karışımlarının çeşitli uygulamalarda kullanılacağı öngörülmektedir [2].

Buradan hareketle, tez kapsamında farklı oranlarda norbornen içeren dört farklı COC kopolimer ile ABS farklı oranlarda harmanlanarak morfolojik, reolojik ve temel mekanik özellikler incelenmiştir. Tez kapsamında ayrıca elde edilen bulguların değerlendirilmesiyle monomer bileşimine göre ABS ve COC arasındaki yapısal uyumluluğun değişimi, oluşan harman morfolojisinin polimer oranlarına göre değişimi gibi mikro-yapı ile ilgili bazı özellikler de değerlendirilmiştir.



## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Polimer harmanları

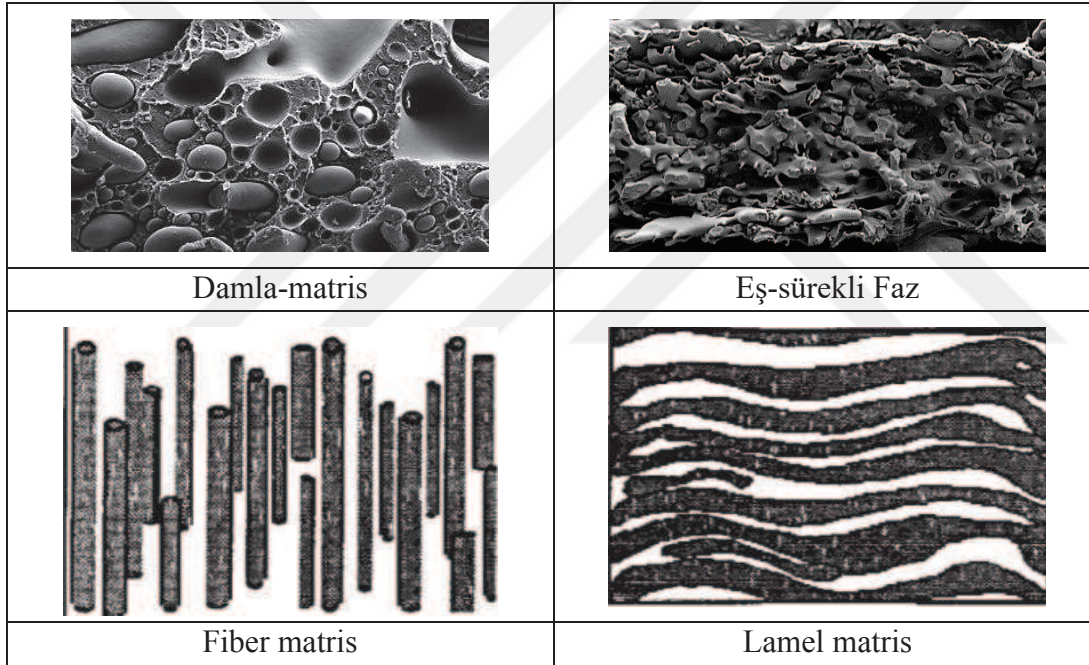
Polimer harmanları, iki veya daha fazla polimerin aralarında kimyasal bir etkileşim olmaksızın, fiziksel yöntemlerle bir araya getirilmesi ile elde edilen çoklu polimer karışımlardır. Polimerlerin harmanlanması, her iki bileşenin sahip olduğu fiziksel özelliklerin kombinasyonu ile farklı ve daha üstün fiziksel, mekanik özelliklere sahip yeni malzemelerin hesaplı ve ticari polimer şekillendirme süreçlerine (ekstrüzyon vs) uygun üretim yöntemleriyle elde edilme avantajına sahiptir [3,4].

Harmanların dünyadaki toplam polimer üretiminin yaklaşık %36'sını oluşturduğu, ticari polimer harmanların yıllık üretiminin 51 milyon ton civarında olduğu ve bu alandaki yeni gelişmelerle polimer harmanların kullanımının artmakta olduğu bildirilmiştir [3].

Polimer harmanların, ticari ürünlerde kullanılmak için başlıca nedenleri; düşük sıcaklıklardaki darbe dayanımı, zayıf, kırılabilir plastiklerin (poliamid, polipropilen vs) bu özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kullanımlarıdır. Bazı termoplastiklerin günlük hayattaki kullanımları açısından önemli bir problem oluşturan düşük darbe dayanımı özellikleri, polimerin daha yumuşak ve elastomerik bir polimer ile, ana yapının fiziksel özelliklerinde bozulmaya yol açmayacak şekilde, belirli oranda harmanlanmalarıyla iyileştirilmektedir [5]. Polimer harmanların fiziksel özellikleri, bileşenlerin oranına, mikro-yapı oluşumuna, bileşenlerin yapıdaki dağılım ve büyüklüklerine, bileşenler arası ara yüzey etkileşimlerine ve şekillendirme süreçlerinden kaynaklı ısıl-mekanik etkilere bağlıdır. Ayrıca polimer harmanı oluşturan bileşenlerin birbiriyle uyumlu ya da uyumsuz oluşları da harmanın fiziksel özellikleri üzerinde etkili olan en önemli yapısal faktörlerdendir [5,6]. Polipropilenin (PP) sert ve kırılabilir olması gibi olumsuz özelliklerinin yanında, birçok çözücüye karşı dayanıklı, zehirsiz ve düşük maliyetli olması, ticari olarak en çok kullanılan üç polimerden biri olmasını sağlamaktadır. Termoplastik poliüretanlar (TPU) ise, yüksek performanslı polimerler olup, köpük, kaplama ve laminasyon, elastomer, fiber gibi çok farklı uygulamalara sahiptirler. Yüksek polariteye sahip TPU ile polar olmayan PP'nin harmanları uyumsuzdur.

### 2.1.1 Polimer harmanlarda morfoloji

Polimer harmanlarda morfoloji, kullanılacak olan polimerin özelliklerinin belirlenmesi açısından oldukça önem arz etmektedir. Çoğu polimer harmanları yüksek molekül ağırlıkları ve olumsuz etkileşimlerinden dolayı uyumsuzdur ve bu çoklu-faz yapısına neden olur. Polimer harmanlarında damla-matris morfolojisi, fiber-matris morfolojisi, lamel yapı morfolojisi ve eş-sürekli faz morfolojisi olmak üzere dört temel tip morfoloji çeşidi vardır. Bu dört farklı tipteki morfoloji bileşenlerin reolojik özelliklerine, ara yüzey gerilimlerine, harman kompozisyonuna ve proses şartlarına bağlıdır.

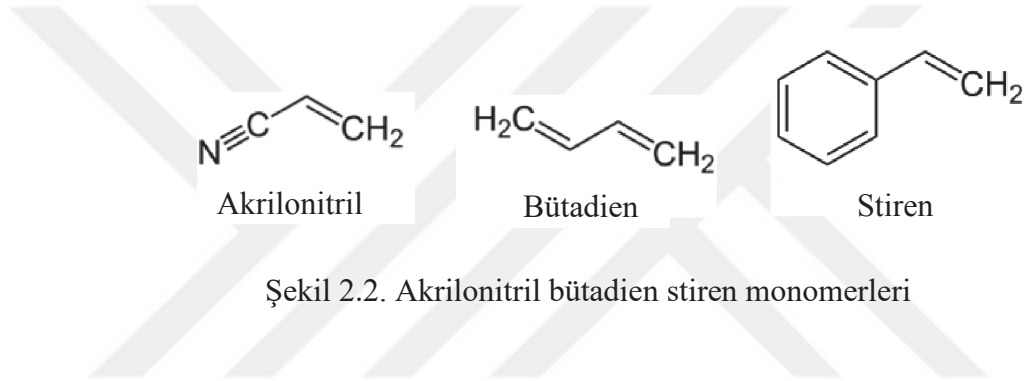


Şekil 2.1. Polimer morfoloji çeşitlerinin SEM görüntüleri

Polimer harmanlarında uyumluluk; iki polimer bileşeninin harmanlandıktan sonraki oluşturduğu nihai üründe, harman içinde ara yüzey oluşmuyorsa, malzeme morfolojik olarak tek ürün gibi davranıyor ve camsı geçiş sıcaklığı tek ise uyumludur. Uyumsuzluk ise; polimerik moleküllerin konfigürasyonu, moleküler ağırlık ve moleküler ağırlık dağılımı, sıcaklık, basınç, stres alanı, katkı maddeleri vb koşullara bağlı olarak sınırlı olup karışmazlar ve uyumluluk gerektirirler [3,4].

## 2.2 Akrilonitril bütadien stiren (ABS)

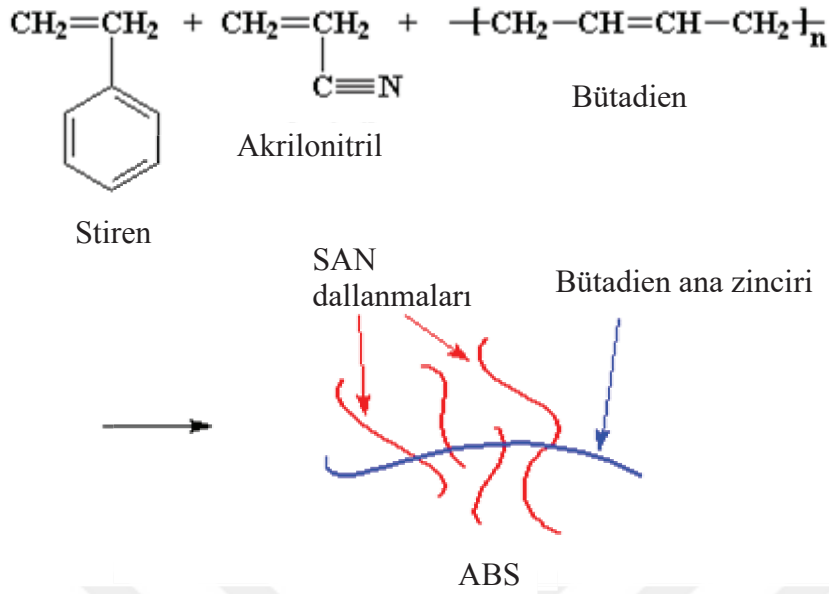
Akrilonitril-bütadien-stiren; akrilonitril, bütadien ve stirenden sentezlenen (Şekil 2.2), ticari mühendislik plastiklerinin genel uygulamalarında düşük sıcaklıklarda yeterli darba dayanımı gösteren, küçük ya da hassas plastik parçaların üretiminde düşük kalıp çekmeleri olan, parlak yüzey sağlayan ve düşük üretim maliyetine sahip polimerlerdir. Bu özellikleri sayesinde, tüketici elektroniği, oyuncaklar, otomotiv parçaları 3B filamentler, bavullar gibi birçok uygulamalarda kullanılmaktadır. Yüksek performans uygulamalarında kullanılan PC, PA gibi mühendislik termoplastiklerine göre, zayıf yanma ve kimyasal direnç, düşük sertlik, darbe direnci ve yüksek ısıl bozunma sıcaklıkları ABS'lerin en büyük dezavantajlarıdır [7,8].



Şekil 2.2. Akrilonitril bütadien stiren monomerleri

### 2.2.1 Kimyasal olarak sentezlenmesi ve kimyasal özellikleri

ABS stiren ve akrilonitril monomerlerinin polibütadien için polimerizasyonu ile elde edilen bir kopolimerdir. İçerik olarak; %15-35 arası akrilonitril, %5-30 arası bütadien ve %40-60 arası stiren içeren ve değişkenlik gösterebilen ABS'ler, akrilonitril ve stirenin kısa zincirleri ile polibütadienin uzun zincirlerinin çapraz bağlanması sonucu meydana gelirler. Bu iki fazlı yapı, akrilonitrilden gelen sertlik, ısı ve kimyasal direnç özelliklerini birleştirir; bütadienden aldığı tokluk ve stirenden aldığı mukavemet, işlenebilirlik ve sertliğin kombinasyonu ile en çok yönlü olan mühendislik termoplastiklerden biri haline getirmiştir [7,8].



Şekil 2.3. Akrilonitril bütadien ve stirenden ABS eldesinin şematik gösterimi

### 2.2.2 Kimyasal özellikleri

ABS'lerin mükemmel kimyasal direnç özellikleri, akrilonitrilin güçlü polaritesinden kaynaklanır. Yüksek akrilonitril seviyelerinde ABS'ler polar solventler dahil olmak üzere aşırı agresif ortamlarda bile mekanik özellikleri koruyabilirler. Çok yüksek akrilonitril seviyelerinde ABS oksijen ve karbondioksit için bariyer olarak kullanılır. Çözücü penetrasyonuna karşı direnç ve çözücüye maruz kaldıktan sonraki daha yüksek çatlak yüzey enerjisi kombinasyonu, ABS kimyasal direncinin temel bileşenidir [9].

ABS'in polibütadien bileşeninin doymamış grupları termal olarak başlatılan oksidasyona karşı hassastır. Bütadien çift bağının kimyasal olarak parçalanması, kauçuk sertleşmesinden en çok etkilenen fiziksel özelliklerde istenmeyen değişikliklere yol açabilir ve bunlar tokluk, modül ve akma mukavemetini içerir. Doymamış akrilonitril grubunun imid kromoforları oluşturmak üzere parçalanması, ABS'in artan sarılığı ile sonuçlanabilir [10].

ABS'ler UV dalga boylarına maruz kaldıklarında polimer moleküllerinin kovalent bağları serbest radikaller oluştururlar ve bu serbest radikaller oksidasyona ve karboksilik asit (COOH) gruplarının oluşumuna karşı hassastır. Reaksiyonlar fazla sayıda meydana geldiğinde polimerlerin fiziksel özellikleri de önemli ölçüde etkilenir.

ABS UV'ye maruz kaldıktan sonra, bütadien bileşenin çift bağı oksijen ile reaksiyonlar yoluyla yok edilebilir. Bunun sonucu olarak, bütadienin enerjisi elastik olarak absorbe etme yeteneğinin azalması nedeniyle malzeme tokluğunda azalma meydana gelir. Fotooksidasyon, tekrarlanan maruz kalma ile renklerin sararmasına veya solmasına neden olan istenmeyen etkilerdir. Birçok ABS dış mekan uygulamalarında kullanıldığı sırada önemli ölçüde UV'ye maruz kalmaktadır ve bu durum UV'nin plastik malzeme üzerindeki etkilerini sınırlamak için bir dizi yaklaşım geliştirilmesine neden olmuştur. UV etkilerini azaltmak için polimerlerde yaygın olarak; UV emiciler, peroksit ayrıştırıcılar, serbest radikal tutucu gibi katkılar stabilizatör olarak kullanılmaktadır.

### **2.2.3 ABS türevleri ve kullanım alanları**

ABS, stiren ve akrilonitril kopolimerden (SAN) oluşan termoplastik bir matris içinde dağılmış, genellikle polibütadien veya bir bütadien kopolimeri olan partikül kauçuktan oluşur. Elastomerik partiküllere kimyasal olarak eklenmiş veya "aşılınmış" SAN'ın varlığı, kauçuğu SAN bileşeni ile uyumlu hale getirir. Yapısal ve bileşim parametrelerinin değiştirilmesi, belirli ürün gereksinimlerini karşılamak için özelliklerin uyarlanması önemli ölçüde çok yönlülük sağlar.

Akrilonitril-stiren-akrilat (ASA) polimerleri ABS ile bariz benzerliklere sahiptir ancak ASA yalnızca 1960'larda geliştirilmiştir. ASA polimerleri, esasen, bir akrilat kauçuk ile darbe modifiye edilmiş SAN polimerleridir. ASA yapmak için en erken girişim, kauçuk faz olarak bütül akrilat kullanan Monsanto'dan Herbig ve Salyer tarafından yapılmıştır.

Geniş özellik dengesi ve geniş işleme penceresi, ABS'nin en çok satan mühendislik termoplastik haline gelmesini sağlamıştır. ABS, ticari plastikler ve diğer yüksek performanslı mühendislik termoplastikleri arasında bir "köprü" polimeri olarak benzersiz bir konuma sahiptir. ABS reçinesi için dünya çapında en büyük hacimli uygulamalar cihaz, otomotiv, elektrik/elektronik ve boru pazarlarındadır. ABS, bu pazarlarda modifiye polifenilen oksit, polikarbonat, polivinil klorür, polistiren ve polipropilen ile rekabet etmektedir.

Cihaz pazarı uygulamalarının çoğu için ABS malzemeler kullanılır. Bu uygulamalar ve diğer birçok uygulamalar için çok özel gereksinimleri karşılamak için ABS'lerin

ekstrüzyon gradeleri geliştirilmiştir. Buzdolabı iç aksamaları uygulamaları, ısıyla şekillendirme, kimyasal direnç, düşük sıcaklık etkisi ve ısıyla şekillendirilmiş yüzey parlaklığı için iyi bir erime mukavemeti gerektirir. Ekstrüzyon gradeleri ayrıca boru pazarında drenaj boruları, kanalizasyon boruları ve bazı yeraltı elektrik borularında kullanılmaktadır. Cihaz pazarındaki diğer uygulamalar arasında küçük mutfak aletleri, küçük ev aletleri, elektrikli süpürgeler ve enjeksiyon kalıplı muhafaza uygulamaları yer alır.

ABS'ler otomotiv pazarında, otomobilin hem iç hem de dış cephesindeki uygulamalarda kullanılmaktadır. İç uygulamalar, gösterge panellerini, kanalları, konsolları, kapı parçalarını (sütun direkleri) ve diğer daha küçük iç parçaları içerir. Bu uygulamalar yüksek akış, işleme kararlılığı ve işlevsel parça bozulma sıcaklıkları gerektirir. Dış parçalar, bazı modellerde ayna muhafazaları, ön radyatör ızgaraları ve far muhafazalarını içerir. Doğrudan güneş ışığına maruz kalan parçalar, sıkı hava koşullarına dayanıklılık gereksinimleri gerektirir. Ayrıca otomotiv pazarında dekoratif trim ve menfez gibi uygulamalarda ABS kaplama kaliteleri kullanılmaktadır. Kaplama kaliteleri, mükemmel plaka yapışması, düşük sıcaklıkta süneklik ve yüksek sıcaklık direnci gerektirir.

Elektronik/elektrik pazarında kullanılan çoğu ABS polimeri enjeksiyon kalıplama kaliteleridir. Bu pazar, telefonlar için genel amaçlı ABS sınıfları veya bilgisayar muhafazası için alev geciktirici sınıflar ile sonuçlanan çeşitli performans gereksinimleri gerektirir. Diğer ABS uygulamaları, tıbbi ekipman, oyuncaklar, bagaj, alet kutuları ve diğer dayanıklı mallardaki bileşenlerdir [3,11].

#### **2.2.4 Fiziksel özellikleri**

Darbe Dayanımı: Ticari ABS malzemelerinin darbe dayanımları içerik yüzdeleri, kalınlık, dolgu oranı gibi değişkenlere bağlı olarak değişkenlik gösterir. Ana faktörler arasında kauçuk matris yapışmaları, kauçuk parçacık boyutu ve dağılımı, kauçuk içerik ve seviyesi, kauçuk parçacıkların çapraz bağ yoğunluğu, kauçuğun camsı geçiş sıcaklığı, test sıcaklığı, gerinim oranı, yönlenme, matris bileşimi ve matris moleküler ağırlığı yer alır. Genel olarak daha yüksek kauçuk (bütadien) içeriğine sahip malzemeler, kauçuk alanın bütünlüğü çapraz bağlanma ile korunduğu için, daha yüksek darbe mukavemetlerine sahiptir [9].

Çekme Dayanımı: ABS ürünlerinin çekme modülü, akma gerilimi ve kopmada çekme mukavemeti ve uzaması: 0,92 GPa, 1851 MPa, 1755 MPa, %1,51 arasında olup, yaklaşık %2,5-3,5'e eşit bir gerinimde verim sağlar [9]. Daha yüksek gerinim oranı ve daha düşük sıcaklık, artan akma gerilimi ve modülüne ayrıca kopma uzamasının azalmasına neden olur. Çoğu ABS polimerlerinde, gerilimli beyazlama ve akmayı lokalize olmuş boyunlaşma takip eder. Boyun yoğun bir şekilde oluşur ve numune, boyun bölgesinde stres/gerilim arttığı için yüksek darbe dayanımına sahip polistirenden (HIPS) daha düşük bir gerinim seviyesinde kırılır [9]. Kauçuk seviyesi, çekme özelliklerini belirlemede baskın bir faktör olup, daha yüksek kauçuk fazı, modül, akma gerilimi ve kopma uzamasının artmasını sağlar [9].

Elektriksel Özellikleri: ABS'lerin elektriksel özellikleri geniş bir frekans aralığında oldukça sabittir ve sıcaklık, nem seviyesindeki değişikliklerden etkilenmezler. Aynı zamanda iyi bir yalıtıcıdır. Yalıtkanlar elektrik yükünü iletmezler ancak biriktirirler. Plastikler de düşük yüzey iletkenliği nedeniyle elektrik yüklerini biriktirirler. Yüzey yüklerinin birikmesini azaltmak için, kalıplama formülasyonlarına veya kalıplanmış nesnelerin yüzeylerine antistatik katkı maddeleri eklenir [9].

Termal Oksidatif Stabilité: ABS malzemelerin ısıl bozulması, yumuşama ve camı geçiş sıcaklığı birçok test yöntemi mevcuttur. ABS, otoksidasyona uğrar ve oksijen tüketim reaksiyonunun kinetik özellikleri, otokatalitik serbest radikal zincir mekanizması ile tutarlıdır [12]. ABS'nin oksidasyon hızının polibütadien ve SAN ile karşılaştırılması, polibütadien bileşeninin oksidasyona termoplastik bileşenden önemli ölçüde daha duyarlı olduğunu gösterir. Bu koşullar altında polibütadien oksidasyonu, çapraz bağlanma ve polar oksitlenmiş grupların katılması nedeniyle kauçuğun gevrekleşmesine neden olur; ABS'deki elastomerin bu şekilde gevrekleşmesi, darbe dayanımının kaybolmasına neden olur [13]. Ayrıca çalışmalar oksidasyonun graft SAN'ın elastomerden ayrılmasına neden olduğunu ve bunun da darbe bozulmasına katkıda bulunduğunu göstermiştir. Fırında yaşlandırılmış numunelerin incelenmesi, önemli ölçüde bozunmanın dış yüzeyle sınırlı olduğunu, yani oksidasyon işleminin difüzyonla sınırlı olduğunu göstermiştir [13]. Oksidasyon hızlarının numune kalınlığına bağlı olduğu gözlemi bu sonuçla tutarlıdır [19]. Yüksek hızlı delme testleri ile yapılan darbe özelliği ölçümleri, yüzey kırılmasının sünekten gevrek hale

dönüştüğü bozulmuş tabakanın kritik kalınlığının yaklaşık 0,2 mm olduğunu göstermiştir. Bozulmuş tabakanın kaldırılması sünekliği geri kazandırır [13].

Gevrek bir yüzeyin darbe üzerindeki etkilerinin bir gösterimi, SAN ile kaplanmış ABS kullanılarak elde edilmiştir [13]. Oksidasyon oranları, renklendiriciler gibi katkı maddelerinden önemli ölçüde etkilenebilir [14]. Termal oksidatif stabiliteyi değerlendirmek için test yöntemleri arasında oksijen absorpsiyonu [14,15], termal analiz [16,17], fırında yaşlandırma ve kimyasal ışıltama yer alır [18]. Bu tür teknikler esas olarak ABS'deki kauçuk bileşenin oksijenle reaktivitesini yansıtır. Antioksidanların oksidatif stabiliteyi önemli ölçüde iyileştirdiği gösterilmiştir [19,20]. Engellenmiş (hindered) fenoller, tiyodipropiyonatlar ve fosfitler, işleme veya son kullanım stabilitesini iyileştirmede etkili olabilir.

ABS gibi çok fazlı sistemlerde, stabilizatörler, bileşen fazlar arasında bölünebilir. Bu nedenle, her fazdaki katkı maddesi konsantrasyonu, potansiyel olarak katkı etkinliğini etkileyen eklenen veya ortalama konsantrasyondan önemli ölçüde farklı olabilir. Kauçuk fazda katkı maddesinin konsantrasyonuna izin vermek için kauçuk sınır stabilizatörlerinin kullanımı araştırılmıştır [17]. ABS'deki stabilizatörlerin bölümlenme davranışını belirlemek için xeds (enerji dağılımlı x-ışını analizi) kullanan taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Kauçuk ve termoplastik fazlar arasında çeşitli geleneksel stabilizatörlerin bölünmesinin, çözünürlük parametre değerleri ile bağıntılı olduğu gösterilmiştir [17,21].

Reolojik Özellikleri: ABS'nin eriyik reolojisine ilişkin faktörler arasında kauçuk parçacık boyutu ve boyut dağılımı, kauçuk düzeyi, aşırı düzeyi, aşılansmış SAN'ın moleküler ağırlığı, matrisin moleküler ağırlığı ve moleküler ağırlık dağılımı ve matris ile aşılansmış SAN'ın bileşimi yer alır [2,11]. Ayrıca katkı maddeleri (yani, plastikleştiriciler, yağlayıcılar, dolgu maddeleri vb.), artık monomerler ve su, kesme hızı ve sıcaklık gibi başka faktörler de vardır. Kauçuk seviyesini ve/veya aşırı seviyesini artırarak jel fazını (kauçuk ve aşırı SAN dahil) arttırmak viskoziteyi artırır. Viskozite ayrıca matrisin AN içeriği artırılarak, matris ve aşılansmış SAN kopolimerlerinin moleküler ağırlığı artırılarak veya partikül boyutu azaltılarak da artırılır. Artık monomerler ve su, viskoziteyi azaltmak için plastikleştiriciler olarak işlev görebilir.

ABS'nin reolojik davranışı literatürde kapsamlı bir şekilde tartışılmıştır. Pek çok çalışma, ABS eriyiğinin  $G'$  (kesme depolama modülü) ve  $G''$  (kayma kaybı modülü) viskoelastik fonksiyonlarının, düşük frekans ve yüksek sıcaklık bölgelerinde özel bir davranış gösterdiğini bildirmektedir [2].

Parlaklık ve Kalıplanmış Parlaklık: Kauçuk parçacık boyutu ABS parlaklığı için önemli bir faktördür ve parlaklığın logaritmasının parçacık boyutu ile doğrusal olarak azaldığı bulunmuştur (Lednický ve ark.). Kalıplama sırasında da birçok başka faktör parlaklığı etkilemiştir. Yüksek kalıp yüzey sıcaklığı, hızlı enjeksiyon hızı ve yüksek enjeksiyon basıncı gibi parametreler ABS parlaklığını arttırmırlar. Kauçuk parçacık aglomerasyonunu artıran yapısal parametreler (aşılanmış ve matris SAN'lar arasındaki bileşimsel AN uyumsuzluğu, aşu düzeyi, kauçuk parçacık boyutu ve aşu moleküler ağırlığı gibi) parlaklığı azaltır.

### **2.2.5 ABS harmanları**

ABS üreticileri, ABS'nin sağladığı özelliklerden yararlanmak için diğer polimerlerle karışımlar ve alaşımlar geliştirmişlerdir. Polimer harmanı, ağırlıkça en az %2 oranında iki veya daha fazla polimer veya kopolimer içeren karışımlardır. Polimer alaşımları ise, modifiye interfaz ve morfolojiye sahip, karışmaz ve uyumlaştırılmış karışımlardır.

PC/ABS harmanları, özellikleri neredeyse katkı maddesi gibi olduğu için ve maliyet-performans oranları düşük olduğu için giderek daha önemli hale gelmiştir. Bu harmanlar, PC'nin mükemmel mekanik özellikleri, darbe ve ısı direnci ile birlikte ABS'nin işlenebilirliğine sahiptir. Bileşimi ve morfolojiyi değiştirerek performansı nihai ürün gereksinimlerine göre uyarlamak mümkündür. Buna örnek olarak, PC içeriğinin değiştirilmesi, vicat-b yumuşama noktasını arttırarak 112 °C'den 134 °C'ye çıkmasına neden olur. PC/ABS harmanları yüksek boyutsal kararlılık, düşük büzülme, düşük nem emme, yüksek tokluk ve sertlik, düşük voltaj ve düşük güç aralığında iyi elektriksel özellikler ve -50 °C'den itibaren iyi darbe direnci göstererek PC'nin etki aralığını genişletir. PC/ABS harmanları, özellikle enjeksiyon kalıplamanın yüksek kesme hızlarında mükemmel akış özellikleri gösterirler. PC/ABS harmanları, oda sıcaklığında yüksek gerilme mukavemeti ve yüksek eğilme modülü gösterirler. PC ısı direnci ve tokluk sağlarken, ABS işlenebilirlik özellikleri sağlarlar.

PVC/ABS harmanları (PC ile olanlar gibi) büyük ticari öneme sahiptir. Harmanlar, mükemmel işlenebilirlik (örneğin, PVC'nin termal kararsızlığı işlemenin dikkatli bir şekilde kontrol edilmesini gerektirse de plaka dışına çıkma ve kabarma olmaz), yüksek darbe mukavemeti, UV stabilitesi, alev direnci, düşük maliyetle hava koşullarına dayanıklılık ve mükemmel maliyet performans oranı sunar. ABS darbe mukavemeti ve işlenebilirliği sağlarken, PVC UV stabilitesi ile doğal alev geciktiriciliği sağlar.

Naylon/ABS harmanları hem düşük hem de yüksek sıcaklıklarda yüksek darbe dayanımı sağlamanın yanında, nem hassasiyeti ve kimyasal direnci de azaltır. ABS düşük nem emilimi ve darbe dayanımı sağlarken, naylon önemli ölçüde termal ve kimyasal direnç özellikler sağlar. Naylon/ABS harmanları, elektrikli süpürge ve elektrikli alet muhafazalarında kullanılır.

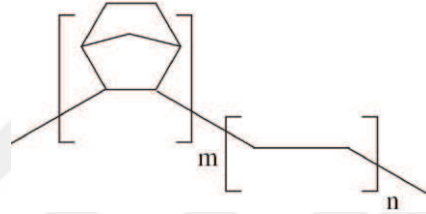
PEST(Termoplastik poliesterler; PET, PBT) /ABS harmanları, çok iyi kalıplanabilirlik, düşük kalıplama sonrası büzülme ve eğilme, gerilim çatlak direnci, yüksek parlaklık, yüksek sıcaklık, tokluk ve mekanik mukavemet sağlarlar. Ayrıca 140 °C'nin altındaki sıcaklıklarda yüksek ısı direnci, düşük büzülme, iyi boyutsal kararlılık, darbe direnci, aşınma ve yırtılma direnci, termal ve hava koşullarına dayanıklılık ve ayrıca solvent (benzin, motor yağı vb.) ve kimyasallara karşı dayanıklılık gösterirler. SMA (stiren maleik anhidrit)/ABS harmanları da PEST/ABS harmanlarıyla benzer özellikleri göstermektedir [9,11].

TPU/ABS harmanları, TPU'nun tokluğu ve boyanabilirliği ile ABS'nin düşük sıcaklıklardaki darbe dayanımı ve yeterli HDT'si olmak üzere kendi özellikleri olan iki ana bileşenin özelliklerinin kombinasyonunu kullanmak üzere formülize edilmiştir [9]. Bu harmanın ana performans özelliği, -40 °C'ye kadar mükemmel darbe davranışlarıdır. Ayrıca TPU, sürtünme önleyici özellikleri, aşınma direncini, düşük sıcaklık darbe dayanımını ve kimyasal direnci geliştirir.

PSF(Polisülfon)/ABS harmanlarında, akışkanlığı geliştirmek ve maliyeti düşürmek için ABS kullanılırken, PSF yüksek sıcaklıklarda şekil tutmayı PC'ye benzer fakat daha etkin bir şekilde iyileştirmek için kullanılır. PSF/ABS harmanları iyi işlenebilirliğe, tokluğa (özellikle çentikli izod darbe mukavemetine), plakalanabilirliğe, hidrolitik stabiliteye ve ekonomik bir yapıya sahiptir.

### 2.3 Sikloolefin kopolimer (COC)

Kimyasal yapısında olefin ve halkalı yapıya sahip norbornen monomeri içeren, tamamen ya da yüksek oranda amorf olan sikloolefin kopolimerler (COC), yapısındaki monomerlerin kopolimerizasyonu ile elde edilir. Yüksek ışık geçirgenliği, mükemmel termal dayanıklılık, düşük su buharı ve gaz geçirgenliğine sahip, birçok mühendislik plastiğinden daha iyi mekanik dayanımları olan polimerlerdir. Fiziksel özellikleri yapısındaki norbornen miktarına göre değişiklik gösterirler. İçerdiği norbornen miktarına bağlı olarak COC'lerin camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ )  $-6^{\circ}\text{C}$  ile  $178^{\circ}\text{C}$  arasında değişkenlik göstermektedir [22,23].



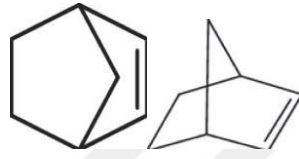
Şekil 2.4. Sikloolefin kopolimerlerinin kimyasal yapısı

COC'lerin ilk eldesi 1950 yıllarına dayanmakta olup, 1980'li yılların sonlarına doğru Ziegler-Natta katalizörlerinin kullanımı ile COC üretimi yapılmış ve ticari olarak kullanımı son yıllarda hızla artmaya devam etmektedir [1]. COC'lerin optik özellikleri poli(metilmetakrilat)'lara (PMMA) benzemekle birlikte ısı özellikleri PMMA'ya göre çok daha iyidir. Buna ek olarak COC, PMMA'ya göre 10 kat daha az nem absorpsiyonu özelliğine de sahiptir. COC'ler polikarbonatlardan (PC) yaklaşık olarak %75 daha serttir ve bisfenol-A (BPA) içermezler.

COC'ler hassas optik uygulamalarda (video kameralar, sabit disk sürücüler, düz panel ekranlar, otomotiv ve diğer uygulamalar için ışık kılavuzları olarak), elektrik uygulamalarında, (kapasitörlerde daha sert, daha güçlü ve daha sünek kılmak için ve onların mekanik özelliklerini arttırmak için), yırtılma dayanımının belirli bir düzeyde, gaz ve su buharı geçirgenliğinin düşük olması istenen medikal (petri kapları, pipetler, şırıngalar vb.) ve ambalaj (blister ambalaj, yemek filmleri vb.) uygulamalarında kullanılmaktadır [24].

### 2.3.1 Kimyasal yapısı ve çeşitleri

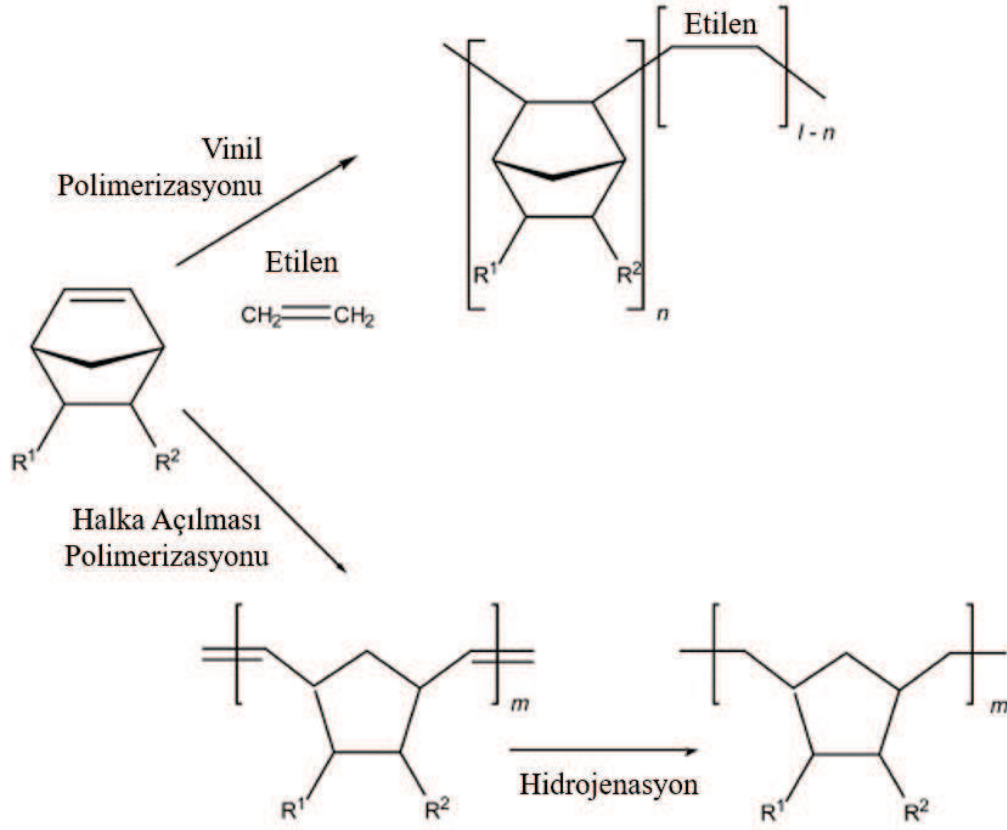
COC'ler, siklik olefinler ve etilenin metalosen-bazlı katalizörle kopolimerizasyonundan elde edilir. Norbornen ve disiklopentadien türevleri olan birçok siklik monomer türü COC'leri sentezlemek için kullanılabilir. Ayrıca norbornen, COC yapısında en yaygın olarak kullanılan bisiklik olefin monomeridir. Norbornen molekülü, bir tarafında çift bağ bulunan köprülü altı üyeli bir halkadan oluşur. Köprülü halka, çift bağ üzerinde fazladan bir gerilim oluşturur ve onu olası kopolimerizasyon reaksiyonları için oldukça reaktif hale getirir.



Şekil 2.5. Norbornenin molekül yapısı

46 °C'de erime noktasına sahip, çoğu yaygın solventlerde (alifatik ve aromatik) çözünebilen, sert, ekşi kokulu beyaz bir katı halindedir. Molekül para pozisyonunda ve metilen grubuyla köprülenmiş sikloheksen halkadan oluşur.

Sikloolefinlerin kopolimerizasyonu vinil kopolimerizasyonu ve halka açılması kopolimerizasyonu olmak üzere iki yöntemle yapılabilir. Halkalı ve halkalı olmayan yapıdaki monomerlerin kopolimerleştiği vinil kopolimerizasyonunda nikel, alüminyum, kobalt gibi metal içeren katalizörler kullanılır, polimerizasyon halkadaki çifte bağın açılması ile radikalik mekanizmaya göre ilerler. Halka açılması kopolimerizasyon yönteminde ise ilk önce çifte bağlar kırılarak beş karbonlu yapı oluşur ve eten gruplarına bağlanır [22,23].



Şekil 2.6. Sikloolefin kopolimer polimerizasyonu

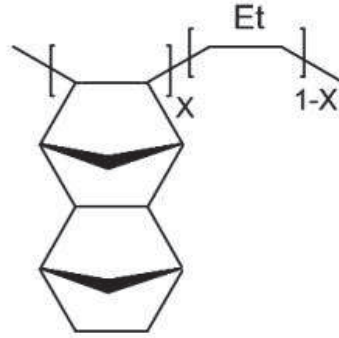
### 2.3.2 Temel özellikleri ve molekül yapısına göre COC'ler

COC'ler içerdikleri norbornen miktarına bağlı olarak çeşitlilik gösterirler. İçerik olarak %25-38 miktarında norbornen içeren COC'ler, diğer türlerine göre daha esnek, yumuşak ve iyi şeffaf özelliklere sahip yarı-kristalin kopolimerlerdir. COC'lerdeki hacimli siklik olefin grupları sayesinde, kopolimer sınıfının çoğu amorf yapıya, yüksek camsı geçiş sıcaklığına ve optik olarak şeffaf özelliklere sahiptir. Ayrıca, yüksek elektriksel direnç ve yüksek sıcaklıklarda şekillerini koruyabilme özelliklerine sahip oldukları için, yalıtkanlık gerektiren uygulamalarda da kullanılırlar. İçerik olarak norbornen miktarı arttıkça, sırasıyla (%60-65, %65-70, %80 ve %85-90); camsı geçiş sıcaklığı, sertliği, şeffaflık özellikleri artarken, daha rijit ve sert bir hale geldikleri için kopmada uzaması azalır.

COC'ler, sentezinde farklı norbornenler kullanılmasından dolayı dört sınıfa ayrılırlar.

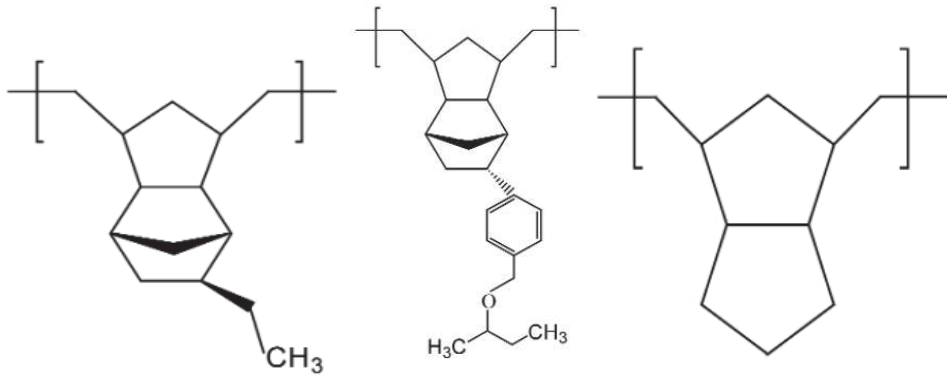
**A sınıfı COC'ler:** Halkalı yapı (tetrasiklododekan) ve düz zincirli bir monomerin (eten gibi) sentezinden elde edilen COC sınıfıdır. A grubu COC'ler vinil

kopolimerizasyon yöntemi ile hazırlanırlar. Bu gruptaki bütün kopolimerler aynı yapıya sahip olsa da sahip oldukları halkalı yapının oranındaki farklılıktan dolayı fiziksel özelliklerinde farklılıklar görülür [23].



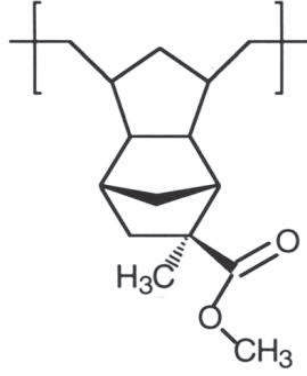
Şekil 2.7. A sınıfı COC'lerin kimyasal yapısı

**B sınıfı COC'ler:** B grubu COC'lerin sentezinde konjuge olan ya da konjuge olmamış 4 ile 20 arası karbon içeren dienlerin halkalı ve akrilik yapıları kullanılmaktadır. Üç farklı kimyasal yapıda B sınıf COC bulunmaktadır ve bu gruptaki bütün kopolimerler halka açılması kopolimerizasyonu yöntemi ile hazırlanır [23].



Şekil 2.8. B sınıfı COC'lerin kimyasal yapısı

**C sınıfı COC'ler:** B sınıfında olduğu gibi C grubu kopolimerler de halka açılması kopolimerizasyonu ile hazırlanırlar. B sınıfından farklıları halkalı monomerin yapısında ester bağı bulundurmalarıdır [23].



Şekil 2.9. C sınıfı COC'lerin kimyasal yapısı

**D sınıfı COC ler:** Monomer olarak norbornen ve eten kullanılan D sınıfı COC'ler, A sınıfı COC'ler gibi tamamı vinil kopolimerizasyonu ile hazırlanır. Yapıdaki norbornen miktarı değişiklik gösterebilir [23].



Şekil 2.10. D sınıfı COC'lerin kimyasal yapısı

### 2.3.3 COC harmanları

Polietilen (PE), nispeten düşük bir akma mukavemeti ve yüksek sürünme eğilimi gösterir. Bu eksiklikler, PE'nin sürekli bir karışım bileşeni oluşturan akma ve/veya sürünmeye dirençli bir polimer ile karıştırılmasıyla giderilebilir. COC, PE ile tek katmanlı karışım filmlerinde veya gıda, ilaç, kozmetik, kişisel bakım ve tüketici ürünleri için çok katmanlı esnek ambalajlarda kullanılabilir. COC'nin PE ile harmanı sertliği ve sızdırmazlığı artırırken; çok katmanlı filmlerde çekirdek katman olarak nem bariyeri, berraklık ve sertlik sağlarlar [1,24].

Literatürde, HDPE/COC [25] , PP/COC [26] , PLLA/COC [27] gibi harmanların fiziksel, yapısal ve morfolojik özelliklerinin incelendiği birçok çalışma yapılmıştır.

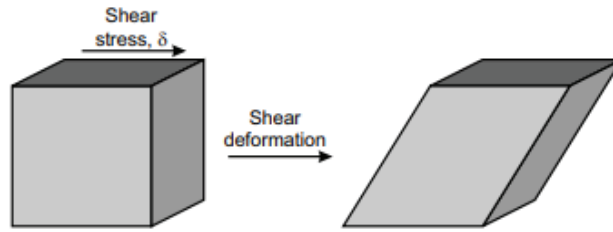
## 2.4 Reoloji

Reoloji, malzemelerin akış ve deformasyon davranışlarını inceler. Polimerler reolojik özellikler açısından elastik katılardan viskoz sıvılara kadar farklı özellikler gösterebilirler. Polimerlerin reolojik özellikleri ve davranışları çözelti ve eriyik halde gerçekleştirilen testlerle ölçülebilir [28,29]. Polimerlerin yapısal özellikleri ile ( $M_w$ , dallanma vs.) reolojik davranış doğrudan ilişkilidir. Şekillendirme süreçlerinin (ekstrüzyon, enjeksiyon vs.) kontrolü, doğru uygulanabilmesi için polimerin belirli şartlardaki akış davranışının bilinmesi ve çok bileşenli malzemelerin (polimer harmanlar ve kompozitler) bazı önemli fiziksel özelliklerinin anlaşılabilmesi ve karşılaştırılabilmesi için reolojik ölçümler çok önemlidir [28].

### 2.4.1 Temel reolojik terimler

#### 2.4.1.1 Kayma gerilimi (*shear stress*) ve kayma hızı (*shear rate*)

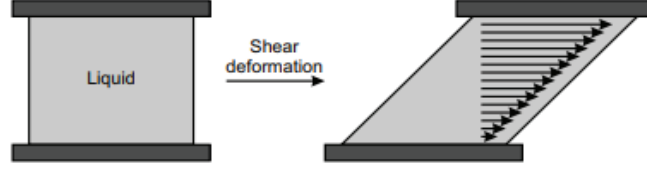
Normal gerilime ek olarak, bir malzemeye deformasyona neden olacak bir kayma gerilimi de uygulayabiliriz. Bir kayma gerilimi,  $\delta$ , Şekil 2.11'de gösterildiği gibi uygulanan gerilime paralel bir deformasyona neden olur. Bu tür deformasyon, uygulanan gerilimin malzemeyi uygulandığı yöne doğru çekmesiyle oluşur. Örneğin, fıstık ezmesini ekmeğin üzerine yaymak için bir kayma gerilimi uygularsınız.



Şekil 2.11. Kayma gerilimi şematik gösterimi

Kayma gerilmelerinin bir sistemi nasıl etkilediğini daha iyi anlamak için, idealize edilmiş bir sisteme bakabiliriz. Şekil 2.12'de gösterilen örnekte, iki metal plaka arasında bir sıvı tabakası sıkıştırılmıştır. Alt plaka sabit tutulmuştur, üstteki ise akışkan ile sürekli teması sürdürürken bir  $v$  hızında alt plakaya paralel kayabiliyor. Üst plaka ile doğrudan temas halinde olan sıvının üst "tabakası" onunla birlikte hareket eder. Üst katman bitişik katmanı kendisiyle birlikte sürükler, ancak üst katmana zaten etki ettiğinden kuvvet kademeli olarak azalır, böylece ikinci katman o kadar uzağa gidemez. Bu tabakaların azaltılmış yer değiştirmesi, akışkan boyunca, alt tabakaya

kadar devam eder. Alt plaka ile doğrudan temas halinde olan akışkan tabakası, yer değiştirme olmaksızın sabittir. Bu durum okların akışkanın yer değiştirmesini temsil ettiği Şekil 2.12’de gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Metal plakalar arasında sıkıştırılmış sıvı üzerinde kesme gerilmesinin etkisi

Bu katman katman deformasyonun meydana gelme hızına gerinim hızı (strain rate,  $\gamma$ ) denir. Akışkanın her katmanı uygulanan stres tarafından farklı bir derecede deforme olduğundan, gerinim hızını (strain rate), bir katmanın bir sonraki katmana göre, bazı dikey mesafelerle ayrılmış olarak, birim zamanda yer değiştirmesi olarak tanımlanabilir. Bunu açıklamak için kullanılan denklem aşağıdaki gibidir:

$$\gamma = \frac{d}{dt} \left( \frac{dx}{dy} \right) \quad (2.1)$$

Bu oranın zamanla değişimi bize gerinim hızını (strain rate) verir. Akışkan sistemleri üzerindeki kayma gerilmelerinin etkisini tanımlamak için kullanılan gerçek matematik oldukça karmaşıktır. Komplikasyonlar, kayma geriliminin bir polimer eriyiğinin karşılaşılabileceği gerilimlerden sadece biri olması gerçeğinden kaynaklanmaktadır. Erime deneyimlerinin üç boyutlu olduğu ve bu nedenle genel kurucu denklemler (general constitutive equations) ve tensör unsurlarının kullanılması gerekmektedir.

#### 2.4.1.2 Viskozite

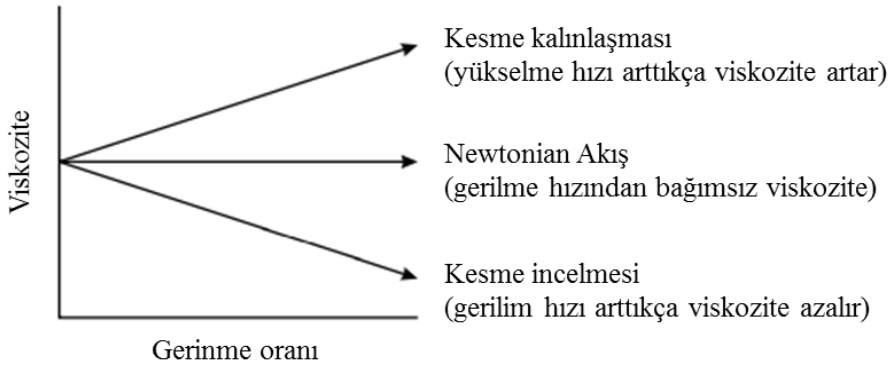
İki farklı malzemeye aynı süre içinde bir kayma gerilimi uygulandığında, ilk malzemede çok fazla deformasyon ikincisinde ise çok az gözlemlenebiliyor. Bunun nedeni malzemelerin her birinin uygulanan strese tepkisinde temel farklılıklar olduğu gerçeğinde yatmaktadır.

Bu farklılıkları, uygulanan stresin gerinim hızına oranını alarak tanımlarız ve buna aşağıdaki denklemde tanımlanan malzemenin viskozitesi( $\eta$ ) denir. Viskozite, bir akışkanın gerilim altında deforme olmaya karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür.

$$\eta = \frac{\delta}{\gamma} \quad (2.2)$$

Bir malzeme uygulanan bir gerilime ne kadar dirençliyse, viskozitesi o kadar yüksek olur. Moleküler farklılıklar viskozitedeki farklılıkları açıklar. Birçok malzeme için, bir gerilimin uygulanması lineer tarzda bir gerinim hızı (strain rate) yaratır, yani gerinim hızı uygulanan gerilim ile orantılıdır. Newtonian akışkanları tanımlayan bu doğrusal ilişki polimerler için geçerli değildir.

Çoğu erimiş polimer uygulanan gerilimlere doğrusal olmayan bir şekilde tepki verir, öyle ki uygulanan gerilme ne kadar büyükse, gerilme bir gerinim oranını indüklemeye o kadar etkilidir. Bu Newtonian olmayan davranışa "kayma incelmesi (shear thinning)" adı verilir ve polimer eriyiklerinin moleküler yapısının bir sonucudur. Bazı polimerik sistemlerde, kayma sırasında daha viskoz hale gelebilir (kayma kalınlaşması). Bu sistemler kristaller gibi akışa karşı daha dirençli hale gelir. Şekil 2.13, Newtonian ve Non-newtonian akışkanlar için viskoziteye karşı gerinim hızı ilişkisini göstermektedir.



Şekil 2.13. Gerinim hızının çeşitli sıvı türleri üzerindeki etkisi

#### 2.4.1.3 Elastik ve loss modül

Elastik modülü, malzemenin kuvvet altında elastik şekil değiştirmesinin ölçüsüdür. Birim kesit alanına sahip bir malzemede, birim boyu bir kat arttırmak için uygulanması gereken birim kuvveti gösterir. Bazı kaynaklarda young modülü olarak da geçer. Bulk modülü, shear (kayma) modülü gibi malzemelerin mekanik özelliklerinden bir tanesidir.

Gerinimler küçük olduğunda gerinmenin stresle orantılı olduğuna dair deneysel gözlemin bir açıklaması olan Hooke yasası ile tanımlanırlar. Örneğin nominal çekme gerinimi (tensile strain), çekme gerilimi (tensile stress) ile orantılıdır. Basit gerilim (tension) için aşağıdaki formülü inceleyebiliriz:

$$\sigma = E \varepsilon_n \quad (2.3)$$

burada E, Young modülü olarak adlandırılır. Aynı ilişki, basit sıkıştırmadaki gerilmeler ve gerinimler için de geçerlidir.

$$E' = E^* \cos \delta \text{ and } E'' = E^* \sin \delta \quad (2.4)$$

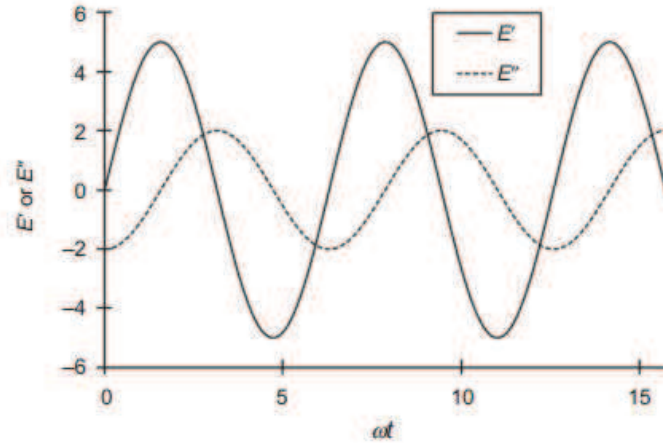
$E^*$  kompleks elastisite modülü,  $E'$  dinamik veya depolama modülüdür (elastik modül) ve  $E''$  kayıp modül olarak adlandırılır.  $E'$ , anlık modülü veya tepkinin elastik kısmını temsil eder,  $E''$  ise geri kazanılamayan ve enerjinin viskoz dağılımından kaynaklanan esnek olmayan kısımdır.  $E''$  'ın  $E'$  'a oranı kayıp faktörü olarak adlandırılır ve aşağıdaki formül ile gösterilir:

$$\eta = \tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{E^* \sin \delta}{E^* \cos \delta} \quad (2.5)$$

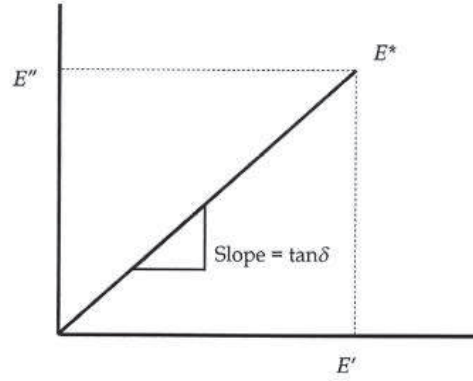
$E^*$ 'nin sayısal değeri şu şekilde hesaplanır:

$$E^{*2} = E'^2 + E''^2 \quad (2.6)$$

Depolama modülü  $E'$  ile kayıp modülü  $E''$  arasındaki faz farkı  $90^\circ$ 'dir ve bu modüller şekil 2.14 ve şekil 2.15'de grafiksel olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.14. Depolama modülü ( $E'$ ) ve kayıp modülü ( $E''$ ) arasındaki faz farkı gösterimi



Şekil 2.15. Kompleks elastisite modülünün ( $E^*$ ),  $E'$  ve  $E''$  grafiğinde gösterimi

Polimerlerin dinamik viskoelastisitesi, daha önce Maxwell, Kelvin–Voight, Zenner, vb. tarafından ifade edilen statik viskoelastik modeller gibi aynı matematiksel yaklaşım kullanılarak modellenenbilir [30].

## 2.4.2 Polimerik malzemelere uygulanan reolojik testler

### 2.4.2.1 Zaman tarama testi

İlk olarak malzemenin test koşulları altında kararlı olduğundan emin olmak önemlidir. Bu, numuneyi seçilen kuvvetlerde, frekansta ve sıcaklıkta yükleyerek yapılır. %0,5'in altında bir yüzde gerinim ve deformasyon seviyesi görmeliyiz. Numune daha sonra 1-5 dakika bu koşullar altında tutulur ve  $\tan\delta$ ,  $E'$  ve  $E''$  incelenir. Yukarı veya aşağı bir eğilim görülüyorsa, test koşullarının bir fonksiyonu olarak malzemenin değiştiği

anlamına gelir. Bu, aşırı uzun gevşeme sürelerinden veya elastik limitlerin dışında olmasından kaynaklanabilir. Bir yaklaşım, test kuvvetlerini ortadan kaldırmak ve bunun yardımcı olup olmadığını görmek için montajdan(mounting) sonra malzemenin gevşemesine izin vermek olacaktır.

#### 3.4.2.2 Frekans tarama testi

Tüm malzemeler test frekansına bir tür tepki gösterir. Test frekansı, malzemenin modülü ve viskozitesinin yanı sıra geçişlerin sıcaklıklarını da etkiler. Testin frekansını seçmek için üç yaklaşım kullanılır: (1) tüm testler için rastgele bir sayı kullanılır (1 hertz ve 10 radyal/saniye yaygındır), (2) proses kayma hızı ölçülür ve uygun olan test hızı seçilir ve (3) bir test frekansı seçmek için bir frekans taraması yapılır. İdeal olarak sıfır kayma platosu üzerinde bir frekans seçilebilir, ancak bunlar genellikle kullanışlı olamayacak kadar düşüktür. Frekans normalde enstrüman limitleri nedeniyle güç yasası bölgesinde sona erer.

Viskozite ve elastik modülün frekansla ne kadar hızlı değişim göstermesi, malzemenin nasıl tepki vereceğini bilmek için çok önemlidir. Frekans ve sıcaklık etkilerinin örtüştüğü ve frekans etkilerinin sıcaklıkta veya ilgili sıcaklık aralığında incelenmesi gerektiğini hatırlamak gerekir. Ek olarak, frekans tepkisi geçişleri sınıflandırmanıza yardımcı olur.

Çoğu enstrüman iki veya üç frekanslı sıcaklık taraması yapmayı oldukça kolaylaştırır ve bu, malzemenin çeşitli geçişlerde nasıl tepki verdiğine hızlı bir bakış sağlar [31].

#### 3.4.2.3 Uzunluk tarama testi

Geleneksel reoloji ölçümlerinde, örneğe ya sabit bir gerilim ya da sabit bir gerinme uygulanır. Dinamik reolojik testler, ortaya çıkan gerilim davranışını gözlemlerken, salınım gerinimi gibi bir malzemeye salınımlı bir girdi empoze etmede farklılık gösterir.

Bir gerilim veya gerinim uygulandığında, viskoelastik malzemeler akışkan ve katı davranışların kombinasyonu ile tepki verir. Salınım testi, sıvı ve katı tepkilerin ayırt edilmesini sağlar. Örneğin, stress ölçülürse, elastik stress ve viskoz stress olarak ayrılabilir. Bunlar, etkileri kompleks modül olan  $G^*$ 'de, sırasıyla depolama modülü ( $G'$ ) ve kayıp modül ( $G''$ ) olarak tanımlanır. Bu modül sabit olduğu sürece bir malzeme lineer viskoelastik aralığındadır, ancak azalırca akma gerilmesine ulaşılmıştır.

Bu noktayı belirlemek için, uzunluk tarama testleri kullanılır. Gerinim sabit bir frekansta sinüzoidal olarak değişir. Reolojik özellikler, kritik bir gerinim ( $\gamma_c$ ) düzeyine ulaşılan kadar gerinimden bağımsızdır. Bu noktadan sonra malzemenin davranışı doğrusal değildir ve geçiş ( $\gamma_c$ )'nin belirlenmesine izin verir. Bu belirleme, geleneksel kararlı kesme (steady shear) testinin aksine, numune daha sağlam durumdayken, lineer viskoelastik aralığında toplanan verilere dayanır. Dinamik mekanik test, sadeliği ve herhangi bir model varsayımından bağımsızlığı nedeniyle de tercih edilir [31].

Gerinim genliği tarama testi ayrıca  $G'$  ve  $G''$  fonksiyonlarını da sağlar. Eğer  $G'$  değeri  $G''$  den büyükse, elastik davranış viskoz davranışa baskındır.  $G''$  değeri  $G'$  den büyük olduğunda ise viskoz davranış baskındır.

#### 3.4.2.4 Kararlı hal akış testi

Polimerlerin viskoziteleri yapısal özelliklerine ve işleme koşullarına göre değişiklik gösterirler. Reolojik testler ile elde edilen parametreler genellikle yüksek kayma hızlarında uygulanan proseslerin tasarımında kullanılmaktadır. Yüksek deformasyon hızına bağlı akış eğrileri ve parametreleri belirlenirken genellikle dinamik viskozite ile kayma hızı arasındaki ilişki kullanılır. Frekans tarama testlerinden elde edilen veriler genellikle frekansa dayalı kompleks viskozite değerleri olsa da, bazı yöntemler kullanılarak viskozite-kayma hızı verilerine çevrilebilmektedir. Özellikle termoplastik polimerlerin kompleks viskozite-frekans ve dinamik viskozite-kayma hızı eğrilerinin benzer olduğunu kabul eden Cox-Merz dönüşümü yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalarda, bu dönüşümün doğru sonuçlar vermediği, karışımların heterojen morfolojiden dolayı sapma meydana geldiği görülmüştür [28,29].

Cox-Merz dönüşümünün verileri ile kararlı hal akış verileri kıyaslandığında karışımların düşük frekanslarda benzer sonuçlar verdiği gözlenirken, yüksek frekanslarda kompleks viskozite değerleri ile dinamik viskozite değerleri arasında sapmaların olduğu görülmüştür. Bundan dolayı birden fazla bileşenli ve heterojen morfolojiye sahip polimer karışımlarında Cox-Merz dönüşümünün uygulanmasının doğru sonuçlar vermeyeceği, yüksek frekanslardaki akış eğrilerinin elde edilebilmesi için kararlı hal akış testlerinin gerçekleştirilmesi gerektiği öngörülmüştür [32].

Dinamik viskozite değerlerinin kayma hızına bağlı değişimlerini kararlı hal akış testleriyle elde etmek mümkündür. Karışımdaki bileşenlerin ve uyumlaştırıcı

miktarının akış özelliklerine etkisini belirlemek için numunelere sabit sıcaklık ve belirli kayma hızı aralığında akış testleri uygulanır. Elde edilen grafikte malzemenin kayma hızına bağlı viskozite değişimi incelenir [32].

Kayma hızı arttıkça polimer zincirlerinin deformasyon yönünde oryante olması sonucunda zincir dolaşıklıkları çözülerek polimer eriyiği akmaya başlar. Polimerlerin viskozitesi kayma hızı ve sıcaklığın yanı sıra molekül ve zincir yapısına bağlı olarak da değişmektedir. Polimerlerin molekül ağırlıkları, zincir dolaşıklıkları, zincirler arası sürtünme kuvvetleri ve serbest hacim gibi faktörlere bağlı olarak polimerlerin sıfır kayma viskozitesi( $\eta_0$ ) değişmektedir.

### 2.4.3 Polimer harmanlarda reoloji

Polimer harmanlar genel olarak 3 grupta sınıflandırılır. Bunlar karışabilir polimer karışımları, karışmayan polimer karışımları ve kısmen karışabilir polimer karışımlarıdır.

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), dinamik mekanik termal analiz (DMTA), dielektrik ölçümü, bulutlanma noktası ölçümü, mikroskopi, ışık saçılması, küçük açılı X-ışını saçılması, küçük açılı nötron saçılması, floresan tekniği ve nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi gibi polimer karışımlarının karışabilirliğini araştırmak için kullanılacak birçok farklı deneysel yöntem vardır [29,32,33]. Bu deneysel yöntemlerin her biriyle, yalnızca belirli bir ölçek aralığında bir polimer karışımındaki homojenliği (veya heterojenlik) araştırabilir. Bu nedenle, polimer karışımlarda karışabilirliğin belirlenmesi, kullanılan deneysel yöntemlerin çözünürlük sınırına bağlıdır. Örneğin, DSC ve DMTA, cam geçiş sıcaklığı  $T_g$ 'yi belirleyerek polimer harmanlarındaki karışabilirliği belirlemek için sıklıkla kullanılmıştır. Bir polimer harmanında tek bir  $T_g$  değeri gözlemlendiğinde, harman karışabilir olarak kabul edilebilir. Bununla birlikte, araştırmacılar arasında, böyle bir deneysel kriterin çok faydalı olmasına rağmen, bir polimer karışımının segmental düzeyde karışabilir olduğunu garanti edemeyeceği konusunda genel bir fikir birliği vardır. Bu nedenle, bir polimer çiftinin segmental düzeyde (örneğin, yaklaşık 5 nm'den az) karışabilir olarak kabul edilip edilemeyeceği konusunda ciddi bir soru gündeme gelebilir. DMTA'nın, etki alanlarının boyutunu (veya ayrılmış fazlar) 5-10 nm düzeyinde çözebildiği ve DSC'nin, bir polimer karışımının  $T_g$ 'sini belirlemek için DMTA kadar hassas olmadığı

bildirilmiştir [29,34]. Polimer karışımlarının karışabilirliğini araştırmak için DSC kullanımında, polistiren/poli(a-metil stiren) (PS/P $\alpha$ MS) ve polistiren/poli(vinil metil eter)(PS/PVME) karışımları gibi belirli karışım kompozisyonları için çok geniş (örneğin, 40–60 °C) tek camsı geçişin görüldüğü durumlarla sıklıkla karşılaşılır. Bu koşullar altında, bir DSC termogramından kesin, tek bir Tg değerinin nasıl okunabileceği net değildir. NMR spektroskopisi, polimer karışımlarında mikro heterojenliğin varlığının araştırılması için etkili bir araç olarak kabul edilir. Makroskopik açıdan iki fazlı veya çok fazlı olması nedeniyle, uyumsuz polimer karışımlarının reolojik davranışı fenomenolojik (yani akışkanlar mekaniği) bir bakış açısıyla ele alınmalıdır. Karışabilir polimer karışımlarının reolojik davranışı ise moleküler bir yaklaşım kullanılarak ele alınır. Birbirine benzemeyen kimyasal yapıya sahip iki veya daha fazla polimerden oluşan bir karışımın reolojik davranışı ile uğraşırken, karmaşıklık, karışımın termodinamik durumla ilgili parametreleri doğal olarak etkileyen karışabilirlik derecesinin etkisinin dikkate alınması gerektiği gerçeğinden kaynaklanır. Bu nedenle, karışabilir polimer harmanlarının reolojik davranışının moleküler bir yorumu, aynı kimyasal yapıya sahip iki veya daha fazla polimerin karıştırıldığı durumlardan çok daha karmaşıktır.

İki homopolimerden, iki rastgele kopolimerden veya bir homopolimer ve bir rastgele kopolimerden oluşan karışmayan bir polimer harmanının reolojik davranışı, morfolojik durumuna bağlıdır ve bu da birçok faktörle ilişkilidir. Bunlar; harman bileşimi, karıştırma koşulu (sıcaklık, karıştırma yoğunluğu ve karıştırma süresi) ve kullanılan karıştırma cihazının tipidir. Bir batch tipi bir karıştırma cihazı (örneğin banbury mikseri) veya sürekli karıştırma cihazı (çift vidalı compound makinesi) kullanarak iki karışmaz homopolimeri (veya rastgele kopolimeri) karıştırırken, iki tip faz morfolojisi ile karşılaşırız: dağınık iki fazlı morfoloji (dispersed two-phase morphology) ve eş sürekli morfoloji (co-continuous morphology). Eş-sürekli morfoloji, geçici bir morfolojidir ve bu nedenle bir denge morfolojisi değildir. Dağınık iki fazlı bir morfolojinin elde edildiği durumda, temel bir soru iki polimerden hangisinin ayrı fazı oluşturduğuna ve diğer polimerde dağıldığına bağlı olarak ortaya çıkar.

Karışmayan polimer karışımlarının reolojik davranışını kontrol eden, harman morfolojisini kontrol eden üç ana faktör vardır; bunlar termodinamik faktör, ara yüzey

gerilimi ve hidrodinamik faktördür. Hidrodinamik değişkenler etkisi olmaksızın bir çözeltiden hızlı çökeltme yoluyla polimer karışımları üretilebilir. Hidrodinamik değişkenler eriyik harmanlamada çok önemli bir rol oynar. Fazlar arasındaki ara yüzey enerjisi, ayrı fazın (yani, damlaların) boyutlarının belirlenmesinde önemli bir rol oynar, bununla birlikte iki karışmaz polimer arasındaki ara yüzey gerilimi, örneğin, bileşenlerin viskozite oranı ile karşılaştırıldığında, bir polimer çiftinden diğerine çok fazla farklılık göstermez. Etkili bir uyumlaştırıcı ajan kullanarak, ara yüzey geriliminin önemli ölçüde azaltılabileceğinden ve dolayısıyla ayrı fazın boyutlarının küçültülebileceğinden söz edilmelidir.





### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1 Malzeme

Bu tez çalışmasında, farklı norbornen içeriklerine sahip 4 farklı ticari COC ve ABS kullanılmıştır. COC'lerin seri kodları, TOPAS E140, TOPAS 8007, TOPAS 6013 ve TOPAS 6017 TICONA tarafından bağışlanmış, ER-400 seri kodlu ABS ise LG-chem tarafından sağlanmıştır. Çalışmada kullanılan polimerlerin bazı fiziksel özellikleri tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1					
Ticari İsimleri	Sikloolefin Kopolimer Sınıfları				ABS
	TOPAS® E140	TOPAS® 8007	TOPAS® 6013	TOPAS ® 6017	
	-	-	-	-	-
Norbornen içeriği (%)	~40	~65	~76	~82	-
Tablo 3.1. devamı					
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	0,94	1,01	1,02	1,02	1,04
T <sub>g</sub> * °C	<-90	78	142	178	~105
MFI (g/10dk)	11**	29**	12**	1.4**	8***
Vicat Yumuşama Sıc. °C	64	80	138	178	101
<i>*Camsı yumuşama sıcaklığı DSC metodu ile ölçülmüştür</i> <i>**MFI testi koşulları 260 C'de 2,16 kg altında (ISO 1133)</i> <i>*** MFI testi koşulları 262 C'de 10 kg altında (ISO 1133) gerçekleştirilmiştir.</i>					

#### 3.2 Yöntem

Granüle edilmiş numuneler, bir granülatör ile donatılmış, birlikte dönen çift vidalı bir ekstrüderde (Kökbir Machines, Türkiye: vida çapı 18 mm, L/D = 20) hazırlandı. Oldukça farklı termal geçiş sıcaklıkları nedeniyle farklı COC dereceleri içeren farklı numune serileri için farklı sıcaklık profili uygulandı. Eriterek işlemeyen önce tüm COC ve ABS türevleri bir fırında 24 saat 60 °C'de kurutuldu. Reolojik ve mekanik testlerde karşılaştırılabilir sonuçlar elde etmek için saf COC ve ABS de aynı koşullarda işlendi. Numunelerin kompozisyonları ve notasyonları Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2							
Numune Kodu	COC Tipi	COC (ağırlıkça %)	ABS (ağırlıkça %)	Numune Kodu	COC Tipi	COC (ağırlıkça %)	ABS (ağırlıkça %)
COC(E140)	COC (E140)	100	0	COC(6013)	COC (6013)	100	0
(E140)90-ABS10		90	10	(6013)90-ABS10		90	10
(E140)80-ABS20		80	20	(6013)80-ABS20		80	20
(E140)65-ABS35		65	35	(6013)65-ABS35		65	35
(E140)50-ABS50		50	50	(6013)50-ABS50		50	50
(E140)35-ABS65		35	65	(6013)35-ABS65		35	65
(E140)20-ABS80		20	80	(6013)20-ABS80		20	80
(E140)10-ABS90		10	90	(6013)10-ABS90		10	90
ABS		0	100	ABS		0	100
COC(8007)	COC (8007)	100	0	COC(6017)	COC (6017)	100	0
(8007)90-ABS10		90	10	(6017)90-ABS10		90	10
(8007)80-ABS20		80	20	(6017)80-ABS20		80	20
(8007)65-ABS35		65	35	(6017)65-ABS35		65	35
(8007)50-ABS50		50	50	(6017)50-ABS50		50	50
(8007)35-ABS65		35	65	(6017)35-ABS65		35	65
(8007)20-ABS80		20	80	(6017)20-ABS80		20	80
(8007)10-ABS90		10	90	(6017)10-ABS90		10	90
ABS		0	100	ABS		0	100

### 3.2.1 Test ve analiz çalışmaları

#### 3.2.1.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Kompozitlerin morfolojisi, bir taramalı elektron mikroskobu (SEM, FEI Quanta FEG 450) ile araştırıldı. Film örneklerinin kesit alanları, SEM analizlerinde kullanılan uygun bir örnek hazırlama prosedüründen sonra elektron mikroskobunda doğrudan görüntülendi.



Şekil 3.1. SEM, FEI Quanta FEG 450

### 3.2.1.2 Reoloji analizi

Numunelerin reolojik özellikleri, 25 mm çapında paralel plaka geometrisi (Discovery Hybrid Reometer-1, DHR-1, TA, ABD) ile donatılmış bir döner dinamik salınımlı reometre ile analiz edildi. COC(E140), COC(8007) ve COC(6013) içeren karışım numuneleri için ölçümler 200°C'de, COC(6017) içeren karışım numuneleri için 240°C'de gerçekleştirilmiştir. Numunelerin eriyik hali reolojik özelliklerinin reolojik ölçümlerle belirlenmesinde, saf COC ve ABS kaliteleri için ilk olarak daha önce beyan edilen test sıcaklıklarında %1 gerinim genliği ve 1 rad/s frekanslı bir zaman tarama testi yapılmıştır. Bu testte, optimum test sıcaklıklarının belirlenmesi ve test süresi boyunca numunelerin reolojik özelliklerini etkileyecek herhangi bir termal bozulmanın gerçekleşip gerçekleşmediğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Daha sonra numunelerin lineer viskoelastik bölgesini belirlemek için örneklere 10 rad/s açılmalık frekans ile %0,1 – %10 gerinim aralığında dinamik bir gerinim tarama testi uygulandı. Son olarak, %1 gerinim değerinde 100-0.1 rad/s aralığında frekans tarama testleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerin kayma viskozitesini belirlemek için 1 mm'lik bir boşluk mesafesi ile 0.1-100 sn'lik bir kesme hızı aralığında bir kararlı durum akış testi de gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.1.3 DMA Analizi

Numunelerin mekanik ve katı-hal viskoelastik özellikleri Discovery Hybrid Rheometer-1 (DHR-1) model dinamik mekanik analiz test cihazında gerçekleştirilen testlerle belirlenmiştir. Sıcak preste plaka şeklinde basılan test parçalarına, cihazın çekme (tension) aparatında 30-220 °C aralığında, 1.0 Hz frekansta 3 °C/dk ısıtma hızı uygulanarak, saklanan modül(E'), kayıp modül(E'') ve faz farkı (tanδ) değerleri sıcaklığa bağlı olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.2. Discovery Hybrid Rheometer-1, DHR-1

## 4. BULGULAR

### 4.1 SEM analizi

COC(E140), COC(8007), COC(6013) ve COC(6017) ile hazırlanan harman örneklerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.1-4.4'te verilmiştir. SEM analizleri için COC/ABS oranları 35/65, 50/50 ve 65/50 olan numuneler, bileşimin karışım morfolojisi üzerindeki etkisini daha net gözlemleyebilmek için seçilmiştir. İlk olarak şekillerden COC/ABS oranları 35/65 ve 65/35 olan ve farklı norbornen içeriğine sahip COC türevleri kullanılarak hazırlanan numunelerin tamamının damla matris morfolojisine sahip olduğu, 50/50 oranına sahip COC/ABS harmanlarının ise eş-sürekliliğe sahip morfolojisine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca karışımların COC/ABS oranına ve COC fazının norbornen içeriğine göre fazlar arası yapışma ve uyumluluğun farklılık gösterdiği görülmektedir.

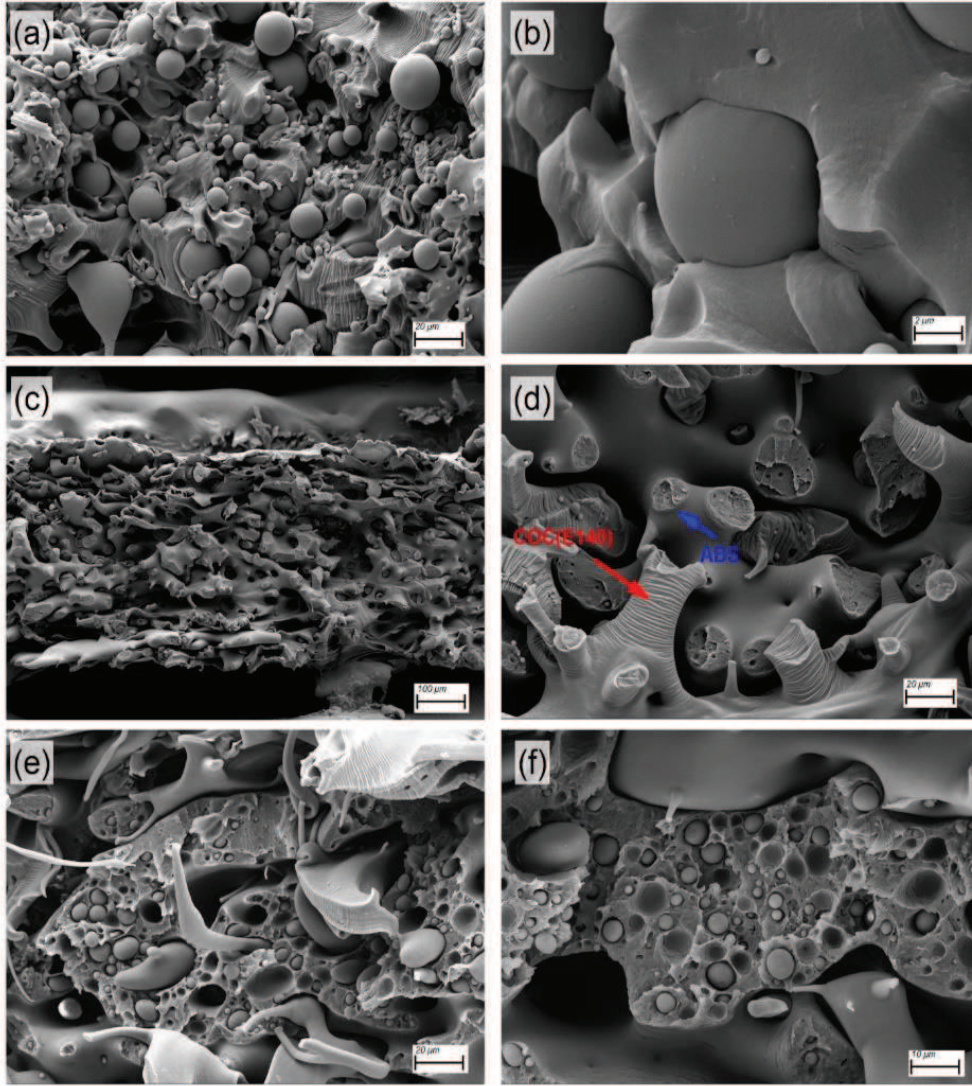
En düşük norbornen içeriğine sahip COC(E140) ile hazırlanmış COC(E140)/ABS harmanlarının SEM görüntülerini gösteren şekil 4.1(a-f)'de, COC açısından zengin karışımlar için polimer fazlar arasındaki iyi uyumluluk ve yapışma görülmektedir (Şekil 4.1 a-b). İçerik olarak ABS açısından zengin olan COC(E140)/ABS harmanları arasındaki yapısal uyumsuzluğu ve polimer fazlar arasındaki daha zayıf yapışma gösteren karışımlar şekil 4.1(e-f)'de gözlemlenmiştir.

COC(8007) içeren harman numunelerinin SEM mikrografları için de benzer bir gözlem geçerlidir. Öyle ki, şekil 4.2(a-b)'de COC(8007) bakımından zengin numune için ABS ve COC fazı arasında iyi bir uyumluluk ve yapışma görülürken, şekil 4.2 (e-f)'de ABS bakımından zengin karışım numunesi için daha zayıf yapışma ve uyumluluk gözlemlenmiştir.

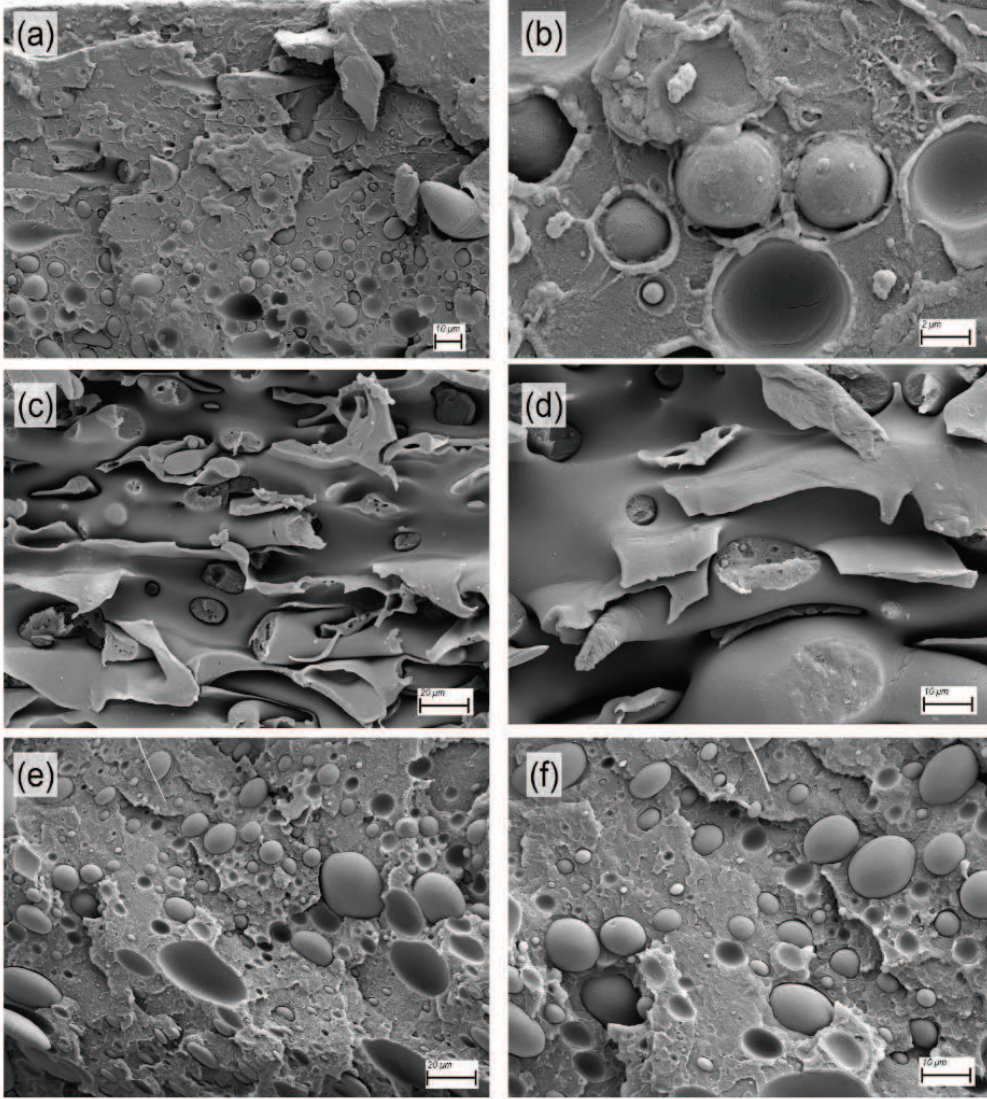
Şekil 4.3(a-f)'de, harman bileşimindeki varyasyonun, yapışma veya uyumluluk açısından polimer fazlarının etkileşiminde önemli bir farklılığa yol açmadığı açıkça görülmektedir. Öyle ki, (6013)65-ABS35 ve (6013)35-ABS65'in SEM mikrograflarında ABS ve COC fazları arasındaki benzer boşluklar görülmektedir.

En yüksek norbornen içeriğine sahip COC(6017) ile hazırlanan numunelerin (şekil 4.4) SEM görüntüleri, COC açısından zengin karışımlarda diğerlerinden farklı olarak ABS ve COC arasında daha iyi yapısal uyumun sağlanabileceğini göstermektedir. Öyle ki, şekil 4.4(a-b)'de COC'den zengin karışımda ABS ve COC fazları arasında önemli boşluklar görülürken, şekil 4.4(e-f)'de ABS'den zengin ABS/COC(6017) karışımı için böyle bir gözlem yoktur.

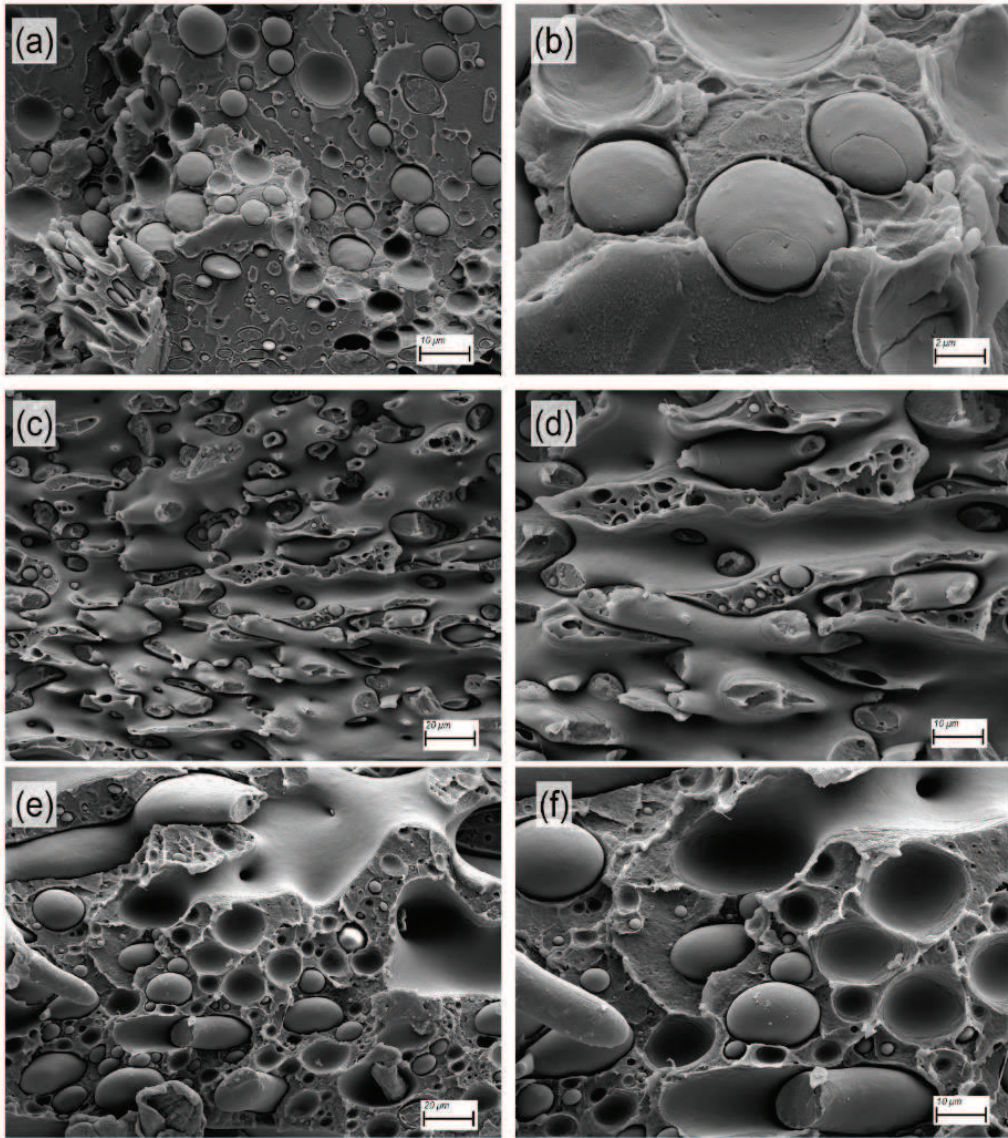
Genel olarak, ABS ve COC fazlar arası etkileşim, bütadien-etilen veya stiren-norbornen gibi kopolimerler üzerindeki uyumlu gruplar tarafından sağlanabilir. Bu konseptte COC(E140) ve COC(8007) ile hazırlanan COC/ABS karışımlarında fazlar arası etilen-bütadien etkileşimi ile sağlanmış, ABS'nin stiren içeriğinin yüksek olması nedeniyle artan ABS oranıyla uyumluluk azalmış, COC(6013) ile hazırlanan COC/ABS karışımındaki fazlar arası etkileşim ise COC(6013)'ün ılımlı norbornen içeriği nedeniyle hem etilen-bütadien hem de stiren-norbornen etkileşimlerinin etkili olması nedeniyle önemli bir farklılık gözlemlenmemiştir. En yüksek norbornen içeriğine sahip COC(6017) ile hazırlanan COC/ABS karışımlarında, temel fazlar arasındaki etkileşim stiren-norbornen etkileşimine dayandığı için yapıda ABS'nin artması ile daha uyumlu yapılar elde edilebilmektedir. Öte yandan, 50/50 oranında hazırlanan COC/ABS harmanlarındaki SEM görüntülerinde Şekil 4.1-4.4 (c-d), düşük norbornen içeriğine sahip COC'ler ile hazırlanan numunelerde ince ve gelişmiş bir eş-sürekli faz gözlemlenirken, norbornen içeriği fazla olan COC(6017) ile hazırlanan numune için daha büyük katmanlardan ve bazı damlacıklar oluştuğu, kısmen eş zamanlı faz gözlemlenmiştir. Bu durum ayrıca, etilen-bütadien grupları arasındaki interfaz etkileşiminin norbornen-stiren gruplarından daha iyi olduğu şeklinde açıklanabilir.



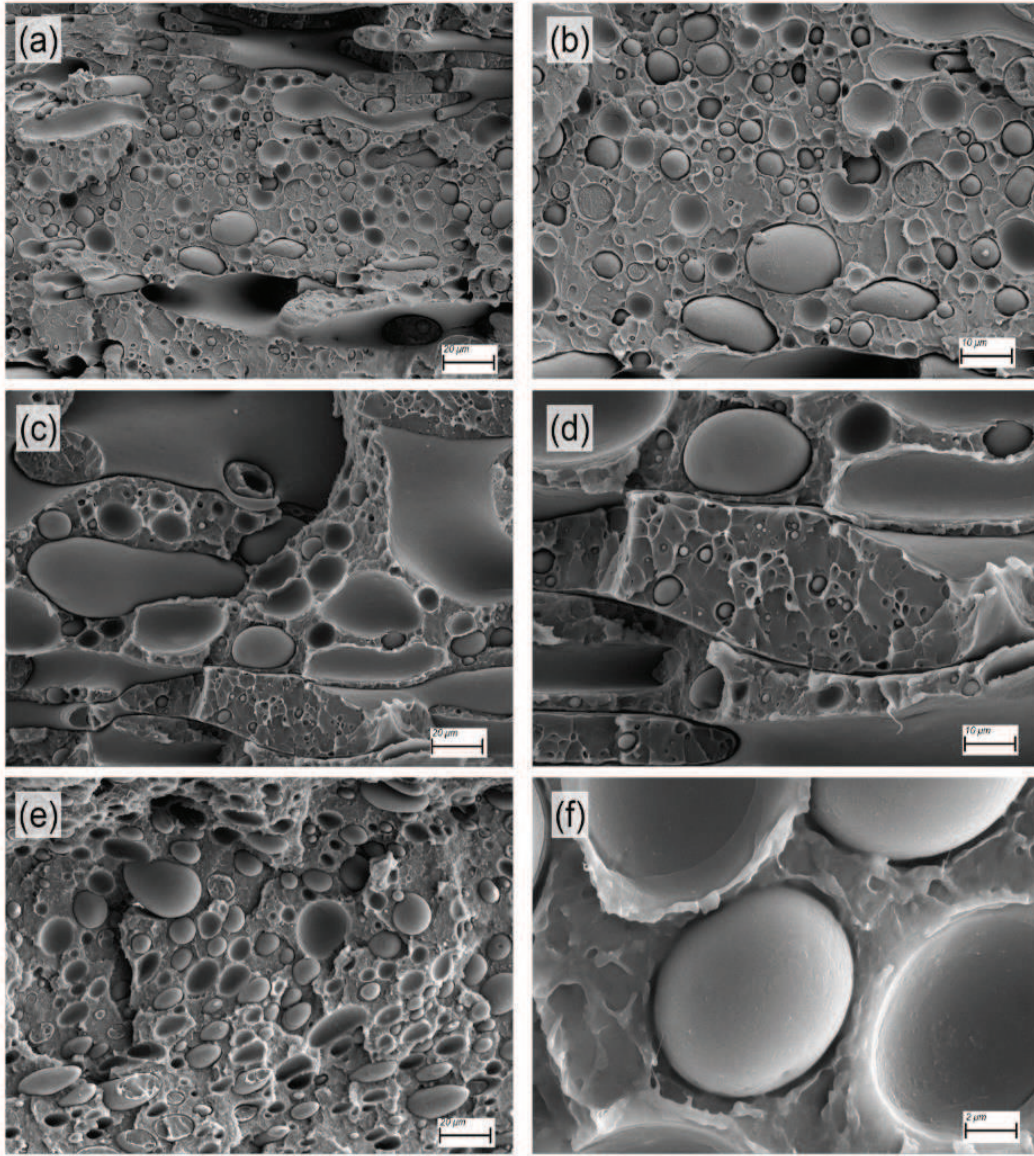
Şekil 4.1. COC(E140)/ABS serisi harman örneklerinin (a-b) (E140)65-ABS35, (c-d) (E140)50-ABS50, (e-f) (E140)65-ABS35 SEM görüntüsü



Şekil 4.2. COC(8007)/ABS serisi harman örneklerinin (a-b) (8007)65-ABS35, (c-d) (8007)50-ABS50, (e-f) (8007)65-ABS35 SEM görüntüsü



Şekil 4.3. COC(6013)/ABS serisi harman örneklerinin (a-b) (6013)65-ABS35, (c-d) (6013)50-ABS50, (e-f) (6013)65-ABS35 SEM görüntüsü

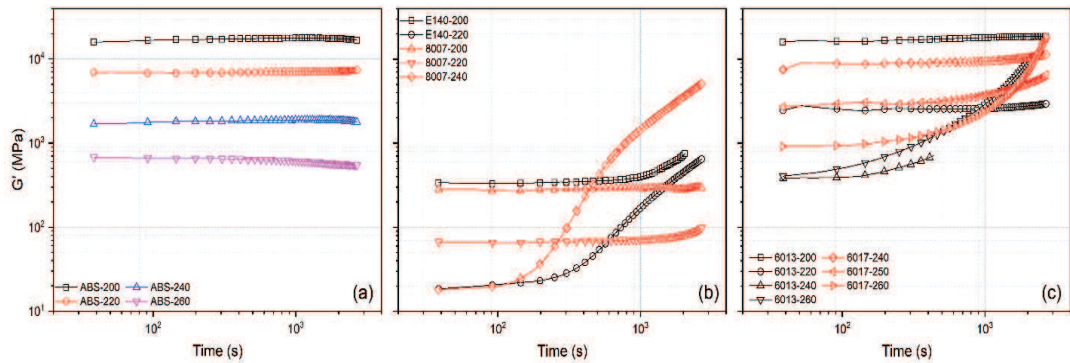


Şekil 4.4. COC(6017)/ABS serisi harman örneklerinin (a-b) (6017)65-ABS35, (c-d) (6017)50-ABS50, (e-f) (6017)65-ABS35 SEM görüntüsü

## 4.2 Reolojik özellikler

### 4.2.1 Zaman tarama testi

Reolojik testler süresince reolojik sonuçları etkileyebilecek bir termal bozunmanın olup olmadığının sorgulanması ve COC/ABS harmanlarının işlenmesi sırasında işleme sıcaklığına bağlı olarak maksimum residence zamanının belirlenmesi amacıyla ham maddelere öncelikle zaman tarama testi uygulanmıştır. Bu testte 45 dakika boyunca sabit sıcaklık, açısal frekans ve uzama oranında  $G'$  değerlerinin değişimi takip edilmiş ve  $G'$  değerlerinin değişiklik göstermediği maksimum süreler belirlenmiştir. Şekil 4.5(a-c)'de örneklerin  $G'$ -zaman grafikleri verilmiştir. ABS'nin farklı sıcaklıklardaki  $G'$  değerlerinin değişimini veren şekil 4.5(a) ABS'nin 200-260 °C arasındaki bütün sıcaklıklarda termal olarak kararlı olduğunu açık bir şekilde göstermektedir. COC(E140) ve COC(8007) örneklerinin farklı sıcaklıklardaki  $G'$  gösteren şekil 4.5(b)'de ise COC(E140)'ın 200 °C, COC(8007)'nin ise 200 ve 220 °C'de termal olarak daha uzun süre kararlı olduğunu göstermiştir. Son olarak şekil 4.5(c)'de ise COC(6013)'ün 200 ve 220 °C COC(6017)'nin ise 240 ve 250 °C'de reolojik testlere ve işlemeye analizlere yetecek termal kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir. COC(6017)'nin 240 °C'nin, diğer COC türlerinin ise 200 °C'nin altında tam olarak erimesi sağlanamadığı için COC(6017) içeren harman bileşimlerin reolojik karakterizasyonu 240 °C'de, diğer tüm harmanlarınkine ise 200 °C'de gerçekleştirilmiştir.



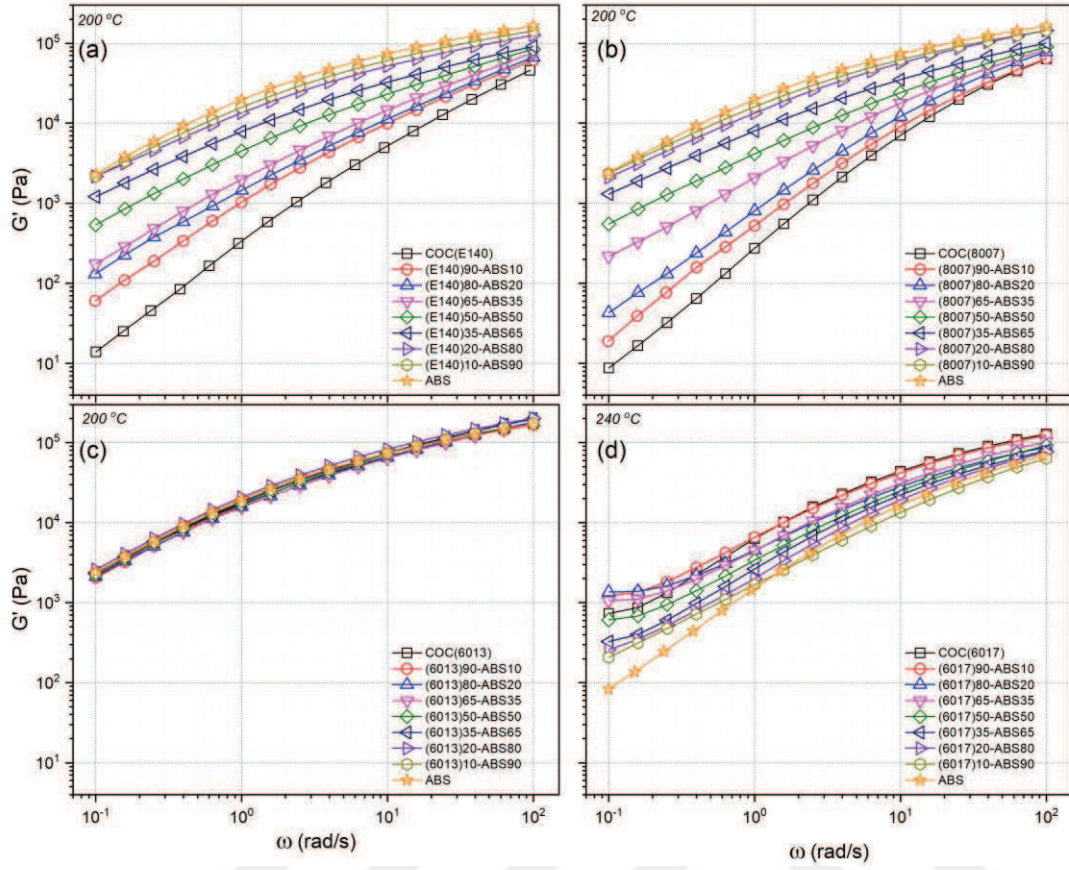
Şekil 4.5. (a) COC-E140, (b) COC-8007, (c) COC-6013 ve (d) COC-6017 serisi numuneler için  $G'$  değerlerinin zamana karşı değişimi

#### 4.2.2 Frekans tarama testi

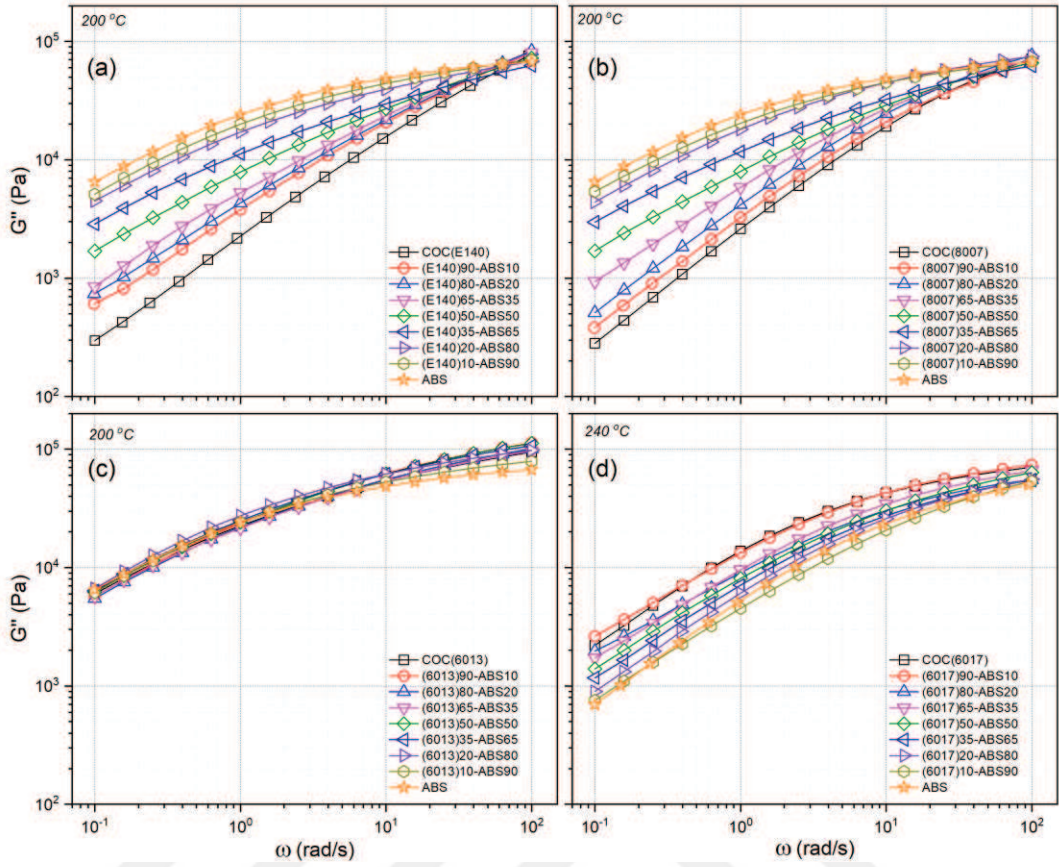
Uygulanan açısasal frekansa bağılı olarak  $G'$ ,  $G''$ , faz açısı, kompleks viskozite gibi birçok viskoelastik parametrenin değerlerinin belirlenebildiği frekans tarama testi, polimerik malzemelerin viskoelastik karakterizasyonunda en yaygın kullanılan testlerden biridir. Elde edilen açısasal frekansa bağılı viskoelastik parametreler, formülasyonla viskoelastik davranışın değişimini araştırmak ve dolgu dağılımı, süzülme eşikleri gibi yapısal parametrelerin farklı ampirik modeller tarafından değerlendirilmesi için kullanılabilir. Numunelerin açısasal frekansa bağılı  $G'$  ve  $G''$  değerleri sırasıyla şekil 4.6 ve 4.7'de verilmiştir.

Şekil 4.6(a-d)'de tüm harmanların  $G'$ - $\omega$  değerlerinin değişimi bütün örneklerin yüksek frekans bölgesinde benzer modül değerlerine sahipken düşük frekans bölgesinde bileşime bağılı olarak farklanmaların ortaya çıktığı görülmektedir. Bu yüzden, literatürle uyumlu olarak da[35], [36] yapısal analizde düşük frekans bölgesindeki modül değerleri incelenmiştir. Düşük frekanstaki modül değerlerinin değişiminin incelenmesinde  $G'$ - $\omega$  grafiklerinin terminal bölgedeki eğimlerdeki değişim ve ölçüm alınan en düşük frekans değerindeki sayısal değişim temel incelenen iki parametre olmuştur. Şekil 4.6 (a) üzerinde kırmızı çizgilerle gösterilen bölgedeki eğim değerleri incelendiğinde COC(E140), COC(8007) ve COC(6013)'ün kullanıldığı harmanlarda bileşime bağılı olarak dikkate değer bir değişim görülmezken COC(6017) serisi COC'nin kullanıldığı harmanlarda kompozitlerdekine benzer şekilde artan COC ile giderek frekanstan bağımsız bir modül değeri elde edilmiştir[37]. Yüksek test sıcaklığına rağmen bu davranış COC(6017)'nin yapısında yüksek oranda bulunan ve camsı geçiş sıcaklığı çok yüksek ( $T_g > 300$  °C) olan polimerik norbornenin bu sıcaklıklardaki katımsı davranışı ile açıklanabilir[38]. Diğer COC türevlerinde ise etilen oranının yüksek olmasına bağılı olarak bu davranış görülmemiştir. Örneklerin  $G''$  değerlerinin açısasal frekansa bağılı olarak değişimini gösteren Şekil 4.7(a-d)' ise tüm örneklerin terminal bölgede benzer bir eğimle azalan bir  $G''$  değerine sahip olduğu görülmektedir. Örneklerdeki düşük frekanstaki modül değerlerinin değişimi incelendiğinde ise COC(E140) ve COC(8007) içerisine ABS katılmasıyla modül değerinde bir artış söz konusu iken COC(6013) ile ABS'in reolojik özelliklerinin hemen hemene aynı olması sebebiyle harman bileşimindeki değişimin reolojik özelliklere bir etkisinin olmadığı görülmektedir. COC(6017) ile hazırlanan örnekler için ise diğerlerinin aksine COC(6017)'nin yüksek norbornen oranına bağılı olarak

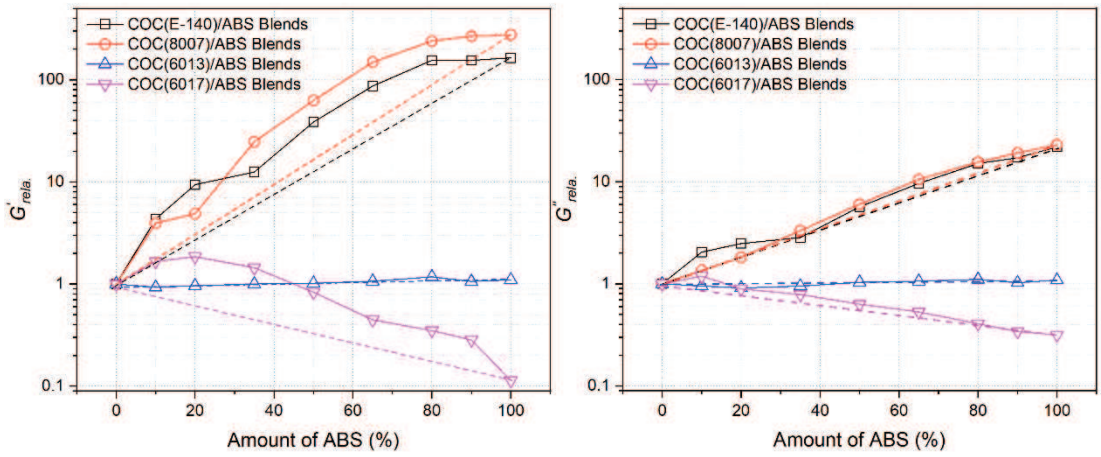
yapıdaki ABS oranının artması ile modül değerlerinin azaldığı görülmüştür. Modül değerlerindeki değişimin daha kantitatif olarak değerlendirilmesi amacıyla Şekil 4.8(a-b)'de ölçüm yapılan en düşük frekans değerindeki (0.1 rad/s)  $G'_{rel}$  ve  $G''_{rel}$  değerlerinin yapıdaki ABS içeriğine bağlı olarak değişimi verilmiştir.  $G'_{rel}$  ve  $G''_{rel}$  ilgili örneğin 0.1 rad/s açısal frekans değerindeki  $G'$  ve  $G''$  değerlerinin örnekte bulunan COC çeşidinin yine 0.1 rad/s'deki  $G'$  ve  $G''$  değerlerine bölünmesi ile elde edilmiştir. Normal koşullarda polimer fazlar arası etkileşimler ihmal edildiğinde harman bileşiminin değişmesi ile her seri için modül değerlerinin lineer bir değişim göstermesi ve kesikli çizgileri takip etmesi beklenir. Kesikli çizgilerin üzerinde bir eğri oluşması modül değerlerini pozitif etkileyen fazlar arası güçlü bir etkileşim olarak değerlendirilirken kesikli çizgilerin altında bir eğri oluşması ise modül değerlerini negatif etkileyen zayıf fazlar arası etkileşimin göstergesi olarak değerlendirilmektedir[39]. Bu kapsamda, COC(E140)/ABS, COC(8007)/ABS ve COC(6017)/ABS harmanlarındaki etkileşimlerin COC(6013)/ABS harmanlarına oranla daha kuvvetli olduğu değerlendirilebilir. Tüm bileşimler içerisinde orta yoğunlukta norbornen içeriğine sahip bileşendeki görülen bu zayıf etkileşim COC(E140) ve COC(8007) içerisindeki yüksek etilen ile ABS'in yapısındaki bütülenin etkileşimleri ile açıklanabilirken COC(6017) ile hazırlanan örneklerdeki etkileşim norbornen ile stirenin etkileşimi ile açıklanabilir. COC(6013) serisi örneklerdeki diğerlerine kıyasla daha düşük etkileşim ise hem etilenin hem de norbornenin fiziksel bir etkileşim kuracak yeterli konsantrasyonda olmaması ile açıklanabilir. SEM gözlemlerindeki COC(6013) ile hazırlanan örneklerdeki bileşimden bağımsız olarak gözlemlenen fazlar arası boşlukta bu yargıyı desteklemektedir. Şekil 4.7'nin gösterdiği bir diğer önemli sonuç ise  $G''$  değerlerindeki değişimin hemen hemene lineer değişimi gösteren kesikli çizgileri takip etmesi olup fazlar arası etkileşimin harmanın elastik yapısını daha fazla geliştirdiği değerlendirilmiştir.



Şekil 4.6. (a) COC-E140, (b) COC-8007, (c) COC-6013 ve (d) COC-6017 serisi numuneler için  $G'$  değerlerinin açısal frekansla değişimi

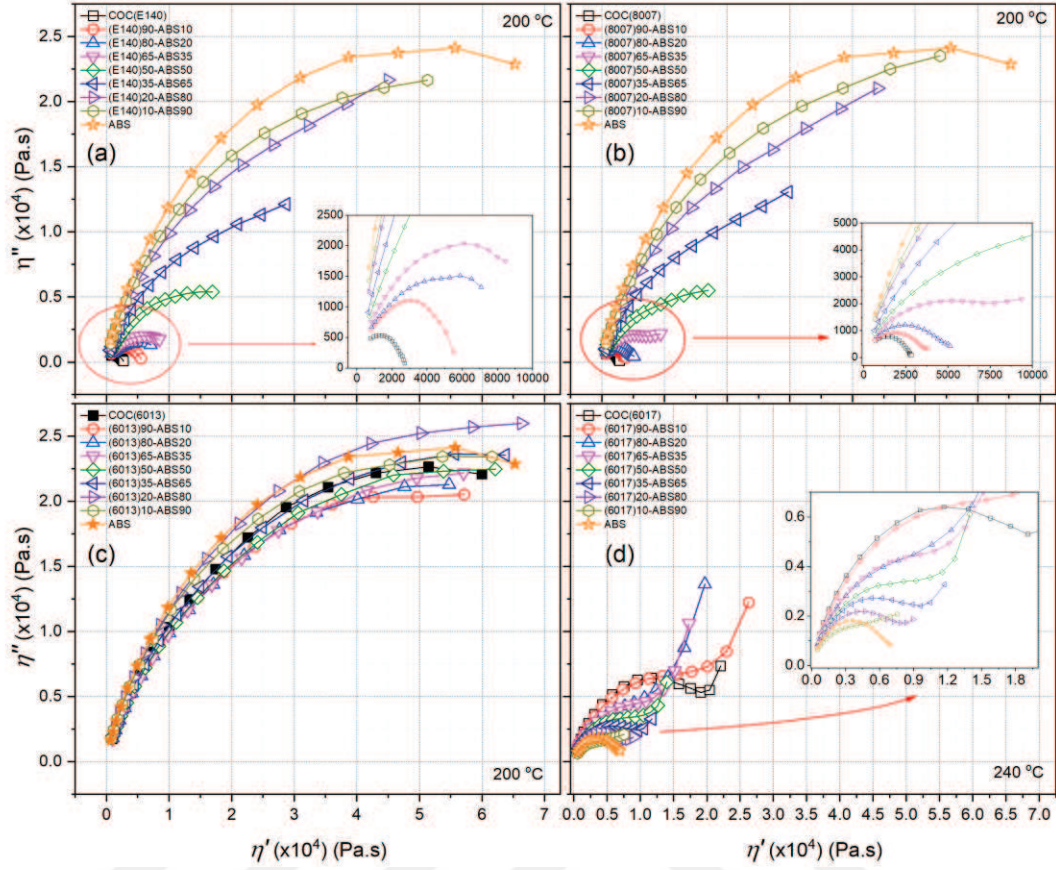


Şekil 4.7. (a) COC-E140, (b) COC-8007, (c) COC-6013 ve (d) COC-6017 serisi numuneler için  $G''$  değerlerinin açısal frekansla değişimi



Şekil 4.8. Karışımların ABS içeriği ile (a)  $G'_{rel.}$  ve (b)  $G''_{rel.}$  'deki değişimi

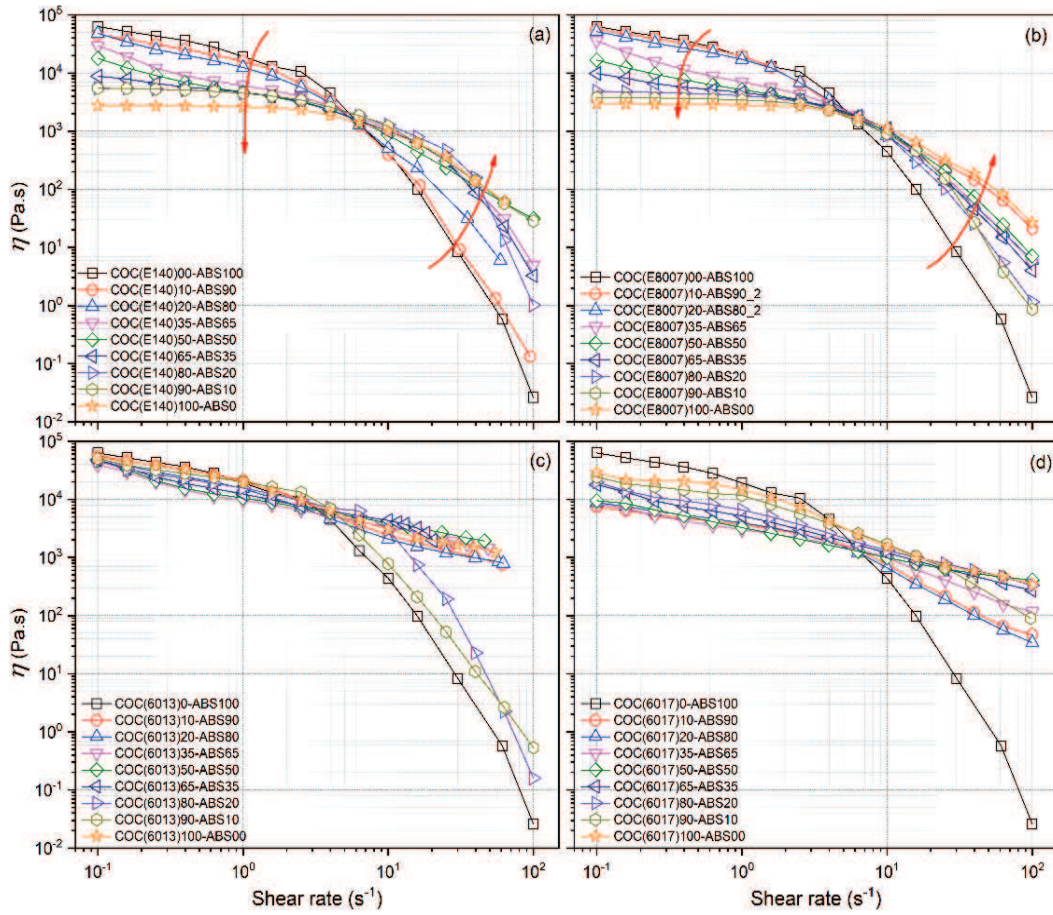
Polimer harmanlarda bir diğerk önemli konu ise yapısal uyumluluk olup birçok durumda polimer fazlar arası etkileşimler belirli seviyede olsa da yapısal olarak uyumlu davranmaya yeterli bir etkileşim sağlanamamaktadır[30], [40]. Harmanları oluşturan bileşenler arasındaki uyumluluğun reolojik yöntemlerle incelenmesinde en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri de “Cole-cole” grafikleridir[41]. Kompleks viskozitenin reel kısmının sanal kısmına karşı çizildiği grafiklerde tek fazdan oluşan ya da uyumlu yapısı ile tek bir faz gibi davranan malzemeler yarım daire şeklinde bir eğri gösterirken uyumsuz harmanlarda bileşenlerin farklı salınım karakteristikleri nedeniyle eğriler ikinci bir daire oluşturma ya da kapanmayacak şekilde çeyrek daire oluşturmaktadırlar. Şekil 4.9(a-b) incelendiğinde düşük miktarlarda ABS içeren harmanların uyumlu bir yapı oluşturduğu görülürken ABS oranının artmasıyla bu uyumluluğun ortadan kalktığı dikkat çekmektedir. Ayrıca, COC(E140) ile hazırlanan harmanlarda %35 ABS içeriğine kadar uyumluluk görülürken COC(8007) ile hazırlanan harmanlarda en fazla %20 ABS içeriğine kadar uyumlu bir yapının elde edilebildiği görülmüştür. Bu farklılık COC(8007)’nin COC(E140)’a kıyasla daha yüksek norbornen içeriği ile açıklanabilir. Şekil 4.9(c)’de ise SEM gözlemlerini de doğrular şekilde hiçbir bileşimde tam bir uyum görülmezken bileşim değişimine bağlı olarak da dikkate değer bir değişim görülmemiştir. Son olarak Şekil 4.9(d)’de ise yine hiçbir harmanın uyumluluğun göstergesi olacak bir yarım daire oluşturamadığı görülürken ABS zengin harmanların COC açısından zengin harmanlara kıyasla daha uyumlu oldukları SEM gözlemlerini doğrular şekilde gözlemlenmiştir.



Şekil 4.9. (a) COC-E140, (b) COC-8007, (c) COC-6013 ve (d) COC-6017 serisi örneklerinin Cole-cole grafikleri

Harmanların ekstrüzyon gibi yöntemlerle işlenmesi sırasındaki viskozite değerlerinin öngörülmesi ve viskozite-shear rate ilişkisinin belirlenmesi amacıyla kararlı hal akış testleri bütün örnekler üzerine uygulanmış ve elde edilen sonuçlar şekil 4.10(a-d)'de verilmiştir. COC(E140) ve COC(8007) ile hazırlanan COC/ABS harmanlarının viskozite değerlerinin verildiği şekil 4.10(a-b) incelendiğinde düşük ve yüksek shear rate bölgesinde iki ayrı karakterin bulunduğu dikkat çekmektedir. Düşük shear rate bölgesinde harman bileşimindeki ABS oranının artmasıyla viskozite değerleri artarken yüksek shear rate bölgesinde tam tersi bir şekilde ABS ilavesi ile viskozitenin azaldığı görülmektedir. Değişimin tam olarak gerçekleştiği ve viskozite değerinin bileşimden bağımsız olduğu kritik shear rate oranı ise 5-7 s<sup>-1</sup> aralığında görülmektedir. Polimerlerde artan shear rate ile viskozitenin azalması karmaşık yapıya polimer zincirlerinin akış yönündeki oryantasyonu ile açıklanmaktadır. Bu kapsamda ABS polimerinin COC(E140) ve COC(8007)'ye kıyasla oryantasyon kabiliyetinin daha yüksek olması bu farklanmaya neden olmuştur. COC(E140) ve COC(8007)'nin

oryantasyondan düşük olarak etkilenmesi ise -polietilen ve polipropilen gibi polimerlerin kesme incelmesi karakterinin polistiren gibi polimerlere kıyasla daha zayıf olması ile benzer şekilde yüksek orandaki etilen kopolimer miktarıyla açıklanabilir. Şekil 4.10(c-d)'de ise COC yapısındaki norbornen yapısının artmasıyla harmanların kesme incelmesi karakterinin baskılandığı ve kritik shear rate olarak tanımlanan hızlı viskozite azalmasının başladığı shear rate değerlerine test limitleri içerisinde ulaşamadığı görülmektedir.



Şekil 4.10. (a) COC-E140, (b) COC-8007, (c) COC-6013 ve (d) COC-6017 serisi numunelerin kesme hızına bağlı viskozite değerleri

### 4.3 Mekanik Özellikler

#### 4.3.1 Dinamik mekanik özellikler

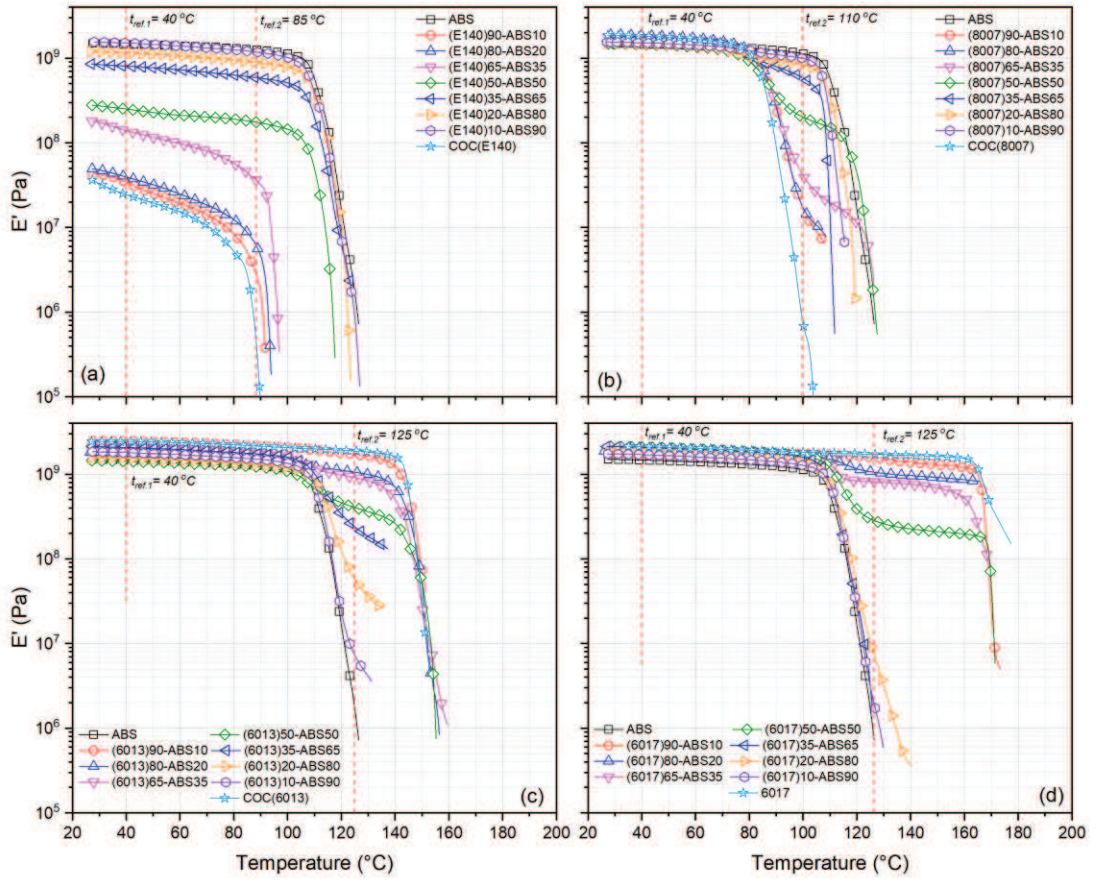
Örneklerin belirli bir sıcaklık aralığında elastik modül değerlerinin değişiminin ve maksimum kullanım sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla bütün örnekler dinamik mekanik analiz uygulanmış ve sonuçları sıcaklık değişimine göre şekil 4.11(a-d)'de

ABS içeriğine göre şekil 4.12(a-d)'de verilmiştir. Şekil 4.11(a-d) genel olarak incelendiğinde bütün örneklerin modül değerlerinin sıcaklıkla azaldığı görülürken bu azalmanın kritik bir sıcaklıkta çok daha etkin bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Bu kritik sıcaklıklar elastomerik yapıları ve COC(E140) için erime sıcaklığı ( $T_m$ )'na karşılık gelirken diğer amorf yapıları COC(8007), COC (6013), COC(6017) ve ABS için camsı geçiş sıcaklığına karşılık gelmektedir. Bu kapsamda COC(E140)'ın erime sıcaklığı yaklaşık olarak 84 °C iken COC(8007), COC (6013), COC(6017) ve ABS'in camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 80, 140, 160 ve 108°C olarak belirlenmiştir.

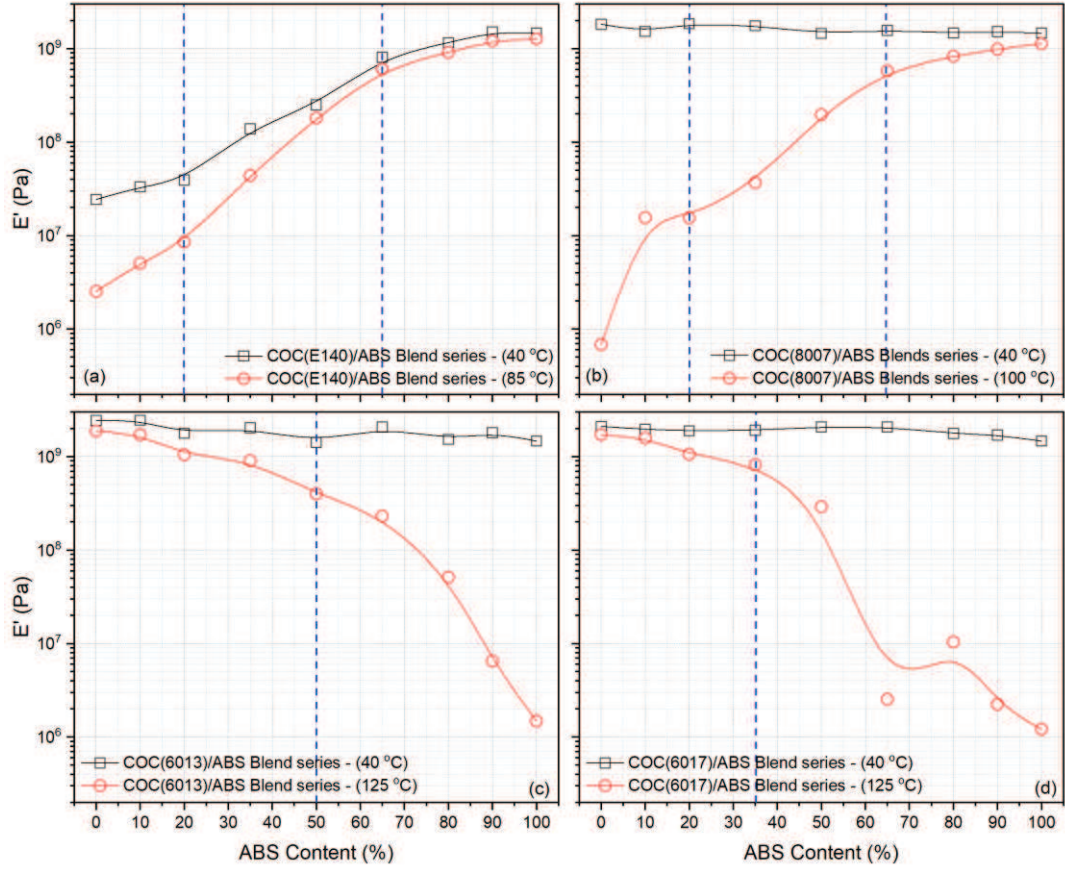
Camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının çok altında olan elastomerik yapıları COC(E140) kullanılarak hazırlanan harmanların modül değerlerinin değişiminin verildiği Şekil 4.11(a) incelendiğinde bütün sıcaklık aralığında beklendiği şekilde harmandaki ABS oranının artmasıyla modül değerlerinin arttığı görülmektedir. Ayrıca, COC(E140)'ın yaklaşık 80-90 °C'de erimesi nedeniyle COC(E140)'ın temel taşıyıcı fazı oluşturduğu harmanların bu sıcaklıkta eriyerek kopma gösterdiği görülürken %50 ve daha fazla oranda ABS içeren harmanlarda ABS'in de sürekli bir taşıyıcı faz oluşturması sebebiyle ABS'in camsı geçiş sıcaklığı olan 110°C'ye kadar harmanların rijitliğini koruduğu görülmüştür. Amorf yapıları COC tipleriyle hazırlanan harmanların DMA sonuçlarının verildiği Şekil 4.11(b-d)'de ise her iki bileşeninde camsı geçiş sıcaklıkları altında modül değerlerinde zincirsel hareketliliğin olmaması nedeniyle önemli bir değişim gözlenmezken camsı geçiş sıcaklıkları arasındaki sıcaklık aralıklarındaki modül farklanmaları dikkat çekmektedir. Şekillerde harmanı oluşturan bileşenlerin camsı geçiş sıcaklıkları arasındaki referans sıcaklıklarındaki (şekillerde  $T_{2ref}$  olarak kırmızı kesik çizgilerle gösterilmiştir) modül değerleri incelendiğinde COC(8007)/ABS harmanlarında ABS ilavesiyle modül değerleri artarken COC(6013)/ABS ve COC(6017)/ABS harmanlarında ABS ilavesiyle modül değerinin azaldığı ancak harman bileşiminde bulunan COC(6013) ve/veya COC(6017) sayesinde ABS'in kullanım sıcaklıklarının önemli şekilde artırılabilirdiği görülmüştür. Harmanları oluşturan bileşimlerin termal geçiş sıcaklıkları altında ve arasındaki sıcaklıklardaki modül farklanmasının daha kantitatif bir şekilde incelenmesi amacıyla şekil 4.11(a-d)'de modül değişimleri iki ayrıca sıcaklık bölgesi referans alınarak ABS içeriğine göre incelenmiştir. Şekillerde modül değişiminin etkili olduğu ABS içerik aralığı mavi kesikli çizgilerle görülmüş olup bu aralık temel taşıyıcı fazın değişim gösterdiği aralık olarak kabul edilebilir. Bu aralığın tam ortası olan %50/50 bileşimi

ise SEM gözlemlerinde de doğrulandığı üzere eş-sürekli fazın sağlandığı kritik konsantrasyondur.

Şekil 4.12(a)'da harmandaki ABS içeriğine göre modül değerlerinin her iki fazın fiziksel olarak kararlı olduğu düşük sıcaklıkta (40 °C) ve COC(E140) fazının erime gösterdiği yüksek sıcaklıkta (100 °C)'deki değişimlerinin incelenmesi ise ABS içeriğinin ağırlıkça %30'a kadar temel taşıyıcı fazın COC(E140) olması nedeniyle modül değerinde önemli bir artış sağlamazken %65 ABS konsantrasyonuna kadar modül değerleri hızlı bir artış göstermiştir. Bu aralıktaki hızlı değişim ABS'nin harman içerisinde sürekli fazı oluşturmasıyla açıklanabilirken %65'in üzerindeki ABS içeriğinde modül değeri tamamıyla ABS tarafından belirlendiği görülmüş ve farklı harmanlarda benzer modül değerleri elde edilmiştir. Şekil 4.11(b-d)'de ise bileşenlerin tamamının amorf olması durumunda 40 °C referans sıcaklığında harman bileşiminin modül değeri üzerine dikkate değer bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Amorf polimerlerin camsı geçiş sıcaklığının altında modül değerlerinin değişmediği ile ilgili literatürdeki çeşitli çalışmalarda bu bulguları desteklemektedir[42]. Harmanı oluşturan bileşenlerin  $T_g$  değerleri arasında alınan  $T_{2ref}$  sıcaklıklarında ise harman morfolojisine bağlı olarak bir değişim dikkat çekmektedir. Şöyle ki, Şekil 4.11(b) ki COC(8007)/ABS harmanlarının 110 °C referans sıcaklığı için modül değerlerinin değişimini gösterir %35-65 ABS oranında modül değerlerinin etkin bir şekilde değiştiğini ve referans sıcaklığının COC(8007)'nin  $T_g$ 'sinin üzerinde ABS'in  $T_g$ 'sinin ise altında olması sebebiyle yüksek ABS oranının artmasıyla modül değişiminin ABS'in modül değerine yakın bir değerde sabitlendiği görülmektedir. Bunun aksine, Şekil 4.11(c-d) ise referans sıcaklıklarının ABS'in camsı geçiş sıcaklıklarının üzerinde olması sebebiyle modül değerleri artan ABS oranı ile daha hızlı bir şekilde azalmıştır.



Şekil 4.11. (a) COC-E140, (b) COC-8007, (c) COC-6013 ve (d) COC-6017 serisi numuneler için  $E'$  değerlerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.12. Karışımların ABS içeriği ile  $E'_{rel}$  'deki değişimi

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada ABS , COC ile birlikte çift vidalı ekstrüderde farklı monomer bileşimleri kullanılarak yapılmış ve elde edilen karışım örneklerinin reolojik, morfolojik, viskoelastik ve mekanik özellikleri araştırılmıştır.

SEM analizlerinde, %50/50 bileşime sahip karışımların eş-sürekli bir morfolojik yapı gözlemlendiği, %35/65 ve %65/35 (COC/ABS) bileşimli örneklerin damla matris morfolojisinin gözlemlendiği görülmüştür. Ayrıca, düşük norbornen içeriğine sahip COC ile hazırlanmış olan harmanların, ABS ile aynı konsantrasyonda, daha yüksek norbornen içeriğine sahip COC ile hazırlanan harmanlardan daha karmaşık bir eş-sürekli faz olduğu görülmüştür. SEM ve reolojik analiz sonuçları, COC ve ABS türevleri arasındaki uyumluluk ve etkileşimin, COC türevlerinin norbornen içeriğine bağlı olarak değiştiğini göstermiştir. Öyle ki, düşük norbornen içeriğine sahip COC bakımın zengin olan karışımlar ABS bakımından zengin olan karışımlardan daha uyumluyken, norbornen içeriği yüksek olan COC ile hazırlanmış olan karışımlar ABS bakımından zengin haldeyken uyumlu hale gelmiştir. Reolojik özellikler ayrıca karışımların karmaşık viskozitesinin COC'nin norbornen içeriği ile arttığını göstermiştir. Tüm testlerle birlikte mekanik özelliklerin değerlendirilmesinin sonuçları, birçok farklı amorf polimer yerine alternatif olarak farklı COC tiplerinin kullanılabileceğini göstermiştir. Örneğin, COC(6017) polikarbonat için alternatif olarak kullanılabilirken, PMMA veya PS yerine COC(6013) kullanılabilir.



## KAYNAKLAR

- [1] R. Lamonte, D. M.-A. M. and Processes, and undefined 2001, “Cyclic olefin copolymers,” *elite-plastic.com.tw*, Accessed: Apr. 13, 2022.
- [2] M. Khan, R. Liang, ... R. G.-K.-A., and undefined 2005, “Rheological and mechanical properties of ABS/PC blends,” *koreascience.or.kr*
- [3] L. A. Utracki, *Polymer blends handbook*. Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [4] D. / Boston and / London, “POLYMER BLENDS HANDBOOK Volume 2,” 2002.
- [5] D. Paul, “Polymer Blends Volume 1,” 2012, Accessed: Apr. 26, 2022.
- [6] D. R. Paul and J. W. Barlow, “Polymer Blends (or Alloys),” *Journal of Macromolecular Science, Part C*, vol. 18, no. 1, pp. 109–168, Jan. 1980.
- [7] D. M. Kulich, S. K. Gaggar, V. Lowry, and R. Stepien, “Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Polymers,” *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Oct. 2001.
- [8] D. Li and S. Wang, “Acrylonitrile–Butadiene–Styrene (ABS) Polymers,” *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, pp. 1–27, Jun. 2021.
- [9] Olabisi Olagoke, “Handbook of Thermoplastics Plastics Engineering (Marcel Dekker, Inc.),” *Handbook of Thermoplastics*, 1997.
- [10] “Utracki L.A., Polymer Blends Handbook, Kluwer
- [11] O. Olabisi and K. Adewale, “Handbook of thermoplastics,” 2016.
- [12] B. D. Gesner, “Environmental surface effects on ABS resins,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 9, no. 11, pp. 3701–3706, 1965.
- [13] M. D. Wolkowicz and S. K. Gaggar, “Effect of thermal aging on impact strength acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) terpolymer,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 21, no. 9, pp. 571–575, 1981.
- [14] P. G. Kelleher, “Thermal oxidation of thermoplastics,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 10, no. 6, pp. 843–857, 1966.
- [15] B. D. Gesner, “Environmental surface effects on ABS resins,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 9, no. 11, pp. 3701–3706, 1965.
- [16] L. Rosík, J. Kovářová, and J. Pospíšil, “Lifetime prediction of ABS polymers based on thermoanalytical data,” *Journal of Thermal Analysis*, vol. 46, no. 2, pp. 465–470, 1996.

- [17] F. Gugumus, “Advances in the stabilization of polyolefins,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 24, no. 4, pp. 289–301, 1989.
- [18] L. Zlatkevich, “Influence of experimental conditions on the chemiluminescence from polypropylene and ABS during oxidation,” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 25, no. 10, pp. 2207–2210, 1987.
- [19] “SHIMADA: THERMAL OXIDATIVE DEGRADATION OF ABS RESIN.
- [20] D. M. Kulich, S. K. Gaggar, V. Lowry, and R. Stepien, “Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Polymers,” *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Oct. 2001.
- [21] P. Cousin and L. Magdzinski, “Characterization of spinel and hydrated spinel-filled ABS: Antioxidant effect and strength properties” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 49, no. 8, pp. 1483–1489, 1993.
- [22] K. M. Dinçer Akin *et al.*, “İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ YÜKSEK LİSANS TEZİ İSTANBUL KARBON DOLGULU SİKLO-OLEFİN KOPOLİMER (COC) KOMPOZİTLERİN ELEKTRİKSEL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ,” 2013.
- [23] K. Müh Alper KAŞGÖZ Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Programı Danışman Yrd Doç Ali DURMUŞ, “İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ YÜKSEK LİSANS TEZİ İSTANBUL KARBON DOLGULU SİKLO-OLEFİN KOPOLİMER (COC) KOMPOZİTLERİNİN REOLOJİK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ,” 2012.
- [24] “Cycloolefin copolymers Ronald R-Lamonte and Donal McNally”.
- [25] T. Vacková, M. Slouf, M. Nevalová, and L. Kaprálková, “HDPE/COC blends with fibrous morphology and their properties” *European Polymer Journal*, vol. 48, no. 12, pp. 2031–2039, Dec. 2012.
- [26] M. S. ~ Louf, J. Kolařík, and L. Fambri, “Phase Morphology of PP/COC Blends.”
- [27] F. Nazir, M. Iqbal, A. N. Khan, M. Mazhar, and Z. Hussain, “Fabrication of robust poly l-lactic acid/cyclic olefinic copolymer (PLLA/COC) blends: study of physical properties, structure, and cytocompatibility for bone tissue engineering,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 13, pp. 1732–1751, Jul. 2021.
- [28] *Techniques in Rheological Measurement*. Springer Netherlands, 1993.
- [29] A. A. Collyer and D. W. Clegg, Eds., *Rheological Measurement*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1998.

- [30] L. A. Utracki, "Viscoelastic behavior of polymer blends," *Polymer Engineering & Science*, vol. 28, no. 21, pp. 1401–1404, 1988.
- [31] K. P. Menard and N. R. Menard, "Dynamic Mechanical Analysis; Third Edition."
- [32] C. Dae, "Rheology and Processing of Polymeric Materials. Volume 1, Polymer Rheology."
- [33] C. Carrot, S. Mbarek, M. Jaziri, Y. Chalamet, C. Raveyre, and F. Prochazka, "Immiscible blends of PC and PET, current knowledge and new results: Rheological properties," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 292, no. 6, pp. 693–706, Jun. 2007.
- [34] "Rheological Measurement."
- [35] P. J. Brigandi, J. M. Cogen, and R. A. Pearson, "Electrically conductive multiphase polymer blend carbon-based composites," *Polymer Engineering & Science*, vol. 54, no. 1, pp. 1–16, Jan. 2014.
- [36] T. Vacková, M. Šlouf, M. Nevoralová, and L. Kaprálková, "Processing-improved properties and morphology of PP/COC blends," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 122, no. 2, pp. 1168–1175, Oct. 2011.
- [37] A. Kasgoz, D. Akin, and A. Durmus, "Rheological behavior of cycloolefin copolymer/graphite composites," *Polymer Engineering and Science*, vol. 52, no. 12, pp. 2645–2653, Dec. 2012.
- [38] B. Shin, T. Cho, D. Yoon, B. L.-M. Research, and undefined 2007, "Structure and Properties of Polynorbornene Derivatives: Poly (norbornene dicarboxylic acid dialkyl ester) s and Poly (norbornene dimethyl dicarboxylate) s," *Springer*, Accessed: Apr. 19, 2022.
- [39] S. Hassan Jafari, H. Ali -Khonakdar, S.-H. Jafari, M.-N. Hesabi, H. Ali Khonakdar, and M. Asl-Rahimi, "Correlation of rheology and morphology and estimation of interfacial tension of immiscible COC/EVA blends," *Springer*, vol. 18, no. 4, pp. 821–831, Jul. 2011.
- [40] C. D. Han and H. -K Chuang, "Criteria for rheological compatibility of polymer blends," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 30, no. 11, pp. 4431–4454, 1985.
- [41] M. A. López Manchado, J. Biagiotti, and J. M. Kenny, "Rheological behavior and processability of polypropylene blends with rubber ethylene propylene diene terpolymer," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 81, no. 1, pp. 1–10, Jul. 2001.
- [42] A. Kasgoz, D. Akin, A. I. Ayten, and A. Durmus, "Effect of different types of carbon fillers on mechanical and rheological properties of cyclic olefin copolymer (COC) composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 66, pp. 126–135, Nov. 2014.



## ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Tarsus'ta tamamladı. 2012 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği bölümünden 2018 yılında mezun oldu. 2019 yılından beri özel sektörde çalışmaya devam etmektedir.

