

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇAPRAZ BAĞLANMIŞ POLİETİLEN/POSS
KOMPOZİTLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ VE ŞEKİL
HAFIZA DAVRANIŞI

EZGİ BİÇER

KOCAELİ 2017

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇAPRAZ BAĞLANMIŞ POLİETİLEN/POSS
KOMPOZİTLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ VE ŞEKİL
HAFIZA DAVRANIŞI

EZGİ BİÇER

Doç.Dr. Güralp ÖZKOÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Doç.Dr. Ayşe AYTAÇ
Jüri yesi, Kocaeli Üniversitesi
Yrd.Doç.Dr. İlke ANAÇ
Jüri yesi, Gebze Teknik Üniversitesi



Tezin Savunulduđu Tarih: 20.06.2017

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

“Çapraz Bağlanmış Polietilen/POSS Kompozitlerinin Fiziksel Özellikleri ve Şekil Hafıza Davranışı” isimli bu çalışma, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Çalışma, Polietilenin (PE) yeni nesil nanokatıklar kullanarak üretilmiş kompozitlerinin peroksit (PRX) ile çapraz bağlanması, elde edilen kompozitlerin fiziksel özelliklerinin karakterize edilmesi ve şekil hafıza davranışlarının incelenmesini temel almaktadır. Literatür incelendiğinde, bu konu ile ilgili yapılan çalışma sayısı çok sınırlıdır. Bu sebeple, bu tez çalışmasının konusuyla ilgili çalışma yapacak araştırmacılara yol gösterici nitelikte olacaktır.

Bu tezin hazırlanması da dahil yüksek lisans eğitimim süresince her türlü desteğini benden esirgemeyen, bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ’a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Akademik çalışmalarım sırasında katkıda bulunan Yrd. Doç. Dr. Mehmet KODAL hocama da teşekkür ediyorum.

Bu çalışmaya 116M981 No’lu TÜBİTAK 1001 projesi kapsamında sağladığı destek için, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu’na teşekkür ediyorum.

Çalışmama destek oldukları ve yardımlarından dolayı Gülşen KURT DEMİR’e, Nazlı YAZICI’ya, Gizem TURGUT’a, Nilay TÜCCAR KILIÇ’a, Tuğçe EROL’a ve Özge YOĞURTÇU’ya teşekkür ediyorum.

Her zaman yanımda en güçlü destekçilerim oldukları ve bana karşı duydukları güven, sabır, sevgi ve takdirleri için canım annem, babam ve kardeşime sonsuz teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunuyorum.

Haziran – 2017

Ezgi BİÇER

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLOLAR DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	3
1.1. Polietilen (PE).....	3
1.2. Di-ter Bütil Kümil PRX (BCUP).....	6
1.3. Poli(Hedral Oligomerik Silseskuioksan) (POSS)	8
1.4. Polimerlerde Şekil Hafıza Özelliği	9
1.5. Literatür Araştırması	12
1.6. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensibi.....	20
1.6.1. Üretim teknikleri	20
1.6.1.1. Çift vidalı ekstruderler.....	20
1.6.1.2. Sıcak presleme.....	22
1.6.2. Karakterizasyon yöntemleri	23
1.6.2.1. Reolojik analiz.....	23
1.6.2.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	24
1.6.2.3. Çekme testi	25
1.6.2.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	26
1.6.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	28
2. MALZEME VE YÖNTEM	30
2.1. Malzemeler	30
2.2. Yöntem.....	31
2.2.1. Deneysel tasarım	31
2.2.2. Harmanların hazırlanması	32
2.3. Karakterizasyon	34
2.3.1. Reoloji analizi	34
2.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	35
2.3.3. Çekme testi.....	35
2.3.4. Şekil hafıza testleri.....	35
2.3.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	38
2.3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	38
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
3.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	39
3.2. Reoloji Analizi	44
3.3. Termal Analiz	67
3.4. Mekanik Özellikler	82
3.5. Şekil Hafıza Özelliği.....	92
3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	100

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	105
KAYNAKLAR	108
EKLER.....	118
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER	129
ÖZGEÇMİŞ	130



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Poliyeten çeşitleri	4
Şekil 1.2.	BCUP'un kimyasal yapısı	7
Şekil 1.3.	BCUP'in termal dekompozisyonu	7
Şekil 1.4.	Poliyetenin çapraz bağlanma reaksiyonu başlangıç basamağı.....	8
Şekil 1.5.	Çapraz bağlanma basamağının sona erdirilmesi	8
Şekil 1.6.	POSS molekülünün anatomisi.....	9
Şekil 1.7.	SHP'lerin olası yapısal farklılıkları.....	10
Şekil 1.8.	Şekil hafıza özelliğinin gösterimi.....	12
Şekil 1.9.	Çapraz bağlı yarı kristalin bir polimerde şekil hafıza döngüsü.....	17
Şekil 1.10.	Eş yönlü ve zıt yönlü dönen vidalar	21
Şekil 1.11.	Xplore model mikro-harmanlayıcının çalışma prensibi.....	22
Şekil 1.12.	Sıcak pres ile kalıplama.....	23
Şekil 1.13.	(a) İki paralel palaka arasına örnek yerleştirilmiş tipik bir reometrenin gösterimi (b) Elastik bir katı, viskoz bir sıvı veya viskoelastik bir malzeme için salınımlı gerilim deformasyonuna karşı gerilme cevabının şematik gösterimi	24
Şekil 1.14.	Bir polimer örneği için tipik bir DSC eğrisi.....	25
Şekil 1.15.	Gerilme-gerinim eğrisi	26
Şekil 1.16.	FTIR cihazının çalışma prensibi	27
Şekil 1.17.	SEM cihazının bölümleri ve çalışma prensibi.....	29
Şekil 2.1.	Xplore 15 cc Microcompounder	32
Şekil 2.2.	Enjeksiyonlu kalıplama	33
Şekil 2.3.	Sıcak pres	33
Şekil 2.4.	Kesme (Punch) presi	34
Şekil 2.5.	Kesme kalıpları	34
Şekil 2.6.	Şekil hafıza özelliğinin iki temel aşaması	36
Şekil 2.7.	Şekil hafıza testi için ısıtıp deforme etme	36
Şekil 2.8.	Geçici şeklin sabitlenmesi	37
Şekil 2.9.	Kalıcı şekle geri gelme basamağı.....	38
Şekil 3.1.	LDPE/Oktaizobütil POSS/PRX kompozitlerinin spektrumları	39
Şekil 3.2.	LDPE/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinin spektrumları	40
Şekil 3.3.	LDPE/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinin yakınlaştırılmış spektrumları.....	41
Şekil 3.4.	Peroksit varlığında OvPOSS-PE varsayılan reaksiyon mekanizması.....	42
Şekil 3.5.	Peroksit varlığında OibPOSS-PE varsayılan reaksiyon mekanizması.....	43
Şekil 3.6.	Poliyeten/POSS çapraz bağlanma şematik gösterimi a)LDPE/POSS, b)LLDPE-C6/POSS, c)LLDPE-C8/POSS	44
Şekil 3.7.	LDPE/PRX karışımlarında depo modülünün zamanla değişimi.....	46
Şekil 3.8.	LDPE/PRX karışımlarında kayıp modülünün zamanla değişimi.....	46
Şekil 3.9.	LDPE/PRX karışımlarında kompleks viskozitenin zamanla değişimi	47

Şekil 3.10. LDPE/Oktaizobütil POSS/PRX kompozitlerinde depo modülünün zamanla değişimi.....	48
Şekil 3.11. LDPE/Oktaizobütil POSS/PRX kompozitlerinde kayıp modülünün zamanla değişimi.....	48
Şekil 3.12. LDPE/Oktaizobütil POSS/PRX kompozitlerinde kompleks viskozitenin zamanla değişimi	49
Şekil 3.13. LDPE/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinde depo modülünün zamanla değişimi.....	50
Şekil 3.14. LDPE/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinde kayıp modülünün zamanla değişimi.....	50
Şekil 3.15. LDPE/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinde kompleks viskozitenin zamanla değişimi	51
Şekil 3.16. LLDPE-C8/ PRX karışımlarında depo modülünün zamanla değişimi	52
Şekil 3.17. LLDPE-C8/ PRX karışımlarında kayıp modülünün zamanla değişimi	52
Şekil 3.18. LLDPE-C8/ PRX karışımlarında kompleks viskozitenin zamanla değişimi.....	53
Şekil 3.19. LLDPE-C8/Oktaizobütil POSS/PRX kompozitlerinde depo modülünün zamanla değişimi.....	53
Şekil 3.20. LLDPE-C8/Oktaizobütil POSS/PRX kompozitlerinde kayıp modülünün zamanla değişimi.....	54
Şekil 3.21. LLDPE-C8/Oktaizobütil POSS/PRX kompozitlerinde kompleks viskozitenin zamanla değişimi	54
Şekil 3.22. LLDPE-C8/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinde depo modülünün zamanla değişimi.....	55
Şekil 3.23. LLDPE-C8/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinde kayıp modülünün zamanla değişimi.....	56
Şekil 3.24. LLDPE-C8/ Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinde kompleks viskozitenin zamanla değişimi	56
Şekil 3.25. LLDPE-C6/PRX karışımlarında depo modülünün zamanla değişimi	57
Şekil 3.26. LLDPE-C6/PRX karışımlarında kayıp modülünün zamanla değişimi	57
Şekil 3.27. LLDPE-C6/PRX karışımlarında kompleks viskozitenin zamanla değişimi	58
Şekil 3.28. LLDPE-C6/Oktaizobütil POSS/PRX kompozitlerinde depo modülünün zamanla değişimi.....	59
Şekil 3.29. LLDPE-C6/Oktaizobütil POSS/PRX kompozitlerinde kayıp modülünün zamanla değişimi.....	59
Şekil 3.30. LLDPE-C6/Oktaizobütil POSS/PRX kompozitlerinde kompleks viskozitenin zamanla değişimi	60
Şekil 3.31. LLDPE-C6/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinde depo modülünün.....	61
Şekil 3.32. LLDPE-C6/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinde kayıp modülünün.....	61
Şekil 3.33. LLDPE-C6/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinde kompleks viskozitenin zamanla değişimi	62
Şekil 3.34. Çapraz bağ yapısının şematik gösterimi	64

Şekil 3.35. Kompozitlerin peroksit konsantrasyonuna bağlı jelleşme zamanı ve çapraz bağ yoğunlukları a)LDPE/PRX, b)LDPE/OibPOSS/PRX, c)LDPE/OvPOSS/PRX	65
Şekil 3.36. Kompozitlerin peroksit konsantrasyonuna bağlı jelleşme zamanı ve çapraz bağ yoğunlukları a)LLDPE C6/PRX, b)LLDPE C6/OibPOSS/PRX, c)LLDPE C6/OvPOSS/PRX	66
Şekil 3.37. Kompozitlerin peroksit konsantrasyonuna bağlı jelleşme zamanı ve çapraz bağ yoğunlukları a)LLDPE C8/PRX, b)LLDPE C8/OibPOSS/PRX, c)LLDPE C8/OvPOSS/PRX	67
Şekil 3.38. Kullanılan PRX'in DSC termogramı	68
Şekil 3.39. LDPE / PRX karışımlarının DSC termogramı	68
Şekil 3.40. LDPE / PRX karışımlarının yakınlaştırılmış DSC termogramı	69
Şekil 3.41. Çapraz bağlanmış LDPE / PRX karışımlarının DSC termogramı	70
Şekil 3.42. LDPE/OibPOSS/PRX kompozitlerinin DSC termogramı	71
Şekil 3.43. Çapraz bağlanmış LDPE/Oktaizobütil POSS/PRX kompozitlerinin DSC termogramı	72
Şekil 3.44. LDPE/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinin DSC termogramı	73
Şekil 3.45. LDPE/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinin yakınlaştırılmış DSC termogramı	73
Şekil 3.46. Çapraz bağlanmış LDPE/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinin DSC termogramı	74
Şekil 3.47. LDPE/PRX oranına bağlı olarak gerilim-gerinim eğrisi.....	83
Şekil 3.48. LDPE/Oktaizobütil POSS/PRX oranına bağlı olarak gerilim-gerinim eğrisi.....	84
Şekil 3.49. LDPE/Oktavinil POSS/PRX oranına bağlı olarak gerilim-gerinim eğrisi	85
Şekil 3.50. LLDPE-C8/PRX oranına bağlı olarak gerilim-gerinim eğrisi	86
Şekil 3.51. LLDPE-C8/Oktaizobütil POSS/PRX oranına bağlı olarak gerilim-gerinim eğrisi.....	87
Şekil 3.52. LLDPE-C8/Oktavinil POSS/PRX oranına bağlı olarak gerilim-gerinim eğrisi.....	87
Şekil 3.53. LLDPE-C6/PRX oranına bağlı olarak gerilim-gerinim eğrisi	88
Şekil 3.54. LLDPE-C6/Oktaizobütil POSS/PRX oranına bağlı olarak gerilim-gerinim eğrisi.....	89
Şekil 3.55. LLDPE-C6/Oktavinil POSS/PRX oranına bağlı olarak gerilim-gerinim eğrisi.....	89
Şekil 3.56. LDPE/POSS/PRX kompozitlerinin zamana karşı şekil geri kazanım oranları	94
Şekil 3.57. XLDPE/POSS/PRX kompozitlerinin şekil hafıza sonrası görüntüleri a.) saf LDPE, b.) XLDPE/PRX, c.) XLDPE/OvPOSS/PRX, d.) XLDPE/OibPOSS/PRX.....	95
Şekil 3.58. LLDPE-C8/POSS/PRX kompozitlerinin zamana karşı şekil geri kazanım oranları	96
Şekil 3.59. XLLDPE-C8/POSS/PRX kompozitlerinin şekil hafıza sonrası görüntüleri: a.) saf LLDPE-C8, b.) XLLDPE-C8/PRX, c.) XLLDPE-C8/OibPOSS/PRX, d.) XLLDPE-C8/OvPOSS/PRX.....	96
Şekil 3.60. LLDPE-C6/POSS/PRX kompozitlerinin zamana karşı şekil geri kazanım oranları	97

Şekil 3.61. XLLDPE-C6/POSS/PRX kompozitlerinin şekil hafıza sonrası görüntüleri: a.) saf LLDPE-C6, b.) XLLDPE-C6/PRX, c.) XLLDPE-C6/OibPOSS/PRX, d.) XLLDPE-C6/OvPOSS/PRX.....	98
Şekil 3.62. LDPE/Oktaizobütil POSS kompozitlerinin farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 1000x, c) 5000x ve d) 10000x.....	100
Şekil 3.63. LLDPE-C6/Oktaizobütil POSS kompozitlerinin farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 1000x, c) 5000x ve d) 10000x.....	101
Şekil 3.64. LDPE/Oktavinil POSS kompozitlerinin farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 1000x, c) 5000x ve d) 10000x.....	102
Şekil 3.65. LLDPE-C6/Oktavinil POSS kompozitlerinin farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 1000x, c) 5000x ve d) 10000x.....	103
Şekil 3.66. Polietilen/POSS karışımlarının EDX grafikleri a)LDPE/Oktaizobütil POSS, b)LLDPE-C6/Oktaizobütil POSS, c)LDPE/Oktavinil POSS, d)LLDPE-C6/Oktavinil POSS	104

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Polietilenin çapraz bağlandıktan sonra değişen özellikleri	4
Tablo 1.2. Çapraz bağlama proseslerinin karşılaştırılması.....	6
Tablo 2.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler ve özellikleri	30
Tablo 2.2. Hazırlanan kompozitlerin karışımlar ve oranları	31
Tablo 3.1. Üretilen örneklerin çapraz bağlanma derecesi ve çapraz bağ yoğunlukları	63
Tablo 3.2. LDPE kompozitlerinin termal analiz sonuçları ve kristal kalınlığı.....	77
Tablo 3.3. LLDPE-C6 kompozitlerinin termal analiz sonuçları ve kristal kalınlığı.....	78
Tablo 3.4. LLDPE-C8 kompozitlerinin termal analiz sonuçları ve kristal kalınlığı.....	80
Tablo 3.5. OvPOSS içeren kompozitlerin çapraz bağlanma entalpileri ve çapraz bağlanma sıcaklıkları	82
Tablo 3.6. Çekme testi sonuçları	90
Tablo 3.7. OvPOSS katkılı 3 phr PRX içeren kompozitlerin R_t , R_f , X_c ve V_c değerleri.....	99

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Malzemenin kesit alanı, (mm ²)
ΔH^*_m	: Standart erime entalpisi, (J/g)
ΔH_m	: Erime entalpisi, (J/g)
Δl_c	: Kristal tabaka kalınlığı
ϵ	: Kopmada uzama değeri
F	: Kuvvet, (N)
G_{eq}	: Denge (plato) elastik modülü
L	: Çekme testinde örneğin uzama bölgesinde oluşan uzunluğu, (mm)
L_0	: Çekme testinde örneğin uzama bölgesindeki ilk boyu, (mm)
M_n	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_w	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M_c	: Çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı
R	: Gaz sabiti
T	: Sıcaklık
T_m	: Erime sıcaklığı, (°C)
T_m^0	: Denge erime noktası
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı, (°C)
σ	: Gerilim, (MPa)
λ	: Dalga boyu, (nm)
% X_c	: Kristalinite değeri, (%)
σ	: Zincir katlanma enerjisi
ϕ	: Ağırlık fraksiyonu
ν	: Çapraz bağ yoğunluğu
ρ	: Yoğunluk

Kısaltmalar

BCUP	: Di-ter Bütil Kümil Peroksit
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
ISO	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Organizasyonu)
kPa	: Kilopascal
LDPE	: Düşük Yoğunluklu Polietilen
LLDPE	: Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen
OibPOSS	: Ohtaizobütil POSS
OvPOSS	: Oktavinil POSS
PE	: Polietilen
phr	: Per Hundred Rubber
POSS	: Poli (Hedral Oligomerik Silseskuokzan)
PRX	: Peroksit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XLDPE	: Çapraz Bağlanmış Düşük Yoğunluklu Polietilen
XLLDPE	: Çapraz Bağlanmış Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen

ÇAPRAZ BAĞLANMIŞ POLİETİLEN/POSS KOMPOZİTLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ VE ŞEKİL HAFIZA DAVRANIŞI

ÖZET

Polietilen; ucuzluğu, esnekliği, kolay işlenebilirliği gibi özellikleri sebebiyle yıllık seksen milyon tondan fazla tüketimiyle dünyada en çok kullanılan polimerdir. Polietilenin en önemli dezavantajı servis sıcaklığının düşük olmasıdır. Bu dezavantaj kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Polietilenin servis sıcaklığını yükseltmede en çok uygulanan yöntem çapraz bağlamadır. Çapraz bağlamada diğer yöntemlere kıyasla basit olması sebebiyle yaygın olarak peroksitler kullanılmaktadır. Çapraz bağlı polietilende termal kararlılığı iyileştirilerek diğer özelliklerinin de geliştirilmesine yönelik çalışmalar kapsamında çeşitli nano-takviye edici malzemelerin polietilen ile birlikte kullanıldığı görülmektedir. Polihedral oligomerik silseskuioksan (POSS)'lar ise son dönemde melez özellikleri sebebiyle ilginç nano-katkılar olarak bilim adamları tarafından polimerler ile birlikte çokça kullanılmaktadırlar. Bu tez çalışması kapsamında PRX kullanılarak çapraz bağlanmış polietilen/POSS kompozitlerinin, fiziksel özellikleri ve şekil hafıza davranışının incelenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla polietilen türü olarak düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve lineer düşük yoğunluklu polietilen (C6-LLDPE ve C8-LLDPE) ile iki farklı POSS türünün PRX konsantrasyonuna bağlı etkileri incelenmiştir. PRX olarak Di-ter bütıl kümil PRX (BCUP) farklı konsantrasyonlarda denenmiştir. Ayrıca çapraz bağlama özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla da Oktavinil-POSS (Ov-POSS) ve Oktaizobütıl-POSS (Oib-POSS) kullanarak kompozitler hazırlanmıştır. Çapraz bağ artışının mekanik, reolojik ve termal özellikleri etkilediği ve şekil hafıza testi sonuçlarında da orijinal şeklin hatırlanmasını arttırdığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Çapraz Bağlı Polietilen, Kompozit, POSS, PRX.

PHYSICAL PROPERTIES AND SHAPE MEMORY BEHAVIOUR OF CROSSLINKED POLYETHYLENE/POSS COMPOSITES

ABSTRACT

Polyethylene is the most widely used polymer in the world due to its low cost, flexibility, easy processability and consumption of more than eighty million tons per year. The main disadvantage of polyethylene is that the service temperature is low. This disadvantage limits the areas of useage. The most common method of increasing the service temperature of polyethylene is crosslinking. Because of the simple crosslinking of polyethylene, the most commonly used method is crosslinking with peroxides (PRX). Several nano-reinforcing materials have been used with polyethylene in the context of studies to improve other properties by improving the thermal stability of crosslinked polyethylene. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) have been used extensively by scientists with polymers as interesting nano-additives because of their hybrid nature. In this thesis study, it is aimed to investigate the physical properties and shape memory behavior of crosslinked polyethylene/POSS composites by using PRX. For this purpose, the effects of low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (C6-LLDPE and C8-LLDPE) and different POSS types depending on the concentration of PRX have been investigated. Di-tert butyl cumyl PRX (BCUP) as PRX was tested at different concentrations. In addition, composites have been prepared by using octavinyl-POSS (Ov-POSS) and octaisobutyl-POSS (Oib-POSS) in order to improve the crosslinking properties. It has been found that the increase in crosslinking also affects the mechanical and thermal properties and in the shape memory test results ensures that the original shape is remembered.

Keywords: Crosslinked Polyethylene, Composite, POSS, PRX.

GİRİŞ

Polietilen (PE), yıllık 80 milyon tondan fazla tüketimiyle dünyada en çok kullanılan termoplastik polimer olup, ana kullanım alanları ambalaj filmleri, ambalaj kapları (şişeler, bidon ve konteynırlar), kablo ve boru sektörüdür [1, 2]. Polietilen; ucuzluk, esneklik, düşük sıcaklıklara direnç, kolay işlenebilirlik gibi özellikleri sebebiyle bu sektörlerde tercih edilmektedir [3]. Ancak servis sıcaklığının düşük olması sebebiyle de kullanım alanı sınırlanmaktadır. Bu sebeple, polietilenin özellikle boru, kablo ve ısıyla büzülen filmler/tüpler (heat shrinkable films/tubes) gibi ürünlerde çapraz bağlanarak servis sıcaklığı arttırılmaya çalışılmaktadır. Çapraz bağlanma sonucu viskoz özellikler gerilerken, elastik özellikler öne çıkmaktadır. Böylelikle yüksek sıcaklıklarda moleküler hareketlilik, bir diğer ifadeyle akışkanlık ortadan kalkmakta ve mekanik özellikler gelişmektedir [4]. Çapraz bağlı polietilen; boru ve kablo sektörlerinde yüksek termo-mekanik özellikleri sebebiyle tercih edilirken, ambalaj ve elektrik/elektronik sektörlerinde (ısıyla büzülebilen filmler ve tüpler gibi uygulamalarda) şekil hafıza özelliği sebebiyle tercih edilmektedir.

Endüstriyel olarak polietilen üç farklı yaklaşım ile çapraz bağlanabilmektedir [5]. Yüksek enerjili radyasyonda, polietilen yaygın olarak gama ışını veya elektron demeti teknikleriyle ışınlanarak çapraz bağlanmaktadır. Bu yöntemin dezavantajları, yüksek olan ilk yatırım maliyeti, pahalı güvenlik tedbirlerinin alınma zorunluluğu, şiddetli zincir kesilmesi ve oksidasyondur [6]. Diğer bir yol olan silan bileşikleriyle çapraz bağlamada, önceden silan aşıllı polietilen, su veya buhar ortamında hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile çapraz bağlanmaktadır. Bu yöntemin, ilk yatırım maliyeti nispeten düşük olmasına karşın, silan aşılama sırasında meydana gelen uzama (extension) reaksiyonları ve çapraz bağlanmanın heterojen olması gibi dezavantajları vardır [7]. Üçüncü yöntem ise, PRXler ile çapraz bağlamadır. Bu yöntemde PRX, aktifleşmeyeceği düşük bir sıcaklıkta polietilen ile karıştırılır. Ardından, polimere şekil verilirken, PRXin aktifleşeceği yüksek sıcaklığa ısıtılır ve çapraz bağlanma sağlanır. Bu esnada şekil değişiklikleri olmaması için, sıcaklığa basınç da eşlik edebilir.

PRXler yardımıyla polietilenin çapraz bağlanması endüstriyel olarak en çok tercih edilen yöntemdir [8].

Tez kapsamında; çapraz bağlanmaya direkt katılabilecek fonksiyonellikte POSS kullanılarak PRX yardımıyla çapraz bağlı polietilen kompozitlerinin üretilmesi ve termal, mekanik, yapısal, reolojik ve morfolojik özelliklerinin yanında şekil hafıza davranışının da incelenmesi amaçlanmıştır. POSS'ların çapraz bağlanmaya katılarak ağ yapıya doğrudan kovalent bağlar ile bağlandıklarında, literatürdeki veriler ışığında, olumlu etkiler yapacağı düşünülmektedir.

Bu tez çalışması ile literatürdeki iki önemli eksiklik giderilecektir:

- i. Literatürde ilk defa, polietilen kimyasal mimarisi düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE-C6, LLDPE-C8) için karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.
- ii. Literatürde ilk defa, PRX konsantrasyonuna bağlı olarak iki farklı POSS türünün etkileri ele alınmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında, Bölüm 1' de ilk olarak polietilen, PRX, POSS ve şekil hafıza hakkında genel bilgi verilmiş, literatür çalışmalarından bahsedilmiş ayrıca çalışmada kullanılan üretim ve karakterizasyonun yapılacağı cihazlar hakkında teknik bilgiler anlatılmıştır. Bölüm 2'de ise çalışmada kullanılan malzemeler ve deneysel tasarım hakkında bilgiler olup, aynı zamanda üretim ve karakterizasyon aşamasında kullanılacak deneysel yöntemlerden bahsedilmiştir. Çalışmanın 3. bölümünde deneysel bulgular gösterilmiş ve sebep sonuç ilişkileri tartışılmıştır. Çalışmanın 4. bölümünde ise elde edilen tüm sonuçlar derlenerek verilmiştir.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Polietilen (PE)

Polietilen (PE), düşük erime noktası, hidrokarbonlarda şişme, stres altında çatlak oluşturmaya eğilim gibi dezavantajlarının olmasına rağmen, ucuz oluşu, düşük sıcaklıklarda kullanılabilirliği, geri dönüşümünün nispeten kolay yapılabilirliği gibi özellikleri sebebiyle dünyada en çok tüketilen termoplastiktir [9]. Polietilen ambalaj paketlerinde, borularda, şişelerde, kablo ve tel uygulamaları gibi farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır [1, 2]. Fakat yüksek sıcaklıkta hidrokarbonlarda şişme ve çözünürlük, foto ve termal oksidasyon bozunma reaksiyonlarına karşı yüksek hassasiyet, gerilince çatlak oluşturmaya eğilim ve yüksek yanıcılık gibi özellikleri de dezavantaj oluşturmaktadır [10, 11].

Polietilenin uygulamalarını kısıtlayan en önemli özelliği düşük servis sıcaklığıdır. Bu dezavantajlarının üstesinden gelmek amacıyla PE çapraz bağlanmaktadır [8, 10]. Yapısı gereği PE, üzerinde çapraz bağlanacak fonksiyonel gruplar ihtiva etmediğinden serbest radikalik mekanizma ile çapraz bağlanabilmektedir.

Çapraz bağlanma aynı veya farklı polietilen zincirlerinin karbon atomlarının üç boyutlu ağ yapısını oluşturmak üzere birleştirildiği bir işlemdir. Çapraz bağlama işlemi esasen iki ya da daha fazla karbon atomunu kimyasal bağ ile bağlayan karbon-karbon atomu arasında bağlar oluşturmaktadır [12]. Çapraz bağlama, makromoleküller zincirler arasında çapraz bağların veya köprülerin oluşmasıyla sonuçlanır. Çapraz bağlanmış malzeme kristalin erime noktası üzerinde bir sıcaklığa ısıtıldığında erimez ve akamaz, fakat viskoelastik davranış sergilemektedir [13-15].

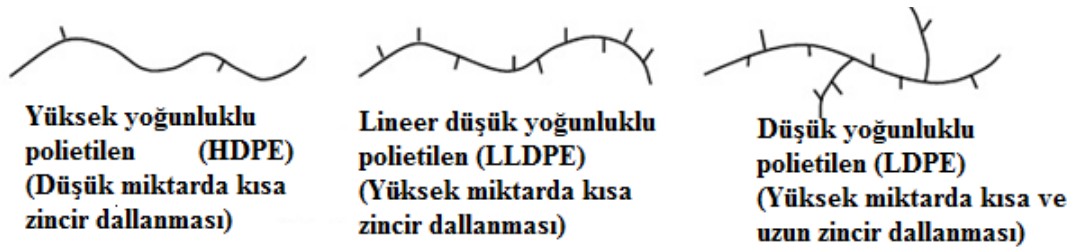
Polietilen çapraz bağlandığında, mükemmel dielektrik özelliklere, yüksek sıcaklıktaki deformasyona ve kimyasallara karşı direnç, çevresel etkilerle çatlak oluşturmaya karşı direnç özellikleri gibi özellikler kazanır. Böylelikle güç ve telekomünikasyon teknolojileri uygulamalarında, yüksek gerilim kablolarında, sıcak su borularında, ısı ile büzülebilen film uygulamaları gibi birçok alanda kullanışlı hale

gelir [5, 8]. Polietilenin çapraz bağlanması ile değişen özellikleri Tablo 1.1’de verilmektedir.

Tablo 1.1. Polietilenin çapraz bağlandıktan sonra değişen özellikleri [16]

Polietilenin özellikleri	Çapraz bağlanma sonrasında değişim
Erime akış indeksi (MFI)	Azalır
Yoğunluk	Değişmez/Azalır
Moleküler ağırlık	Belirgin bir şekilde artar
Çekme dayanımı	Değişmez/Hafifçe artar
Kopmadaki uzama	Azalır
Darbe dayanımı	Önemli derecede gelişir
Aşınma dayanımı	Büyük ölçüde gelişir
Stres-çatlak dayanımı	Büyük ölçüde gelişir
Elastik özellikler	Büyük ölçüde gelişir
Çevresel stres-çatlak dayanımı	Artar
Sıcaklık dayanımı	Büyük ölçüde gelişir
Kimyasal dayanımı	Önemli derecede gelişir

PE, düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), orta yoğunluklu polietilen (MDPE) veya yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) olarak sınıflandırılabilir [17]. Polietilenin yoğunluk aralığı, çok çeşitli mekanik ve işlem davranışı sağlar; moleküler ağırlık, dallanma ve kristallik derecesi, PE'nin davranışını da etkiler [18]. Polietilen çeşitleri Şekil 1.1’de gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Polietilen çeşitleri

HDPE, düşük miktarda ve kısa zincir dallanmalarına sahip bir polimerdir. Yoğunluk değeri olarak 0,941-0,965g/cm³ aralığındadır. LDPE, etilen monomerlerinden oluşan bir homopolimerdir. Diğer poliolefinlere kıyasla yüksek miktarda dallanmalara sahiptir. Şekil 1.1’de de görüldüğü üzere hem kısa, hem de uzun dallanmalardan oluşmaktadır. Yoğunluk değeri 0,910-0,925 g/cm³’dür. LLDPE’de çok sayıda kısa dallanmalar mevcuttur. Gerilme mukavemeti ve ağır ortamlarda direnç özelliğini iyileştirmek için bir etilen ile başka uzun bir olefinin oluşturduğu kopolimer türüdür. Kullanılan olefin yan dallanmaların uzunluğunu belirler. Olefin türleri olarak, 1-büten, 1-hekzen, 4-metil-1-penten, 1-okten kullanılarak çeşitli lineer düşük yoğunluklu polietilen türleri elde edilebilir. Kullanılan olefin miktarı her zaman etilen miktarına kıyasla daha düşüktür. Yoğunluk olarak 0,910-0,940 g/cm³ arasında bir değer alır.

Çapraz bağlamada kullanılan en önemli polietilen çeşitleri: Lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE), Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), Etil vinil asetat kopolimer (EVA) ve Poliolefinik elastomer (POE) şeklindedir. Dallanmış yapı çapraz bağlama için daha uygundur [6].

PE’nin çapraz bağlanmasında üç temel yöntem kullanılmaktadır. Bunlar; PRXle çapraz bağlama [19-24] silanlama ile çapraz bağlama [25, 26] ve ışınlama ile çapraz bağlamadır [25]. Endüstriyel olarak en çok kullanılan çapraz bağlama metodu ise kimyasal bir yöntem olan “PRX” yöntemidir. PRX yöntemi ile kimyasal çapraz bağlanmada, gerek silan gerekse radyasyonla çapraz bağlama yöntemlerine göre yüksek ve düzenli bir çapraz bağlanma derecesi sağlanır [6]. Tez kapsamında PRX ile çapraz bağlama yöntemi kullanılmaktadır. PRX ile çapraz bağlanma yönteminde PRXler başlatıcı olarak kullanılırlar [6]. Bu yöntemde, PE ile PRX, PRXin aktifleşmeyeceği düşük bir sıcaklıkta önden harmanlanır. Ardından, şekil verilme aşamasında PRXin aktifleştirileceği sıcaklığa çıkılır, şekil verilirken aynı zamanda PRX yardımıyla çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleştirilir. Çapraz bağlama proseslerinin karşılaştırılması Tablo 1.2’de yer almaktadır.

Tablo 1.2. Çapraz bağlama proseslerinin karşılaştırılması [6]

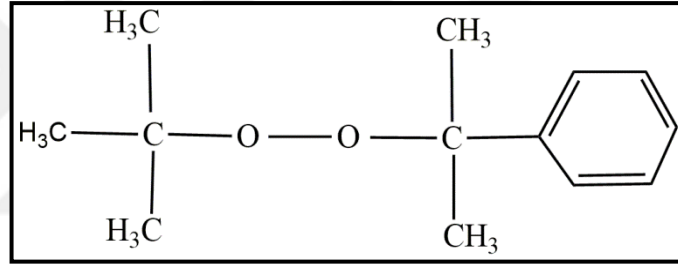
Çapraz Bağlama Prosesi	PRX	Silan	Radyasyon
Basamak sayısı	Tek basamaklı	İki basamaklı	Tek basamaklı
Çapraz bağlama mekanizması	Serbest radikal>75	Aşılama>65	Serbest radikal>60
Kürleşme mekanizması	Peroksidin homoliz sıcaklığı	Kondenzasyon mekanizması	-
Kürleşme sıcaklığı	150-160	80-90	Oda sıcaklığı
Kürleşme zamanı	Kısa	Çok uzun	Çok kısa
Katkılar	Yok	Aşılama için PRX	Başlatmak için PRX
Ekipman maliyeti	Orta	Düşük	Yüksek
Oluşan bağın dayanımı	Güçlü	PRX ile karşılaştırıldığında zayıf	Güçlü
Çapraz bağlanma derecesi	Sabit	Su banyosunun sıcaklığına bağlı olarak değişken	Kalınlığı bağlı olarak değişken

1.2. Di-ter Bütıl Kümil PRX (BCUP)

Yapısında çift bağ bulunmayan polimerlerin çapraz bağlanabilmesi için organik PRX kullanımı gereklidir. Farklı PRX türleri mevcuttur. PRXin performansı dekompozisyon sıcaklığına, kullanım miktarına ve aktif oksijen seviyesine bağlıdır. Serbest radikallerin oluşumu, PRX ile çapraz bağlanma süreci için itici güçtür.

Organik PRXler içinde Dikümil PRX (DCP) en çok kullanılanlardan birisidir. DCP, diğer PRXlere göre hem güvenli çalışma sıcaklığının yüksekliği (yaklaşık 145°C) hem de yüksek verimliliğiyle poliolefinlerin çapraz bağlanmasında yaygın olarak tercih edilirken, bozunma reaksiyonu sırasında açığa çıkardığı gaz ve koku sebebiyle de bazı araştırmacılar tarafından tercih edilmemektedir [27].

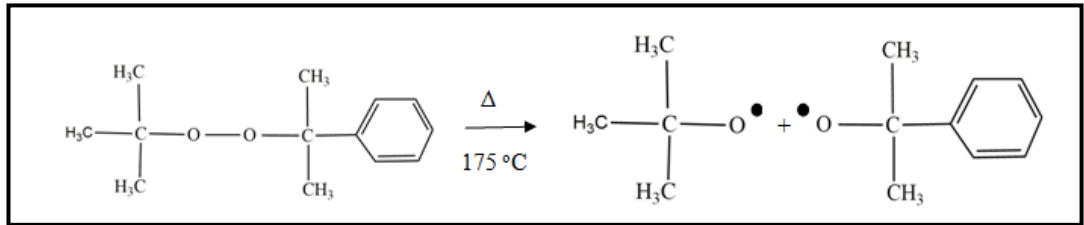
DCP'ye alternatif olarak literatürde 2,5-dimetil-2,5-di(ter bütıl PRX)-hekzan (DBUP) ve di-ter bütıl kümil PRX (BCUP) gibi oda koşullarında sıvı olan ve kokusuz PRXlerin kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır [27, 28]. Literatürden elde edilen bu bilgiler ışığında katı fazda olanlara kıyasla, sıvı fazda olan PRXlerin proses sırasında beslenme kolaylığı sağlayacağı göz önüne alınarak çalışmada PRX olarak BCUP kullanılması düşünülmüştür. BCUP'un kimyasal yapısı Şekil 1.2'de gösterilmektedir.



Şekil 1.2. BCUP'un kimyasal yapısı

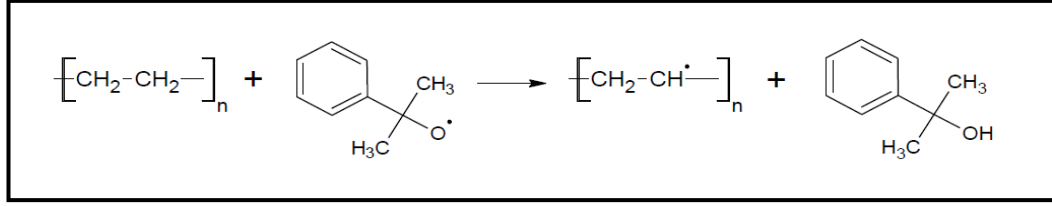
DCP ile BCUP karşılaştırıldığında, di-ter bütıl kümil PRX (BCUP) daha iyi termal kararlılığa sahiptir. Ayrıca daha yüksek işleme sıcaklıklarına direnir.

Şekil 1.3'te BCUP'un termal dekompozisyonu gösterilmektedir.



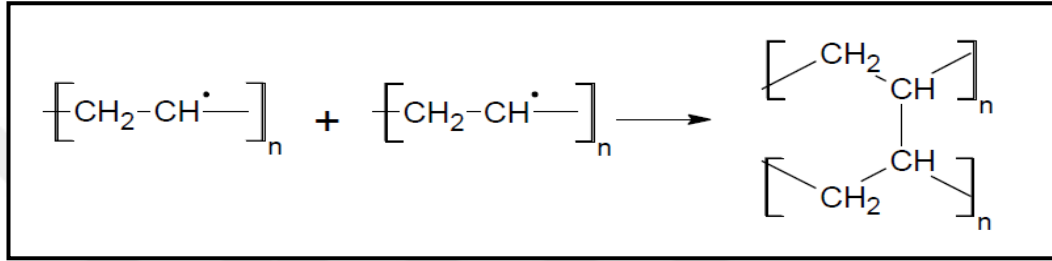
Şekil 1.3. BCUP'in termal dekompozisyonu

Bu parçalanma süreci sonrasında radikalleşmenin başlatılmasıyla aşağıda Şekil 1.4'te verilen reaksiyon basamağı gerçekleşir.



Şekil 1.4. Polietilenin çapraz bağlanma reaksiyonu başlangıç basamağı

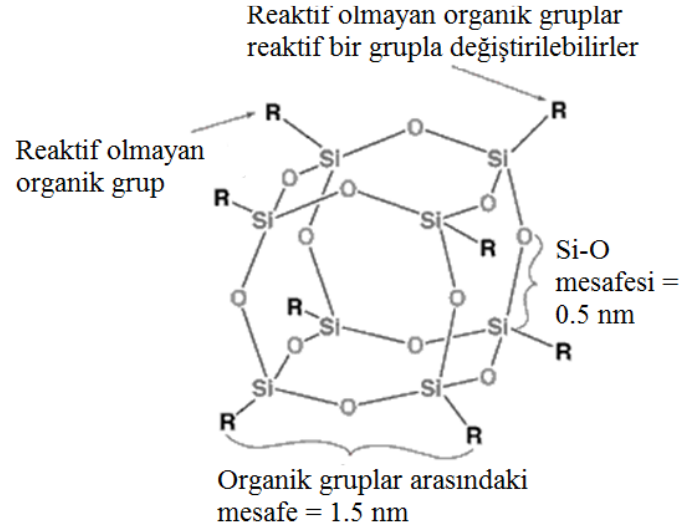
Başlangıç basamağından sonra çapraz bağlanma basamağı gerçekleşir. Çapraz bağlanma sonucunda oluşan reaksiyon son hali ile Şekil 1.5' te yer almaktadır.



Şekil 1.5. Çapraz bağlanma basamağının sona erdirilmesi

1.3. Poli(Hedral Oligomerik Silseskuioksan) (POSS)

Poli(hedral oligomerik silseskuioksan) (POSS)'lar sağladıkları esnek, fiziksel ve kimyasal özellikler ve gerekse de sanayi ölçeğinde kullanıldıklarında (büyük kapasitelerde) ekonomik oluşları sebebiyle alternatif, yeni nesil nanokatıklar olarak öne çıkmaktadır. Yapısal olarak kafes şeklinde moleküllerdir ve üzerlerinde hem nanoparçacığın uyumluluğunu, hem de reaktivitesini tayin eden farklı fonksiyonel grupları (vinil, akrilat, metakrilat, epoksi, anhidrit, hidroksil vb.) bulundurabilmektedirler [29]. POSS'lar polimerlere ilave edildiklerinde termal dayanımı, termo-mekanik dayanımı, akış özelliklerini, kristalizasyon hızlarını olumlu yönde etkilemektedirler [30]. Kapalı formülleri $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ olan silikon ve oksijenin oluşturduğu polihedral yapılardır. Burada n 4'ten büyüktür ve çoğunlukla da 8'dir. Bu nedenle, çok fazla sayıda POSS çeşidi mevcuttur. POSS molekülleri 1,5 nm çapında ve yaklaşık 1000 Da moleküler ağırlıktadır. Bu sebeple POSS molekülleri neredeyse birçok polimer zincirinde moleküler boyutlardadır (Şekil 1.6) [31].



Şekil 1.6. POSS molekülünün anatomisi [32]

POSS parçacıkları yüksek sıcaklıklarda plastikleştirici etki sağlayabilirken, aynı zamanda bazı durumlarda fiziksel çapraz bağ yaparak termal hareketliliği yavaşlatıcı etkileri de gözlenebilir. Termal ve kimyasal olarak dayanıklı olan POSS parçacıkları nano ölçekli şekil ve boyutları sayesinde polimer zincirinin hareketliliğini moleküler seviyede kontrol edebilirler. Bu sayede kullanıldıklarında üstün özellikler sağlarlar [33].

1.4. Polimerlerde Şekil Hafıza Özelliği

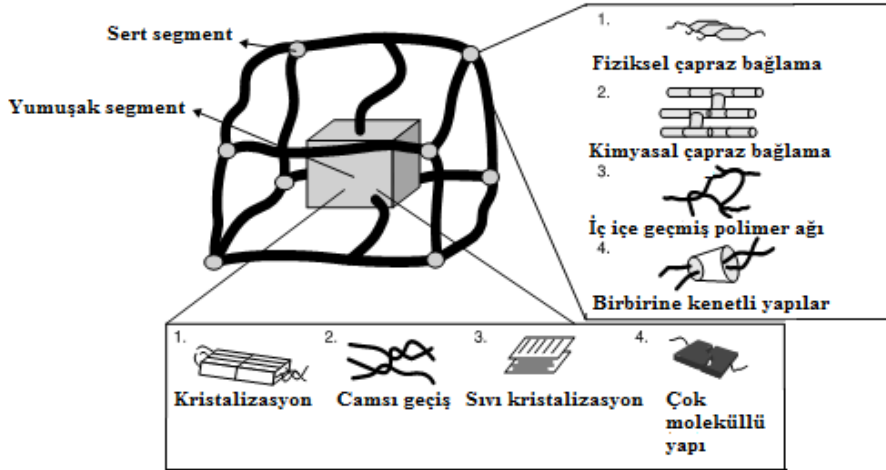
1960'lerden beri, radyasyon yardımıyla çapraz bağlanmış polietilenin şekil hafıza özelliği sergilediği bilinmektedir [34, 35]. Şekil hafızalı malzemeler, etki-tepki malzemeleridir. Şekil hafızalı polimerler (SHP), deforme edildikleri geçici şekilden, dışarıdan uygulanan ve şekil değişimini tetikleyen bir dış uyarıcı yardımıyla kontrollü bir biçimde kalıcı (orjinal) şekillerine dönüşebilen, bir diğer ifade ile ilk şeklini hatırlayabilen akıllı malzemelerdir [36, 37, 38]. Şekil geri dönüşü, çevre sıcaklığı, kuvvet, ışık, ses, elektrik, pH değişimi, nem değişimi, ultraviyole ışık, elektronik alan, manyetik alan, sonik alan, organik çözücü, spesifik iyonlar ve enzimler, mekanik stresler ve glukoz gibi uygun uyaran altında geçici şekilden, kendi orijinal şekline (kalıcı şekil) hızlı bir şekilde sağlanabilir. Geri dönüş kuvvetinin kapsamına göre ve geri dönüş mekanizmasının karakteristiklerine göre, şekil hafızalı malzemeler, akıllı malzeme sistemlerindeki pek çok teknik parametreyi kontrol etmek veya ayarlamak için uygulanabilir. Şekil hafızalı plastikler akıllı tekstil ve giysilerde, sensör ve aktüatörler, yüksek performanslı su buharı geçirgenliği istenilen

malzemelerde, mikrosistemlerde, emülsiyon, film, köpük, yığın gibi sistemlerde kullanılmaktadır.

Şekil hafıza özelliği gösteren polimerler, genel olarak sert ve yumuşak segmentler olarak adlandırılan iki yapının birleşimi ile oluşur [36]. Sert segmentler; yumuşak segmentlerin geçiş sıcaklığında erimeyen, yumuşamayan ve orjinal şekli hatırlayan, şekil geçişini sağlayan kısımlardır. Bu segmentler, fiziksel veya kimyasal olarak çapraz bağlı bölgelerdir ve geçiş sıcaklığında yapısını muhafaza ederler (çözülmezler/disentangle olmazlar). Yumuşak segmentler ise, sıcaklık ile yumuşayıp hareketli hale geçerek şekil değişiminin gerçekleşmesini sağlayan anahtar (switch) gibi davranırlar. Böylelikle sert segmentlerde depolanan orjinal şekil hafızasının hatırlanması sağlanır. Şekil 1.7’de şematik olarak SHP’lerin olası yapısal farklılıklar anlatılmaktadır [39].

Şekil hafıza özelliği gösteren polimerler, yapılarına (termoset, termoplastik) ve faz geçiş sıcaklıklarına (erime ya da camsı geçiş sıcaklığı) göre sınıflandırılabilir.

Şekil 1.7’de şekil hafızalı polimerlerin yapısal özellikleri gösterilmektedir.



Şekil 1.7. SHP’lerin olası yapısal farklılıkları [39]

Sert kısımların geçiş sıcaklığı, yumuşak kısımlara göre daha yüksektir. Şekil hafıza performansı sırasında belirlenen geçiş sıcaklığı yumuşak kısımların erime sıcaklığına göre seçilir. Polimer, bu sıcaklığın üzerine ısıtıldığında, yumuşak kısımlardaki kristaller erir ve polimer yapısı esnek, serbest bir hal alır. Bu aşamada dış kuvvet ile yapıdaki çapraz bağlı, enerji depolayabilen, elastik özellik sayesinde polimer kolayca

deforme olur ve geçici şeklini alır. Nispeten daha yüksek geçiş sıcaklığına sahip sert kısımlar ise, bu sıcaklıkta erimez ve yapıyı bir arada tutar. Polimer, deforme edilmiş geçici şekilde bir kuvvet altında iken geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa soğutulduğunda, yumuşak kısımlardaki kristalin bölgeler eski haline döner ve geçici şeklini alır. Son aşamada, polimer tekrar geçiş sıcaklığı üzerine ısıtılırsa, kristaller tekrar erir, elastik, çapraz bağlı bölgelerde depolanan enerji sayesinde malzeme kalıcı şekline tekrar geri döner [40, 41].

Teorik olarak, depolanan enerji geri dönüş gerilmesi yaratmak için de kullanılabilir. Bir diğer ifadeyle, şekil geri kazanımı gerçekleşirken aynı zamanda malzeme bir dış kuvvete karşı da iş yapabilir, yük taşıyabilir [57]. Ancak, bunun sağlanabilmesi için SHP'nin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde sergiledikleri modül değerinin, bir diğer ifadeyle, kauçuğumsu bölgede ölçülen modülün (rubbery modulus) yüksek olması gerekmektedir [42].

Şekil hafızalı kompozit veya karışım hazırlanmasında;

- Şekil geri kazanım stresini ve mekanik özelliklerini geliştirmek,
- Isıl iletkenliğin artırılmasıyla şekil geri kazanım süresini azaltmak,
- Yeni polimer veya polimer karışımları için şekil hafıza etkisi yaratmak gibi amaçlar hedeflenir.

Şekil hafıza özelliği genel olarak 4 basamaktan oluşur:

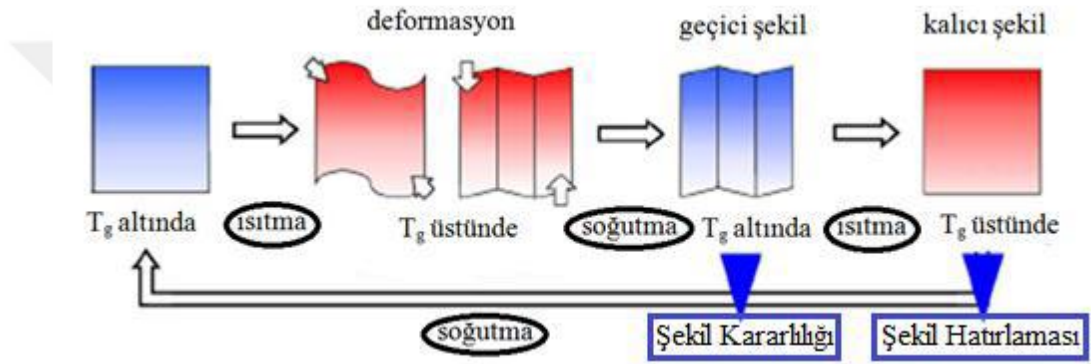
1) Deformasyon; belirlenen $T_{geçiş}$ üzerinde iken, ilk olarak şekil hafızalı polimer başlangıç koşullarındaki ilk boyutundan (l_0), geçici şekline deforme edilir (l_D). Bu deformasyon polimere gerinim kazandırır ve malzeme üzerindeki gerilimi artırır. Söz konusu gerilim, zincirlerin düzenli hale gelmesi ile polimer zincirlerindeki entropi düşüşü sebebiyle, malzemenin depo enerjisindeki artıştan meydana gelmektedir.

2) Sabitleme; polimer $T_{geçiş}$ altına soğutulur. Bu işlem geçici şekli sabitler ve malzemedeki stres düşüşü $T_{geçiş}$ sıcaklığı altında polimer zincirlerinin hareketinin azaldığını işaret eder.

3) Yükün kaldırılması; Geçici şeklin sabitlenmesinin ardından dış deformasyon kuvveti kaldırılır. Polimer $T_{geçiş}$ sıcaklığının altında olduğu sürece malzeme deformasyon şeklini korumaya devam eder. Bu aşamada sabit yükün kaldırılması ile malzeme bir miktar şekil değişikliğine uğrar (l_D^I).

4) Geri kazanım; polimer $T_{geçiş}$ üzerine ısıtılır. Uygulanan ısı enerjisi varlığında polimer zincirlerinin hareketliliğini geri kazanması sayesinde başlangıçtaki şekline geri dönebilir (l_S).

Şekil hafıza özelliğinin şematik gösterimi Şekil 1.8' de yer almaktadır.



Şekil 1.8. Şekil hafıza özelliğinin gösterimi

Nicel olarak, deformasyon şeklinin sabitlenme yeteneği (şekil kararlılığı) ve başlangıçtaki şeklin geri kazanım yeteneği (şekil hatırlaması) Denklem (1.1) ve (1.2) ile hesaplanır [43, 44];

$$\text{Şekil sabitleme (\%)} = [(l_D^I - l_0)/(l_D - l_0)].100 \quad (1.1)$$

$$\text{Şekil geri kazanım (\%)} = [(l_D^I - l_S)/(l_D^I - l_0)].100 \quad (1.2)$$

Şekil hafızalı polimerler için en hızlı geri kazanımın, malzemeler için belirlenen $T_{geçiş}$ sıcaklığının civarında olduğu görülmüştür. Şekil hafıza geri kazanım şiddeti şekil hafıza davranışı için oldukça önemlidir ve çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir [45].

1.5. Literatür Araştırması

PRX ile çapraz bağlı polietilen malzemelerde kullanılan polietilen türünün elde edilen nihai özellikler üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Melo ve Marques,

dikünil PRX kullanarak HDPE'yi ve 2 veya 3 karbonlu yan dallar içeren Ziegler-Natta katalizör sistemiyle sentezlenmiş, iki farklı LLDPE'yi ve 3 karbonlu yan dallara sahip metalosen katalizör ile sentezlenmiş bir LLDPE'yi çapraz bağlamışlardır [46]. Jel içeriği, elastik modül ve termal özellikler incelendiğinde araştırmacılar metalosen katalizör kullanılarak hazırlanmış, LLDPE'nin çapraz bağlanma performansının diğerlerine göre daha yüksek olduğu sonucuna varmışlardır. Bu bulguyu da, söz konusu polietilende katalist türüne bağlı olarak, yan dallara sebep olan komonomer hekzenin ana zincir üzerinde daha homojen dağılmış olmasına bağlamışlardır. Smedberg ve arkadaşları, farklı ortalama moleküler ağırlıkta ve moleküler ağırlık dağılımına sahip LDPE ve LLDPE örnekler ile çalışmışlardır [47]. Çapraz bağlayıcı olarak dikünil PRX kullanılmıştır. Değişken olarak, polimer türüne ilaveten PRX türü de incelenmiştir. Bulgular, moleküler ağırlık (M_n) ve uzun zincir dallanma sayısının (long chain branches) önemli olduğunu göstermiştir. M_n arttıkça hedeflenen yüksek çapraz bağlanma seviyelerine çok az miktarda PRX ile ulaşılabilir. Bunun sebebi, zaten var olan fiziksel dolaşık yapının çok az noktada çapraz bağlanarak sabitlenebilmesidir. Benzer şekilde, LDPE'de olduğu gibi uzun yan dalların bulunması molekülün dolaşıklığını arttırdığından çapraz bağlanmayı arttırmaktadır. Benzer moleküler ağırlık değerleri için LDPE, LLDPE'ye göre aynı PRX oranında daha fazla çapraz bağlanmaya uğramıştır.

Son yıllarda, düşük yükleme oranlarında (%1-5) sağladığı üstün mekanik, termal, reolojik, vb. performans sebebiyle, nanoparçacıkların takviye edici olarak kullanıldığı kompozit üretimi yaklaşımı önem kazanmaktadır. Literatürde, çapraz bağlı polietilen sistemlerinde de benzer yaklaşımların ele alındığı çalışmalara rastlanmaktadır. Örneğin, yakın tarihli bir çalışmada, LDPE/poli(etilen-ko-vinil asetat) (EVA) karışımı organokil ile takviye edilmiş ve ardından radyasyon kullanılarak çapraz bağlanmıştır [48]. Elde edilen karışımda organokil tabakalarının homojen bir biçimde dağıldığını ve yapraklanmış bir morfolojinin elde edildiği XRD ve TEM ile nanometre seviyesinde dağıldığı gösterilmiştir. Nanokil kullanımının çapraz bağlanma ile birleştiğinde çekme dayanımı ve modülü arttırdığı, ayrıca yanma özelliklerini ve termal kararlılığı da iyileştirdiği raporlanmaktadır. Benzer bir başka çalışmada; PRX, LDPE, maleik anhidrit aşı polietilen bağlayıcı ve organokil

harmanlanmış ve ardından çapraz bağlanmıştır [49]. Çalışmada elde edilen kompozitlerin elektriksel özellikleri ele alınmıştır. Li ve arkadaşları da iki farklı organokilin PRX ile çapraz bağlanmış polietilenin dielektrik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemiştir [50]. Chen ve arkadaşları ise, silan ile çapraz bağlanmış metalosen-LLDPE'de organokilin etkisini incelemiştir [51]. X-ışını kırınımı ve elektron mikroskobu incelemeleri organokil dağılımının, konsantrasyondan bağımsız olarak tüm bileşimlerde benzer şekilde homojen ve yapraklanmış şekilde olduğunu göstermiştir. Organokil miktarındaki artış ile çapraz bağlanma miktarının hafifçe arttığı tespit edilmiştir. Kil kullanılmasıyla, termomekanik özellikler ve elastik modülde artışlar belirlenmiştir. Aynı grup başka bir çalışmada ise, iki farklı sürfaktant ile modifiye edilmiş organokil kullanmışlardır [52]. Uyumluluğu yüksek olan organokilin diğerine göre daha yüksek çapraz bağlanmaya sebep olduğu tespit edilmiştir.

Bir başka araştırmada ise, LDPE/EVA karışımları organokil ile takviye edilmiş ve elektron demeti kullanılarak çapraz bağlanmıştır [53]. Organokil içeren örneklerin çapraz bağlanma derecelerinde önemli ölçüde artış tespit edilmiştir. Bu artış nanoparçacıklar ile polimer arasında meydana gelebilecek ilave çapraz bağlanmalar ile ilişkilendirilmiştir. Kil içeren örneklerde termo-mekanik özellikler ve termal bozunmalara karşı direncin geliştiği kaydedilmiştir. Benzer şekilde Dubey ve arkadaşları, çalışmalarının bir bölümünde LDPE/EVA karışımlarına çok duvarlı karbon nanotüp (CNT) ekleyip radyasyon ile çapraz bağlamışlardır [54]. Araştırmacılar bu çalışmalarında, CNT miktarındaki artış ile çapraz bağlanmanın arttığını ifade ederek, bu artışa paralel olarak akışkanlık ve termomekanik özelliklerin de değişiklik gösterdiğini belirtmişlerdir. Josmin ve grubunun 2013 yılında yayınlanan bir çalışmalarında ise, çapraz bağlı polietilen/nano-TiO₂ kompozitlerinin mekanik ve termal özelliklerini incelemişlerdir [55]. Nano-TiO₂ %5 oranına kadar mekanik, termal ve şişme özelliklerinde artış elde edilirken, daha yüksek oranlardaki ilavelerde ise özelliklerin düştüğü tespit edilmiştir. Hui ve arkadaşları ise, dikünil PRX ile çapraz bağlanmış LDPE/nano silika kompozitlerinin elektriksel özelliklerini ele almışlardır [56]. Silika miktarı %5 ile %12,5 oranında değiştirilmiştir. Araştırmacılar ilginç bir şekilde, %5 silika içeren karışımda çapraz bağlanma derecesini %70 olarak elde ederken, %12,5 silika içeren karışımda ise

Çapraz bağlanmanın olmadığını raporlamışlardır. Rezanejad ve Kokabi ise, çapraz bağlı LDPE/organokil kompozitlerini hazırlayıp özelliklerini ele almıştır [57]. Araştırmacılar, yüksek organokil miktarında çapraz bağ yoğunluğunun azaldığını göstermişler ve bunu da nanoparçacıklar arasına giren polimer zincirlerinin sterik etki altında kalmalarına bağlamışlardır. Ancak bu düşünüşe rağmen, organokil kullanımıyla çekme dayanımı, termomekanik özellikler ve elastik modülün arttığı gösterilmiştir.

Literatürde, organokil, karbon nanotüp, nano-silika vb. farklı nanoparçacıkların çapraz bağlanmış polietilenin özelliklerine etkileriyle ilgili birtakım çalışmalara rastlanmaktadır. Son yıllarda gerek sağladıkları esnek, fiziksel ve kimyasal özellikler ve gerekse de sanayi ölçeğinde kullanıldıklarında (büyük kapasitelerde) ekonomik oluşları sebebiyle poli(hedral oligomerik silsesquioxane) (POSS) nanoparçacıklar dikkatleri çekmektedir [29].

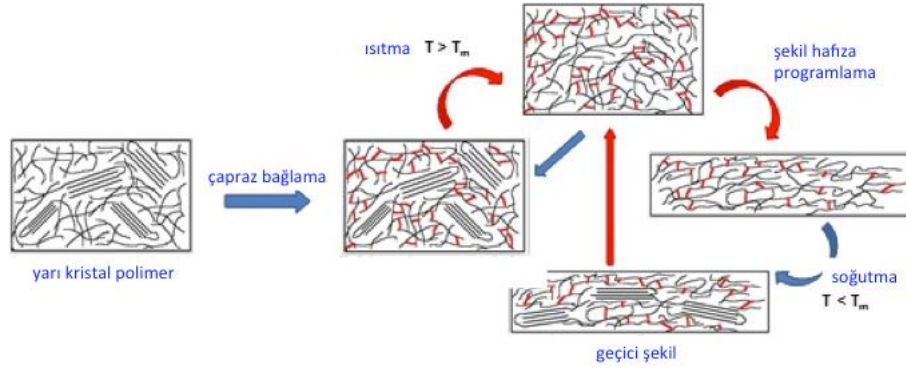
POSS/polietilen kompozitlerini konu alan çalışmalara literatürde rastlanmaktadır. Bu çalışmalarda, polietilenin çapraz bağlanması söz konusu değildir. Bu çalışmalardan birinde, HDPE ile Oktametil-POSS, oktaizobütil-POSS ve oktafenil-POSS harmanlanmıştır. POSS ilavesi yanmazlık ve yüzey özelliklerini iyileştirirken, kullanım sıcaklığını ve oksitlenme direncini arttırmaktadır. Kullanılan POSS türleri içinde mekanik özellikleri en çok izobütil-POSS arttırmıştır [58]. Bir diğer çalışmada ise, LDPE/oktavinil-POSS harmanlarının akış ve elektriksel özellikleri ele alınmıştır [59]. Araştırmacılar, oktavinil-POSS'un LDPE içerisinde kaydırıcı vazifesi yaptığını ve dielektrik sabiti ile dielektrik kaybı gibi elektriksel özellikleri düşürerek olumlu katkılar sağladığını göstermiştir. Farklı bir araştırmada, HDPE/Oktametil-POSS kompozitlerinin kristalizasyon kinetiği incelenmiş, kullanılan POSS türünün çekirdeklendirici etkisinin olduğu vurgulanmıştır [60]. Grala ve Bartczak'ın bir çalışmasında ise, HDPE aminopropil heptaizobütil-POSS, aminoetil heptaizobütil-POSS ve aminopropil heptaizobütil-POSS kullanılmıştır. Arayüzey ajanı olarak maleik anhidrit aşılı PE kullanılmış, amino ve maleik anhidrit reaksiyonundan faydalanılmıştır. Araştırmacılar, çalışmanın sonunda POSS'ların HDPE matris içerisinde homojen bir şekilde dağıldığını rapor etmektedir. POSS türüne bağlı olarak darbe dayanımı başta olmak üzere mekanik ve termal özelliklerde birtakım artışlar gözlenmiştir [61]. 2014 yılında yayınlanmış başka bir çalışmada ise, LDPE içerisinde

oktakis(dimetilsiloksi)oktasilsesquioxane kullanıldığında kopmada uzama değerinde ve kopma dayanımı değerinde artış kaydedilmiştir [62]. Benzer sonuçlar, HDPE/Vinil-POSS için de raporlanmıştır [63].

Literatürde, POSS nanoparçacıkların kullanıldığı, çapraz bağlı polietileni konu alan sadece bir adet çalışmaya rastlanmıştır. Söz konusu çalışmada amaç, PRX varlığında çapraz bağlanma reaksiyonuna katılabilecek yapısında $-C=C-$ grupları içeren oktavinil-POSS (OvPOSS) kullanılarak LDPE'nin çapraz bağlanmasıdır. OvPOSS miktarı %0,2 – 2 arasında ve DCP miktarı ise 0,1 phr ile 0,5 phr arasında değiştirilmiştir. Önce, LDPE ile DCP düşük sıcaklıkta harmanlanmış, sonrasında istenilen kompozisyona seyreltilip, sıcak preste çapraz bağlanmıştır. Reolojik ve DSC ölçümlerinden, OvPOSS miktarındaki artışın çapraz bağlanma derecesini arttırdığı saptanmış, 0,5% OvPOSS ve 0,2 phr DCP içeren karışımın, 2 phr DCP içeren karışımla benzer reolojik özellikler sergilediği vurgulanmıştır [5]. Fakat bu çalışma düşük yoğunluklu polietilenin tek bir POSS türü ile dikümil PRX ile çapraz bağlanmasını kapsamaktadır. Ayrıca çalışmada mekanik özellikleri ve şekil hafıza özelliklerinin araştırılmamış olması tezin özgün olmasını sağlamaktadır.

Şekil hafızalı çapraz bağlı polietilende hafızalanmış (veya bir diğer deyişle programlanmış) şekle geri dönüş sırasında malzemede oluşan geri dönme kuvveti (veya gerilmesi) (recovery force or stress) polimerin kauçuğumsu bölgede ölçülen modülü (rubbery modulus) ile ilgilidir [64]. Kauçuğumsu bölgede ölçülen modül değeri, çapraz bağ yoğunluğu ve çapraz bağ rijitliğinin bir ölçüsüdür [65]. Dolayısıyla, çapraz bağ yoğunluğunun kontrolü ve çapraz bağ oluşturan moleküllerin türü, şekil hafızalı polimerlerde geri dönme kuvvetini kontrol etmekte kullanılabilir. Ayrıca, camsı bölgedeki modülün, kauçuğumsu bölgedeki modüle oranı da şekil sabitleme ve şekil geri dönüş oranıyla paraleldir [66].

Çapraz bağlı yarı kristalin bir polimerde şekil hafıza döngüsü sırasında meydana gelen mikro-yapısal değişimleri Şekil 1.9'da şematik bir şekilde gösterilmektedir.



Şekil 1.9. Çapraz bağlı yarı kristalin bir polimerde şekil hafıza döngüsü sırasında meydana gelen mikro-yapısal değişimlerin şematik gösterimi [67]

Şekil hafızalı polimerlerin endüstriyel kullanımlarını sınırlayan faktörlerin başında düşük “geri dönme gerilmesi” (shape recovery stress) gelmektedir [68, 69]. Yukarıda da bahsedildiği gibi geri dönme gerilmesi polimerlerin kauçuğumsu bölgede ölçülen modül değeri ile orantılıdır. Literatürde bu problemin çözümü amacıyla araştırmacıların yüksek modüle sahip karbon nanotüp, organokil, hidroksiapatit, silika gibi nanoparçacıkları, polimer matris içerisinde kullandığı kompozit esaslı çalışmalara rastlanmaktadır. Çapraz bağlı polietilen temelli şekil hafızalı polimerleri konu alan çalışmalarda da nanoparçacıkların söz konusu özelliğe etkisinin incelendiği görülmektedir [57, 70]. Bu çalışmalar, nanoparçacıklar ile takviye edilmiş şekil hafızalı polimerlerde geri dönme gerilmesi, şekil geri kazanım hızı ve şekil geçiş sıcaklığı (switching temperature) gibi özelliklerin geliştiğini göstermektedir [71-76]. Literatürde, şekil hafıza özelliklerinin incelendiği, polietileni çapraz bağlamakta POSS’ların kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır.

SHP’nin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde sergiledikleri modül değerinin, bir diğer ifadeyle, kauçuğumsu modülün yüksek olması gerekmektedir [42]. Literatürde, kauçuğumsu bölge modül değerinin yükseltilmesi için yapılan çalışmalarda genellikle kompozit yaklaşımının kullanıldığı görülmektedir. Literatürdeki çalışmalarda, cam, karbon elyaf, Kevlar gibi elyafların takviye edici olarak kullanıldığı çalışmalara rastlanmaktadır [57, 77]. Örneğin, Ohki ve ekibi poliüretan/cam elyaf sisteminde geri kazanım miktarının değişmeden güçlenmenin sağlandığını rapor etmektedirler [42]. Zheng ve grubunun bir çalışmasında ise, polilaktit/hidroksiapatit (2 mikron) parçacık takviyeli kompozitleri için şekil hafıza özellikleri incelenmiş ve hidroksi apatit içeren kompozitlerde şekil geri dönüş

hızının, saf matrise göre daha yüksek olduğu gösterilmiştir [75]. Ancak, şekil hafıza ile ilgili ilgi çekici sonuçlar, mikron takviyelerin yerine nano-takviyeler, bir diğer ifadeyle “nanokompozit” yaklaşımı kullanıldığında elde edilmektedir.

Cho ve Lee, bir poliüretan blok kopolimeri sentezleyip ardından sol-gel tekniği ile poliüretan/nano-silika hibritlerini elde etmişlerdir [71]. Silika içeriği ve PUR sert segment miktarı deneysel parametreler olarak incelenmiştir. Şekil hafıza deneyleri termomekanik testler ile incelenmiştir. Deneyler, silika miktarındaki artış ile poliüretan polimerin mekanik özelliklerinin iyileştiğini ve şekil geri kazanımı esnasında geri dönüş gerilmesi değerinin arttığını göstermektedir. Kompozitlerde, %80’den fazla şekil geri kazanımı elde edilmiştir. Liu ve arkadaşlarının çalışmasında, şekil hafızalı epoksi sistemi kullanılmıştır [73]. Nano-takviye olarak %20 nano-SiC kullanılmıştır. Termo-mekanik özellikler ve şekil hafıza özellikleri DMA cihazında 3-nokta eğme modunda yapılan testler ile incelenmiştir. Sonuçlar, kompozit-SHP’nin, SHP’ye göre daha yüksek modül ve buna paralel olarak daha yüksek şekil geri dönüş gerilmesi sergilediğini göstermektedir. Aynı grubun başka bir çalışmasında ise, yine aynı SHP sistemi için %20 SiC kullanıldığı durumda geri dönme gerilmesinde %50 bir artış elde edilmiştir [74]. Koerner ve arkadaşlarının çalışmasında, %1-5 oranında karbon nanotüp (CNT) içeren termoplastik elastomer kompozitler hazırlanmıştır. Bu kompozitlerin şekil hafıza özellikleri incelenmiş ve saf matrise göre CNT oranına bağlı olmak üzere %50’nin üstünde geri dönüş gerilmesinde artış kaydedilmiştir. Bu artış, kauçuğumsu modülün 2 ila 5 kat arasında gelişmesine bağlanmıştır [76]. 2007 yılında modifiye organokiller kullanılarak yapılmış bir çalışmada, matris olarak çapraz bağlı polietilen kullanılmış ve elde edilen kompozitlerin şekil hafıza özellikleri incelenmiştir [57]. Kompozitlerin saf matrise göre daha yüksek modül ve dayanım sergilediği ifade edilmektedir. Ayrıca, şekil geri dönüş gerilmesi ve şekil geri dönüş hızı artarken, şekil geri dönüş miktarı ise hafifçe azalmıştır. Demczyk ve grubu ise, CNT ve karbon nanolif (CNF)’nin yüksek elastik modülü nedeniyle mekanik dayanım ve şekil geri dönme gerilmesinin iyileştirilmesinde etkili olduğu görülmüştür [78]. Literatürde, benzer sonuçlar başka çalışmalarda da elde edilmiştir [79-84]. Lu ve grubu ise, nano-TiO₂ parçacıklarının SHP’lerde kullanıldığında fiziksel çapraz bağ yaparak şekil hafıza özelliklerinin gelişmesine katkıda bulunduğunu anlatmaktadır [85]. 2013 yılında yayınlanan başka

bir çalışmada ise, polilaktit içerisinde nano-SiO₂ ilavesi şekil hafıza özelliklerinde artışa neden olurken bunun sebebinin iyi dispersiyona bağlı yüksek elastik modül olduğu belirtilmiştir [44].

Yukarıda verilen örneklerde de görüldüğü gibi, SHP'lerin özelliklerinin artırılması amacıyla literatürde birçok farklı nano-takviye edici parçacığın (CNT, organokil, nano-SiO₂, nano-TiO₂, CNF, vb.) kullanıldığı ve başarılı sonuçların alındığı bildirilmektedir. POSS'lar diğer nanotakviyelere göre üzerindeki fonksiyonel gruplar ve bu grupların potansiyel çeşitliliği sebebiyle avantajlıdır. Lee ve grubu, PCL/POSS kompozit SHP sistemini sentezlemiş ve şekil hafıza özelliklerini incelemiştir [86]. Uygulanan sentez yönteminin sonucu olarak iç içe geçmiş çift ağ yapısı oluşmuştur. Bu yapının bir sonucu olarak ise, %42 POSS içeriğine kadar şekil hafıza özelliği elde edilmiştir. Bonifacio ve grubu ise, bu çalışmaya paralel olarak çapraz bağlı kompozit POSS-poli(ε-kaprolakton) (PCL) SHP sistemlerini sentezleyip özelliklerini incelemiştir [87]. Yapıya POSS ilavesinin morfolojik ve termal özellikleri etkilediği araştırmacılar tarafından gösterilmiştir. Bir başka çalışmada, poli(norbornil)-POSS hibrit kompozitleri sentezlenmiş ve şekil hafıza özellikleri incelenmiştir. Yapıya POSS girmesi, şekil hafıza özelliklerini bozmadan termal kararlılığı geliştirmiştir [88]. Diğer bir çalışmada, -OH fonksiyonel gruplara sahip izobütil-POSS/PCL moleküler ağ yapılı polimer kompozitler sentezlenmiş ve şekil hafıza özellikleri ile morfolojileri incelenmiştir [89]. Araştırmacılar, POSS/PCL SHP yapının %98 oranında şekil geri kazanımı sergilediğini raporlamıştır. Gu ve Gao, yıldız şekilli çapraz bağlı POSS/Polilaktit-poliüretan kompozit SHP'leri sentezlemişlerdir [90]. Hazırlanan hibritler %99 gibi yüksek bir oranda şekil sabitleme oranı sergilerken, %80'den fazla da şekil geri kazanım oranı sergilemektedir. Yang ve arkadaşlarının 2011 yılında yayınlanan çalışmasında, şekil hafızalı, POSS içeren polinorbornen/polisiklookten SHF'ler hazırlamıştır. Araştırmacılar, yapıda bulunan POSS'un geçici şeklin sabitlenmesinde kararlılık sağlarken, şekil geri dönme sıcaklıklarına ulaşılmasında kolaylık kazandırdığını ifade etmişlerdir. POSS yükleme miktarı arttıkça geçiş sıcaklığı düşmekte, buna bağlı olarak da şeklin geri dönme süresi azalmaktadır [91]. Farklı bir çalışmada ise, POSS içeren PCL-poliüretan temelli kompozit SHP sistemleri hazırlanmıştır. Sonuçlar, en yüksek POSS içeren

kompozitlerde %98 deformasyon geri kazanımı ve %100 oranında gerilme geri kazanımı sağlandığını göstermektedir [92].

Literatürde, sınırlı sayıda karşılaşılan POSS takviyeli şekil hafızalı polimerlerle ilgili yayınlarda, POSS'ların yüzeyindeki fonksiyonel gruplar kullanılarak polimer yapıya, ya ana zincir üzerinden ya da çapraz bağlar üzerinden kovalent bağlar ile katıldıkları görülmektedir. Literatürde, POSS'ların kullanıldığı şekil hafızalı polimerler poliester, poliüretan veya polinorbornenlerdir. Literatürde, çapraz bağlı POSS/polietilen kompozitlerinin şekil hafıza özelliklerinin incelendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu sebeple, bu tez çalışmasında, polietilenin çapraz bağlı ağ yapısına katılabilecek kimyasal yapıda farklı POSS'lar kullanılarak elde edilen kompozit sistemin şekil hafıza özellikleri incelenmektedir.

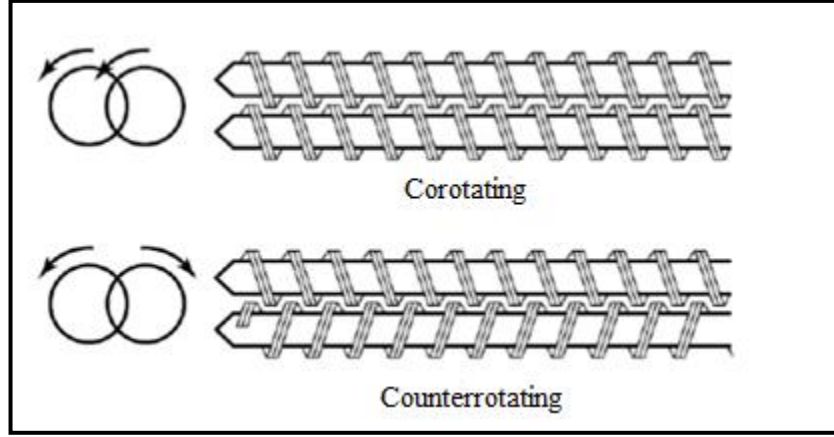
1.6. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri

1.6.1. Üretim teknikleri

1.6.1.1. Çift vidalı ekstruderler

Polimer işleme endüstrisinde en çok kullanılan makine tek vidalı ekstrüder olmasına rağmen, çift vidalı ekstrüderler özellikle istenilen özelliklerde karışım hazırlamak için tek vidalı ekstrüderlere kıyasla daha çok tercih edilirler. Bu ekstrüderler yaygın olarak, harmanlama, profil çekme, kabarcık giderme, eriyik fazda kimyasal reaksiyonlar için kullanılırlar.

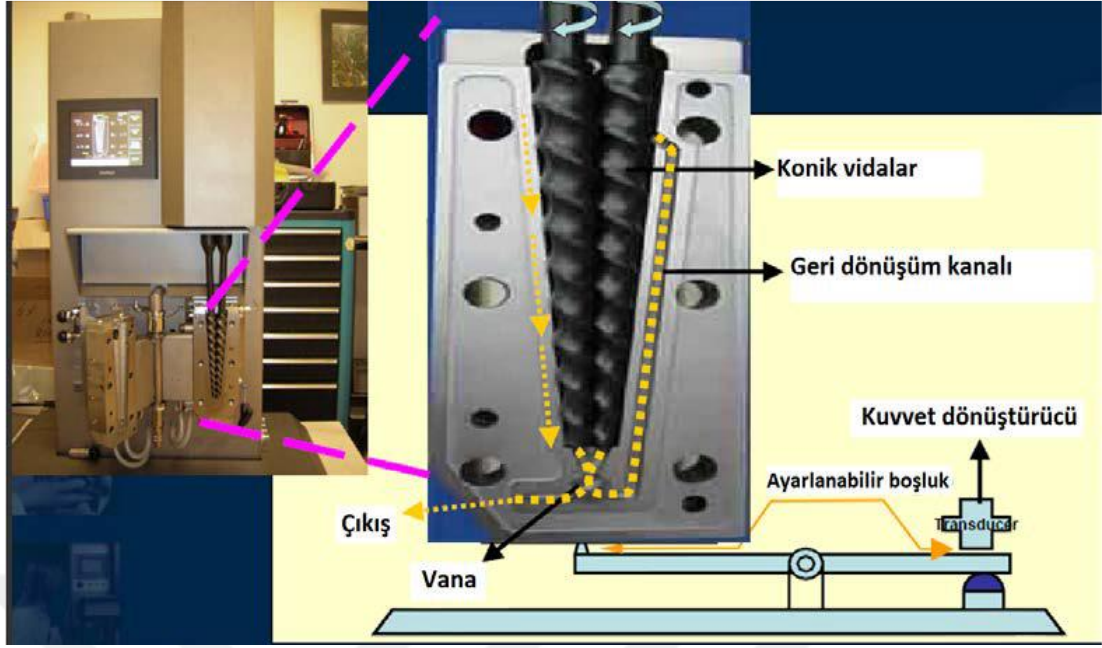
Tek ve çift vidalı ekstrüderlerde taşınım tipi farklıdır. İç içe geçen çift vidalı ekstrüderdeki taşınım pozitif yer değiştirme taşınımıdır. Çift vidalı ekstrüderlerde aynı yönlü ve ters yönlü, iç içe geçmiş ve iç içe geçmemiş gibi vida tasarımları mevcuttur [93]. Şekil 1.10'da gösterildiği gibi, vidalar eş yönde (co-rotating) ya da zıt yönde (counter-rotating) şeklinde dönebilirler.



Şekil 1.10. Eş yönlü ve zıt yönlü dönen vidalar [94]

Çift vidalı ekstrüderlerde vidaların dönme yönü, ilerleyen eriyiğe uygulanan basıncın konumunu, kayma gerilimi miktarını, eriyiğin vida üzerindeki ilerleme şeklini ve süresini etkilemektedir.

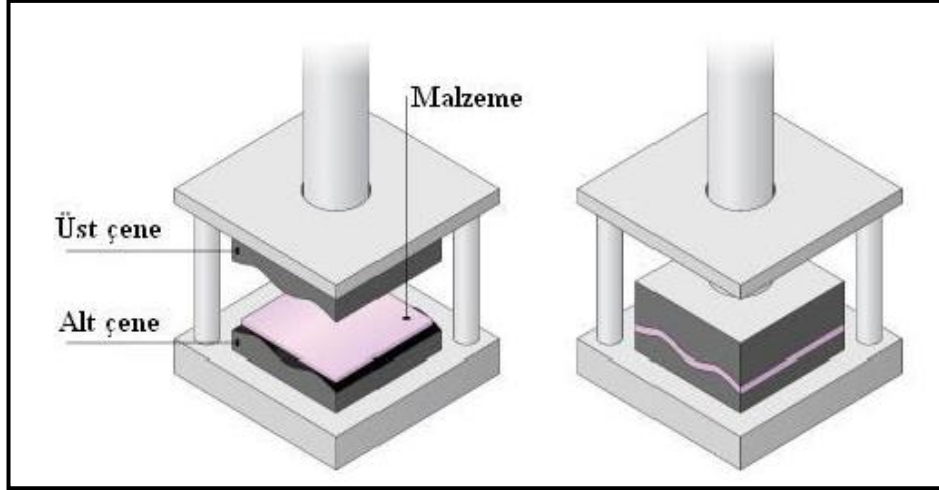
Bu çalışma kapsamında labaratuvar tipi (mikro-harmanlayıcı) Xplore Instruments marka bir ekstrüder kullanılmıştır. Mikro-harmanlayıcı cihazı dikey konumlandırılmış konik, çift burgulu bir ekstrüderdir. Toplam kovan hacmi 15 cm³'tür. Hem kesikli, hem de sürekli olarak işletilebilmektedir. Kesikli işletildiğinde 15 cm³ hacmindeki eriyik bir geri döngü kanalı yardımıyla sürekli olarak vidalar üzerinde devrettirilir (Şekil 1.11). Karışım arzulanan süre sonunda bir vana yardımıyla kafa (die) kısmına yönlendirebilir. Harmanların hazırlanması sırasında mikro-harmanlayıcıya beslenen polimer/dolgu maddesi karışımları belirlenen alıkonma süresi boyunca belirlenen vida hızında (rpm) ve belirlenen kovan sıcaklığında karıştırılır.



Şekil 1.11. Xplore model mikro-harmanlayıcının çalışma prensibi

1.6.1.2. Sıcak presleme

Sıcak pres şekil verme amacıyla tüm polimerik (termoplastikler, termosetler ve elastomerler) malzemeler için uygulanabilen bir ekipmandır. Elastomerler için ise hem şekil verme hem de çapraz bağlanma basamağının gerçekleşmesi amacıyla kullanılır. Cihaz direkt kalıp yüzeyi olarak görev alan iki levhadan oluşabilirken, düz iki levha arasına yerleştirilmiş kalıpların ısıtılması ile de kullanılabilir (Şekil 1.12). Numune hazırlama aşamasında ilk olarak plakalar çapraz bağlama sıcaklığına set edilir ve sıcaklık sabitlenene kadar beklenir. Ardından plakalar arasında yerleştirilmiş karışım önceden belirlenen çapraz bağlama süresi boyunca basınç altında bekletilir. Süre sonunda plakalar arasından alınan numune soğutularak işlem tamamlanır [61, 62].



Şekil 1.12. Sıcak pres ile kalıplama [95]

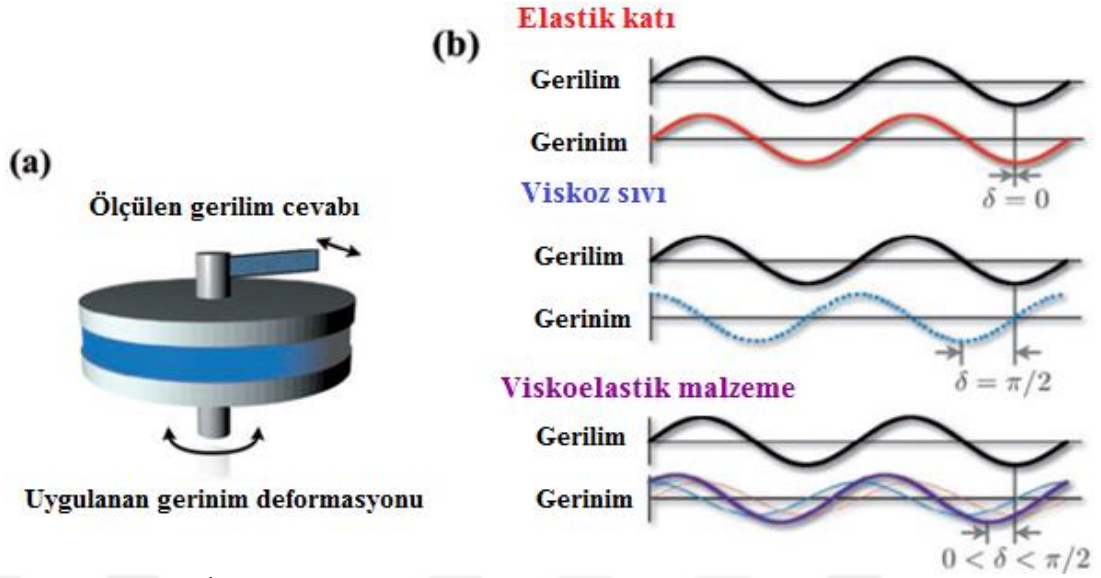
1.6.2. Karakterizasyon yöntemleri

1.6.2.1. Reolojik analiz

Reoloji, stres altındaki malzemenin deforme olmasının nedenlerini araştıran bir bilim dalıdır. Üretim aşamasında veya eriyik fazda kullanılan maddelerin akış özelliklerinin incelenmesinde ve maddelerin karıştırılmasında da reolojinin büyük önemi bulunmaktadır [96].

Şekil 1.13 a’da birbirine paralel bir şekilde konumlandırılmış iki düz plakaya sahip tipik bir reometre gösterilmektedir. Dinamik reoloji ölçümünde, malzemeye belirli bir frekans aralığında devamlı olarak artıp azalan gerinim uygulanır ve en yüksek gerilim değeri ile gerinim ve gerilme arasındaki faz farklılığı ölçülür. Burada malzeme elastik, viskoz veya viskoelastik olmak üzere üç farklı davranış sergileyebilir (Şekil 1.13(b))

İdeal elastik bir malzemede, oluşan gerilme gerinim ile doğru orantılıdır ve gerilme ve gerinim sinyalleri aynı fazdadır. İdeal bir elastik malzemenin davranışı Hooke Kanunu ile temsil edilir. İdeal viskoz bir malzemede ise, gerilme ile gerinim hızı doğru orantılıdır ve gerilme ile gerinim arasında 90 derecelik bir faz farklılığı vardır. İdeal viskoz bir malzemenin davranışı Newton Kanunu ile temsil edilir. Viskoelastik malzemede gerilme ve gerinim arasındaki faz farklılığı elastik (0°) ve viskoz (90°) davranışların arasında bir değer alır [97].



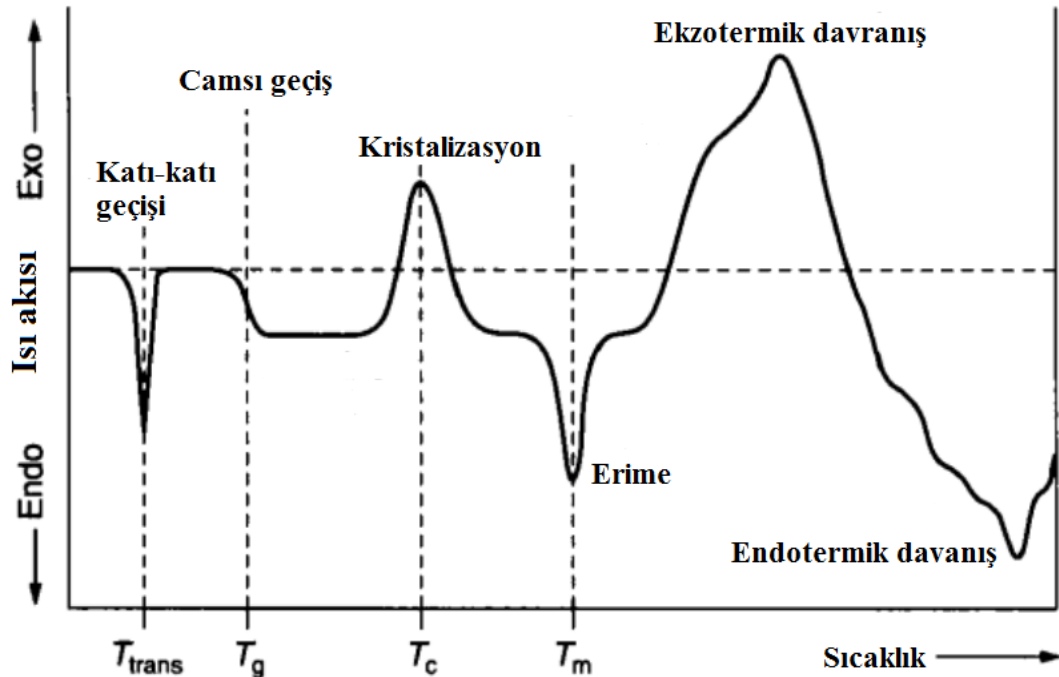
Şekil 1.13. (a) İki paralel palaka arasına örnek yerleştirilmiş tipik bir reometrenin gösterimi (b) Elastik bir katı, viskoz bir sıvı veya viskoelastik bir malzeme için salınımlı gerilim deformasyonuna karşı gerilme cevabının şematik gösterimi [98]

Reoloji analizleri sonucunda malzemenin depolama modülü (E'), kayıp modülü (E'') ve kompleks modül (E^*) verileri bulunabilir. Depolama ya da depo modülü (elastik gerilmenin gerinime oranı) bir malzemenin aldığı enerjiyi elastik olarak depolayabildiğini gösterir. Kayıp modülü (viskoz gerilmenin gerinime oranı) bir malzemenin aldığı enerjiyi harcamasını temsil eder. Kompleks modül ise bir malzemenin deformasyona karşı gösterdiği toplam dayanıklılığını temsil eder [97].

1.6.2.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), numune ve referans arasındaki ısı akışını farka göre belirleyip, sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntemdir. Bu yöntemin temelinde örnek ile referansın sıcaklıklarının aynı tutulması gerekmektedir. Böylece örnek ve referans madde arasında ortaya çıkan sıcaklık farkı, örneğin bulunduğu taraftaki ısıtıcıya daha fazla elektrik akımı (ısı) uygulanarak giderilmeye çalışılır [99]. Analiz sırasında örnek sıcaklığı, referans sıcaklığından yüksek olduğunda (endotermik) pozitif bir sinyal elde edilir. Referans sıcaklığı, örnek sıcaklığından yüksek olduğunda (ekzotermik) negatif bir sinyal elde edilir [99]. DSC ile malzemenin termal geçişlerdeki entalpi değişimi (ΔH), camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m) ve kristallenme sıcaklığı (T_c) termal bozunma sıcaklığı ve çapraz bağlanma sıcaklığı ölçülebilir [100].

Şekil 1.14'te DSC termogramından elde edilen termal geçişler gösterilmiştir.



Şekil 1.14. Bir polimer örneği için tipik bir DSC eğrisi [101]

1.6.2.3. Çekme testi

Çekme testi, malzemelerin sabit çekme deformasyonu altında sergilediği direncin deformasyon miktarına karşı değişiminin belirlendiği tahribatlı bir mekanik testtir. Çekme testi, universal test cihazı adı verilen cihazlar kullanılarak yapılır. Bu cihaz, sabit bir alt çene, hareketli bir üst çene ve ekstensometreden oluşur.

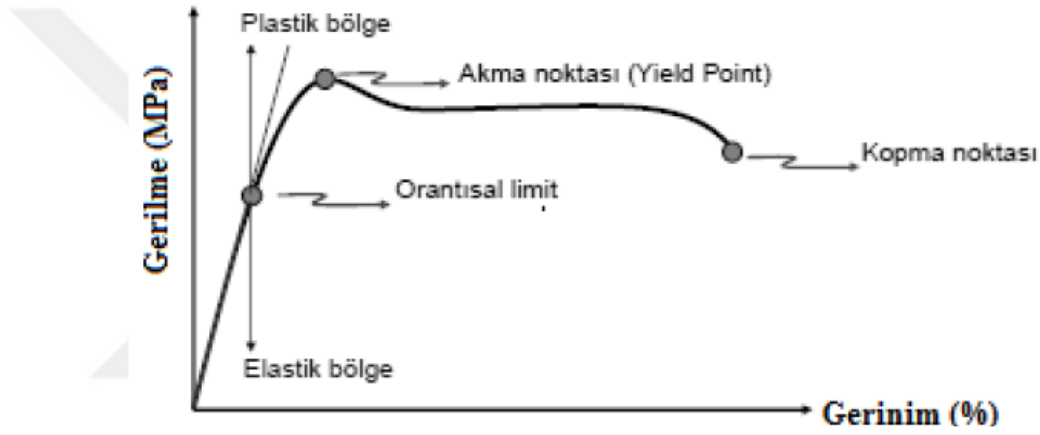
Çekme testi sonucunda malzemelerin, çekme dayanımı, kopma dayanımı, kopma anındaki uzama değeri ve elastik modülü gibi önemli özellikleri elde edilir. Ayrıca çekme testi sırasında gerilmenin uzama miktarına karşı grafiğe geçirilmesi ile de malzemenin karakterini yansıtan gerilme-gerinim eğrileri elde edilebilir (ISO, 2012).

Çekme testi malzemelerin statik yük altındaki elastik ve plastik davranışlarının (mekanik özelliklerinin) belirlenmesi, mekanik davranışlarına göre sınıflandırılması ve malzeme seçimi amacıyla yapılır [67].

Çekme testlerinden elde edilen gerilme-gerinim eğrileri örnek boyutlarından bağımsızdır. Gerilme-gerinim eğrisi altında kalan alan, malzemeyi koparmak için gerekli olan enerjiyle orantılıdır ve malzemenin tokluğunun bir ölçüsüdür. Malzeme

küçük gerilmelere maruz kaldığı sürece elastikiyet özelliğini korur ve bu süreçte meydana gelen şekil değişimleri kalıcı değildir. Malzemenin elastik özellik sergilediği en üst nokta orantısız limit noktasıdır. Bu noktadan sonra malzeme plastik deformasyon bölgesine geçer ve artık oluşan şekil değişimleri kalıcı hale gelir. Tipik bir gerilme-gerinim eğrisi Şekil 1.15’ te görülmektedir [102].

Gerilme birim alana uygulanan kuvvettir. Malzemeye uygulanan çekme kuvvetinin malzemenin başlangıçtaki kesit alanına oranıyla hesaplanır. Denklem (1.3)’ten σ gerilme (MPa), F uygulanan kuvvetin (N), “A” başlangıçtaki kesit alanını (mm^2) oranı olarak elde edilir.



Şekil 1.15. Gerilme-gerinim eğrisi

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1.3)$$

Gerinim malzemenin başlangıçtaki boyu ile anlık uzama boyundaki farkın başlangıçtaki boyuna oranıyla hesaplanır. Hesaplanan değer yüz ile çarpılarak yüzde uzama değeri bulunur. Denklem (1.4)’te bulunan “ ϵ ” uzamayı, “ L_0 ” uzama bölgesindeki ilk boyu (mm), “L” ise uzama bölgesinde oluşan uzunluğu (mm) ifade etmektedir [68];

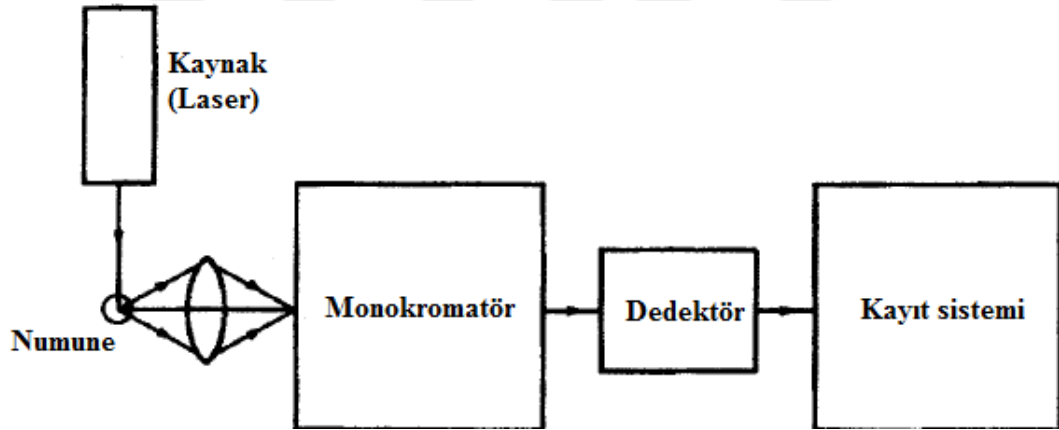
$$\epsilon = \left[\frac{L-L_0}{L_0} \right] = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (1.4)$$

1.6.2.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), malzeme içindeki fonksiyonel grupların türlerini tanımlamada kullanılan en etkin spektroskopik analiz yöntemidir.

Bu teknikte molekül içindeki rotasyonel enerjinin yanı sıra belli atom veya atom gruplarının titreşim enerjilerine karşılık gelen örnek spektrumu referans spektrumu ile karşılaştırılarak bileşenler tanımlanır [103].

Bir malzemenin kızılötesi spektrumu, numene içinden kızılötesi ışını geçirilerek belirli bir aralıkta her frekansta absorbe edilen fraksiyonlar belirlenerek oluşturulabilmektedir. Belirli titreşimden gelen ışın frekansı, belirli moleküler titreşim frekansına eşitse molekül ışını absorbe eder. Buna bağlı olarak absorpsiyon spektrumunda görülen her pike karşılık gelen frekans numunedeki moleküllerin normal titreşim frekanslarından birine eşittir. FTIR cihazında tüm dalga uzunlukları örnek üzerinden aynı anda dedektöre geçer. Dedektör çift demetli girişim ölçerde bulunan aynaların birinin yer değiştirmesinin bir fonksiyonu olarak toplam iletilen yoğunluğu ölçer. Daha sonra çeşitli dalga boylarının ayırımı bir bilgisayar kullanılarak matematiksel olarak Fourier dönüşümü ile gerçekleştirilir (Şekil 1.16) [104].



Şekil 1.16. FTIR cihazının çalışma prensibi [104]

FTIR cihazında örnek ve referans malzeme üzerine düşen ışın yoğunlukları dedektör tarafından işlendikten sonra çıkış verisi ya transmitans ya da absorbans olarak elde edilir. Transmitans ve absorbans sırası ile Denklem (1.5) ve (1.6)'da verilmiştir;

Eşitliklerde bulunan I_S örnek ışını yoğunluğunu I_R referans ışını yoğunluğunu göstermektedir [105].

$$\text{Transmitans} = I_S/I_R \quad (1.5)$$

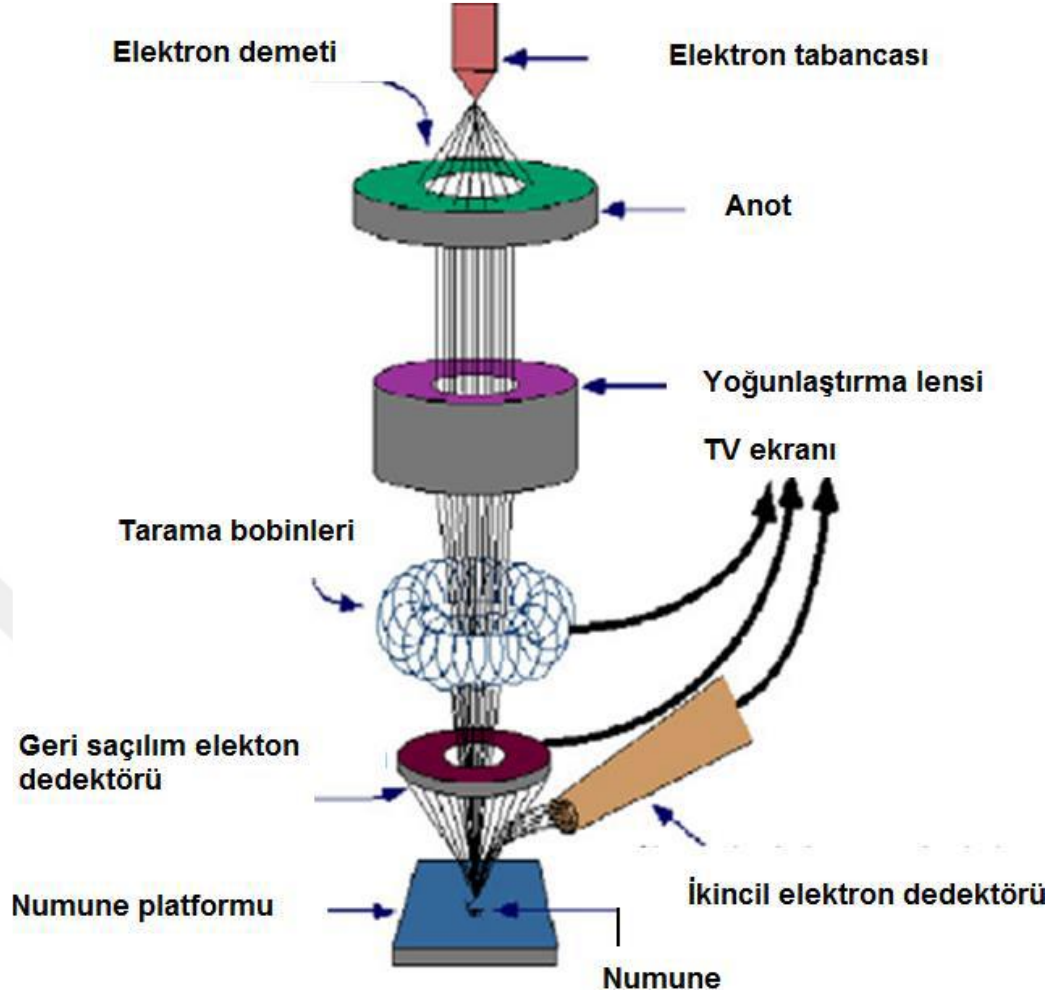
$$\text{Absorbans} = -\log I_s/I_R \quad (1.6)$$

1.6.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile vakum ortamında oluşturulan ve elektromagnetik lenslerle inceltirilerek elektron demetleriyle taranarak analiz edilen örneğe ait yüzey görüntüleri oluşturularak, malzemelerin analiz edilmesini sağlamaktadır. Elektron demetinin malzeme ile etkileşiminden ortaya çıkan ışımlar ve geri yansıyan elektronlar sayılarak mikroskopta örneğe ait resimler oluşturulur [33, 106].

Mikroskobun en üst kısmında bulunan elektron tabancası sayesinde elektron demetleri üretilir. Üretilen bu elektron demetleri vakum altında tutulan dikey bir yol boyunca ilerlerler. Daha sonra bu elektron demetleri elektromagnetik alan ve ışınları test edilecek örneğe odaklayan lensler boyunca ilerler. Elektron demetleri örneğe çarptığında, örnekten elektronlar ve X-ışınları kopar. Dedektör kısmında bu X-ışınları, geri saçılmış elektronlar ve ikincil elektronlar toplanarak sinyale dönüştürülür ve ekrana örneğin yüzey topografyası belirlenmiş şekilde aktarılır [33, 106].

Şekil 1.17’de SEM cihazının bölümleri ve çalışma şekli gösterilmektedir.



Şekil 1.17. SEM cihazının bölümleri ve çalışma prensibi [33]

SEM analizinde yüksek çözünürlüğe sahip görüntüler elde etmek için elektron demetlerinden kaynaklanan yüzeyde aşırı yüklenmenin olmaması gerekir. Bu sebeple analizi yapılacak numune yüzeyi analiz öncesinde kaplama işlemine tabi tutulur. Bu kaplama işlemi için iletken malzemeler (altın, paladyum, karbon vb.) kullanılır [107].

2. MALZEME VE YÖNTEM

Bu bölümde, çalışmada kullanılan malzemelerin özellikleri, numune üretim yöntemleri ve üretilen numunelerin karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar anlatılmıştır.

2.1. Malzemeler

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan malzemelerin özellikleri ve temin edildikleri firmalar Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler ve özellikleri

Malzeme	Ticari Adı ve Üretici	Özellikleri
LDPE	LDPE PG 7008 DOW™	Yoğunluk: 0,918 g/cm ³ MFI: 7,7 g/10dk (190°C, 2,16 kg)
LLDPE-C6	DOWLEX 2631UE DOW™	Yoğunluk: 0,935 g/cm ³ MFI: 7 g/10dk (190°C, 2,16 kg)
LLDPE-C8	ELITE 5811G DOW™	Yoğunluk: 0,919 g/cm ³ MFI: 8 g/10dk (190°C, 2,16 kg)
Di-ter bütıl kümil PRX (BCUP)	Trigonox T AkzoNobel	T _m :16°C Güvenli çalışma sıcaklığı<135°C Çeşitli sıcaklıklarda yarılanma süreleri (t _{1/2}): 159°C’de 6 dk. 136°C’de 1 saat 115°C’de 10 saat
Oktavinil POSS (OvPOSS)	Hybrid Plastics	-Beyaz toz -280°C’ye kadar stabil -Hekzanda çözünüyor
Ohtaizobütıl POSS (OibPOSS)	Hybrid Plastics	-Beyaz toz -216°C’ye kadar stabil -THF, kloroform ve hekzanda çözünüyor

2.2. Yöntem

2.2.1. Deneysel tasarım

Hazırlanan karışımların bileşimleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2. Hazırlanan kompozitlerin karışımlar ve oranları

Polimer Matris	Karışımındaki POSS türü ve Oranı	Karışımındaki PRX Oranı
LDPE	Oktavinil POSS, 4 phr	0,5 phr
		1 phr
		2 phr
		3 phr
LDPE	Oktaizobütil POSS, 4 phr	0,5 phr
		1 phr
		2 phr
		3 phr
LLDPE-C6	Oktavinil POSS, 4 phr	0,5 phr
		1 phr
		2 phr
		3 phr
LLDPE-C6	Oktaizobütil POSS, 4 phr	0,5 phr
		1 phr
		2 phr
		3 phr
LLDPE-C8	Oktavinil POSS, 4 phr	0,5 phr
		1 phr
		2 phr
		3 phr
LLDPE-C8	Oktaizobütil POSS, 4 phr	0,5 phr
		1 phr
		2 phr
		3 phr

2.2.2. Harmanların hazırlanması

Çalışmada polietilen ile PRX (BCUP) ve POSS'lar laboratuvar tipi mikro harmanlayıcıda karıştırılmıştır. Kovan sıcaklığı PRXin aktif olmayacağı ve polimerlerin de eriyik fazda bulunacağı 135°C'de tutularak işlenmiştir. Harmanlama sürecinde vida hızı 50 rpm, alıkonma süresi ise 4 dakika olarak uygulanmıştır. Harmanlamanın esnasında, ilk olarak PRX dışındaki kısım ilave edilmiş ve 3 dakika boyunca karıştırılmıştır. Ardından, son 1 dakikada sıvı PRX ekstrüdere beslenerek karışması sağlanmıştır. Ekstruder Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Daha sonrasında elde edilen karışımlar enjeksiyon ile kalıplama yöntemi kullanılarak kalıplanmıştır. Çalışmalar sırasında kalıplama basıncı olarak 10 bar kullanılmıştır. Enjeksiyon cihazı da Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Bu aşamada elde edilen örnekler çapraz bağlanmamış haldedir.



Şekil 2.1. Xplore 15 cc Microcompounder



Şekil 2.2. Enjeksiyonlu kalıplama

Çapraz bağlanmanın gerçekleştirilebilmesi için sıcak pres kullanılmıştır. Presleme basıncı 150 bar olarak ayarlanmıştır. Enjeksiyonlama ile kalıplanmış örnekler ön ısıtma ile 3 dk 175°C sıcaklık altında bekletilmiş, daha sonrasında reometre sonuçlarından elde edilen veriler ışığında 30 dk boyunca 175°C sıcaklık altında çapraz bağlanması için tutulmuştur. Şekil 2.3’de sıcak pres gösterilmektedir.



Şekil 2.3. Sıcak pres

Çapraz bağlanma süresi sonunda yapılacak testlere uygun örnekler kesme presinde (punch-press) özel bıçaklar ile kesilerek hazırlanmıştır.



Şekil 2.4. Kesme (Punch) presi



Şekil 2.5. Kesme kalıpları

2.3. Karakterizasyon

2.3.1. Reoloji analizi

Çapraz bağlanmamış polietilen harmanların reolojik özellikleri, çapraz bağlanma sıcaklığı olan 175°C’de ve 1 Hz osilasyonda belirlenmiştir. Bu amaçla, kalıplanmış örnekler Antoon Paar MCR reometre ile zaman taramasına tabi tutulmuştur. Örnekler 60 dk boyunca test edilmiş ve buradan depo modülü (G'), kayıp modülü (G'') ve kompleks vizkozite değerlerinin zamana bağlı değişimi elde edilerek, PRX konsantrasyonunun, polietilenlerin çapraz bağlanma süreleri ve reolojik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

2.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlanmış polietilen çubuklarından alınan 5-10 mg ağırlığındaki numuneler Mettler Toledo DSC 1 Star cihazı ile incelenmiştir. İnceleme izotermal olmayan koşullarda oda sıcaklığından 230°C'ye kadar 10°C/dak ısıtma hızıyla azot süpürücü gazıyla gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada, hem kullanılan polietilen ve ilave katkı malzemelerinin erime endotermi ile aynı zamanda çapraz bağlanma ekzotermi izlenmiştir.

2.3.3. Çekme testi

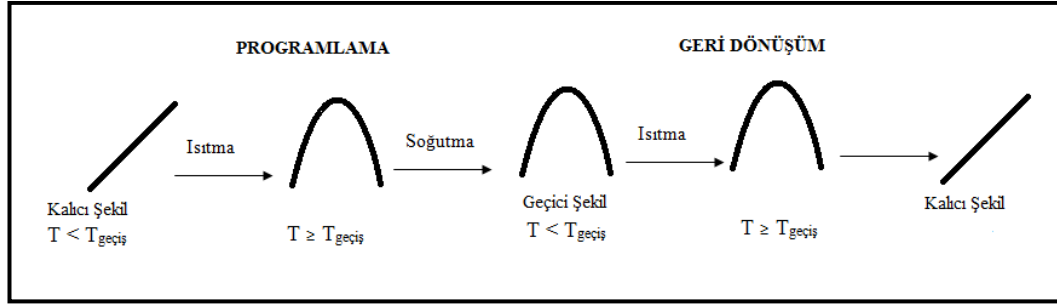
Üretilen kompozitler, Instron marka çekme cihazında, 5 kN yük hücresi kullanılarak ve oda sıcaklığında 10 mm/dk çekme hızı ile test edilmiştir. Yapılan test sonunda gerilim-gerinim (%) grafikleri elde edilmiş olup, malzemelerin mekanik davranışlarını karşılaştırmak amacıyla kopma dayanımı, elastik modül ve kopmadaki uzama değerleri incelenmiştir.

2.3.4. Şekil hafıza testleri

Şekil hafıza testi Şekil 2.6'da gösterildiği gibi, programlama ve şekil hatırlama olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır. Buna göre; malzemenin üretim sonundaki şekli kalıcı şeklini oluşturur. $T_{geçiş}$ 'in üzerine ısıtılan malzemeye kuvvet altında deformasyon uygulanarak geçici şekli kazandırılır ve bu şeklin sabitlenmesi için $T_{geçiş}$ 'in altına soğutulurak kuvvet ile birlikte bir süre sabit tutulur. Programlama olarak adlandırılan bu işlem şekil hafıza özellikleri üzerinde doğrudan etkilidir. Programlama işlemi, genel olarak, numunenin önce ısıtılıp, deforme edildikten sonra soğutulması ile olur.

Programlama aşamasından sonra geçici şekilde bulunan malzeme, geçiş sıcaklığına ısıtılarak, şekil hatırlama özelliği sıcaklıkla tetiklenir ve uygulanan ısı enerjisi varlığında polimer zincirlerinin hareketliliğini geri kazanması sayesinde malzeme geçici şeklinden kalıcı şekline geri döner [36, 40].

Şekil hafızalı polimerlerde, geçiş sıcaklığı malzemenin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) veya erime sıcaklığı (T_m) olarak seçilir [108].



Şekil 2.6. Şekil hafıza özelliğinin iki temel aşaması

Çalışma kapsamında seçilen numunelerin şekil hafıza özelliği de araştırılmıştır. Sıcak preste çapraz bağlanan numuneler kesme presinde dog-bone şeklinde kesilmiştir. Şekil 2.7’de de görüldüğü gibi sıcak şartlandırması için etüv kullanılmıştır. İstenilen sıcaklığa ayarlanan etüv ile şekillendirilen polimer daha sonrasında oda koşullarında soğutulurak geçici şekil verilmiştir. Bu çalışma kapsamında örnekler için erimeye başladıkları noktalarda şekil hafıza özelliklerine bakılmıştır. LDPE için erimeye başladığı sıcaklık 100°C, LLDPE-C8 için bu sıcaklık 110°C ve LLDPE-C6 içinse 120°C olduğu görülmüştür.

Bu sıcaklıkta numuneler önce 5 dk. boyunca ısıtılmış, sonrasında 1kg.lık yüklerle %100 uzama olacak şekilde deforme edilmiştir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Şekil hafıza testi için ısıtıp deforme etme

Ardından oda sıcaklığına çıkarılarak yük altında geçici şekillendirilmesi yapılmıştır. Etüvden çıkarıldığında boyu ölçülmüştür. Bu boy yük altındaki boy olarak kullanılmıştır. Geçici şekillendirme aşamasında da numuneler 5 dk boyunca bekletilmiştir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Geçici şeklin sabitlenmesi

Sonrasında örneklerin üzerinden yük kaldırılıp, tekrar boyu ölçülmüştür. Bu boy da yük kaldırıldığında boy olarak hesaplamalarda kullanılmıştır. Sıcak olan etüve örnekler tekrar yerleştirilmiştir. Örneklerin şartlandırıldığı sıcaklıkta geri dönebildikleri boyları 5 dk. boyunca ölçülmüştür (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Kalıcı şekle geri gelme basamağı

2.3.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Polimerlerin yapısındaki bağların ve karışımların bileşenleri arasında meydana gelen olası etkileşimlerin belirlenmesi amacıyla numunelerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz sırasında $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında FTIR spektrumları 16 tarama yapılarak alınmıştır. Çalışma kapsamında ATR ünitesine sahip olan Perkin Elmer Spectrum 100 marka FTIR cihazı kullanılmıştır.

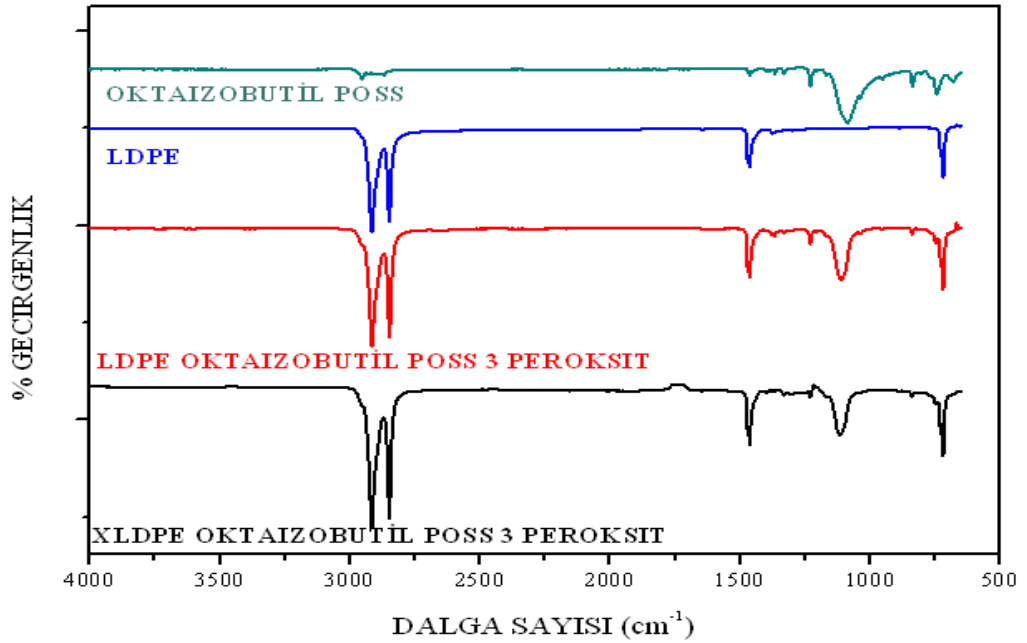
2.3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Polietilen ve POSS kompozitlerinin çekme testi sonucunda oluşan kırılma yüzeyleri altın ile kaplanmıştır. Daha sonra QUANTA 400F Field Emission SEM markalı taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanılarak 5 farklı büyütme oranında SEM mikrografları elde edilmiştir. Böylelikle, kırılma davranışı, arayüzey ve POSS dağılımı gibi konular hakkında bilgi elde edilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

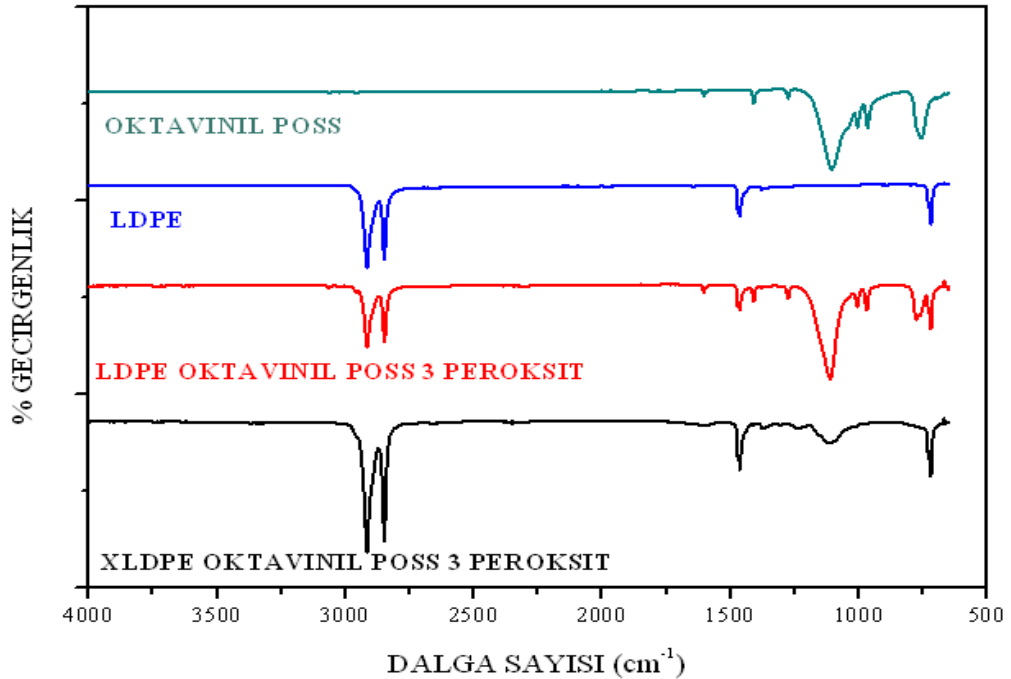
FTIR spektrumları Şekil 3.1, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te ayrıntılı olarak incelenmiştir. Şekil 3.1'de LDPE/Oktaizobütil POSS/PRX kompozitleri çapraz bağlanmamış hali ile çapraz bağlanmış hali kıyaslanmıştır. Oktaizobütil POSS'un FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikleri $2840-2960\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında C-H simetrik gerilme titreşimi, $1440-1465\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında C-H asimetrik deformasyon titreşimi, $1325-1440\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında C-H sallanma titreşimi, $1030-1110\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında Si-O-Si gerilme titreşimi, $830-960\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında C-H sallanma titreşimi, $790-840\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında C-C iskelet titreşimi, $735-745\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında C-C iskelet titreşimi (sallanma) ve $610-690\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında C-H dalgalanma titreşimi verdiği görülmüştür. POSS'un verdiği pikler literatürden de desteklenmiştir [33]. Oktaizobütil POSS ile hazırlanan kompozitlerde çapraz bağlanmış ile çapraz bağlanmamış kompozitler arasında yapısal anlamda bir değişiklik olmadığı görülmektedir.



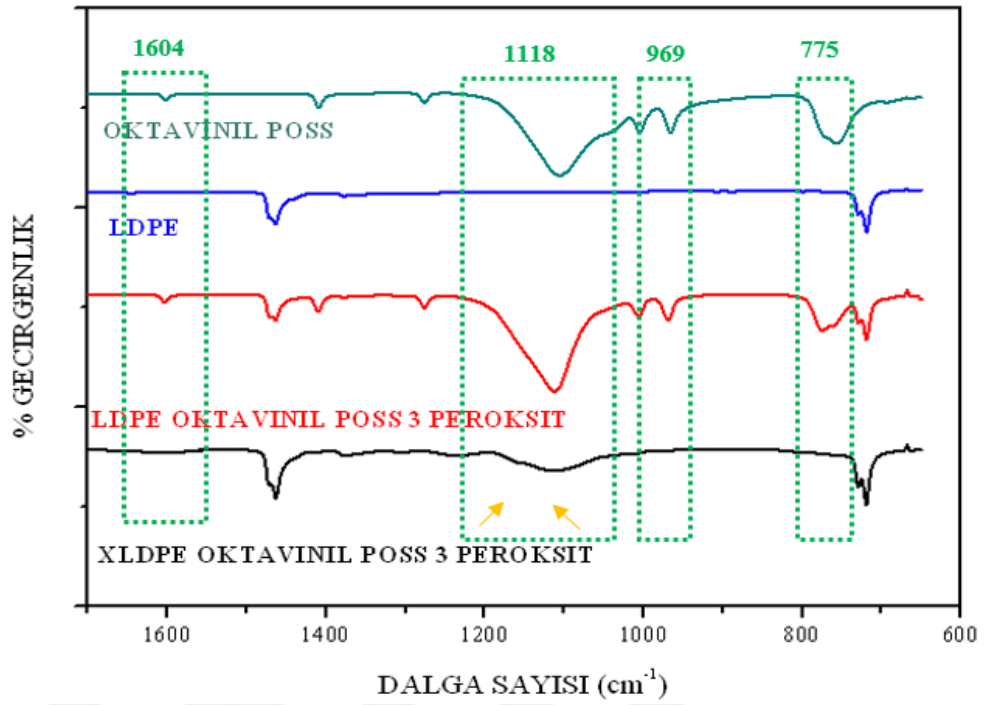
Şekil 3.1. LDPE/Oktaizobütil POSS/PRX kompozitlerinin spektrumları

Polietilen/Oktavinil POSS/PRX'ten oluşan kompozitlerin FTIR spektrumları da Şekil 3.2'de gösterilmektedir. Çapraz bağlanma davranışlarını daha iyi inceleyebilmek için Şekil 3.2'nin yakınlaştırılmış hali Şekil 3.3'te gösterilmektedir. Şekil 3.3'te ayrıntılı olarak gösterilen 1604 ile 969 cm^{-1} pikleri Oktavinil POSS'a ait piklerdir. Ve bu pikler kompozit çapraz bağlanmadan önce mevcut iken, çapraz bağlama ile bu piklerin kaybolduğu Şekil 3.3'te görülmektedir. Bu piklerin kaybolması vinil grupların reaksiyona girdiğini gösterir. 1118 cm^{-1} pikinin belirgin bir şekilde değiştiği görülmektedir. Çapraz bağlanma öncesinde tek ve keskin bir pik iken, çapraz bağlanma sonrasında iki ayrı pike dönüşmesi Si-O mükemmel iskelet sisteminin değişmesine bağlanabilir. Ayrıca Şekil 3.3'te gösterilen 775 cm^{-1} 'deki pikin LDPE'nin sahip olduğu 730 cm^{-1} 'deki pik tarafından çapraz bağlandıktan sonra kısmen gizlenmesine sebep olmuştur. Bu da yapıdaki -Si-C=C yapısının -Si-C-C yapısına dönüşmesinden kaynaklanmaktadır.

Bu sonuçlara dayanılarak Oktavinil POSS'un birçok vinil grubunun tepkimeye girdiğini ve çapraz bağlı polimerik matris içine de dahil olduğu söylenebilir [5]. Bu durum diğer polietilen türleri olan LLDPE-C6 ve LLDPE-C8 içinde geçerlidir. Ek-A'da diğer polimerlerin verdikleri spektrum pikleri gösterilmektedir.

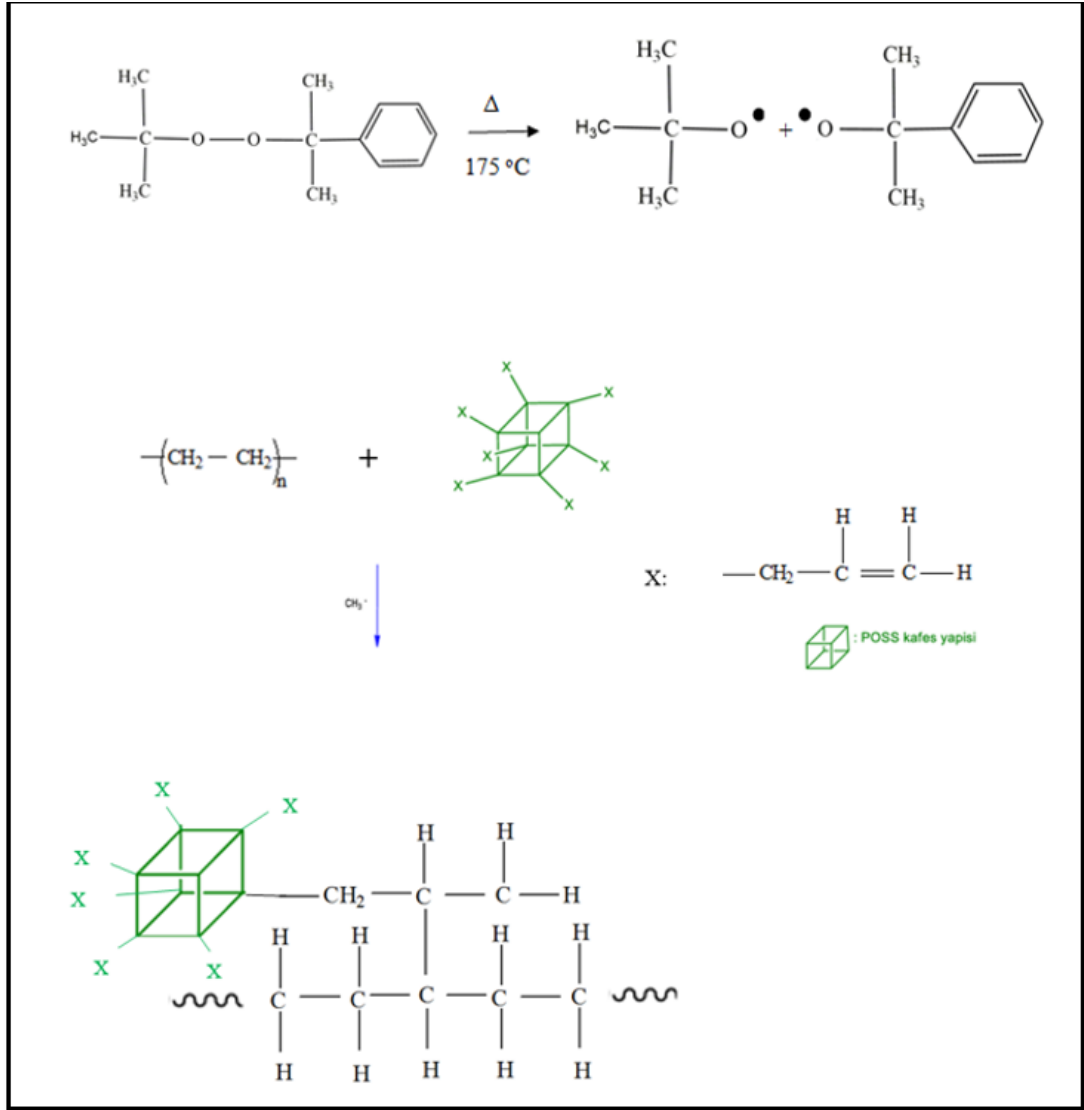


Şekil 3.2. LDPE/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinin spektrumları



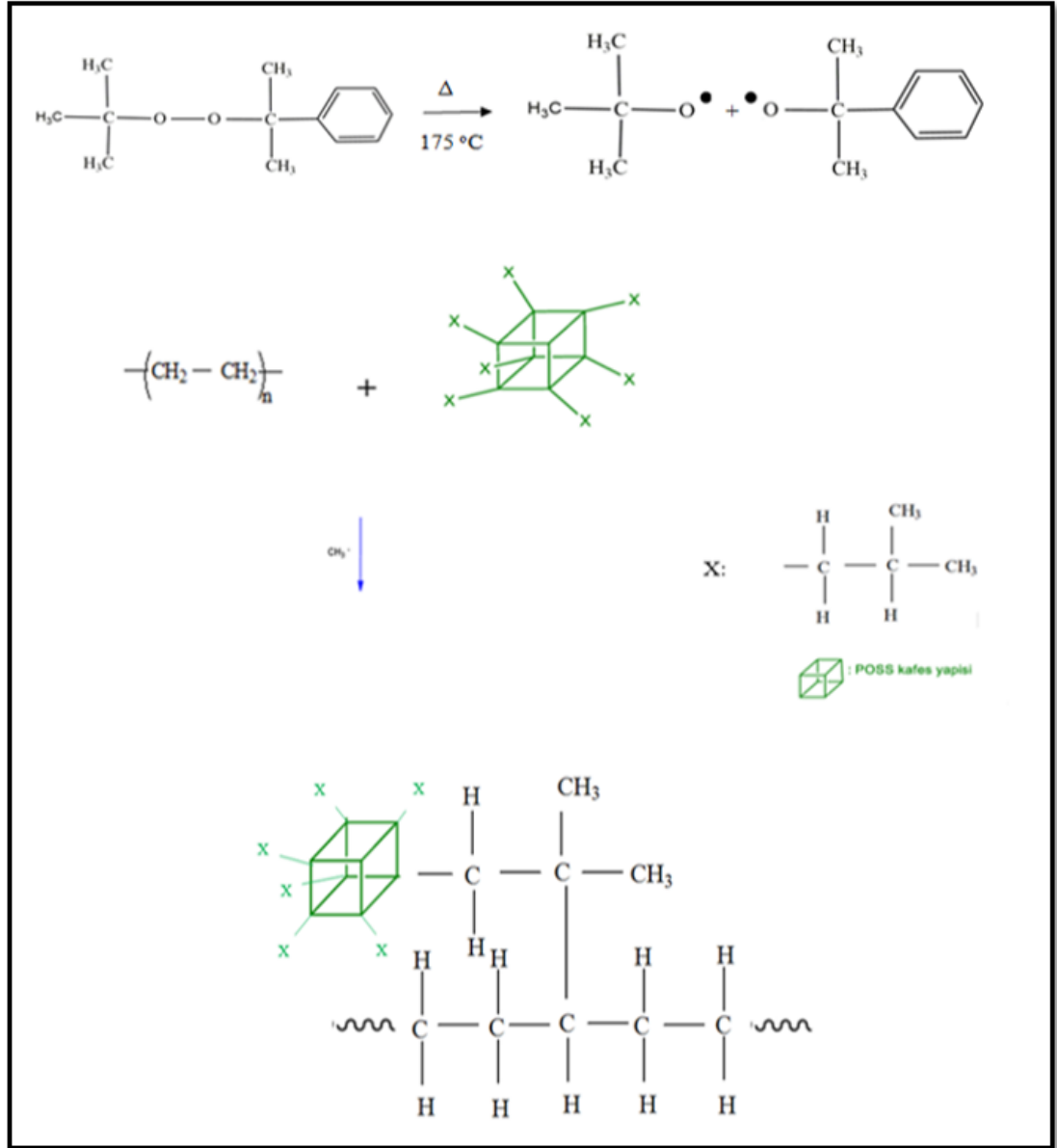
Şekil 3.3. LDPE/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinin yakınlaştırılmış spektrumları

Şekil 3.4'te Oktavinil POSS ile polietilen'in varsayılan etkileşim reaksiyon mekanizmasının basamakları gösterilmiştir. Reaksiyonun ilk basamağında peroksit uygun sıcaklıkta dekompoze olarak serbest radikaller oluşturur. Ardından serbest radikaller polietilen üzerinden $-CH_3$ gruplarından $-H$ atomu koparır. OvPOSS un çift bağı da açılarak polietilen zincirine bağlanır. Bu basamağı mikroradikalik PE zincirlerinin hem POSS'larla, hem de PE zincirleriyle birleşme reaksiyonu takip eder. Tez kapsamında PE zincirleri arasına POSS'lar bağlanarak bu reaksiyonların gerçekleştirilmesi sağlanmıştır.



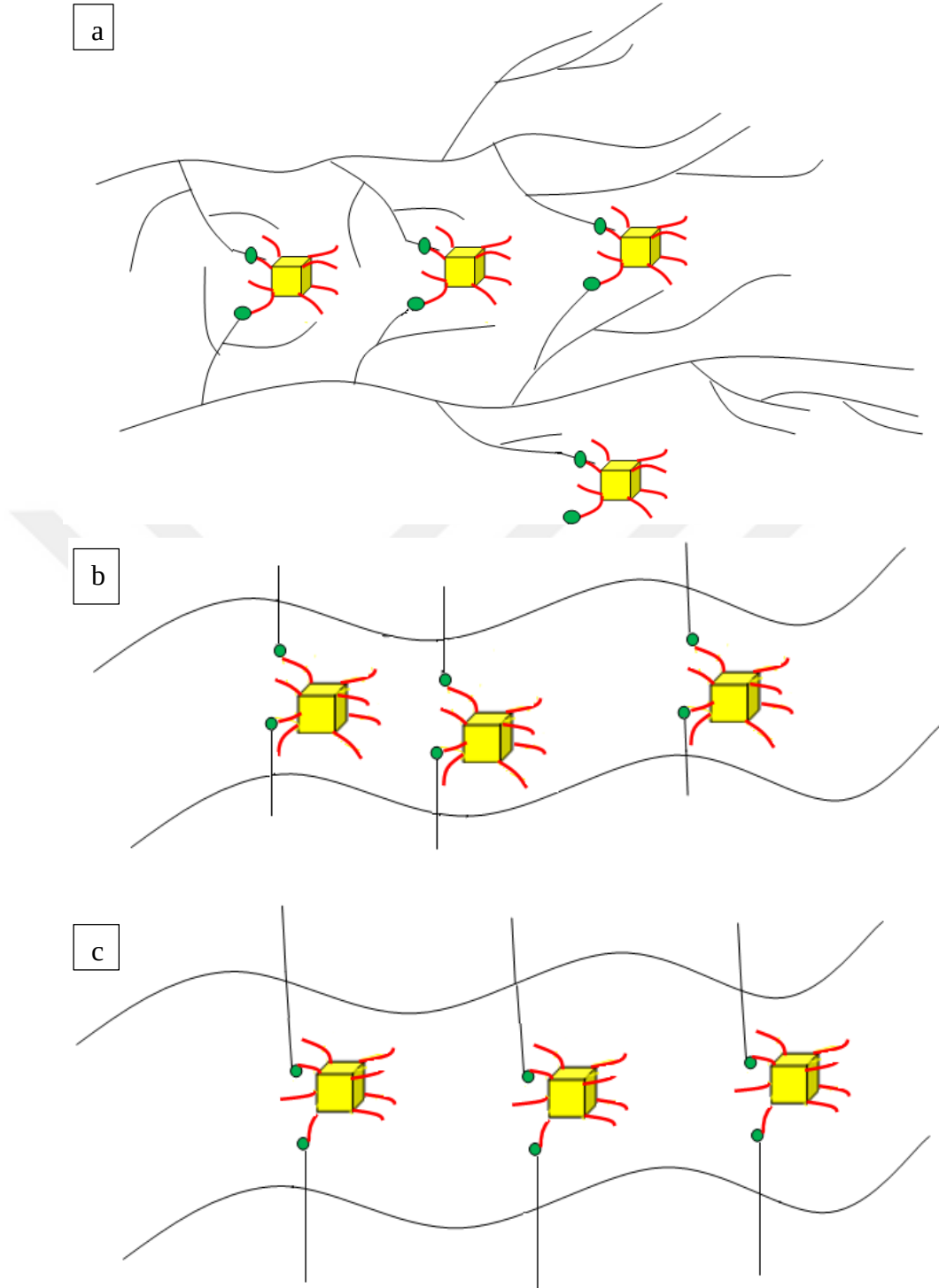
Şekil 3.4. Peroksit varlığında OvPOSS-PE varsayılan reaksiyon mekanizması

Şekil 3.5'te OibPOSS ile polietilen'in varsayılan etkileşim reaksiyon mekanizmasının basamakları gösterilmiştir. Reaksiyonun ilk basamağında yine peroksit uygun sıcaklıkta dekompoze olarak serbest radikaller oluşturur. Ardından serbest radikaller polietilen üzerinden $-\text{CH}_3$ gruplarından $-\text{H}$ atomu koparır. Bu basamağı OibPOSS'un zayıf olan $-\text{H}$ atomundan radikalik PE zincirlerinin birleşme reaksiyonu takip eder.



Şekil 3.5. Peroksit varlığında OibPOSS-PE varsayılan reaksiyon mekanizması

Düşük yoğunluklu polietilen ve lineer düşük yoğunluklu polietilen çeşitlerinin POSS'larla gerçekleştirdiği reaksiyon şematik olarak Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Sarı küpler ile POSS'lar gösterilmiş olup, yeşil noktalarla POSS'larla PE'ler arasında bağlar oluşturulmuştur.



Şekil 3.6. Polietilen/POSS çapraz bağlanma şematik gösterimi
a)LDPE/POSS, b)LLDPE-C6/POSS, c)LLDPE-C8/POSS

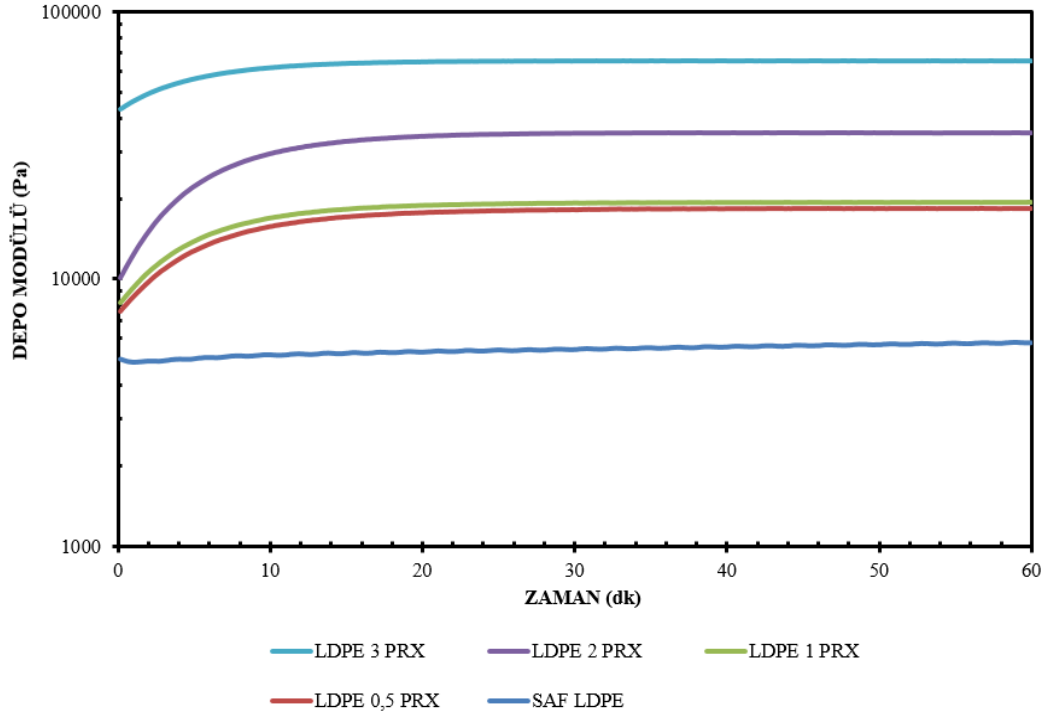
3.2. Reoloji Analizi

Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9’da saf LDPE ve değişen PRX oranları ile harmanlanmış LDPE karışımlarının, zamana bağlı olarak 175°C’de elde edilmiş depo modülü, kayıp modülü ve kompleks viskozite grafikleri görülmektedir. Testin

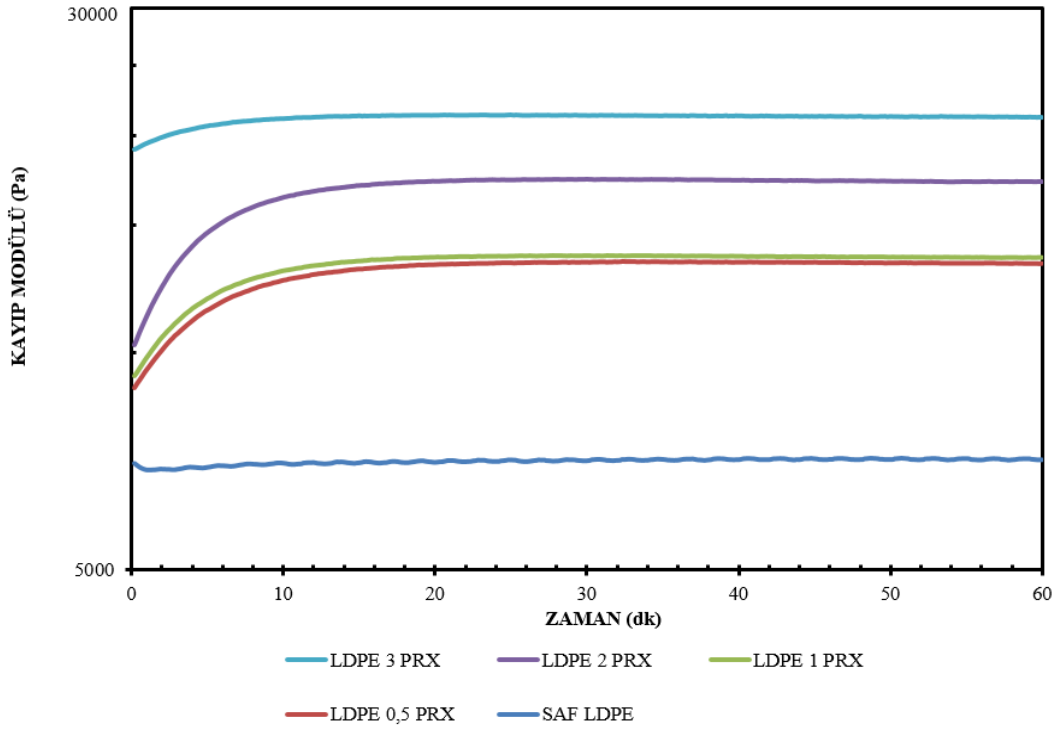
175°C’de yapılmasının sebebi kullanılan PRXin aktif olduğu sıcaklık olmasıdır (DSC bölümünde tartışılmaktadır). Çapraz bağlanma davranışının gözlenebilmesi için literatürdeki veriler ışığında test süresi olarak 60 dk. belirlenmiştir [109].

Saf LDPE’nin 175°C’de test süresi boyunca stabil bir davranış sergilediği gözlenmekte iken, içerisinde değişen oranlarda PRX bulunan karışımlarda başlangıç değerleri ve zamana bağlı değerler farklılık sergilemektedir. LDPE’ye PRX ilave edildiğinde çapraz bağlanma tepkimeleri sebebiyle ilk 10 dakika içerisinde eriyik vizkozitesi ile depo ve kayıp modülleri şiddetli bir biçimde artmaktadır. Başlangıç değerleri de PRX içeren örneklerde ölçümün hemen başlarında yüksek konsantrasyona bağlı olarak, gelişen hızlı çapraz bağlanma reaksiyonları sebebiyle farklılık sergilemektedir. Artan PRX miktarıyla hem başlangıç değerleri hem de plato değerleri artmaktadır. Özellikle PRX miktarı 1 phr’nin üzerine çıktığında bu artış daha da belirginleşmektedir. Örneğin, başlangıçta saf LDPE’nin depo modülü 5 kPa civarında iken, 3 phr PRX eklenen LDPE karışımının depo modülünün 43,4 kPa değerine çıktığı, benzer şekilde kompleks vizkozitenin 7 kat arttığı gözlenmektedir. PRX miktarıyla artan bu reolojik değerler çapraz bağlanma sebebiyle polimerin artan moleküler ağırlığına bağlanabilir. Diğer önemli değişim ise saf LDPE’nin depo ve kayıp modülleri arasındaki farkın çapraz bağlama ile açılması, çapraz bağlanma öncesi kayıp modül değeri yüksek iken, (depo modülü: 5 kPa, kayıp modülü: 7 kPa) çapraz bağlanma sonrasında yüksek olan kayıp modülü depo modülünün gerisinde kalmıştır (3 phr PRX kullanıldığında depo modülü: 43 kPa, kayıp modülü: 20 kPa). Bu dönüşüm çapraz bağlanma ile LDPE’nin viskoz karakterinin yerini elastik karaktere bırakmasıyla izah edilebilir. Ek-B kısmında Tablo B.1’de tez kapsamında yapılan tüm reolojik ölçümlerin sayısal değerleri verilmektedir.

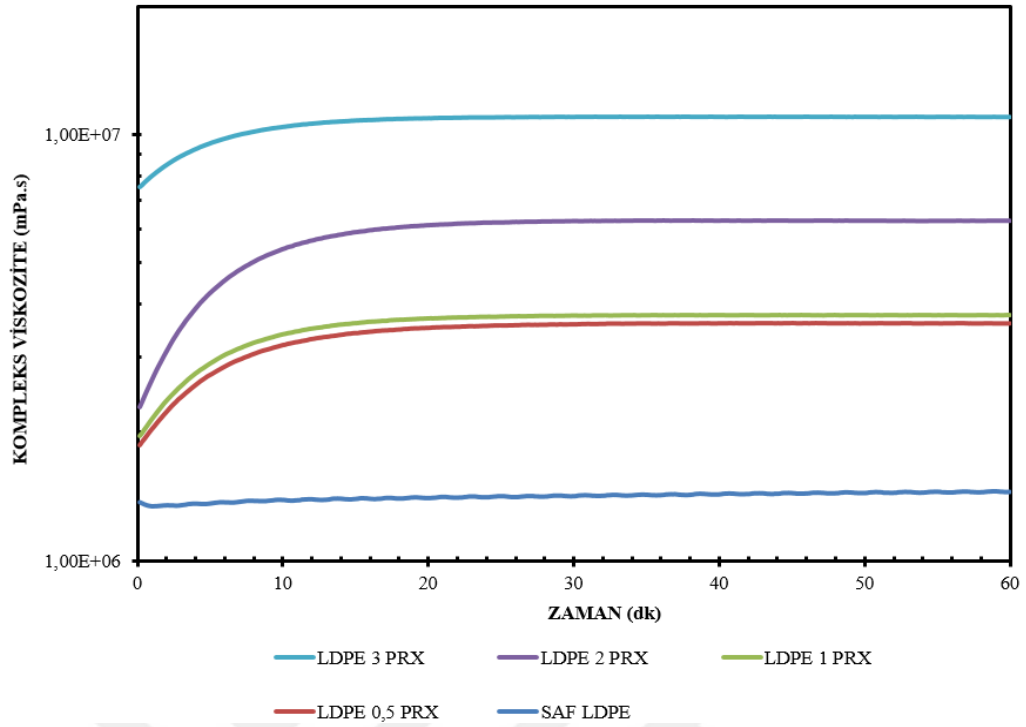
Elde edilen kompleks viskozite-zaman eğrilerindeki plato değerleri göz önüne alınarak, harmanların sıcak preste çapraz bağlanması sırasında reaksiyonun tamamlandığından emin olabilmek için alıkonma zamanının 30 dk olarak uygulanmasına karar verilmiştir.



Şekil 3.7. LDPE/PRX karışımlarında depo modülünün zamanla değişimi

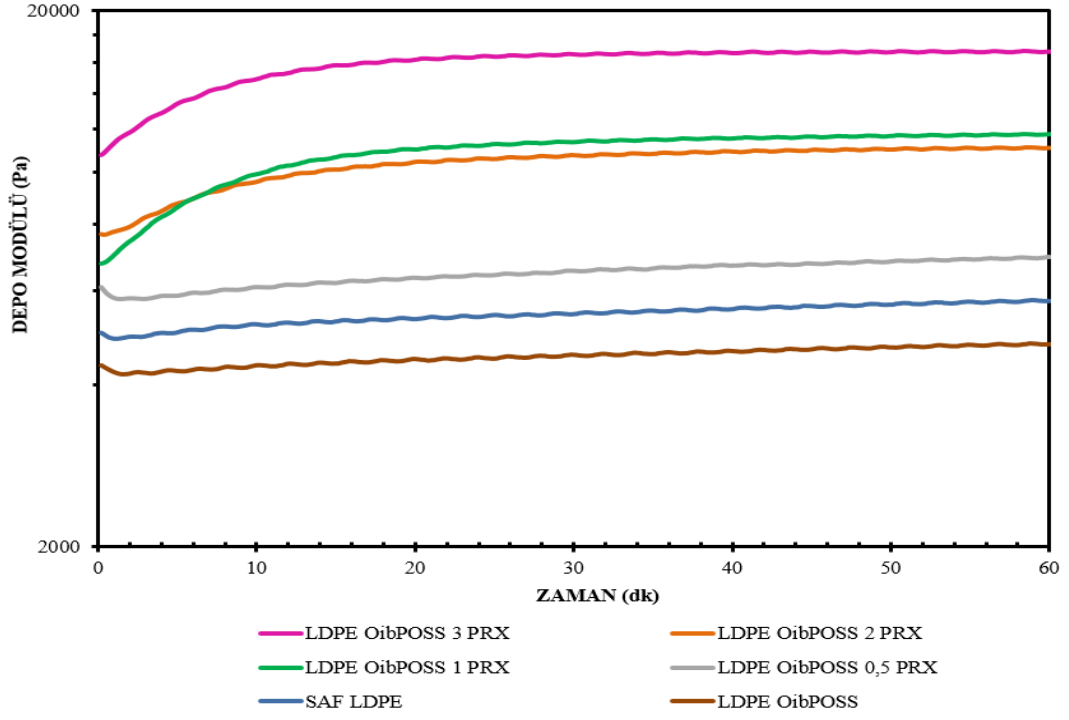


Şekil 3.8. LDPE/PRX karışımlarında kayıp modülünün zamanla değişimi

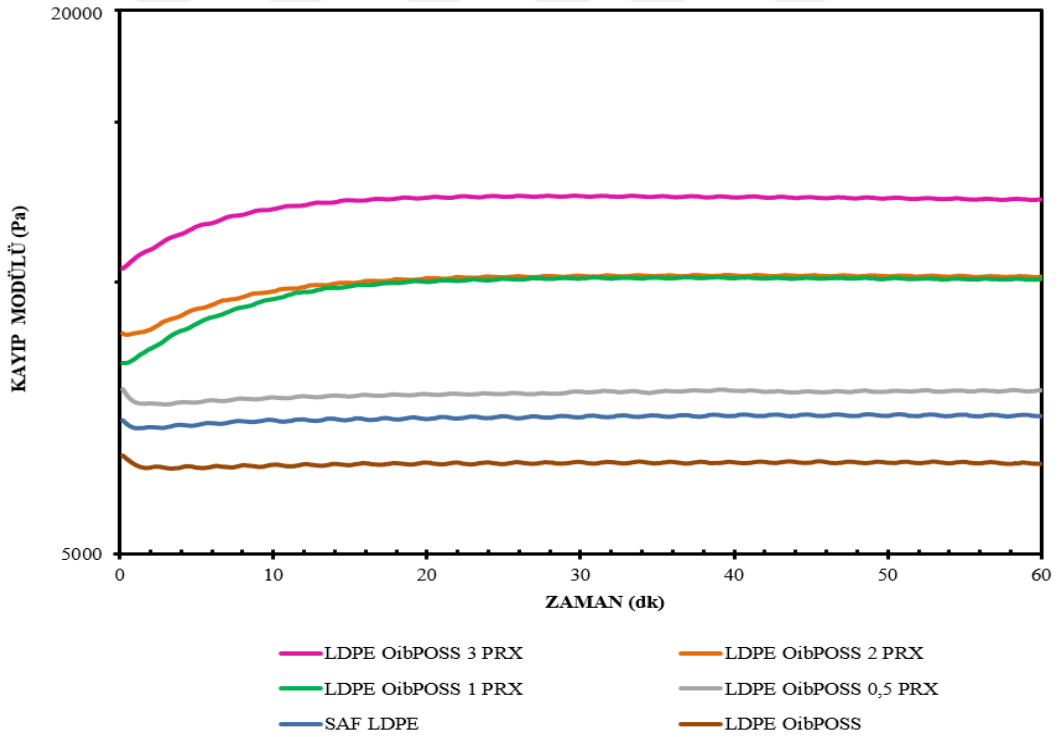


Şekil 3.9. LDPE/PRX karışımlarında kompleks viskozitenin zamanla değişimi

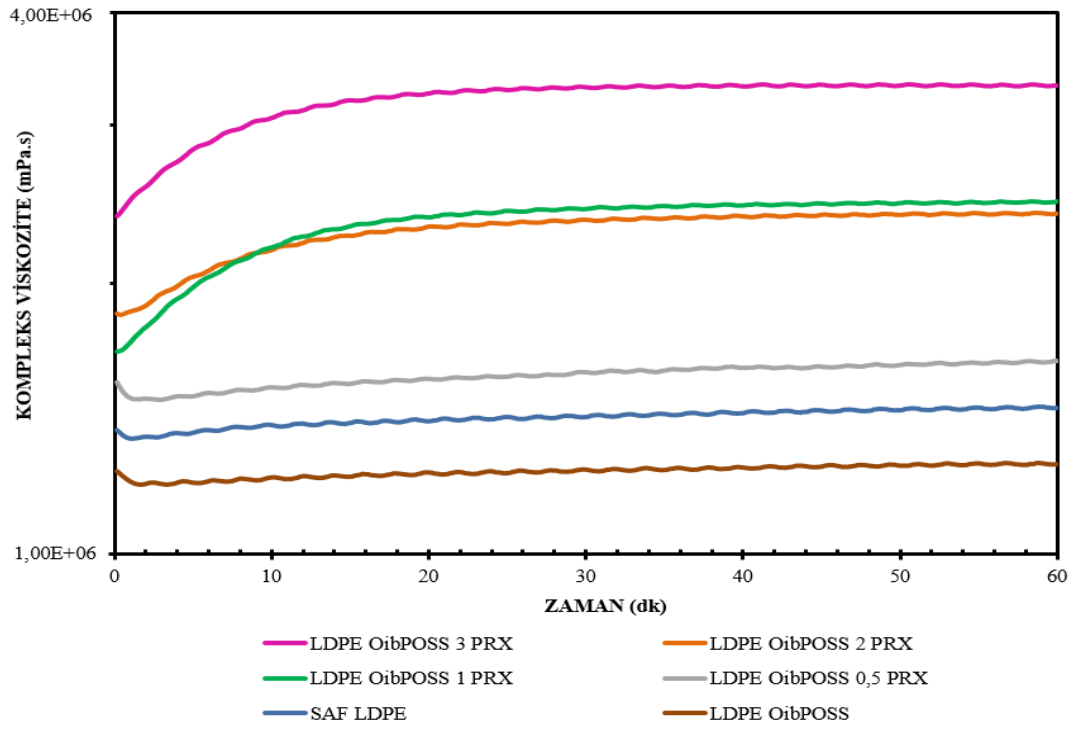
Şekil 3.10, 3.11 ve 3.12’de LDPE/oktaizobütil POSS/PRX kompozitlerinin reolojik özellikleri görülmektedir. Burada ilk dikkati çeken durum LDPE içerisine oktaizobütil POSS (OibPOSS) ilave edildiğinde hem modül değerlerinin hem de eriyik vizkozitesinin düşmesidir. Bu düşüş POSS’ların iç kaydırıcı gibi davranmasına bağlanmaktadır. Literatürde benzer davranışlar rapor edilmiştir [110, 111]. LDPE/OibPOSS sistemine 0,5 phr PRX ilave edildiğinde hem modül değerleri hem de kompleks viskozite artmaktadır. PRX konsantrasyonu düşük olduğundan plato değerine çok kısa bir sürede ulaşılmaktadır. Artan PRX miktarıyla birlikte modül değerleri ve kompleks vizkozite de artmaktadır. Öyle ki PRX içermeyen kompozit sistemine göre plato kompleks viskozite değeri, en yüksek PRX konsantrasyonunda 2 kattan fazla artmaktadır. POSS içermeyen LDPE/PRX sistemiyle karşılaştırma yapıldığında OibPOSS’un bulunması eriyik viskozitesinin düşmesine sebep olduğundan tüm PRX türleri için modüllerin ve kompleks viskozite değerlerinin düşük olduğu görülmektedir. LDPE/PRX sistemine benzer biçimde, çapraz bağlanma ile birlikte LDPE’in elastik karakteri viskoz karakterine göre daha fazla gelişmektedir.



Şekil 3.10. LDPE/Oktaizobütül POSS/PRX kompozitlerinde depo modülünün zamanla değişimi

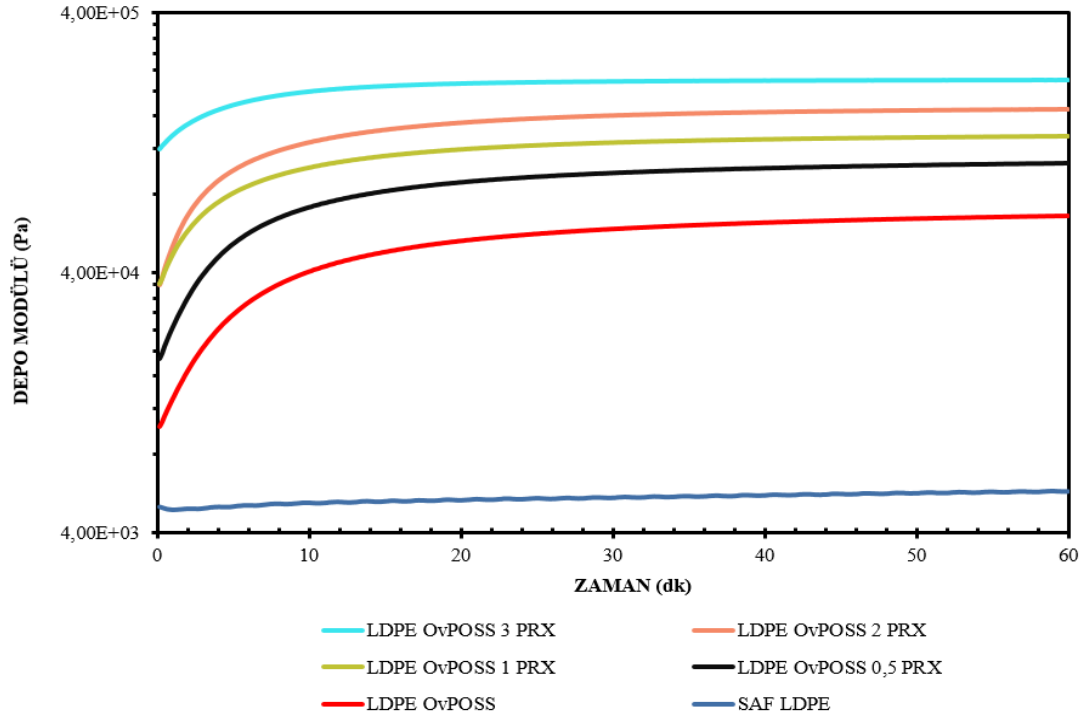


Şekil 3.11. LDPE/Oktaizobütül POSS/PRX kompozitlerinde kayıp modülünün zamanla değişimi

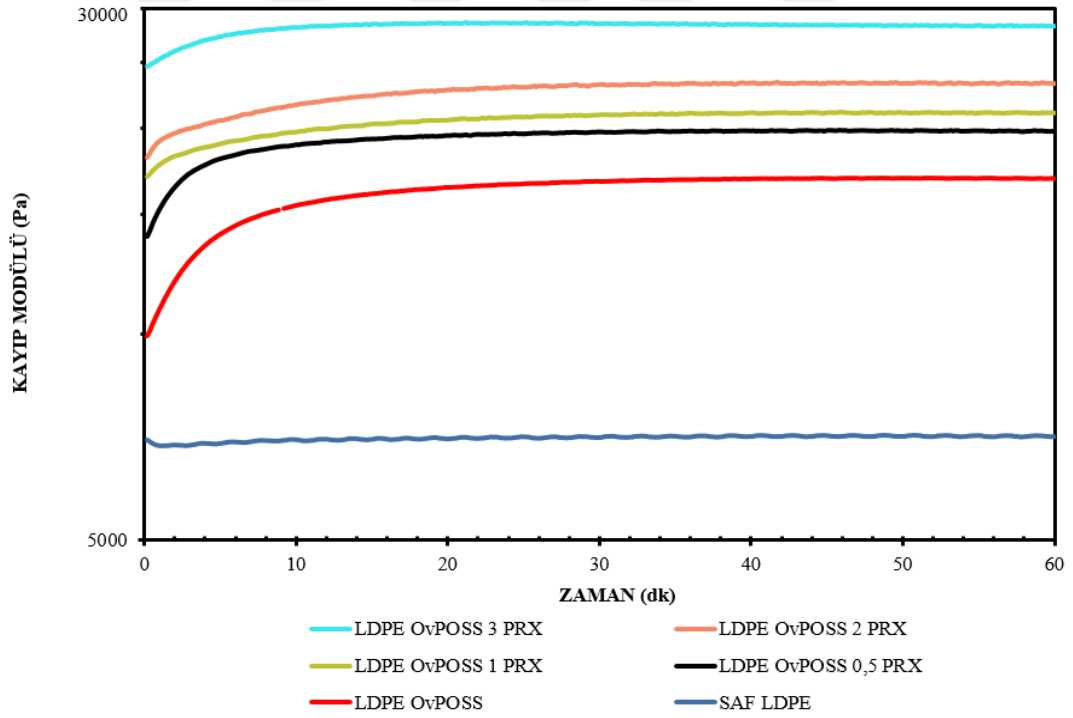


Şekil 3.12. LDPE/Oktaizobütil POSS/PRX kompozitlerinde kompleks viskozitenin zamanla değişimi

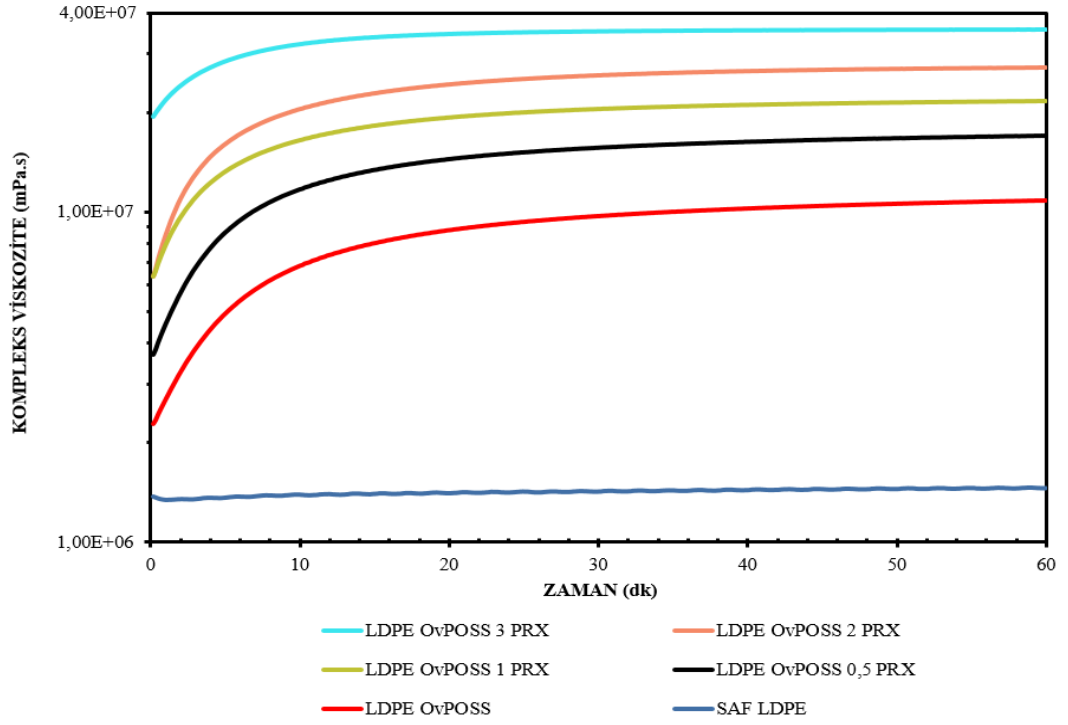
LDPE/Oktavinil POSS (OvPOSS) kompozitlerinin reolojik özellikleri PRX içeriğine bağlı olarak Şekil 3.13, 3.14 ve 3.15'te gösterilmektedir. LDPE/OibPOSS sistemine PRX ilavesiyle birlikte hem modül değerleri hem de kompleks viskozite değerleri hızla artmaktadır. Sabit bir PRX konsantrasyonunda kompleks viskozite değeri LDPE/PRX veya LDPE/OibPOSS/PRX sistemiyle karşılaştırıldığında, LDPE/OvPOSS/PRX kompozitlerinin daha yüksek değerler sergilediği görülebilmektedir. OvPOSS ilave edildiğinde de çapraz bağlanma sonucunda örneklerin elastik özelliklerinin belirginleştiği depo modülü artışından anlaşılmaktadır. Örneğin, LDPE/3 PRX olan karışımın depo modül değeri, kayıp modülüne oranla 2 katı değerinde iken, LDPE/OvPOSS/3 phr PRX kompozitin depo modülü kayıp modülüne oranıyla 5 kat fazladır.



Şekil 3.13. LDPE/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinde depo modülünün zamanla değişimi

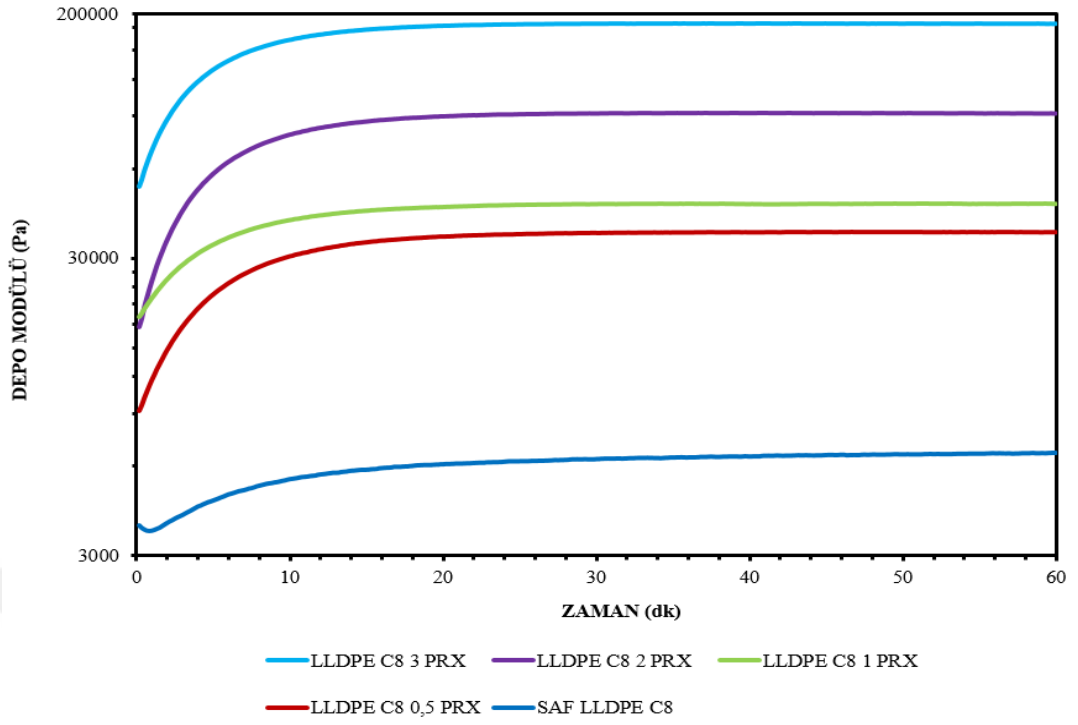


Şekil 3.14. LDPE/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinde kayıp modülünün zamanla değişimi

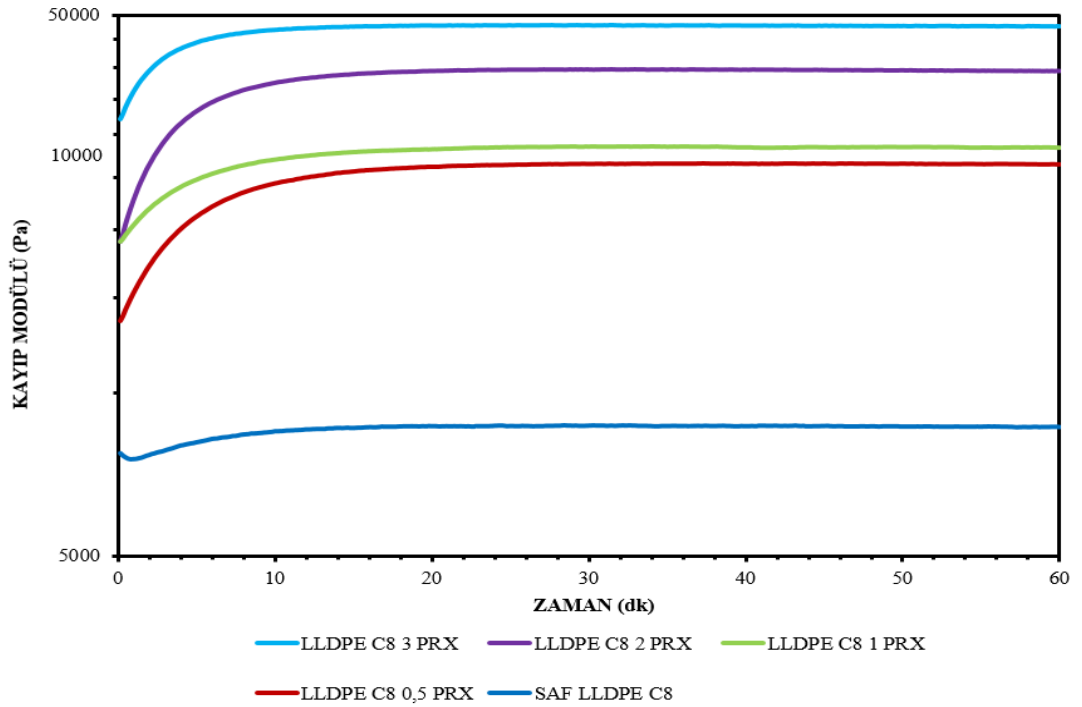


Şekil 3.15. LDPE/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinde kompleks viskozitenin zamanla değişimi

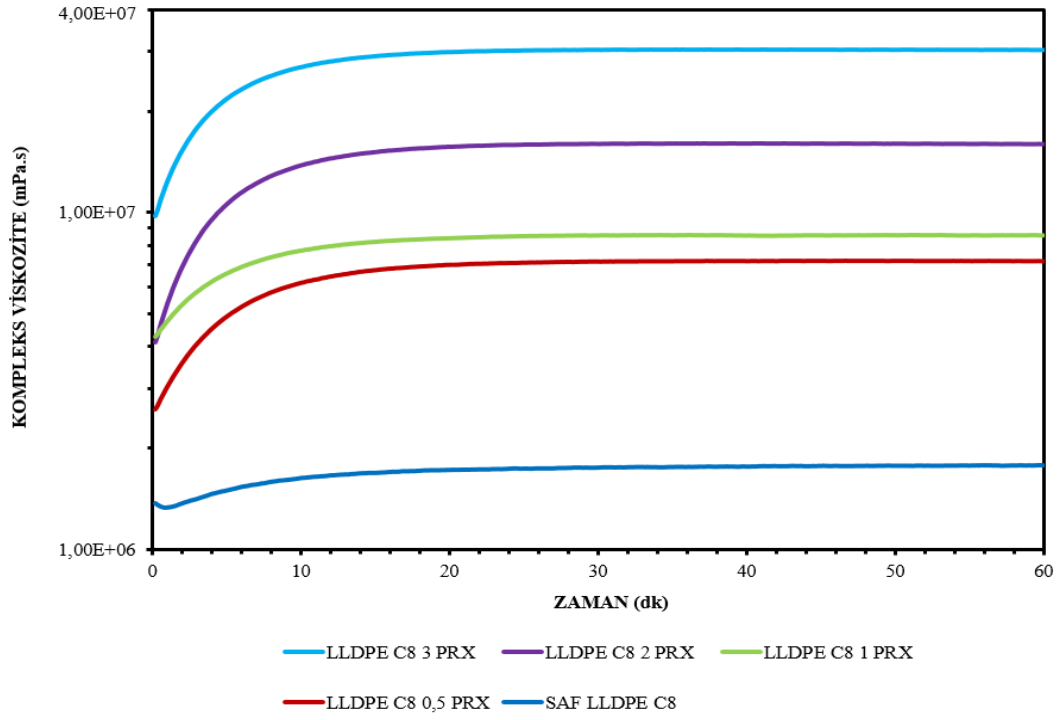
LLDPE-C8/ PRX karışımlarının reolojik özelliklerinin zamanla değişimi Şekil 3.16, 3.17 ve 3.18’de gösterilmektedir. LDPE sistemine benzer biçimde PRX miktarındaki artışla birlikte hem depo ve kayıp modülleri, hem de kompleks vizkozite değerleri artmaktadır. Bu sisteme OibPOSS ilave edildiğinde ise LDPE’de olduğu gibi viskozite ve modül değerleri düşmekte, çapraz bağlanma sebebiyle elastik davranış baskınlaşmaktadır (Şekil 3.19, 3.20, 3.21).



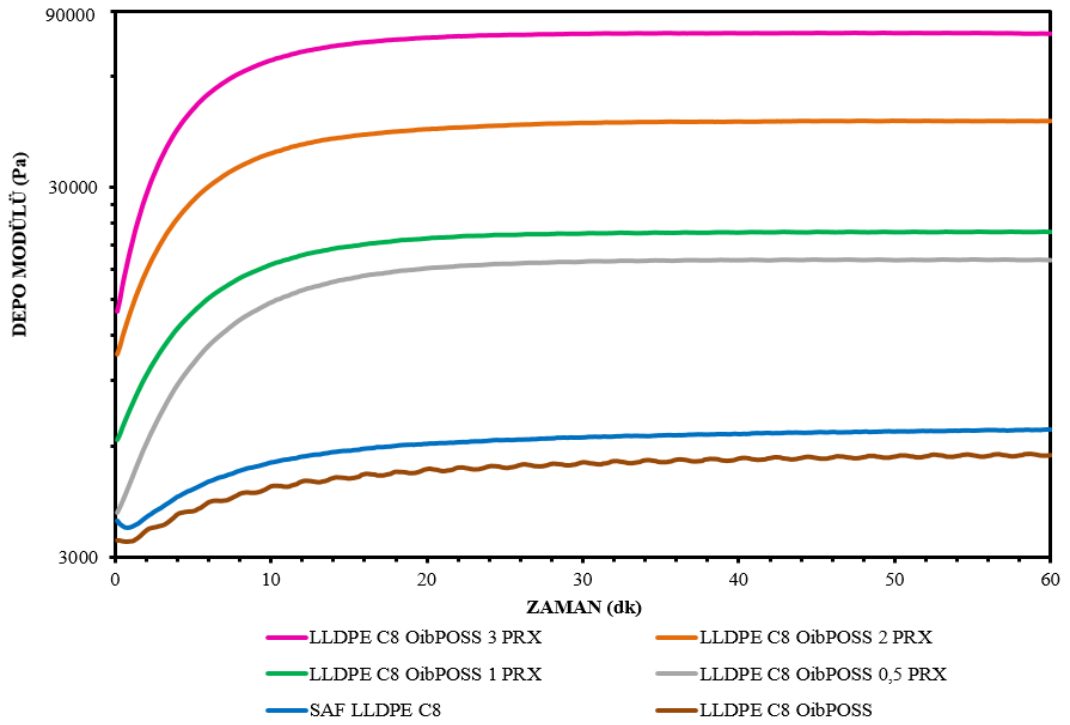
Şekil 3.16. LLDPE-C8/ PRX karışımlarında depo modülünün zamanla değişimi



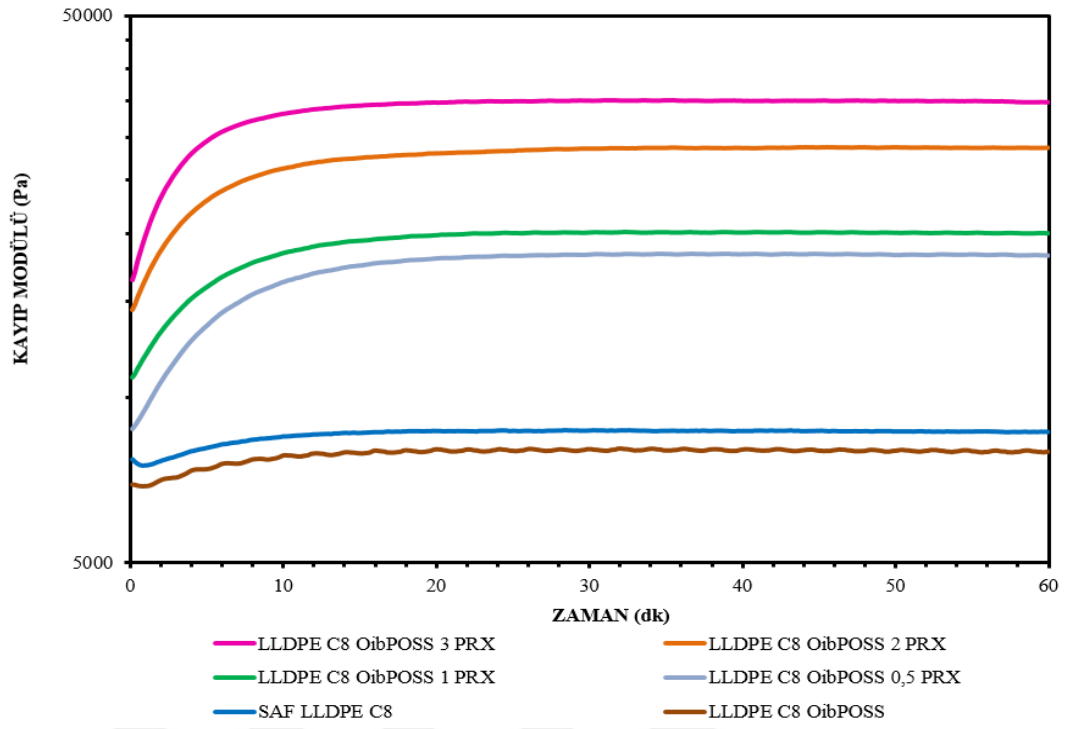
Şekil 3.17. LLDPE-C8/ PRX karışımlarında kayıp modülünün zamanla değişimi



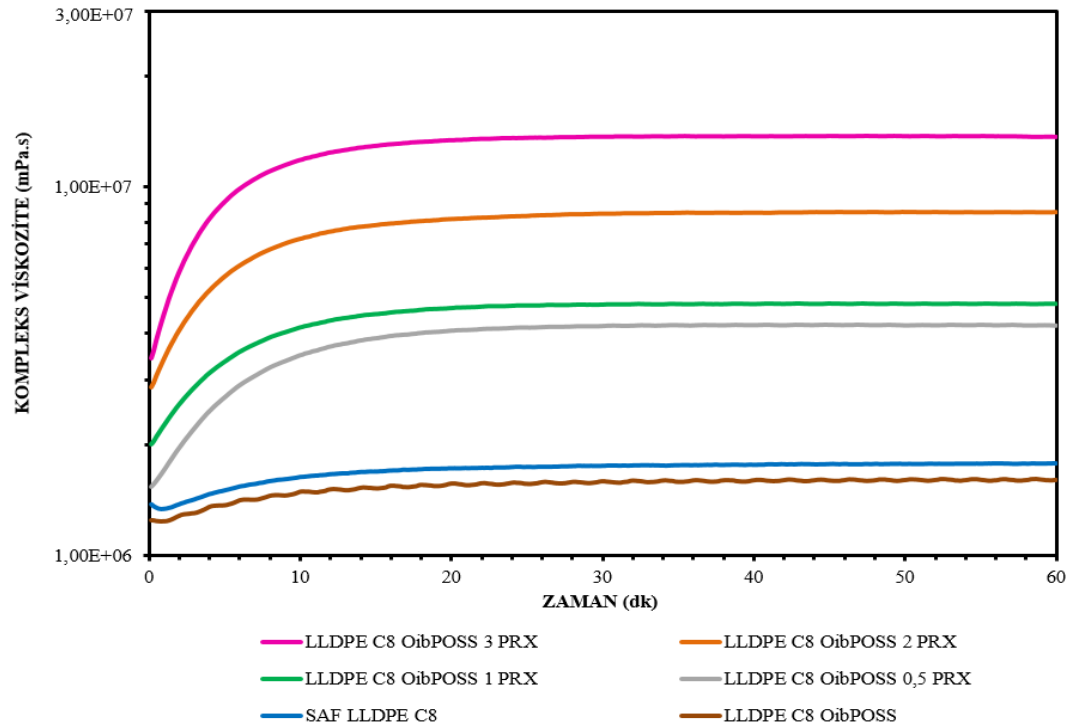
Şekil 3.18. LLDPE-C8/ PRX karışımlarında kompleks viskozitenin zamanla değişimi



Şekil 3.19. LLDPE-C8/Oktaizobütül POSS/PRX kompozitlerinde depo modülünün zamanla değişimi

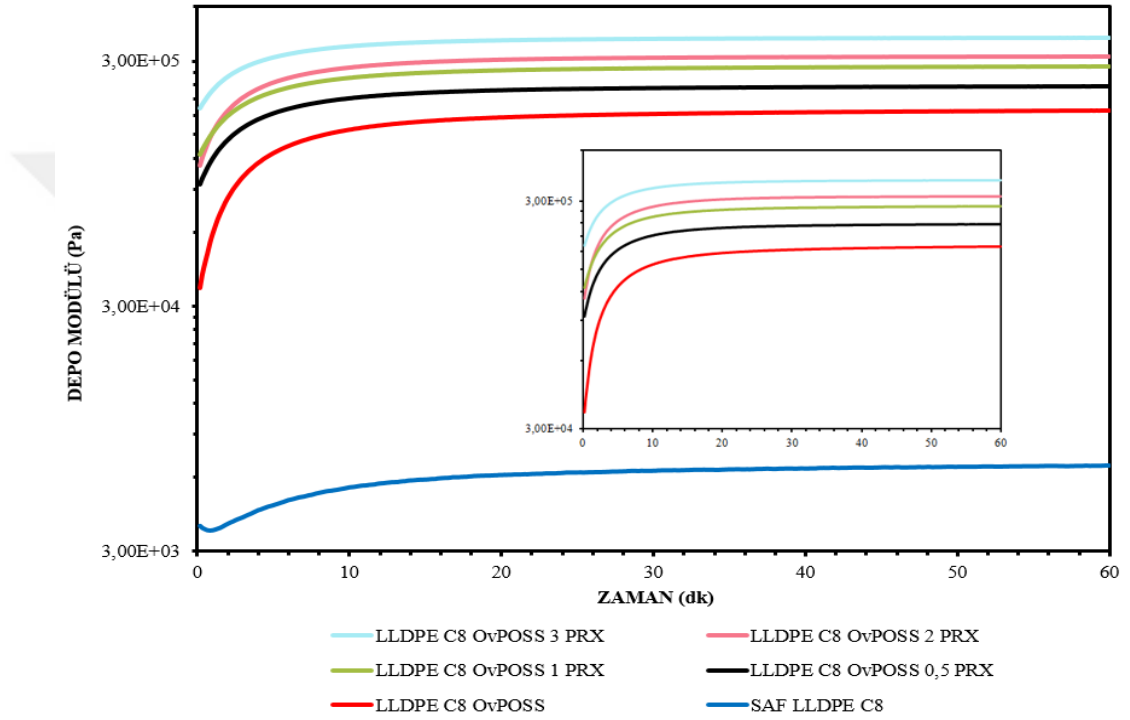


Şekil 3.20 LLDPE-C8/Oktaizobütıl POSS/PRX kompozitlerinde kayıp modülünün zamanla değişimi

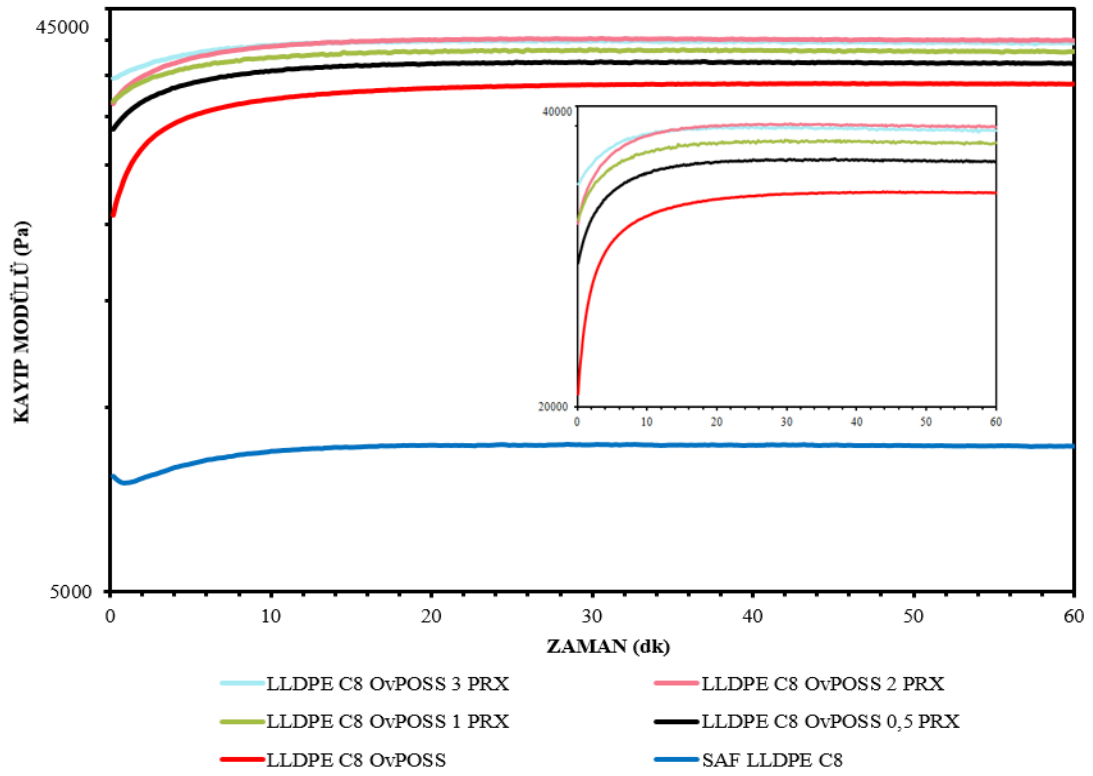


Şekil 3.21. LLDPE-C8/Oktaizobütıl POSS/PRX kompozitlerinde kompleks viskozitenin zamanla değişimi

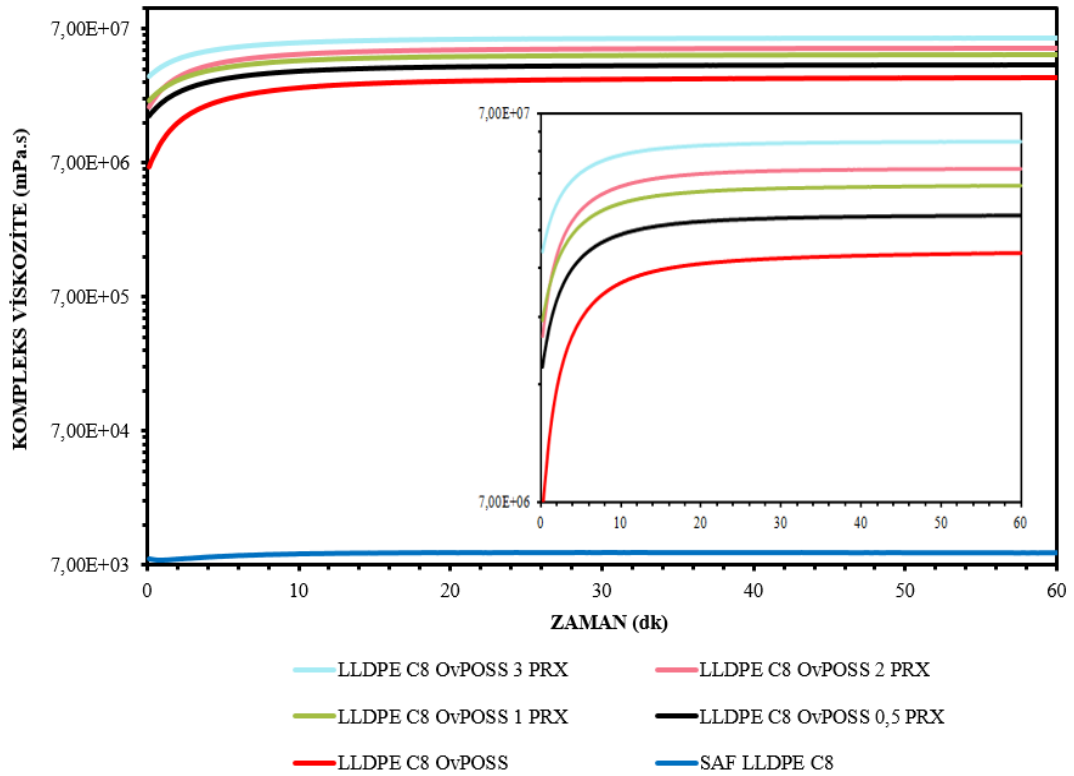
Şekil 3.22, 3.23 ve 3.24'te LLDPE-C8/OvPOSS/PRX karışımlarının reolojik özelliklerin zamanla değişimi gösterilmektedir. LLDPE-C8/PRX sistemine OvPOSS ilave edildiğinde tüm reolojik özelliklerin hızla arttığı görülmektedir. Bu artış OvPOSS'un vinil grupları üzerinden çapraz bağlanmaya katılmasıyla açıklanabilir. Saf LLDPE-C8'e göre OvPOSS içeren çapraz bağlı LLDPE-C8'lerin depo modülü 10 ila 40 kat, kayıp modülü 1,5 ila 3 kat ve kompleks viskozite değerleri 10 ila 30 kat arasında artmıştır.



Şekil 3.22. LLDPE-C8/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinde depo modülünün zamanla değişimi

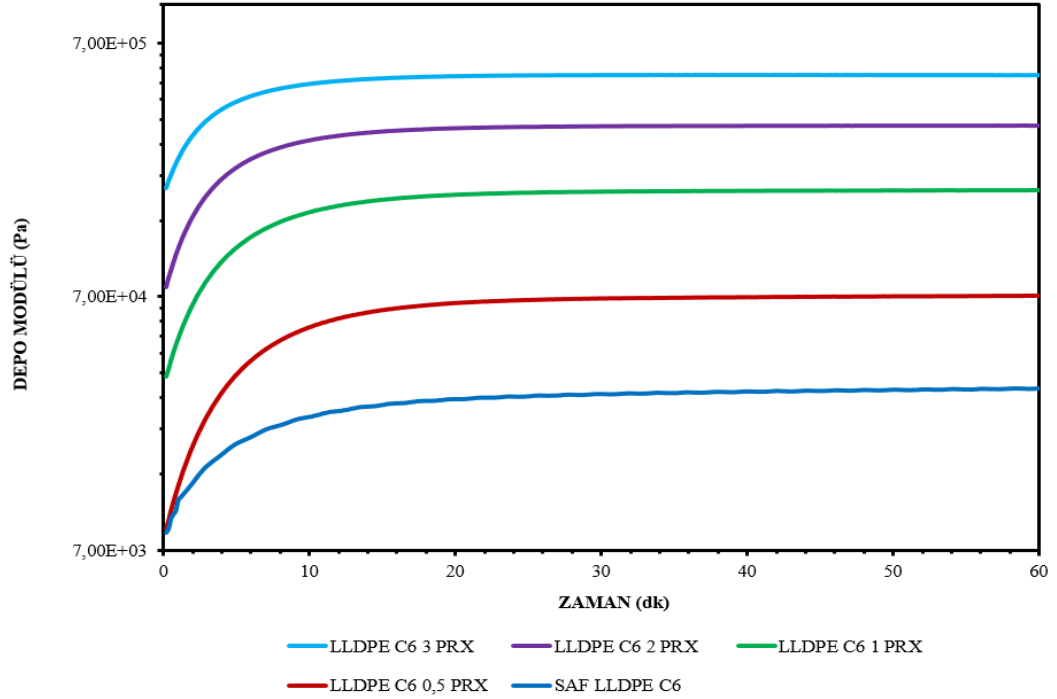


Şekil 3.23. LLDPE-C8/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinde kayıp modülünün zamanla değişimi

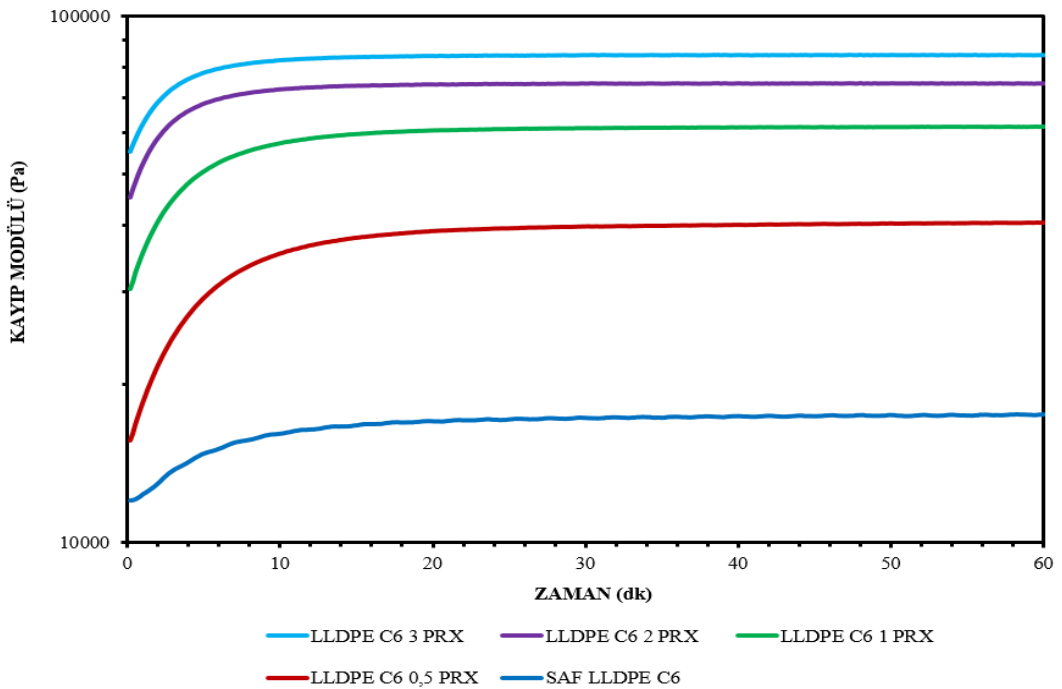


Şekil 3.24. LLDPE-C8/ Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinde kompleks viskozitenin zamanla değişimi

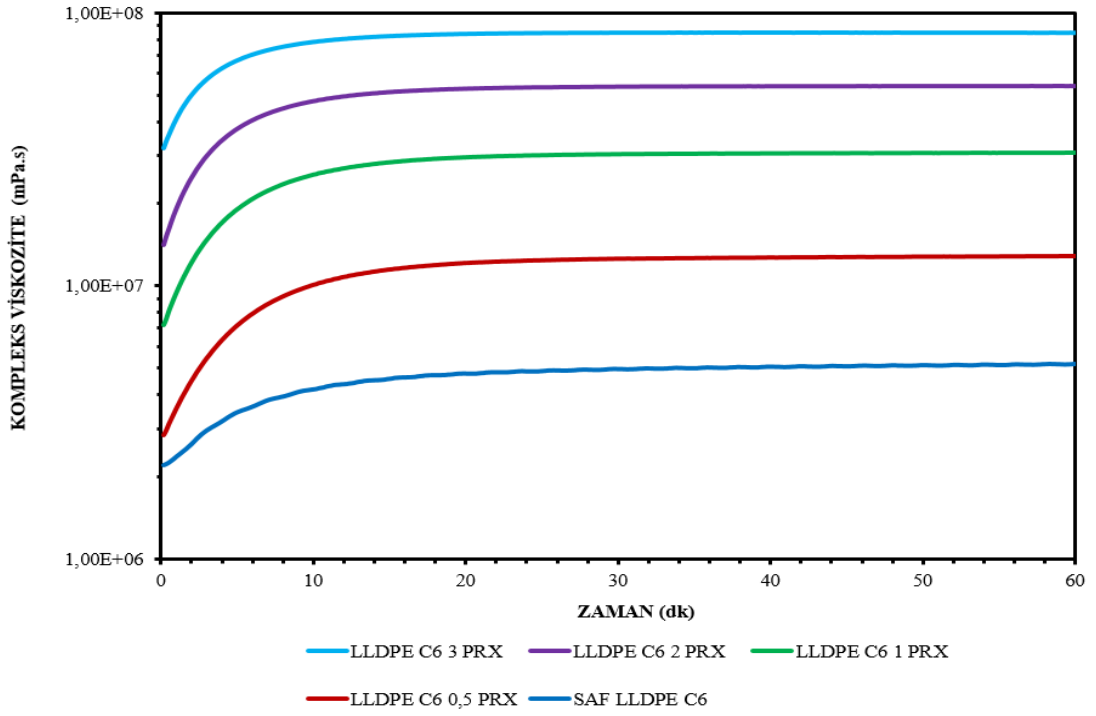
Şekil 3.25, 3.26 ve 3.27’de farklı oranlarda PRX kullanılarak çapraz bağlanmış LLDPE-C6’nın reolojik özelliklerinin zamanla değişimi görülebilmektedir. LDPE ve LLDPE-C8’de olduğu gibi burada da PRX miktarıyla birlikte tüm reolojik özellikler artmakta ve bir süre sonra plato değere ulaşmaktadır.



Şekil 3.25. LLDPE-C6/PRX karışımlarında depo modülünün zamanla değişimi

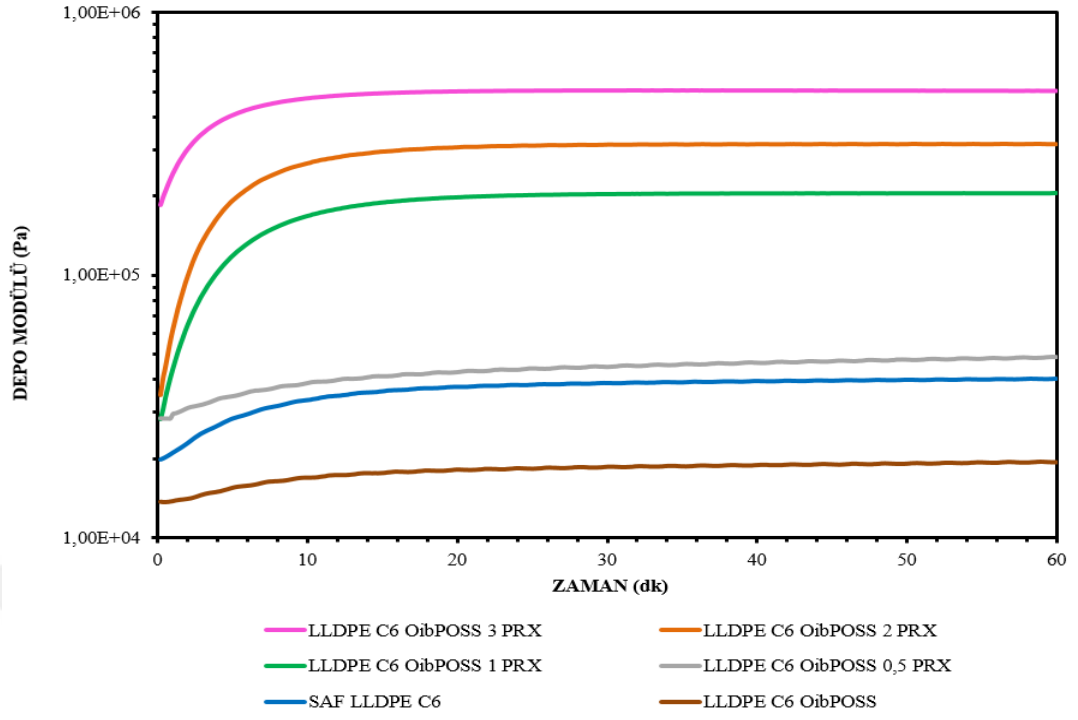


Şekil 3.26. LLDPE-C6/PRX karışımlarında kayıp modülünün zamanla değişimi

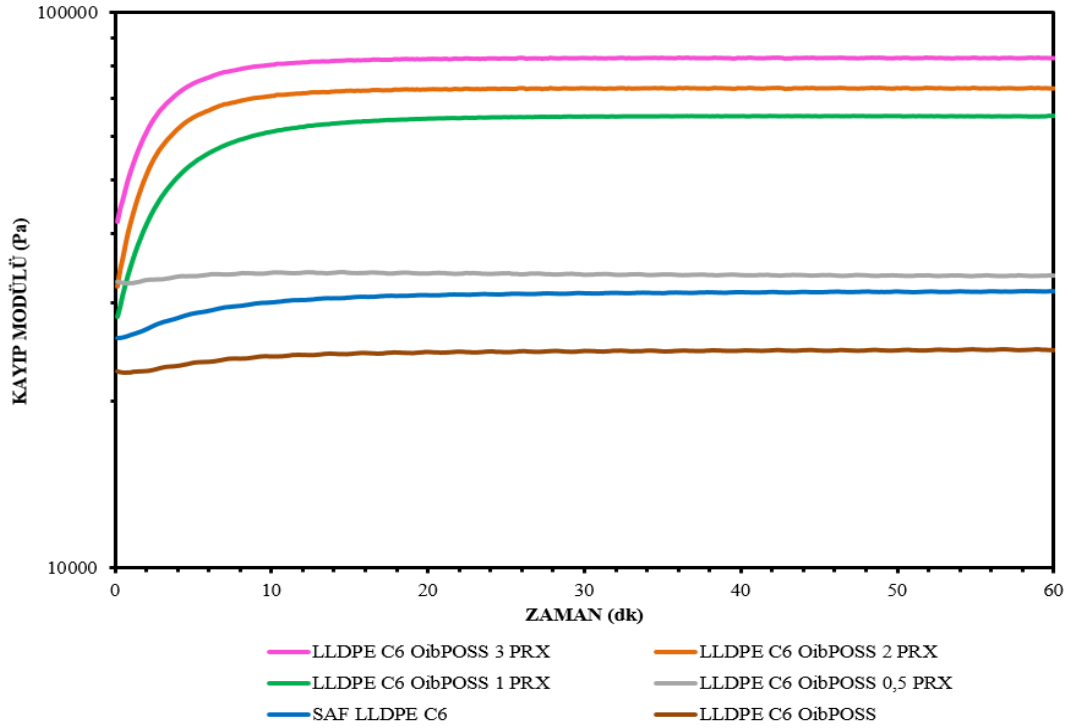


Şekil 3.27. LLDPE-C6/PRX karışımlarında kompleks viskozitenin zamanla değişimi

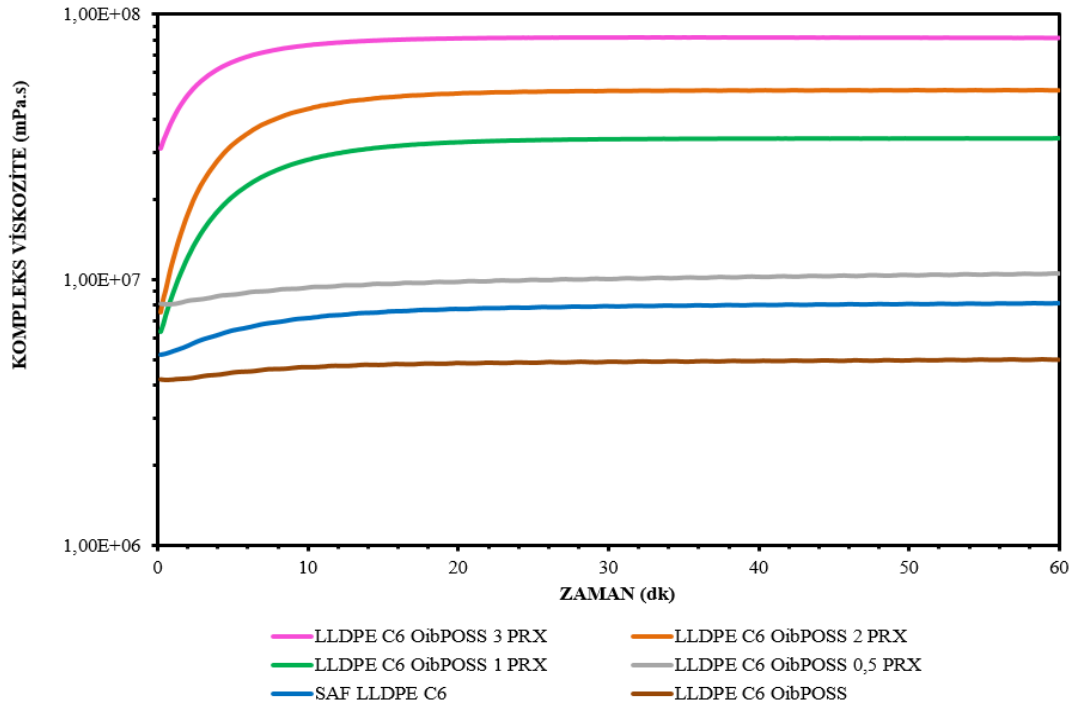
LLDPE-C6/OibPOSS/PRX sisteminin reolojik özellikleri Şekil 3.28, 3.29 ve 3.30'da gösterilmektedir. OibPOSS'un polietilenlerdeki plastikleştirici etkinliğine bağlı olarak PRX içermeyen karışımın eriyik viskozitesi saf polimere göre düşüktür. PRX ilavesiyle ise tüm reolojik özelliklerde bir artış kaydedilmiştir.



Şekil 3.28. LLDPE-C6/Oktaizobütıl POSS/PRX kompozitlerinde depo modülünün zamanla değişimi

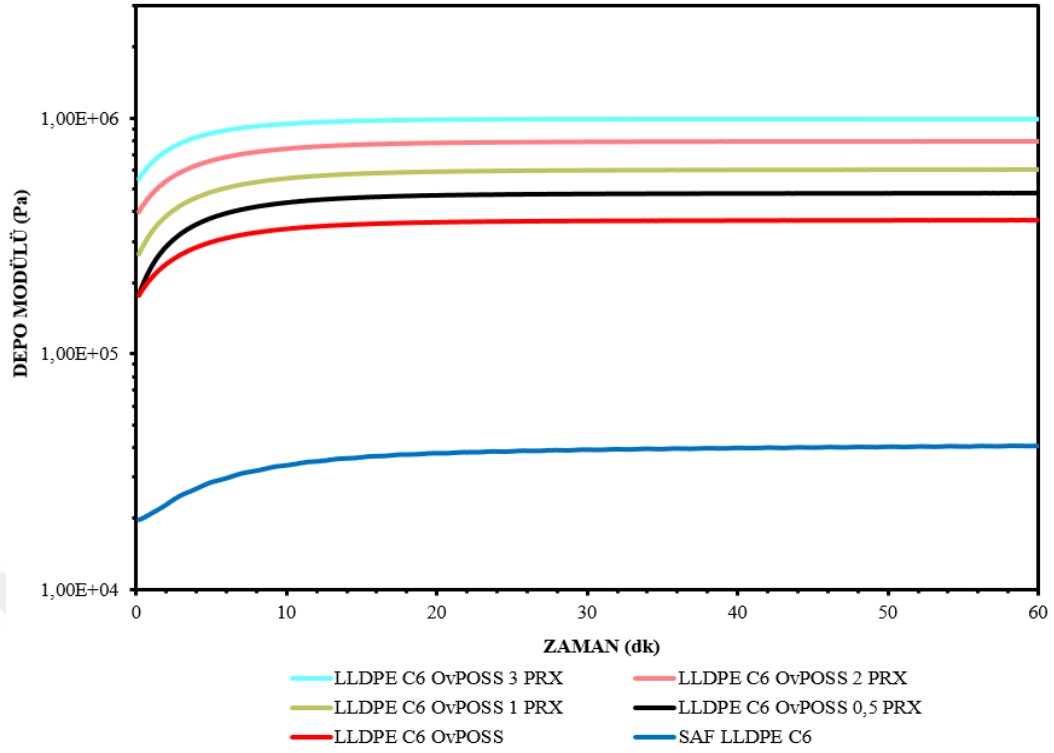


Şekil 3.29. LLDPE-C6/Oktaizobütıl POSS/PRX kompozitlerinde kayıp modülünün zamanla değişimi

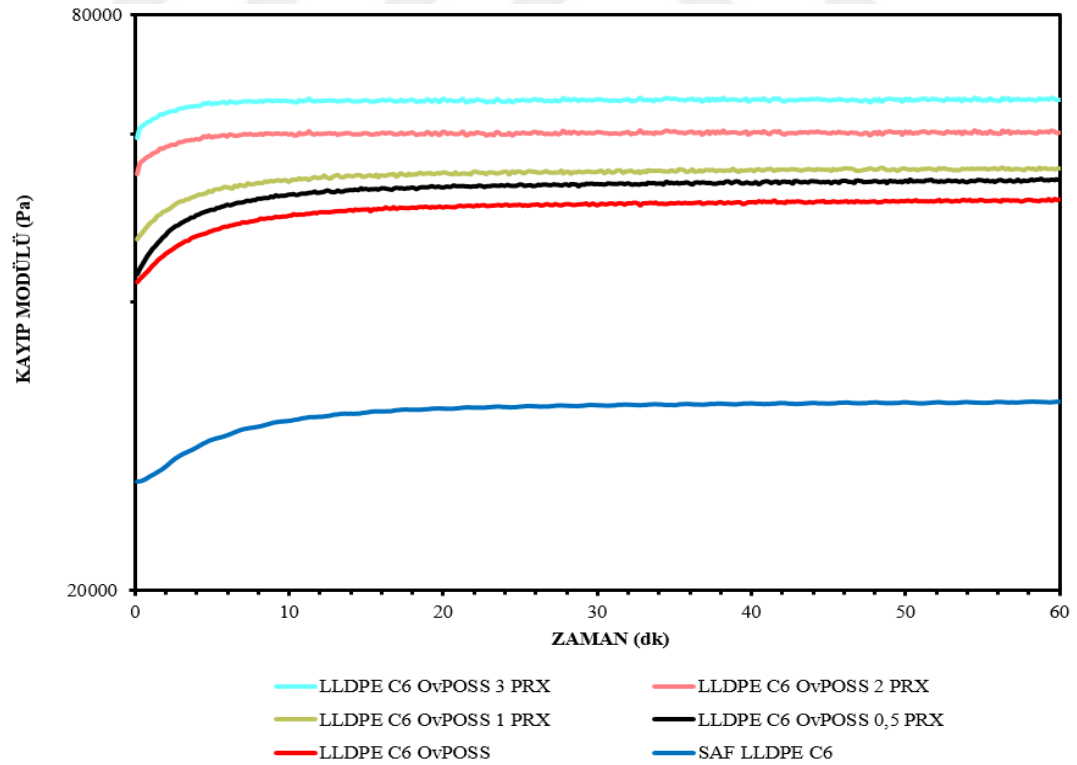


Şekil 3.30. LLDPE-C6/Oktaizobütil POSS/PRX kompozitlerinde kompleks viskozitenin zamanla değişimi

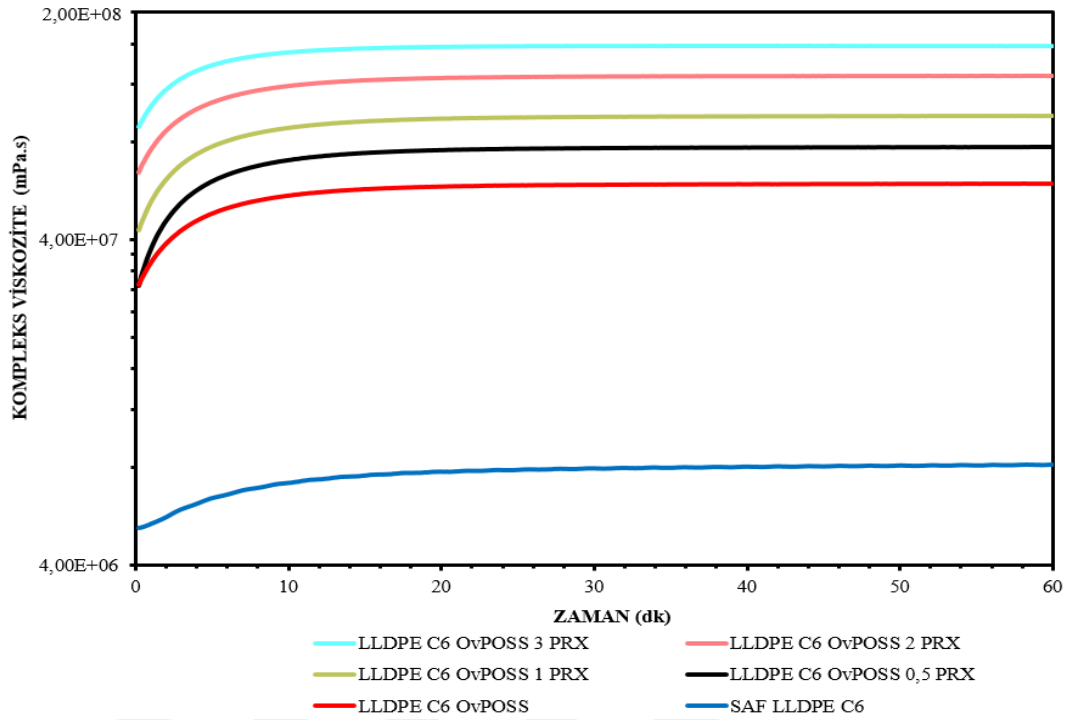
Şekil 3.31, 3.32 ve 3.33'te LLDPE-C6/OvPOSS/PRX kompozitlerinin reolojik özelliklerin zamanla değişimi gösterilmektedir. LLDPE-C6/PRX sistemine OvPOSS ilave edildiğinde tüm reolojik özelliklerin şiddetle arttığı görülmektedir. Ayrıca PRX miktarıyla da depo, kayıp modülleri ile kompleks viskozite artmaktadır. LLDPE-C8'e benzer bir biçimde bu artış OvPOSS'un vinil grupları üzerinden çapraz bağlanmaya katılmasıyla açıklanabilir. Saf LLDPE-C6'e göre OvPOSS içeren çapraz bağlı LLDPE-C8'lerin depo modülü 10 ila 40 kat, kayıp modülü 1,5 ila 3 kat ve kompleks viskozite değerleri 10 ila 30 kat arasında artmıştır.



Şekil 3.31. LLDPE-C6/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinde depo modülünün zamanla değişimi



Şekil 3.32. LLDPE-C6/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinde kayıp modülünün zamanla değişimi



Şekil 3.33. LLDPE-C6/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinde kompleks viskozitenin zamanla değişimi

İki çapraz bağ arasındaki polimer zincirinin molekül ağırlığının belirlenmesinde Denklem (3.1)'de gösterilen formül kullanılmaktadır [112, 113]. Bu değer polimerin ne kadar çapraz bağlandığıyla ilgili bilgi vermektedir;

$$G_{eq} = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (3.1)$$

G_{eq} denge (veya plato) elastik modülünü, ρ malzemenin yoğunluğunu, R gaz sabitini, T sıcaklığı ve M_c 'de çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığını sembolize etmektedir (Şekil 3.34). Çapraz bağ yoğunluğu hesaplamada Denklem (3.2)'te alternatif olarak kullanılabilir [112, 113];

$$G_{eq} = \vartheta RT \quad (3.2)$$

Burada; ϑ birim hacim başına çapraz bağlanma sayısını simgelerken, çapraz bağ yoğunluğuna Denklem (3.3)'te görüldüğü şekilde geçilebilmektedir;

$$\vartheta = \frac{\rho}{M_c} \quad (3.3)$$

Çalışma kapsamında numunelerin yoğunluğu ölçülmüştür. Reoloji analiz sonuçlarından da çapraz bağlanmanın tamamlandığı, plato bölgesine ulaştığı noktadaki modül değeri denge modülü olarak alınmıştır. Denklik 3.3 kullanılarak çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı hesaplanmıştır. Elde edilen tüm değerler Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

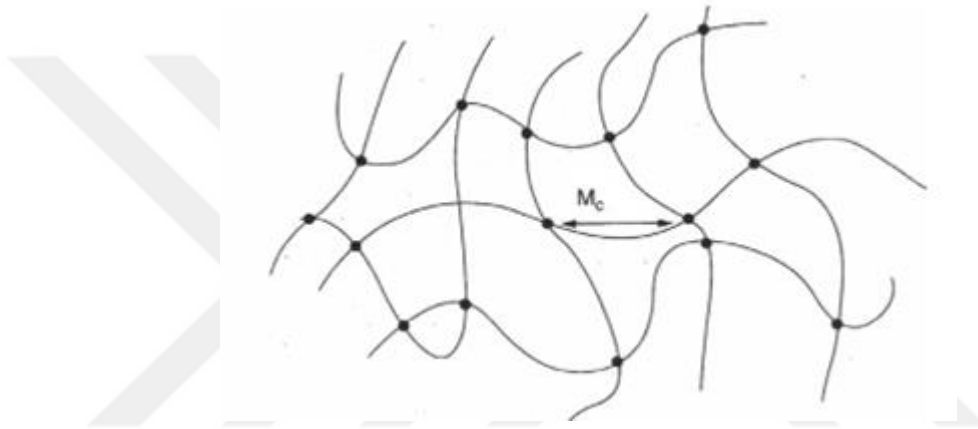
Tablo 3.1. Üretilen örneklerin çapraz bağlanma derecesi ve çapraz bağ yoğunlukları

ÖRNEK İSİMLERİ	Ge' (kPa)	t _g (sn)*	ρ (g/cm ³)	M _c (g/mol)	V _c x10 ⁶ (mol/cm ³)
Saf LDPE	5,0	N/A	0,910	N/A	N/A
LDPE 0,5 PRX	16,8	250	0,908	201389	4,51
LDPE 1 PRX	18,1	100	0,906	188378	4,85
LDPE 2 PRX	33,0	20	0,888	100234	8,86
LDPE 3 PRX	64,5	t<10	0,890	51418	17,31
LDPE OibPOSS	4,2	N/A	0,885	N/A	N/A
LDPE OibPOSS 0,5 PRX	6,0	790	0,913	567159	1,61
LDPE OibPOSS 1 PRX	10,5	690	0,912	324885	2,83
LDPE OibPOSS 2 PRX	11,1	410	0,893	299374	2,98
LDPE OibPOSS 3 PRX	16,2	378	0,878	202435	4,34
LDPE OvPOSS	55,1	102	0,911	61146	N/A
LDPE OvPOSS 0,5 PRX	90,8	21	0,909	37283	24,38
LDPE OvPOSS 1 PRX	122,6	t<10	0,914	27773	32,91
LDPE OvPOSS 2 PRX	154,2	t<10	0,922	22284	41,38
LDPE OvPOSS 3 PRX	214,3	t<10	0,916	15927	57,51
Saf LLDPE-C6	27,2	N/A	0,923	N/A	N/A
LLDPE-C6 0,5 PRX	65,6	199	0,930	52814	17,61
LLDPE-C6 1 PRX	177,0	20	0,929	19560	47,49
LLDPE-C6 2 PRX	322,0	11	0,920	10644	86,43
LLDPE-C6 3 PRX	511,0	t<10	0,918	6694	137,14
LLDPE-C6 OibPOSS	17,6	N/A	0,926	N/A	N/A
LLDPE-C6 OibPOSS 0,5 PRX	42,6	665	0,927	81057	11,44
LLDPE-C6 OibPOSS 1 PRX	200,2	20	0,928	17274	53,72
LLDPE-C6 OibPOSS 2 PRX	305,4	11	0,923	11260	81,97
LLDPE-C6 OibPOSS 3 PRX	495,7	t<10	0,926	6960	133,04
LLDPE-C6 OvPOSS	356,3	43	0,936	9789	N/A
LLDPE-C6 OvPOSS 0,5 PRX	462,3	t<10	0,928	7479	124,08
LLDPE-C6 OvPOSS 1 PRX	580,3	t<10	0,930	5972	155,74
LLDPE-C6 OvPOSS 2 PRX	773,8	t<10	0,927	4463	207,69
LLDPE-C6 OvPOSS 3 PRX	972,7	t<10	0,925	3543	261,07
Saf LLDPE-C8	6,1	N/A	0,913	N/A	N/A
LLDPE-C8 0,5 PRX	35,9	210	0,909	94415	9,63
LLDPE-C8 1 PRX	45,1	40	0,910	75144	12,11
LLDPE-C8 2 PRX	89,9	30	0,915	37936	24,12
LLDPE-C8 3 PRX	177,7	t<10	0,909	19062	47,69
LLDPE-C8 OibPOSS	4,9	N/A	0,920	N/A	N/A
LLDPE-C8 OibPOSS 0,5 PRX	18,0	832	0,918	189716	4,84
LLDPE-C8 OibPOSS 1 PRX	21,7	510	0,919	157837	5,82
LLDPE-C8 OibPOSS 2 PRX	43,2	139	0,919	79200	11,60
LLDPE-C8 OibPOSS 3 PRX	75,9	40	0,916	44995	20,36

Tablo 3.1. (Devam) Üretilen örneklerin çapraz bağlanma derecesi ve çapraz bağ yoğunlukları

ÖRNEK İSİMLERİ	Ge' (kPa)	t _g (sn)*	ρ (g/cm ³)	M _c (g/mol)	V _c ×10 ⁶ (mol/cm ³)
LLDPE-C8 OvPOSS	181,0	24	0,916	18857	N/A
LLDPE-C8 OvPOSS 0,5 PRX	231,6	t<10	0,921	14816	62,16
LLDPE-C8 OvPOSS 1 PRX	275,5	t<10	0,923	12484	73,93
LLDPE-C8 OvPOSS 2 PRX	307,1	t<10	0,921	11174	82,42
LLDPE-C8 OvPOSS 3 PRX	357,8	t<10	0,920	9580	96,03

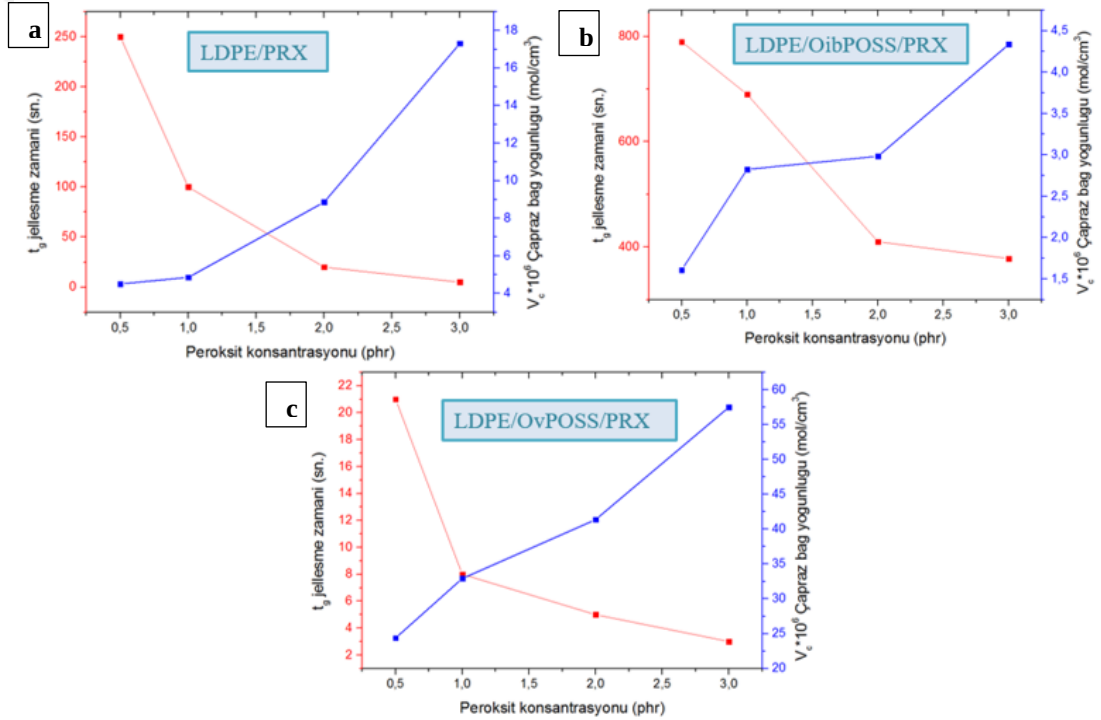
PRX: Peroksit, N/A: uygulanmamıştır, t<10: 10 saniyeden küçük olduğundan okunamamıştır.



Şekil 3.34. Çapraz bağ yapısının şematik gösterimi

Tablo 3.1’de çapraz bağlanmanın tamamlanması için kompozitlerin platoya ulaştıkları modül değeri olan denge modülleri verilmektedir. Bu modül değerleri peroksitlerin (PRX) eklenmesi ile artış göstermektedir. Bu artışın temelinde polietilenin vizkoz karakterden çapraz bağlanmanın etkisiyle elastik bir karaktere bürünmesi yatmaktadır. LDPE/PRX’e göre, LDPE’ye OibPOSS ilavesi modül değerini düşürürken, OvPOSS ilavesi ile modül değerleri 2-3 kat artmaktadır. Bu artışın sebebi OvPOSS’un yapısındaki -C=C- bağlarının çapraz bağlanma reaksiyonuna girme eğiliminin, -C-C- bağlarına göre daha yüksek olmasıdır. Jelleşme zamanı, t_g, polietilenlerin depo ve kayıp modül değerlerinin kesişiminden elde edilmektedir ve polietilenin çapraz bağlanma hızını göstermektedir. LDPE’de peroksit miktarı arttıkça t_g değeri azalmaktadır. OibPOSS kullanılan LDPE/PRX sistemlerinde t_g değerleri nispeten yüksektir. OvPOSS kullanıldığı durumda ise t_g değerleri şiddetle düşmektedir. Özellikle 3 phr PRX konsantrasyonunda 10 sn’nin altına inmektedir.

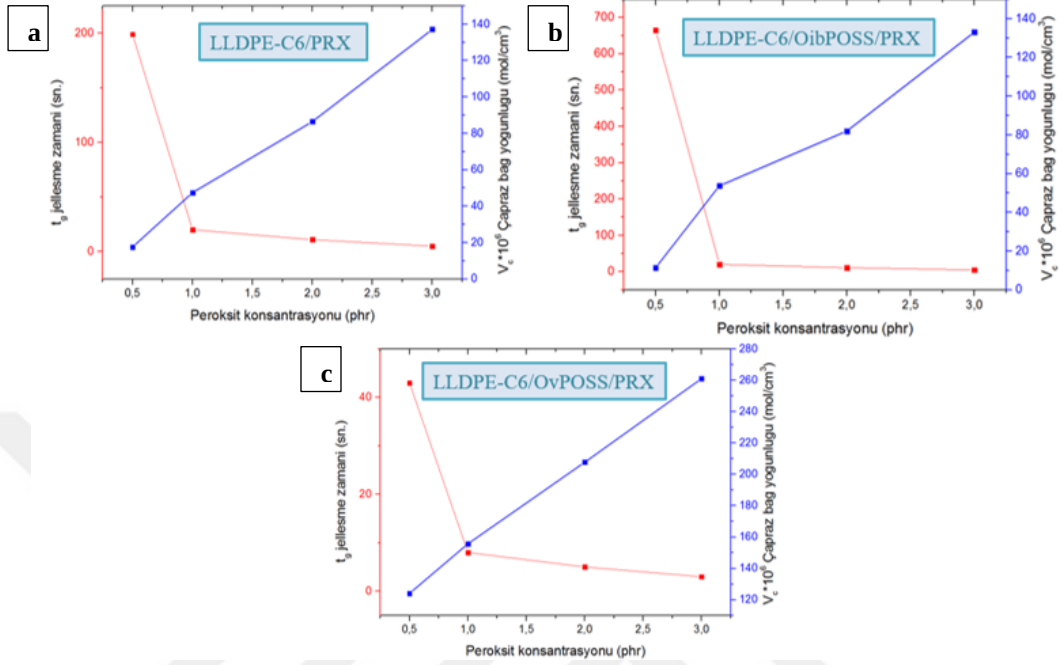
Şekil 3.34'te de görüldüğü gibi M_c çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığıdır. Çapraz bağ noktalarının sayısı artarsa bu bağlar arasında kalan polimer zincirinin kısalmasına bağlı olarak M_c değeri düşmektedir. Tablo 3.1'de de görüldüğü gibi LDPE'de PRX miktarının artmasına bağlı olarak, çapraz bağlanma noktalarının artması M_c değerlerini azaltmaktadır. Diğer taraftan da azalan M_c değerleri, çapraz bağ yoğunluğunu (v_c) arttırmaktadır. Şekil 3.35 incelendiğinde OibPOSS'un varlığında çapraz bağlanma yoğunluğunun azaldığı görülürken, OvPOSS eklendiğinde ise, çapraz bağlanma yoğunluğunu arttırdığı gözlenmiştir. Hatta sadece PRX ile çapraz bağlanmış polietilenlere kıyasla, OvPOSS eklenmiş kompozitlerin çapraz bağ yoğunluğu yaklaşık 2-3 kat oranında artmıştır.



Şekil 3.35. Kompozitlerin peroksit konsantrasyonuna bağlı jelleşme zamanı ve çapraz bağ yoğunlukları a)LDPE/PRX, b)LDPE/OibPOSS/PRX, c)LDPE/OvPOSS/PRX

LLDPE-C6 ise LDPE'ye benzer bir biçimde PRX miktarıyla birlikte G_e değeri artarken t_g değeri ve M_c değerleri azalmaktadır. LDPE/OibPOSS sisteminden farklı olarak LLDPE-C6/OibPOSS sisteminde t_g değeri PRX miktarındaki artışla hızla düşmektedir (Şekil 3.36(b)). OvPOSS'un kullanımı ise LDPE'de olduğu gibi t_g değerini hızlıca indirgemektedir. Öyleki LLDPE-C6/OvPOSS sisteminde PRX

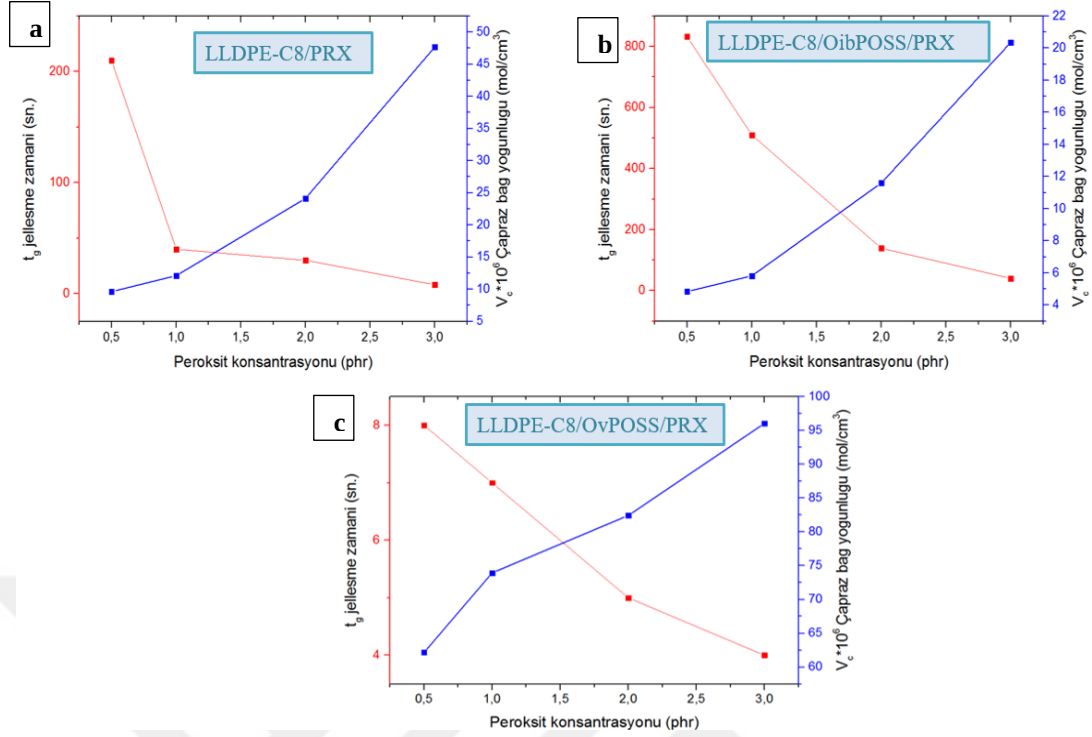
kullanılan tüm karışımlarda t_g değeri 10 sn'nin altındadır. t_g değerine paralel olarak M_c değerleri de değişim sergilemektedir (Şekil 3.36(c)).



Şekil 3.36. Kompozitlerin peroksit konsantrasyonuna bağlı jelleşme zamanı ve çapraz bağ yoğunlukları a)LLDPE C6/PRX, b)LLDPE C6/OibPOSS/PRX, c)LLDPE C6/OvPOSS/PRX

LLDPE-C8 bazlı kompozitlerde de LLDPE-C6'ya benzer davranışlar elde edilmiştir (Şekil 3.37).

Polietilen türleri arasında kıyas yapıldığında, belirlenen bir peroksit ve POSS konsantrasyonu ve türünde en fazla çapraz bağ yoğunluğunun LLDPE-C6'da elde edildiği görülmektedir. Onu LLDPE-C8 takip ederken, en düşük çapraz bağ yoğunluğu ise LDPE elde edilmektedir. POSS türleri arasında bir kıyas yapıldığında ise belirlenen bir POSS ve PRX konsantrasyonunda en yüksek değerlerin OvPOSS'da elde edildiği gözlenmektedir.



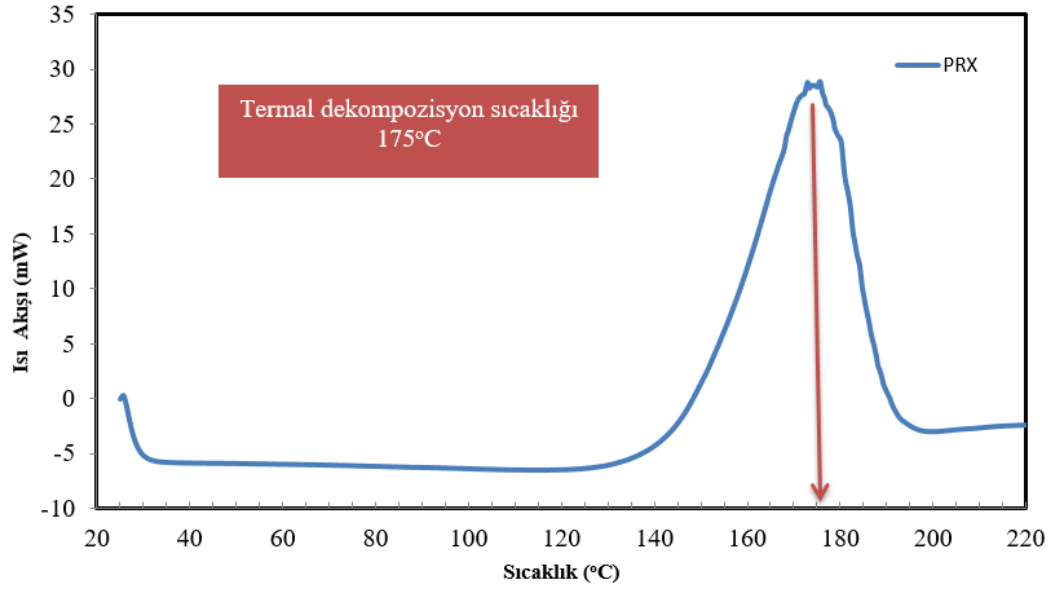
Şekil 3.37. Kompozitlerin peroksit konsantrasyonuna bağlı jelleşme zamanı ve çapraz bağ yoğunlukları a)LLDPE C8/PRX, b)LLDPE C8/OibPOSS/PRX, c)LLDPE C8/OvPOSS/PRX

3.3. Termal Analiz

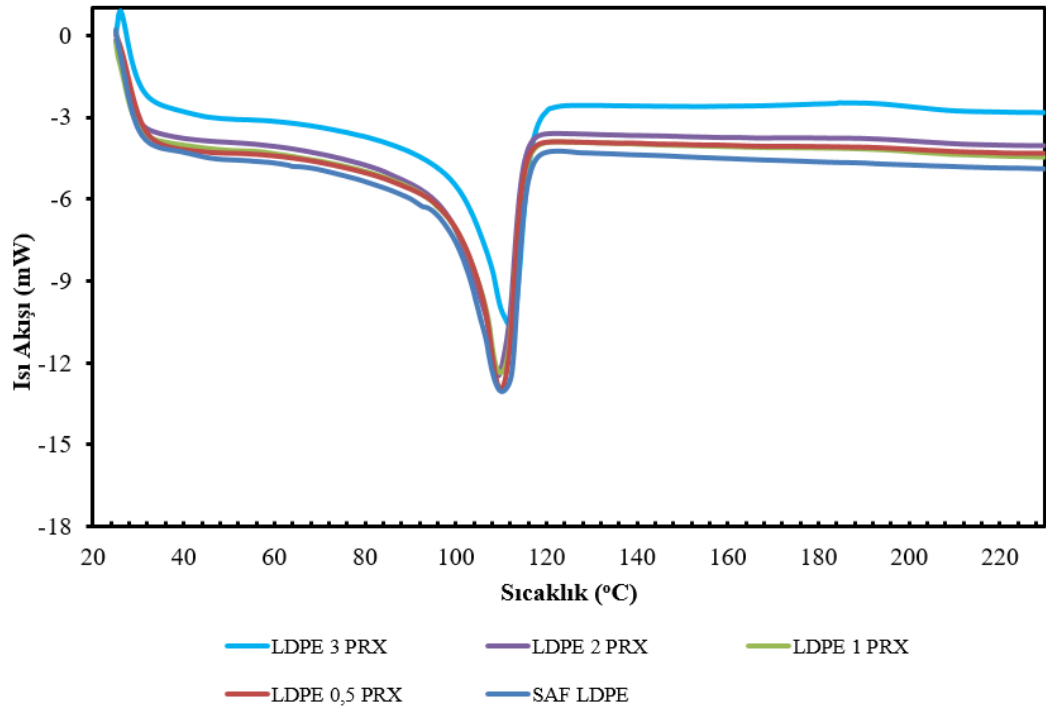
Hazırlanan kompozitler çapraz bağlanma öncesinde ve çapraz bağlandıktan sonra DSC cihazı ile test edilmiştir. Şekil 3.38’de saf PRX’in DSC termogramı görülmektedir. PRX için termal dekompozisyonun maksimum olduğu sıcaklık 175°C’dir. PRX’in aktif olmaya başladığı sıcaklık 135 °C iken, çapraz bağlanmanın tamamlandığı sıcaklık olarak da 200°C olduğu Şekil 3.38’den de görülmektedir. Buradan hareketle güvenli bir işleme süreci gerçekleştirmek için işleme sıcaklığının 135°C’yi geçmemesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

LDPE/PRX sistemlerinde, Şekil 3.39’da görüldüğü gibi erime entalpi değeri çapraz bağlanma entalpisine göre nispeten büyük olduğundan çapraz bağlanma piki düşük PRX konsantrasyonlarında iyi gözlenememiştir. Yalnızca 3 phr PRX katkılı LDPE/PRXli karışımda Şekil 3.40’ta ki gibi yaklaşıldığında çapraz bağlanma ekzotermi net bir şekilde gözlenebilmektedir.

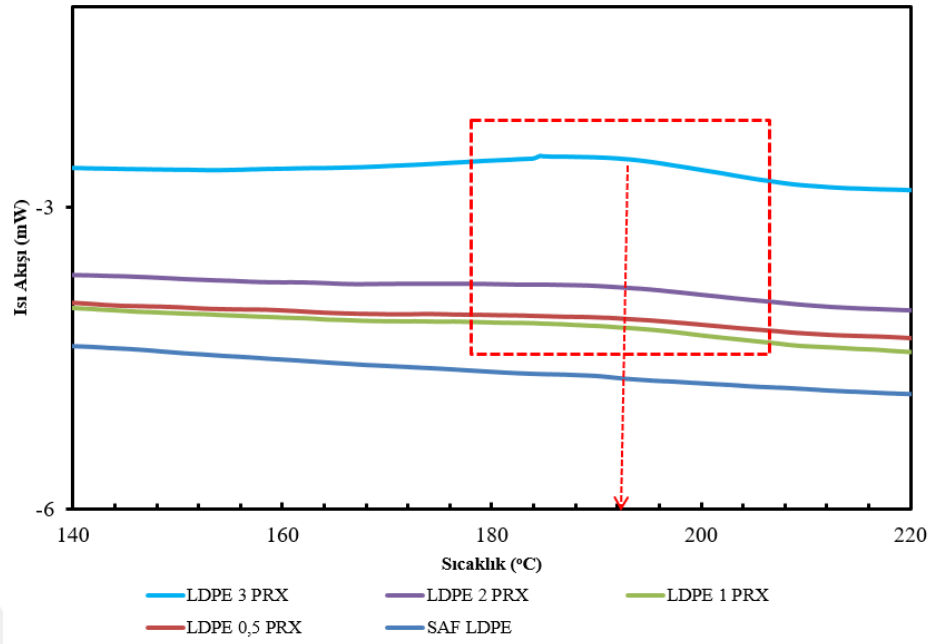
Şekil 3.39’da LDPE’lerin erime endotermi görülmektedir. Gerek erime başlangıç sıcaklığı gerek erime tepe sıcaklığı gerekse de erime entalpisi bakımından PRX miktarıyla bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 3.38. Kullanılan PRX’in DSC termogramı

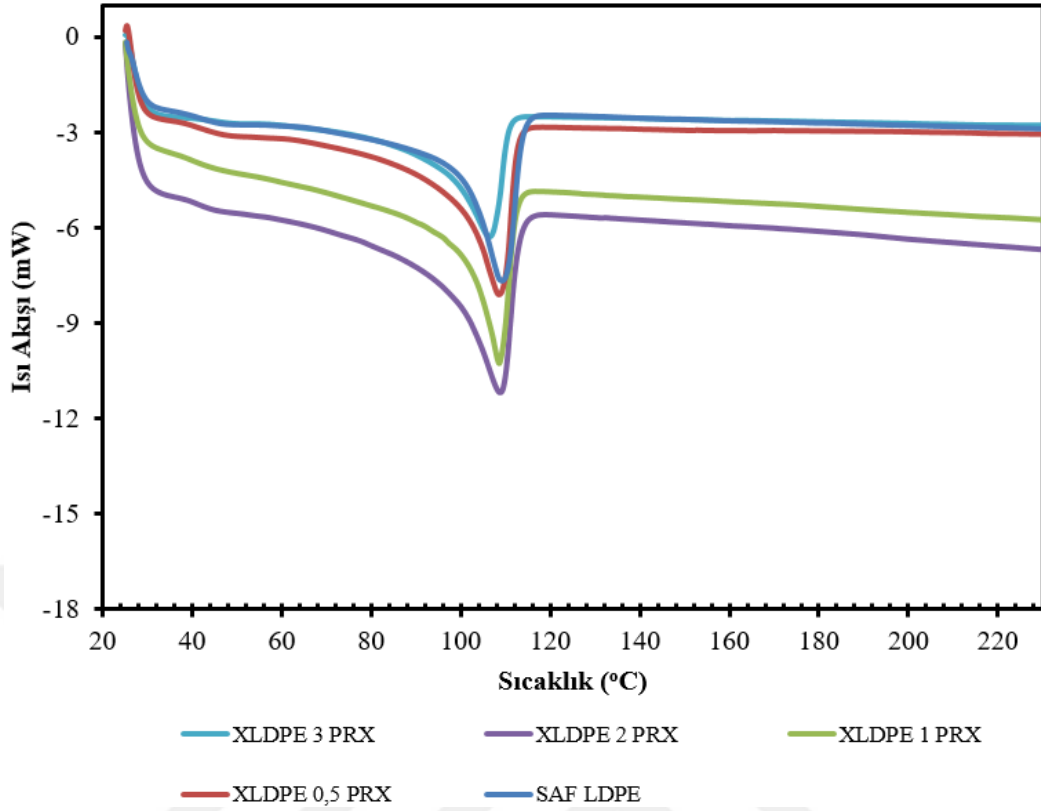


Şekil 3.39. LDPE / PRX karışımlarının DSC termogramı



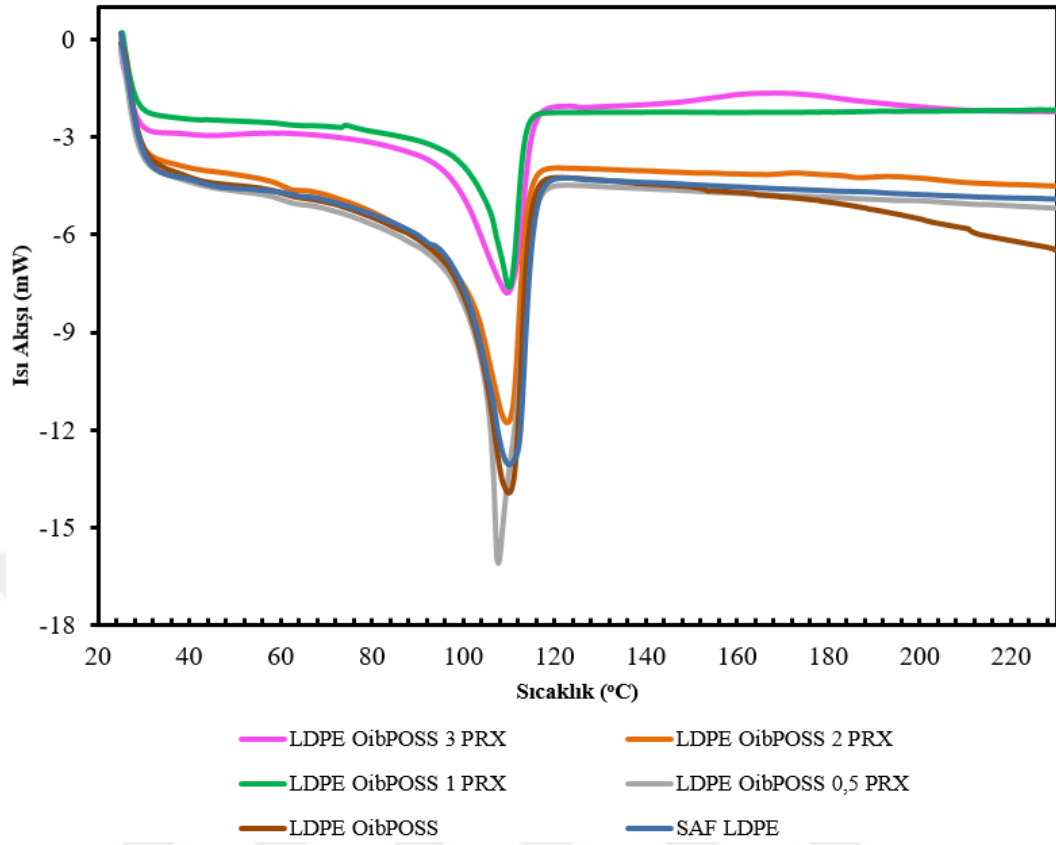
Şekil 3.40. LDPE / PRX karışımlarının yakınlaştırılmış DSC termogramı

Çapraz bağlanmış örneklerin DSC termogramları incelenecek olursa (Şekil 3.41), çapraz bağlanma tamamlandığı için çapraz bağlanma ekzotermiminin tamamen kaybolduğu görülmektedir. Bu da örnekte kalıntı peroksit olmadığına bir göstergesidir. Ayrıca Şekil 3.41’de erime entalpilerinde PRX miktarına bağlı olarak bir azalma durumu söz konusudur. Bunun sebebi çapraz bağlantı noktaları makromoleküller zincirin katlanmasını engellemekte ve böylelikle hem kristal boyutunda küçülmesine hem de kritallinite miktarının azalmasına sebebiyet vermektedir.



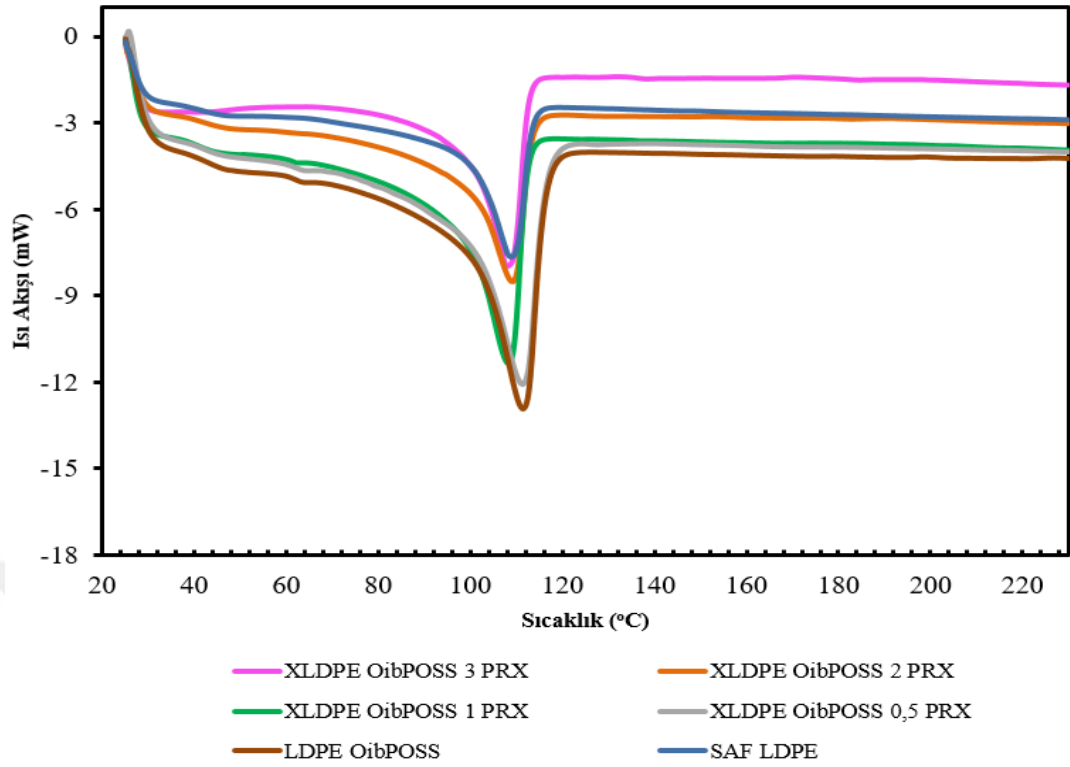
Şekil 3.41. Çapraz bağlanmış LDPE / PRX karışımlarının DSC termogramı

Çapraz bağlanmamış LDPE/OibPOSS/PRX kompozitlerinin değişen PRX konsantrasyonuna bağlı DSC termogramları Şekil 3.42’de görülmektedir. Sadece 3 phr PRX kullanıldığı durumda 175°C civarında çapraz bağlanma ekzotermi görülebilmekte, diğerlerinde bu ekzoterm net bir biçimde gözlenmemektedir. LDPE’in erime noktası OibPOSS ilavesiyle düşerken, LDPE/OibPOSS kompozitlerine peroksit ilavesiyle erime noktasında bir değişim gözlenmemiş, ancak erime entalpileri azalmıştır.



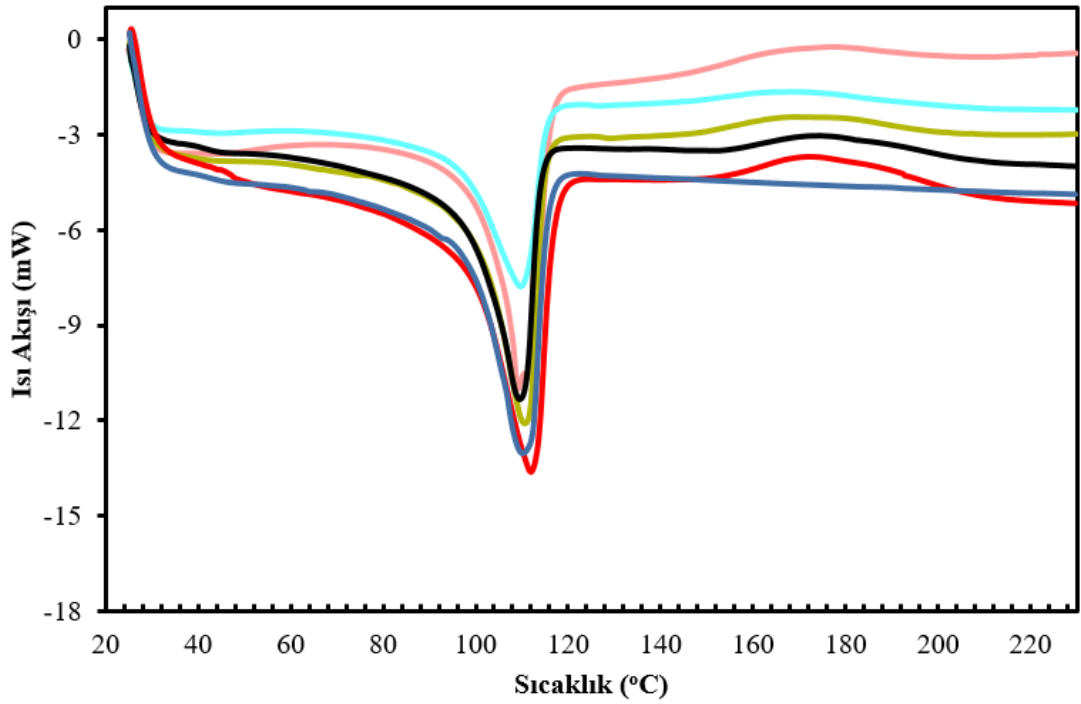
Şekil 3.42. LDPE/OibPOSS/PRX kompozitlerinin DSC termogramı

Çapraz bağlanmış LDPE/Oktaizobütil POSS/PRX kompozitlerinin DSC termogramı Şekil 3.43'te görülmektedir. 175°C civarında görülen çapraz bağlanma ekzotermi artık çapraz bağlanmış kompozitlerde görülmemektedir. Erime entalpisi ise çapraz bağlanma ile birlikte azalmakta, erime noktasında ise kayda değer bir değişiklik olmamaktadır.



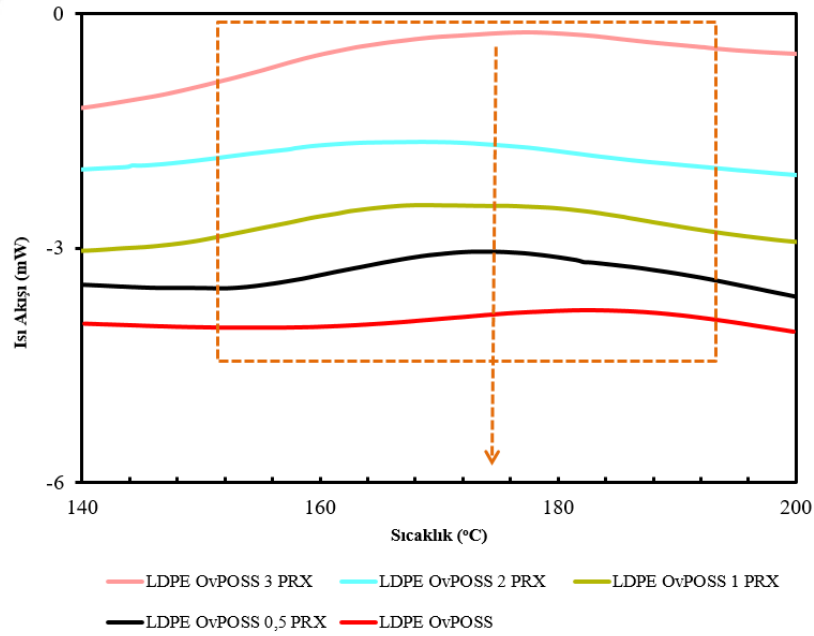
Şekil 3.43. Çapraz bağlanmış LDPE/Oktaizobütil POSS/PRX kompozitlerinin DSC termogramı

Şekil 3.44'te çapraz bağlanmamış LDPE/OvPOSS/PRX kompozitlerinin DSC termogramları görülmektedir. OibPOSS içeren kompozitlerden farklı olarak OvPOSS içeren kompozitlerde 0,5 phr PRX içeriğinde bile çapraz bağlanma ekzotermi (yaklaşık 175°C'de) gözlenebilmektedir. Ayrıca PRX içermeyen LDPE/OvPOSS kompozitlerinde de bir ekzoterm gözlenmektedir. Şekil 3.45'te detaylı gösterilen bu durum, OvPOSS'un yapısında bulunan çift bağların sadece ısı etkisiyle de aktive olabildiğinin bir göstergesidir. LDPE'in erime noktası PRX ve OvPOSS ilavesiyle değişmez iken, PRX miktarındaki artışa paralel olarak erime entalpisi azalmaktadır. Bu azalma hem peroksitin hem de OvPOSS'un LDPE zincirlerinin kristalizasyonunu engellemesine bağlanabilir.



— LDPE OvPOSS 3 PRX — LDPE OvPOSS 2 PRX — LDPE OvPOSS 1 PRX
 — LDPE OvPOSS 0,5 PRX — LDPE OvPOSS — SAF LDPE

Şekil 3.44. LDPE/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinin DSC termogramı

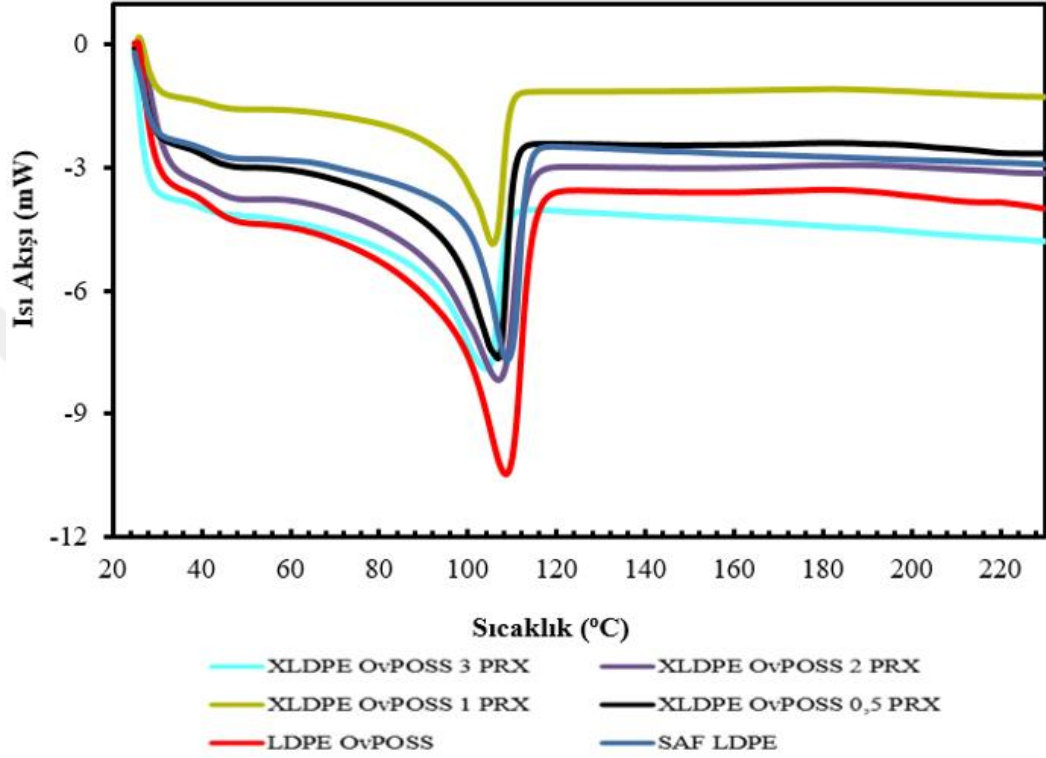


— LDPE OvPOSS 3 PRX — LDPE OvPOSS 2 PRX — LDPE OvPOSS 1 PRX
 — LDPE OvPOSS 0,5 PRX — LDPE OvPOSS

Şekil 3.45. LDPE/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinin yakınlaştırılmış DSC termogramı

Şekil 3.46'da çapraz bağlanmış LDPE/OvPOSS/PRX DSC termogramları görülmektedir. Saf LDPE'in erime entalpisi çapraz bağlanmış LDPE bazlı

kompozitlerden yüksektir. Çapraz bağlanmış LDPE/OvPOSS kompozitlerinde erime noktası LDPE'ye göre peroksit miktarıyla hafifçe azalmaktadır. Bu azalmanın sebebi olarak çapraz bağlanma ve OvPOSS ihtivası sebebiyle azalan kristal mükemmeliyeti söylenebilir.



Şekil 3.46. Çapraz bağlanmış LDPE/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinin DSC termogramı

LLPE-C6 ve LLDPE-C8 esaslı çapraz bağlanmış veya çapraz bağlanmamış polietilenlerde de LDPE esaslı kompozitlere benzer davranış ve eğilimler elde edildiğinden bu kısımda DSC termogramları ayrı ayrı verilmeyip, Ek-C'de sunulmuştur. DSC termogramlarından elde edilen değerler ise Tablo 3.2'de verilmektedir.

DSC testi 25°C'den 230°C'ye ısıtılarak yapılmıştır. ΔH değerleri örneklerin termogramlarından hesaplatılarak kaydedilmiştir. Çapraz bağlanma sonrası örneklerin kristalinite yüzdeleri Denklem (3.4)'te gösterildiği şekilde hesaplatılmıştır;

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^*(1-\phi)} \times 100 \quad (3.4)$$

Burada X_c %-kristalinite değeri olup, ΔH_m değeri örneklerin erime entalpi değeridir. ΔH_m^* ise standart erime entalpi değeri olup literatürden 293 J/g olarak bulunmuştur [5]. ϕ ise polietilen polimerinin dışında kullanılan katkıların ağırlık fraksiyonudur. Tüm değerler yerine konularak tüm karışımların yüzde kristalinite değerleri hesaplanmıştır.

Ayrıca Denklem (3.5)'de verilmekte olan Gibbs-Thompson deneysel eşitliği kullanılarak da çapraz bağlanma sonrası kristal tabakanın kalınlığı hesaplanmıştır;

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_f \times \Delta l_c} \right) \quad (3.5)$$

Burada; T_m örneklerin DSC'den elde edilen erime noktalarını, T_m^0 polimerin denge erime noktasını, ΔH_f erime entalpi değişim değerini, ΔH_f kristalin fazın füzyon enerjisini, Δl_c kristal tabakanın kalınlığını, σ 'de polietilen için zincir katlanma enerjisini sembolize etmektedir. T_m^0 144°C, ΔH_f değeri 293 J/g, σ değeri ise 93,4 erg/cm² şeklinde literatürden alınmıştır [5, 114]. Kristalinite yüzdeleri ve kristal kalınlığı sonuçları Tablo 3.2, Tablo 3.3. ve Tablo 3.4'te verilmektedir. İsmi başında "X" olan örnekler reometrede çapraz bağlanmış örneklerdir. İçeriğinde peroksit olmayan örnekler ise aynı termal geçmişe sahip olması bakımından reometreden sonra test edilmiştir. Bu nedenle reometre sonrası diyerek isimlendirme yapılmıştır.

LDPE içine peroksitlerin ilavesiyle erime başlangıç, erime tepe ve erime bitiş sıcaklıkları değişmemektedir. Tablo 3.2'de LDPE kompozitlerine ait termal analiz sonuçları ve kristal kalınlıkları gösterilmektedir. LDPE için kristalinite yüzdesi %20 civarında ve kristal tabaka kalınlığı 3 nm civarındadır ve değişim sergilememiştir. Çapraz bağlanmamış LDPE/OibPOSS kompozitlerinde ise benzer biçimde erime noktası başlangıç, tepe ve bitiş sıcaklıklarında kayda değer bir değişim olmazken kristalinite yüzdesi saf LDPE'e göre azalmakta ve %18-16 mertebesine gerilemektedir. Bu düşüş LDPE içerisinde bulunan 4 phr OibPOSS'un yarattığı safsızlığa ve zincir katlanması önünde oluşturduğu engele bağlanabilir.

Dolgulu sistemlerde kristalinite düşüşleri literatürde çokça rapor edilmektedir [115-120]. Kristal tabaka kalınlığı ise 3 nm seviyesindedir ve değişmemektedir.

LDPE/OibPOSS sistemine benzer biçimde OvPOSS içeren çapraz bağlanmamış LDPE kompozitlerinde de erimeyle ilişkili sıcaklık değerleri değişim göstermezken kristalinite yüzdesi %19 mertebesindedir. Kristal lamel kalınlığı ise değişmemiştir. Çapraz bağlanmış LDPE sisteminde ise (XLDPE), erime başlangıç sıcaklığı 2-3°C azalırken erime tepe sıcaklığı değişmemektedir. Kristalinite yüzdesi ise peroksit ilavesi ve artışıyla %20 mertebesinden %11'e kadar düşmektedir. Ayrıca kristal lamel kalınlığı da 3 nm'den 2,8 nm mertebesine düşmektedir. Çapraz bağlantı noktalarının makromoleküler zincirlerin katlanmasını engelleyen ve bu nedenle de kristal katmanların boyutlarını düşürücü etkiye sebep olduğu görülmüştür [121]. XLDPE/OibPOSS kompozitlerinde peroksit miktarındaki artışla erime başlangıç sıcaklığı pek fazla değişmezken erime tepe sıcaklığının azaldığı gözlenmektedir. Ayrıca kristalinite yüzdesi %19-20 seviyesinden %13'e düşmektedir. Buna paralel olarak kristal tabaka kalınlığı da 2,8 nm seviyesine düşmektedir. En çarpıcı sonuçlar XLDPE/OvPOSS sisteminde elde edilmiştir. Hem erime başlangıç sıcaklığı hem de erime tepe sıcaklığı değerleri peroksit ilavesi ve artışıyla düşmektedir. Kristalinite yüzdesi peroksit miktarına paralel bir biçimde düşerek %10'a kadar inmektedir. Ayrıca kristal tabaka kalınlığı da 2,5 nm'ye kadar düşmektedir.

LLDPE-C6 içine peroksitlerin ilavesiyle erime başlangıç, erime tepe ve erime bitiş sıcaklıkları değişmemektedir. LLDPE-C6 için termal test sonuçları Tablo 3.3'de gösterilmektedir. Kristalinite yüzdesi %39 civarında ve kristal tabaka kalınlığı 5,24 nm civarındadır ve değişim sergilememiştir. Çapraz bağlanmamış LLDPE-C6/OibPOSS kompozitlerinde kristalinite yüzdesi saf LLDPE-C6'ya göre azalmakta ve %34 mertebesine gerilemektedir. Bu düşüş OibPOSS'un yarattığı safsızlığa ve zincir katlanmasını engellemesine bağlanabilir. LLDPE-C6/OibPOSS sistemine benzer biçimde OvPOSS içeren çapraz bağlanmamış LLDPE-C6 kompozitlerinde de erimeyle ilişkili sıcaklık değerleri değişim göstermezken kristalinite yüzdesi ise %37 mertebesindedir. Çapraz bağlanmış LLDPE-C6 sisteminde ise (XLLDPE-C6), erime başlangıç sıcaklığı ve erime tepe sıcaklığının 6-7°C azaldığı görülmektedir. Kristalinite yüzdesi ise peroksit ilavesi ve artışıyla %39 mertebesinden %31'e kadar düşmektedir. Ayrıca kristal lamel kalınlığı da 5,24 nm'den 4,09 nm mertebesine düşmektedir. Çapraz bağlantı noktalarının makromoleküler zincirlerin katlanmasını engelleyen ve bu nedenle de kristal katmanların boyutlarını düşürücü etkiye sebep

olduğu görülmüştür [115]. XLLDPE-C6/OibPOSS kompozitlerinde peroksit miktarındaki artışla erime başlangıç sıcaklığı 6-7°C azalırken, erime tepe sıcaklığının da 4-5°C azaldığı gözlenmektedir. Ayrıca kristalinite yüzdesi %39 seviyesinden %29'a düşmektedir. Buna paralel olarak kristal tabaka kalınlığı da 4,55 nm seviyesine düşmektedir. En çarpıcı sonuçlar XLLDPE-C6/OvPOSS sisteminde elde edilmiştir. Hem erime başlangıç sıcaklığı hem de erime tepe sıcaklığı değerleri peroksit ilavesi ve artışıyla düşmektedir. Kristalinite yüzdesi peroksit miktarına paralel bir biçimde düşerek %23'lere kadar inmektedir. Ayrıca kristal tabaka kalınlığı da 3,63 nm'ye kadar düşmektedir.

Tablo 3.2. LDPE kompozitlerinin termal analiz sonuçları ve kristal kalınlığı

ÖRNEK İSİMLERİ	T _{m, baş} (°C)	T _{m, tepe} (°C)	T _{m, son} (°C)	ΔH (J/g)	X _c (%)	l _c (nm)
LDPE	101,8	110,3	115,2	57,25	19,5	3,00
LDPE 0,5 PRX	102,5	110,0	114,6	50,25	18,5	2,97
LDPE 1 PRX	103,2	110,1	114,7	50,43	18,4	2,98
LDPE 2 PRX	102,2	110,3	114,6	55,11	19,4	2,97
LDPE 3 PRX	102,4	111,0	115,5	56,71	19,1	2,98
LDPE OibPOSS	100,3	110,1	114,3	56,06	19,9	2,98
LDPE OibPOSS 0,5 PRX	101,1	110,7	114,7	55,06	19,6	3,03
LDPE OibPOSS 1 PRX	101,6	111,3	115,6	52,38	17,0	3,09
LDPE OibPOSS 2 PRX	99,6	109,8	115,8	45,10	16,3	2,96
LDPE OibPOSS 3 PRX	99,0	109,8	114,8	48,85	16,9	2,96
LDPE OvPOSS	101,4	110,3	114,0	55,58	19,7	3,00
LDPE OvPOSS 0,5 PRX	100,9	109,7	113,7	50,80	18,1	2,94
LDPE OvPOSS 1 PRX	99,6	110,7	114,4	63,82	21,9	3,03
LDPE OvPOSS 2 PRX	101,3	111,9	113,2	47,90	20,3	3,14
LDPE OvPOSS 3 PRX	99,9	109,7	114,9	71,67	22,3	2,94
Saf LDPE Reometre analizi sonrası	100,5	109,0	113,1	48,73	16,6	2,89
XLDPE 0,5 PRX	101,7	109,1	114,4	44,25	15,1	2,90
XLDPE 1 PRX	102,3	108,6	112,1	35,13	12,1	2,85
XLDPE 2 PRX	99,6	109,0	112,7	35,96	12,5	2,89
XLDPE 3 PRX	99,3	108,9	113,1	34,95	11,8	2,88
LDPE OibPOSS Reometre analizi sonrası	100,5	110,0	115,9	51,06	18,1	2,97
XLDPE OibPOSS 0,5 PRX	100,6	110,3	116,0	42,00	15,0	3,00
XLDPE OibPOSS 1 PRX	99,8	108,5	112,0	38,92	13,9	2,85

Tablo 3.2. (Devam) LDPE kompozitlerinin termal analiz sonuçları ve kristal kalınlığı

ÖRNEK İSİMLERİ	T _{m, baş} (°C)	T _{m, tepe} (°C)	T _{m, son} (°C)	ΔH (J/g)	X _c (%)	l _c (nm)
XLDPE OibPOSS 2 PRX	100,8	109,3	112,8	36,12	13,1	2,91
XLDPE OibPOSS 3 PRX	100,3	108,3	112,5	36,41	13,0	2,83
LDPE OvPOSS Reometre analizi sonrası	97,5	108,9	114,0	37,38	13,2	2,88
XLDPE OvPOSS 0,5 PRX	97,6	107,0	110,0	29,01	10,3	2,73
XLDPE OvPOSS 1 PRX	97,4	105,9	109,1	26,04	9,3	2,65
XLDPE OvPOSS 2 PRX	95,8	105,3	112,4	30,46	11,1	2,75
XLDPE OvPOSS 3 PRX	88,5	104,0	108,8	30,08	11,0	2,52

Tablo 3.3. LLDPE-C6 kompozitlerinin termal analiz sonuçları ve kristal kalınlığı

ÖRNEK İSİMLERİ	T _{m, baş} (°C)	T _{m, tepe} (°C)	T _{m, son} (°C)	ΔH (J/g)	X _c (%)	l _c (nm)
LLDPE-C6	119,4	125,7	131,8	114,86	39,2	5,24
LLDPE-C6 0,5 PRX	118,3	126,2	131,8	113,78	38,8	5,71
LLDPE-C6 1 PRX	118,0	126,0	131,0	113,10	38,4	5,62
LLDPE-C6 2 PRX	118,2	126,8	132,4	111,70	36,4	5,76
LLDPE-C6 3 PRX	117,1	127,1	132,2	109,89	38,6	6,01
LLDPE-C6 OibPOSS	118,3	127,8	132,9	97,26	34,5	6,24
LLDPE-C6 OibPOSS 0,5 PRX	118,9	125,8	131,0	93,46	33,0	5,58
LLDPE-C6 OibPOSS 1 PRX	117,3	126,2	130,7	104,27	36,6	5,69
LLDPE-C6 OibPOSS 2 PRX	117,8	126,0	131,4	103,75	36,1	5,61
LLDPE-C6 OibPOSS 3 PRX	119,7	125,8	130,7	90,67	31,2	5,57
LLDPE-C6 OvPOSS	118,9	128,9	133,8	104,37	37,1	6,70
LLDPE-C6 OvPOSS 0,5 PRX	118,4	127,6	131,8	102,27	36,1	6,20
LLDPE-C6 OvPOSS 1 PRX	117,6	127,8	130,0	103,77	36,5	5,55
LLDPE-C6 OvPOSS 2 PRX	117,3	125,5	129,4	103,79	36,9	5,46
LLDPE-C6 OvPOSS 3 PRX	119,0	124,5	130,5	112,43	38,7	5,19
Saf LLDPE-C6 Reometre analizi sonrası	114,8	124,2	128,9	98,48	33,6	5,11
XLLDPE-C6 0,5 PRX	113,4	124,5	129,2	94,71	32,4	5,19
XLLDPE-C6 1 PRX	111,6	120,7	127,9	93,62	32,2	4,34
XLLDPE-C6 2 PRX	111,1	121,7	126,8	93,49	32,5	4,75
XLLDPE-C6 3 PRX	110,7	119,2	127,3	89,56	31,5	4,09
LLDPE-C6 OibPOSS Reometre analizi sonrası	117,5	126,4	130,3	88,41	31,4	5,76

Tablo 3.3. (Devam) LLDPE-C6 kompozitlerinin termal analiz sonuçları ve kristal kalınlığı

ÖRNEK İSİMLERİ	T _{m, baş} (°C)	T _{m, tepe} (°C)	T _{m, son} (°C)	ΔH (J/g)	X _c (%)	l _c (nm)
XLLDPE-C6 OibPOSS 0,5 PRX	111,9	122,7	127,0	91,06	32,2	4,75
XLLDPE-C6 OibPOSS 1 PRX	111,0	121,3	125,8	83,97	29,5	4,46
XLLDPE-C6 OibPOSS 2 PRX	111,8	123,5	126,6	84,74	29,5	4,93
XLLDPE-C6 OibPOSS 3 PRX	112,7	121,7	126,0	85,10	29,3	4,55
XLLDPE-C6 OvPOSS Reometre analizi sonrası	112,9	118,5	122,0	78,31	27,8	3,97
XLLDPE-C6 OvPOSS 0,5 PRX	113,6	121,4	126,4	77,81	27,5	4,48
XLLDPE-C6 OvPOSS 1 PRX	107,7	118,8	124,1	74,13	25,2	4,02
XLLDPE-C6 OvPOSS 2 PRX	111,3	122,7	127,6	73,20	25,0	4,75
XLLDPE-C6 OvPOSS 3 PRX	104,5	116,1	121,2	72,88	23,1	3,63

LLDPE-C8 içine peroksitlerin ilavesiyle erime başlangıç, erime tepe ve erime bitiş sıcaklıkları değişmemektedir. LLDPE-C8 için termal test sonuçları Tablo 3.4'te gösterilmektedir. Kristalinite yüzdesi %17 civarında ve kristal tabaka kalınlığı 5,77 nm civarındadır ve peroksit ilavesi ile 4,79 nm seviyelerine gerilemiştir. Çapraz bağlanmış LLDPE-C8 sisteminde ise (XLLDPE-C8), erime başlangıç sıcaklığı 4-5°C azaldığı ve erime tepe sıcaklığının da değişmediği görülmektedir. Kristalinite yüzdesi ise peroksit ilavesi ve artışıyla %17 mertebesinden %11'e kadar düşmektedir. Ayrıca kristal lamel kalınlığı da 5,77 nm'den 4,07 nm mertebesine düşmektedir. Çapraz bağlantı noktalarının makromoleküler zincirlerin katlanmasını engelleyen ve bu nedenle de kristal katmanların boyutlarını düşürücü etkiye sebep olduğu görülmüştür [121]. XLLDPE-C8/OibPOSS kompozitlerinde peroksit miktarındaki artışla erime başlangıç sıcaklığı 4-5°C azalırken, erime tepe sıcaklığının da 3-4°C azaldığı gözlenmektedir. Ayrıca kristalinite yüzdesi %17 seviyesinden %10'a kadar düşmektedir. Buna paralel olarak kristal tabaka kalınlığı da 4,60 nm seviyesine düşmektedir. En çarpıcı sonuçlar XLLDPE-C8/OvPOSS sisteminde elde edilmiştir. Hem erime başlangıç sıcaklığı hem de erime tepe sıcaklığı değerleri peroksit ilavesi ve artışıyla düşmektedir. Kristalinite yüzdesi peroksit miktarına paralel bir biçimde düşerek %12'lere kadar inmektedir. Ayrıca kristal tabaka kalınlığı da 3,59 nm'ye kadar düşmektedir.

Tablo 3.4. LLDPE-C8 kompozitlerinin termal analiz sonuçları ve kristal kalınlığı

ÖRNEK İSİMLERİ	T _{m, baş} (°C)	T _{m, tepe} (°C)	T _{m, son} (°C)	ΔH (J/g)	X _c (%)	l _c (nm)
Saf LLDPE-C8	110,5	126,7	130,7	51,06	17,4	5,77
LLDPE-C8 0,5 PRX	115,1	126,4	130,4	53,85	18,4	5,68
LLDPE-C8 1 PRX	116,1	124,9	129,4	57,10	19,6	5,23
LLDPE-C8 2 PRX	114,0	125,7	130,1	60,98	21,2	5,45
LLDPE-C8 3 PRX	115,2	124,1	129,6	63,40	22,3	4,79
LLDPE-C8 OibPOSS	119,1	125,1	131,1	52,26	18,5	5,28
LLDPE-C8 OibPOSS 0,5 PRX	116,4	126,4	131,9	54,71	18,8	6,04
LLDPE-C8 OibPOSS 1 PRX	116,9	125,4	129,5	56,46	19,8	5,99
LLDPE-C8 OibPOSS 2 PRX	115,7	126,3	130,9	58,05	20,2	5,85
LLDPE-C8 OibPOSS 3 PRX	115,7	126,5	131,9	54,31	18,2	6,07
LLDPE-C8 OvPOSS	116,6	125,2	131,3	67,73	24,0	5,31
LLDPE-C8 OvPOSS 0,5 PRX	111,5	125,8	129,5	50,91	18,0	5,51
LLDPE-C8 OvPOSS 1 PRX	113,1	124,5	129,1	58,98	20,7	5,13
LLDPE-C8 OvPOSS 2 PRX	113,3	125,5	129,4	59,27	20,5	5,40
LLDPE-C8 OvPOSS 3 PRX	113,6	126,3	130,1	59,29	20,3	5,66
Saf LLDPE-C8 Reometre analizi sonrası	111,7	125,0	129,2	39,02	13,3	5,27
XLLDPE-C8 0,5 PRX	110,2	121,6	125,5	37,64	12,3	4,46
XLLDPE-C8 1 PRX	110,3	122,3	126,6	33,71	11,6	4,60
XLLDPE-C8 2 PRX	109,7	121,8	126,1	32,32	11,2	4,51
XLLDPE-C8 3 PRX	109,0	119,4	123,5	31,30	11,0	4,07
LLDPE-C8 OibPOSS Reometre analizi sonrası	114,8	124,4	128,6	39,35	13,9	5,09
XLLDPE-C8 OibPOSS 0,5 PRX	111,7	123,5	127,5	34,21	12,1	4,89
XLLDPE-C8 OibPOSS 1 PRX	112,2	122,7	126,5	30,24	10,6	4,70
XLLDPE-C8 OibPOSS 2 PRX	112,4	122,3	127,4	30,04	10,7	5,07
XLLDPE-C8 OibPOSS 3 PRX	111,3	122,2	126,1	28,10	9,6	4,60
XLLDPE-C8 OvPOSS Reometre analizi sonrası	102,5	116,4	122,2	46,16	16,4	3,62
XLLDPE-C8 OvPOSS 0,5 PRX	102,6	115,7	122,6	48,42	17,1	3,53
XLLDPE-C8 OvPOSS 1 PRX	102,5	115,9	121,9	39,30	13,8	3,83
XLLDPE-C8 OvPOSS 2 PRX	101,1	116,0	121,7	41,71	14,0	3,58
XLLDPE-C8 OvPOSS 3 PRX	95,6	116,2	121,6	38,22	12,0	3,59

Tablo 3.5’ te OvPOSS içeren kompozitlerin çapraz bağlanma sıcaklıkları ve çapraz bağlanma entalpileri gösterilmektedir. DSC verilerinden OvPOSS ve OvPOSS/PRX içeren kompozitlerin çapraz bağlanma pikleri net bir şekilde görüldü. Çapraz bağlanma pikleri görülemeyen PRX ve OibPOSS/PRX içeren kompozitlerinse reometre analizinden çapraz bağlandıkları, artan modül değerleri ile gözlenmiştir. DSC termogramlarında çapraz bağlanma piklerinin gözlenememesinin nedeni erime piklerinin entalpilerinin yüksek olması, çapraz bağlanma pikinin buna karşılık çok küçük kalmasından kaynaklanmaktadır. Bu sebep ile gözlenememiştir.

Tablo 3.5’te OvPOSS ile hazırlanan karışımların çapraz bağlanma başlangıç, tepe ve bitiş sıcaklıkları ile çapraz bağlanma entalpileri gösterilmiştir. OvPOSS varlığında çapraz bağlanma entalpisi artış göstermektedir. Bu aynı zamanda yüksek çapraz bağ verimliliği anlamına da gelmektedir.

LDPE/OvPOSS/0,5 PRX kompozitlerinin çapraz bağlanma başlangıç sıcaklığı 156,5°C’lerde iken artan peroksit miktarı ile bu sıcaklıkların 6°C kadar öne çekildiği görülmüştür. Çapraz bağlanma tepe sıcaklığı da 5°C kadar bir düşüşe uğramıştır. Bu sıcaklık düşüşü hazırlanan kompozitler için çapraz bağlanmanın daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmeye başladığını göstermektedir.

LLDPE-C6 ile hazırlanan kompozitler için çapraz bağlanma başlangıç sıcaklığı 10°C’lik bir azalmaya uğramıştır. Tepe sıcaklık değeri 6°C daha düşük sıcaklıkta çapraz bağlanabilmekte, aynı zamanda entalpi değerleri de 11,17 J/g’dan 19,78 J/g seviyelerine ulaşmıştır.

LLDPE-C8 kompozitleri içinde çapraz bağlanma başlangıç ve tepe sıcaklıkları için azalma söz konusudur fakat bu karışımların entalpi değişimleri dikkat çekmektedir. Diğer polietilen türleri ile karşılaştırıldığında en yüksek çapraz bağlanma entalpi değerini LLDPE-C8 vermiştir. 21,07 J/g değerine ulaşmıştır.

Tablo 3.5. OvPOSS içeren kompozitlerin çapraz bağlanma entalpileri ve çapraz bağlanma sıcaklıkları

ÖRNEK İSİMLERİ	ΔH (J/g)	$T_{\text{çapraz, baş}}^*$ (°C)	$T_{\text{çapraz, tepe}}^{**}$ (°C)	$T_{\text{çapraz, bitiş}}^{***}$ (°C)
LDPE OvPOSS	13,45	153,6	172,6	195,8
LDPE OvPOSS 0,5 PRX	7,47	156,5	174,0	191,0

Tablo 3.5. (Devam) OvPOSS içeren kompozitlerin çapraz bağlanma entalpileri ve çapraz bağlanma sıcaklıkları

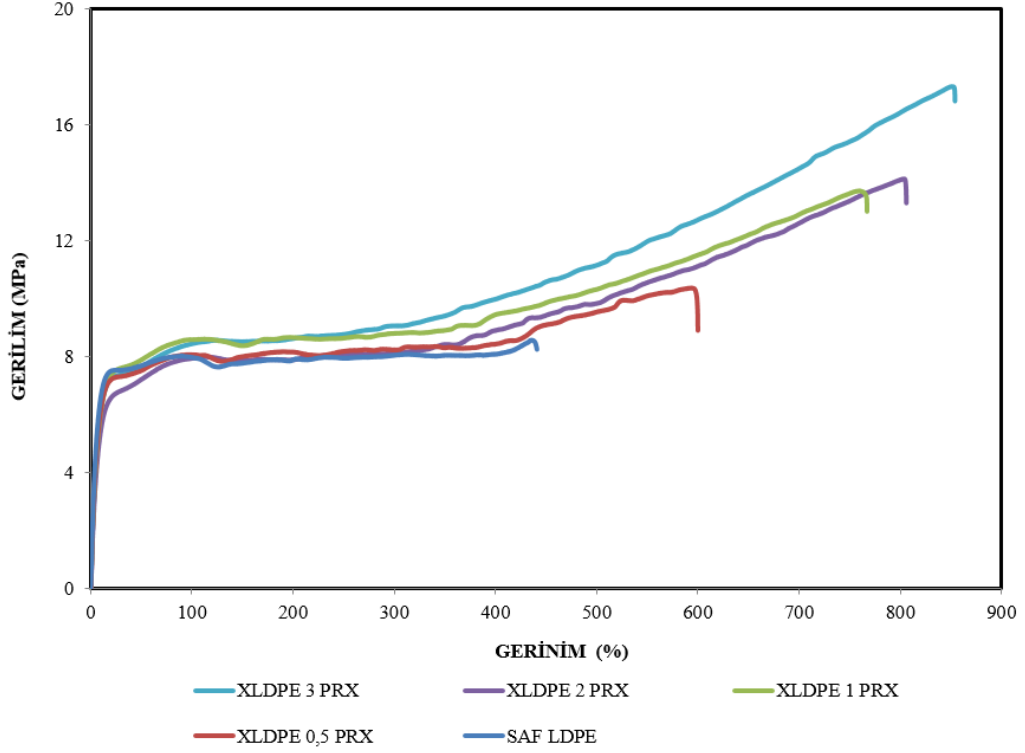
ÖRNEK İSİMLERİ	ΔH (J/g)	T _{çapraz, baş*} (°C)	T _{çapraz, tepe**} (°C)	T _{çapraz, bitiş***} (°C)
LDPE OvPOSS 1 PRX	7,61	152,8	172,8	191,0
LDPE OvPOSS 2 PRX	7,86	152,7	171,8	195,1
LDPE OvPOSS 3 PRX	7,91	150,4	169,4	190,6
LLDPE-C6 OvPOSS	11,57	154,8	173,3	202,3
LLDPE-C6 OvPOSS 0,5 PRX	11,17	156,6	173,9	202,4
LLDPE-C6 OvPOSS 1 PRX	11,38	151,7	167,4	191,0
LLDPE-C6 OvPOSS 2 PRX	18,75	151,1	167,4	190,7
LLDPE-C6 OvPOSS 3 PRX	19,78	146,7	167,7	186,1
LLDPE-C8 OvPOSS	10,91	155,3	175,0	203,9
LLDPE-C8 OvPOSS 0,5 PRX	12,95	154,3	170,1	198,4
LLDPE-C8 OvPOSS 1 PRX	19,31	151,3	170,8	199,1
LLDPE-C8 OvPOSS 2 PRX	18,75	151,1	169,4	190,7
LLDPE-C8 OvPOSS 3 PRX	21,07	148,2	167,3	194,0

* Çapraz bağlanma başlangıç sıcaklığı,
 ** Çapraz bağlanma tepe sıcaklığı,
 *** Çapraz bağlanma bitiş sıcaklığı

3.4. Mekanik Özellikler

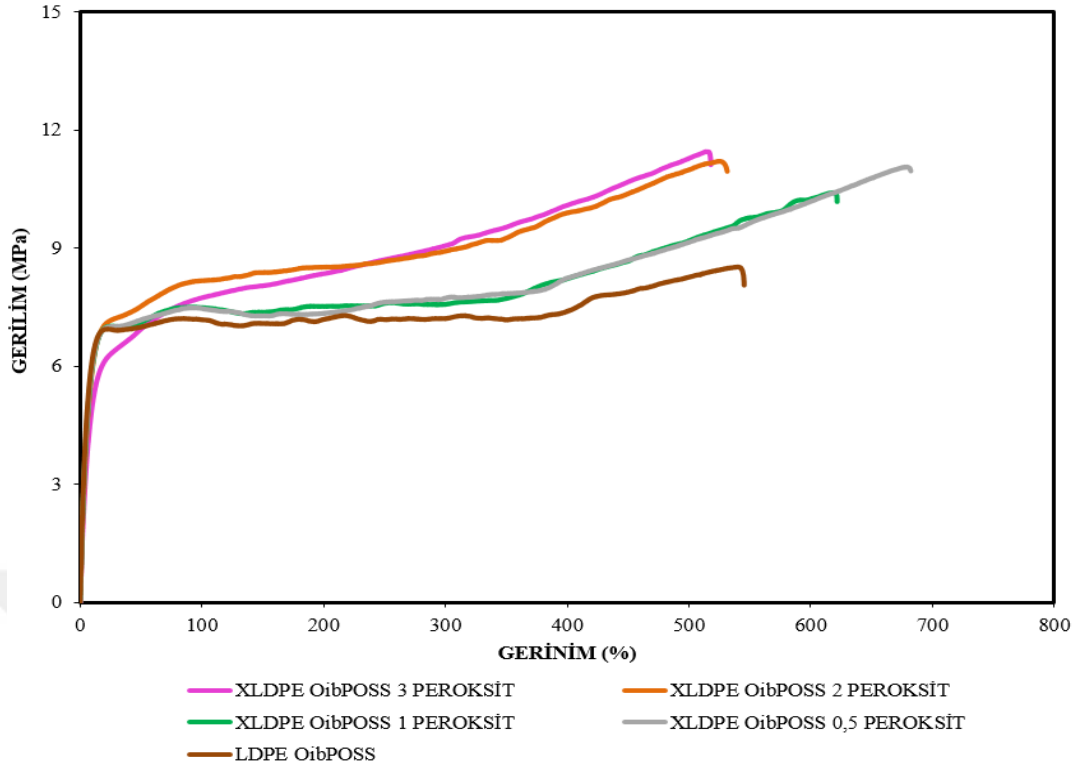
Çapraz bağlanmış kompozitlerin mekanik özellikleri çekme testi ile belirlenmiştir. Şekil 3.47’de LDPE/PRX oranına bağlı olarak gerilim-gerinim eğrileri gösterilmektedir. LDPE, çekme testinde akma noktasının hemen devamında uzun bir soğuk çekme bölgesi ve ardından da kopma noktasıyla karakterize edilen bir davranış sergilemektedir. Çekme testinde uzama değeri % 400’ün üzerinde ve çekme dayanımı da 8 MPa mertebelerindedir. LDPE’ye PRX ilavesiyle birlikte çekme testindeki karakterinde bazı değişiklikler meydana gelmiştir. PRX miktarındaki artışla orantılı olarak çekme dayanımı ve kopma uzaması artarken soğuk çekme bölgesi boyunca da sertleşme sergilemektedir. LDPE’in yüksek dallanmış yapısı sebebiyle çapraz bağlanma ana zincir üzerinden olabildiği gibi yan dallar üzerinden de oluşabilmektedir. Bu sebeple LDPE’de $-(CH_2)_x-$ yapısında rastgele uzunlukta çapraz bağlar oluşmaktadır. Bu tipik davranış esasen çapraz bağlı kauçuklarda karşılaşılan durumdur. Bir kauçuk çekme yüküne maruz bırakıldığında esnek ve yüksek moleküler ağırlıklı zincirleri ve esnek çapraz bağları sayesinde yüksek bir uzama

sergilerken çekme testinin sonlarına doğru esnek çapraz bağlarda lokalize olan stres sebebiyle sertleşme davranışı sergileyerek kopmaktadır.



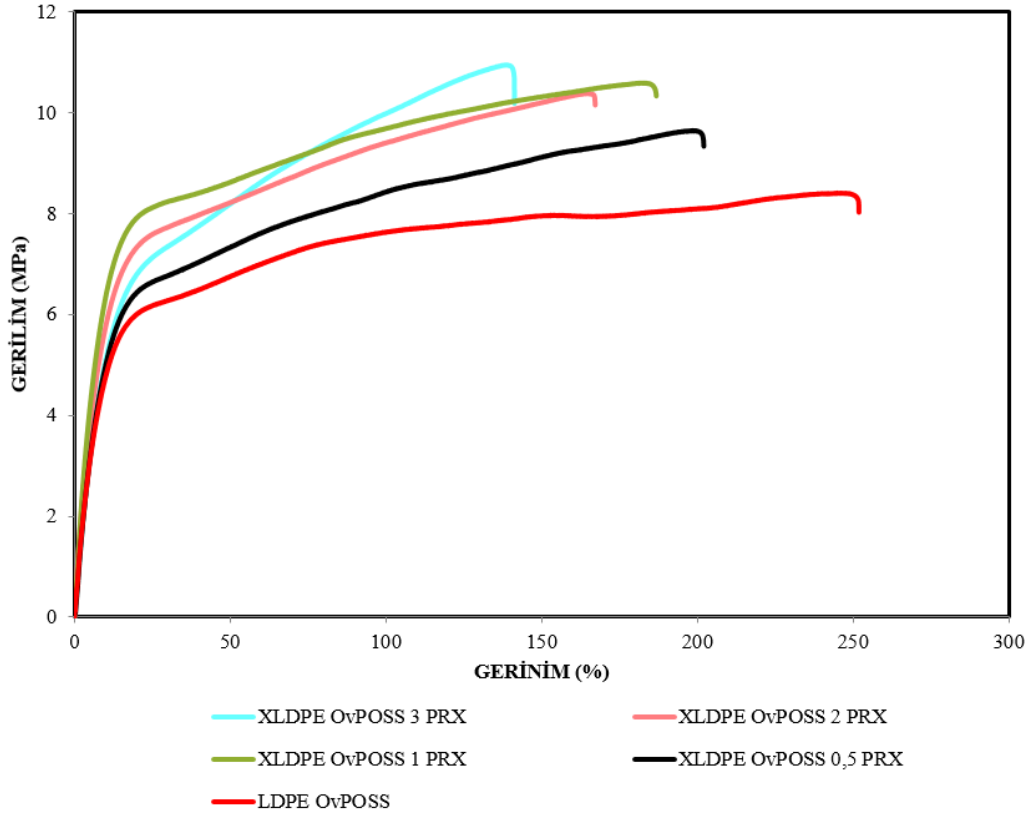
Şekil 3.47. LDPE/PRX oranına bağlı olarak gerilim-gerinim eğrisi

Şekil 3.48’de XLDPE/OibPOSS kompozitlerinin peroksit oranına bağlı olarak gerilim-gerinim eğrileri gösterilmektedir. LDPE matrisinin içerisine oktaizobütil POSS eklenmesi ile uzama değeri % 550 değerine doğru artarken akma noktası da düşmektedir. Bu davranış LDPE içerisine ilave edilen OibPOSS’un LDPE’de plastikleştirici etkisi yaptığının bir göstergesi olabilir. Benzer etkileşimler literatürde farklı polimer/POSS türleri için rapor edilmektedir [11, 110]. 0,5 phr oranında eklenen PRX miktarı ile başlangıçta uzama değeri artarken, PRX miktarının artmasına bağlı olarak uzama değerleri azalmaktadır. OibPOSS varlığında rastlanan bu davranış OibPOSS moleküllerinin de çapraz bağlanmaya katılarak nispeten daha rijit çapraz bağlar oluşturmasıyla izah edilebilir.



Şekil 3.48. LDPE/Oktaizobütül POSS/PRX oranına bağlı olarak gerilim-gerinim eğrisi

Şekil 3.49’da XLDPE/OvPOSS kompozitlerinin gerilim-gerinim eğrileri gösterilmektedir. OibPOSS’dan farklı olarak OvPOSS’un nispeten daha yüksek reaksiyona girme eğilimi sebebiyle çapraz bağlanma verimi daha yüksektir. Bu sebeple de PE zincirleri arasına daha çok girerek çapraz bağlarda bolca yer alabilmekte ve daha rijit çapraz bağlar oluşturmaktadır. Bu rijit çapraz bağlanma sebebiyle de peroksit miktarı arttıkça kopma uzaması azalırken, kopma dayanımı da artmaktadır. Literatür ile karşılaştırıldığında da benzer sonuçlar görülmektedir [28].



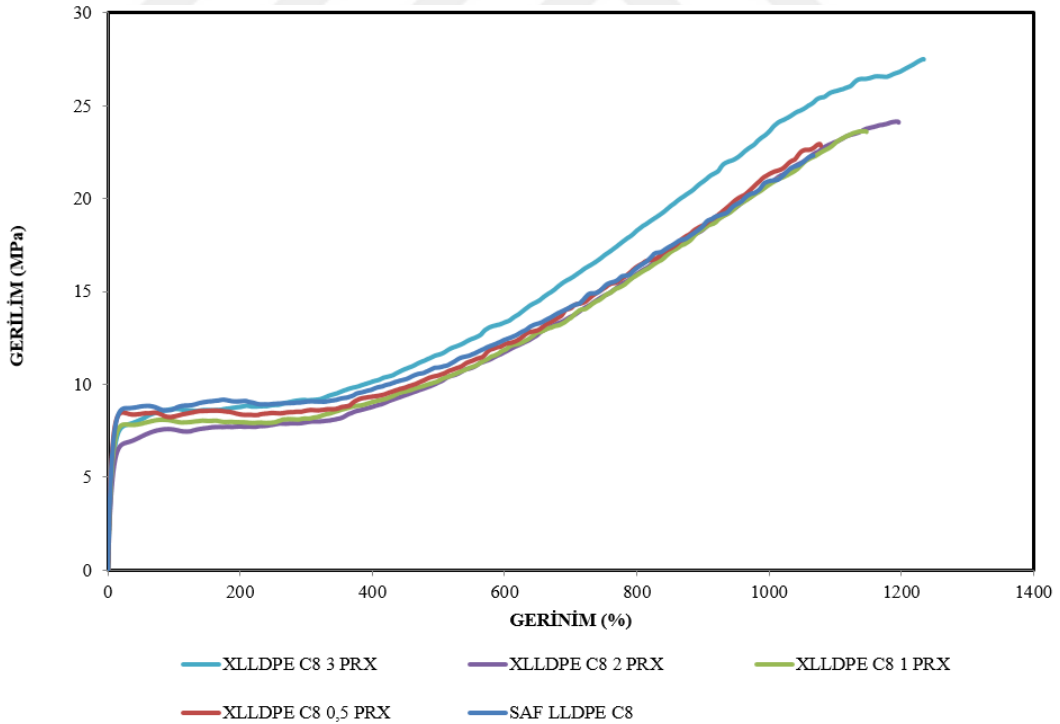
Şekil 3.49. LDPE/Oktavinil POSS/PRX oranına bağlı olarak gerilim-gerinim eğrisi

Çapraz bağlanmış LLDPE’de, LDPE de olduğu gibi esnek çapraz bağlanmaya bağlı olarak akma bölgesini takiben bir soğuk çekme bölgesi ve ardından gerinim sertleşmesi davranışı gözlenmektedir. Çapraz bağlı LDPE’den farklı olarak burada çapraz bağlar C8 (okten) komonomeri sebebiyle görece daha homojen boydadır. LLDPE, çapraz bağlanmış LDPE ile karşılaştırıldığında daha yüksek kopma uzaması ve çekme dayanımı sergilediği görülmektedir (Şekil 3.50). Benzer MFI’da olmalarına karşın saf LDPE’nin kimyasal yapısı, saf LLDPE’ye kıyasla daha karmaşıktır. Bu karmaşıklık fiziksel bağlanmalara da sebep olduğundan, saf LLDPE’nin daha kolay akma davranışı sergileyebilmesine ve buna bağlı olarak da daha fazla uzamasına sebep olmaktadır. 3 phr peroksit içeren LLDPE-C8 örneği en yüksek uzama ve kopma dayanımı değerini sergilemektedir. Genel bir eğilim olarak ise peroksit miktarı arttıkça kopma uzaması artmaktadır.

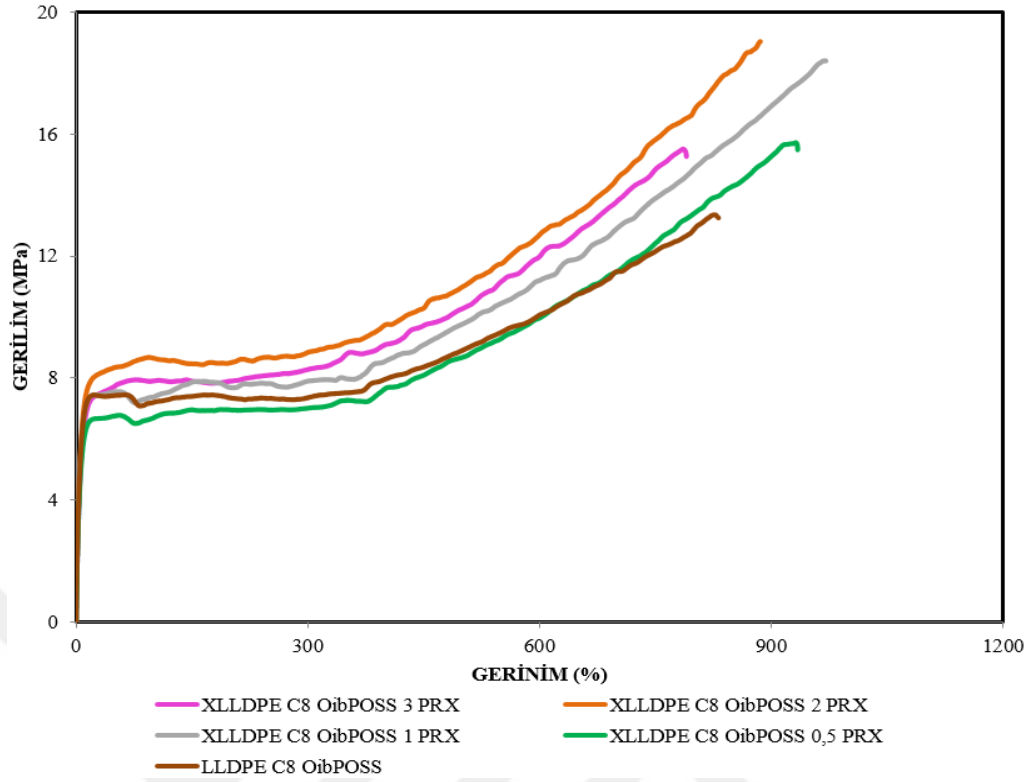
XLLDPE-C8/OibPOSS/PRX kompozitlerinde (Şekil 3.51) ise 2 phr peroksit kadar peroksit miktarıyla dayanım ve kopma uzaması artmaktadır, ancak 3 phr peroksitte hem uzama hem de dayanım düşmektedir. XLLDPE-C8/OibPOSS/PRX kompozitleri

ile XLLDPE-C8/PRX karşılaştırıldığında OibPOSS ilavesi ile tüm peroksit konsantrasyonlarında uzama ve dayanımın düştüğü gözlenmektedir. Dayanımdaki düşme OibPOSS'un LLDPE fazında çözünmesi sebebiyle oluşan plastikleşme ile açıklanabilirken, uzamadaki düşüş ise OibPOSS varlığında oluşan çapraz bağların nispeten daha rijit karakterde olmasına bağlanabilir.

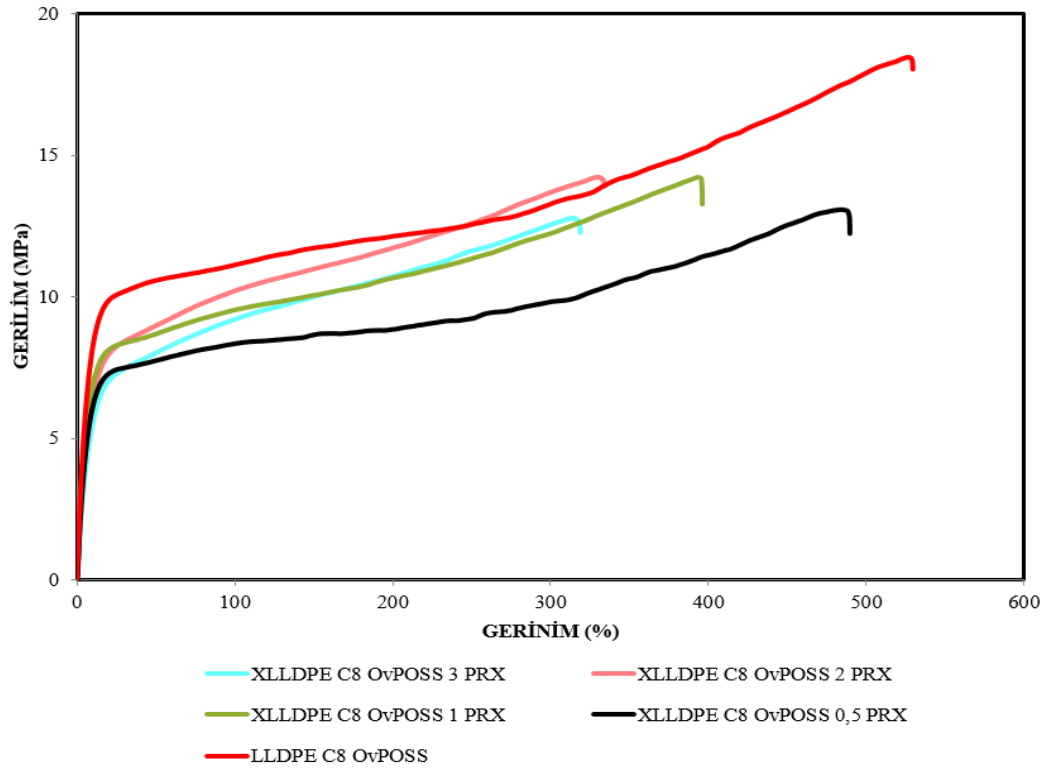
LLDPE-C8/OvPOSS/PRX kompozit sisteminin gerinim-gerilme eğrisi incelendiğinde ise en yüksek dayanım ve kopma uzaması değerinin peroksit içermeyen sistemde elde edildiği görülmektedir (Şekil 3.52). Sisteme peroksit ilavesiyle dayanım ve uzama düşmektedir. Bu düşüş peroksit ilavesiyle çapraz bağ yoğunluğunun artmasına bağlanabilir. 3 phr peroksit içeren kompozitlerin uzaması en düşüktür. Bu düşüş kısa yan dallara sahip OvPOSS'un çapraz bağlar arasına girerek polietilene daha rijit bir karakter kazandırmasıyla ilgilidir. Bu kompozit sisteminde diğerlerinden farklı olarak uzama sertleşmesi gözlenmemektedir. Bu da yine rijit çapraz bağların varlığının bir kanıtı gibidir.



Şekil 3.50. LLDPE-C8/PRX oranına bağlı olarak gerilim-gerinim eğrisi

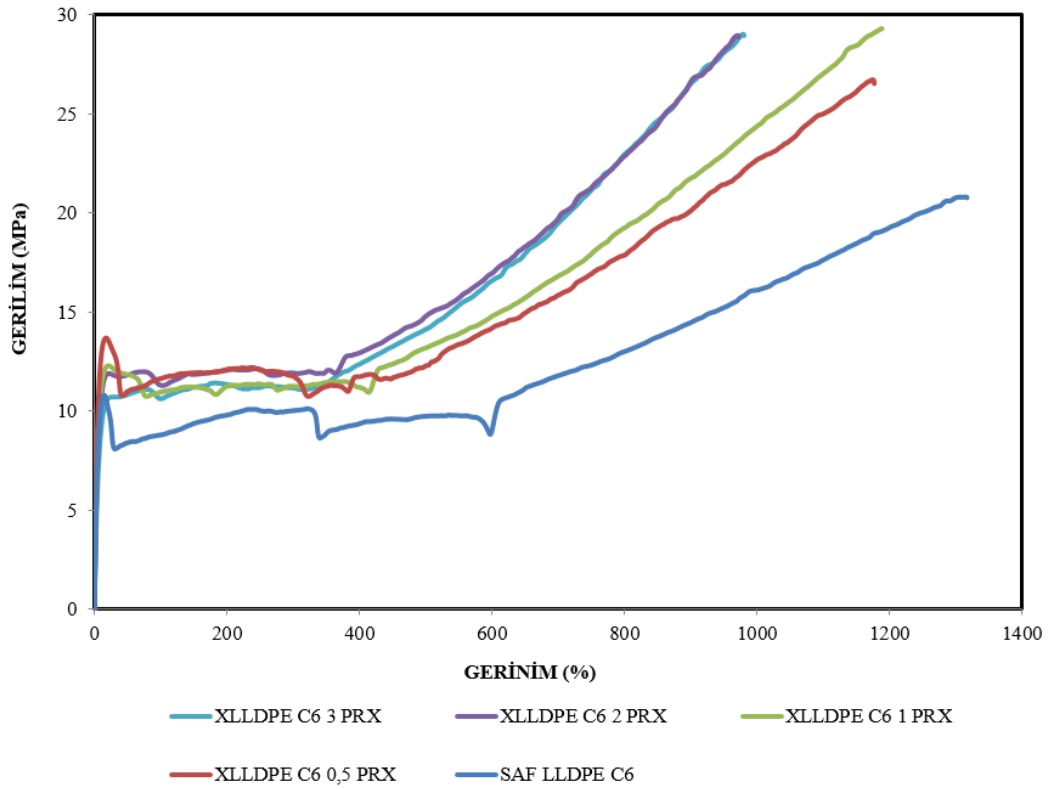


Şekil 3.51. LLDPE-C8/Oktaizobütıl POSS/PRX oranına bağlı olarak gerilim-gerinim eğrisi

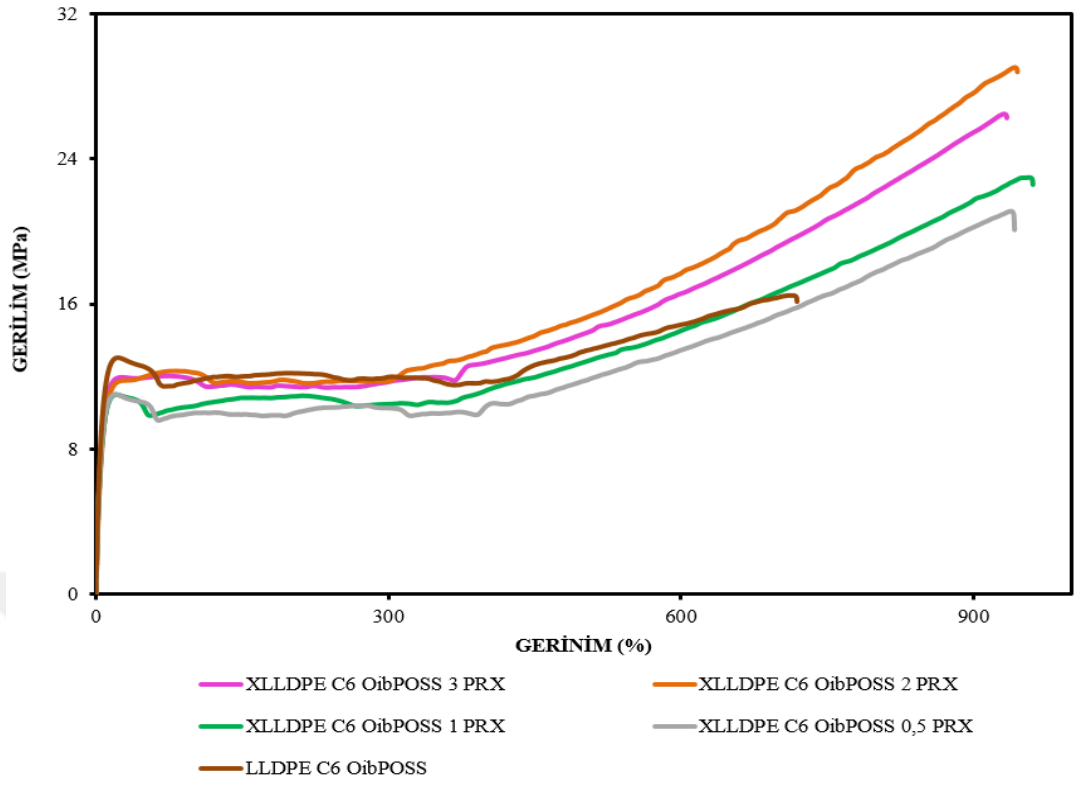


Şekil 3.52. LLDPE-C8/Oktavinil POSS/PRX oranına bağlı olarak gerilim-gerinim eğrisi

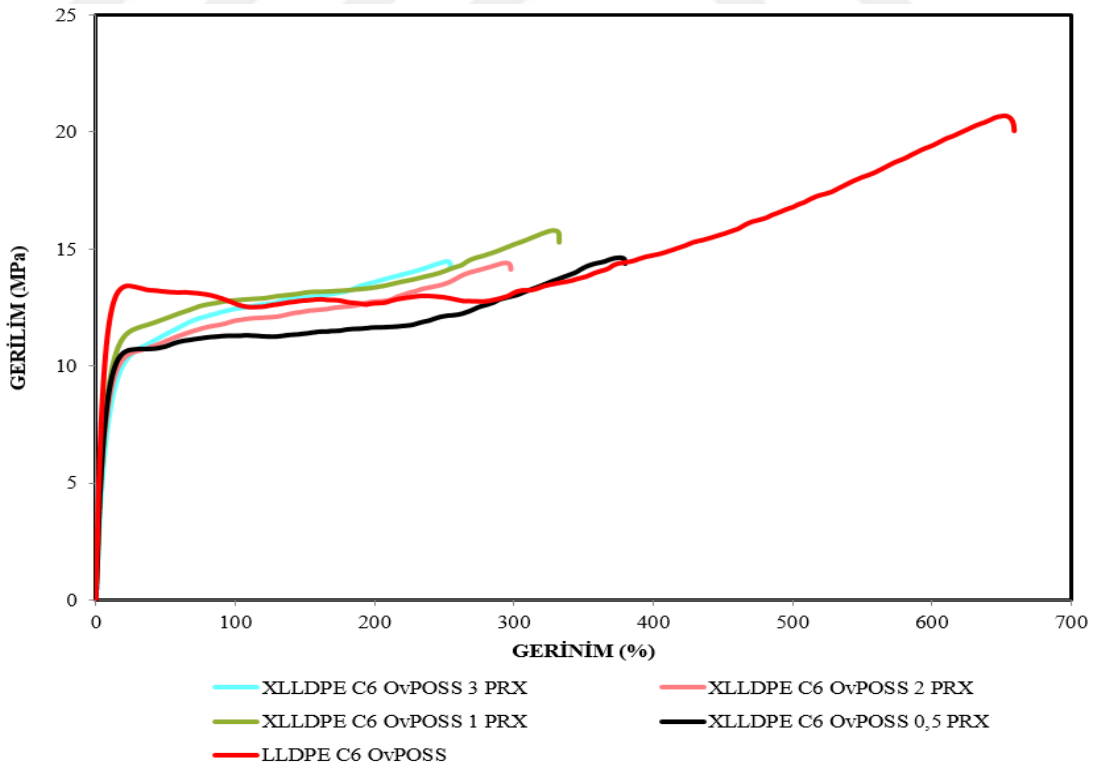
LLDPE-C6/PRX sistemine ait gerinim–gerilme eğrileri Şekil 3.53’te görülmektedir. LLDPE-C6/PRX numuneleri diğerlerinden farklı olarak çekme testinde boyun verip ardından soğuk çekme ve ardından gerinim sertleşmesi sergileyerek kopmaktadır. Peroksit miktarıyla kopma dayanımı değerleri artmaktadır. LLDPE-C8’de olduğu gibi OibPOSS varlığında uzama ve dayanım değerleri düşmektedir. Yine benzer biçimde 3 phr peroksit kullanıldığında dayanım eğilimi bozarak düşmektedir. Ayrıca 2 ve 3 phr peroksit içeren numunelerde boyun oluşumu, bir diğer deyişle akma noktası gözlenmemektedir. OvPOSS içeren kompozitlerde ise peroksit içermeyen ancak reometre deneylerinden çapraz bağlandığı bilinen numune en yüksek uzamayı sergilerken, diğer numunelerde uzama davranışı keskin bir şekilde azalmaktadır.



Şekil 3.53. LLDPE-C6/PRX oranına bağlı olarak gerilim-gerinim eğrisi



Şekil 3.54. LLDPE-C6/Oktaizobütil POSS/PRX oranına bağlı olarak gerilim-gerinim eğrisi



Şekil 3.55. LLDPE-C6/Oktavinil POSS/PRX oranına bağlı olarak gerilim-gerinim eğrisi

Tablo 3.6’da çekme testinin toplu sonuçları gösterilmektedir. Genel bir eğilim olarak çapraz bağlanmamış polietilenlerde çapraz bağlanmayla modül hafifçe artarken genelde peroksit miktarıyla kayda değer bir değişim sergilememiştir. Özellikle OibPOSS içeren karışımlarda OibPOSS’un plastikleştirici etkisi modülde düşüş olarak gözlenmektedir. Kopma dayanımı değerlerinde ise genel bir eğilim olarak POSS içermeyen sistemlerde peroksit miktarı arttıkça artan bir eğilim elde edilmiştir. OibPOSS içeren kompozitlerde OibPOSS un plastikleştirici etkisi nispeten etkili olurken özellikle 3 phr peroksit varlığında elde edilen değerler düşüktür. Kopma yüzdeleri (%) incelendiğinde peroksit ilavesi ile uzama değerleri her polietilen türü için artış göstermektedir. OibPOSS ilavesi ile uzama değerlerinde bir azalma söz konusu olup, peroksit miktarına bağlı bir trend gözlenememiştir. Fakat OvPOSS ile hazırlanan kompozitlerde peroksit miktarı arttıkça kopmada uzama değerleri azalmıştır. Bunun sebebi olarak çapraz bağlanmanın artmasına bağlı olarak rijit çapraz bağların oluşmasıdır.

Tablo 3.6. Çekme testi sonuçları

Karışım Adı	Young Modülü (MPa)	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)
SAF LDPE	245 ± 16	8,1 ± 0,6	408 ± 98
LDPE 0,5 PRX	261 ± 54	9,8 ± 1,9	579 ± 20
LDPE 1 PRX	268 ± 70	13,1 ± 0,8	713 ± 51
LDPE 2 PRX	197 ± 37	13,5 ± 0,7	742 ± 56
LDPE 3 PRX	208 ± 26	15,6 ± 1,4	760 ± 88
LDPE OibPOSS	230 ± 70	8,4 ± 0,7	562 ± 34
LDPE OibPOSS 0,5 PRX	214 ± 47	8,0 ± 1,7	526 ± 30
LDPE OibPOSS 1 PRX	218 ± 37	9,9 ± 1,2	547 ± 138
LDPE OibPOSS 2 PRX	202 ± 14	13,1 ± 1,8	527 ± 73
LDPE OibPOSS 3 PRX	194 ± 38	11,1 ± 1,0	530 ± 74

Tablo 3.6. (Devam) Çekme testi sonuçları

Karışım Adı	Young Modülü (MPa)	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)
LDPE OvPOSS	126 ± 51	8,4 ± 0,5	251 ± 30
LDPE OvPOSS 0,5 PRX	141 ± 16	8,9 ± 1,1	215 ± 80
LDPE OvPOSS 1 PRX	190 ± 21	9,9 ± 0,6	164 ± 19
LDPE OvPOSS 2 PRX	195 ± 49	9,5 ± 1,7	160 ± 16
LDPE OvPOSS 3 PRX	254 ± 29	10,7 ± 0,3	147 ± 44
SAF LLDPE-C6	509 ± 41	21,0 ± 2,7	1276 ± 76
LLDPE C6-0,5 PRX	516 ± 101	26,5 ± 1,5	1193 ± 49
LLDPE-C6 1 PRX	632 ± 78	29,2 ± 2,6	1146 ± 77
LLDPE-C6 2 PRX	611 ± 73	28,6 ± 0,4	961 ± 13
LLDPE-C6 3 PRX	687 ± 104	29,0 ± 1,4	883 ± 74
LLDPE-C6 OibPOSS	280 ± 70	16,8 ± 0,4	768 ± 88
LLDPE-C6 OibPOSS 0,5 PRX	391 ± 107	20,1 ± 1,9	922 ± 91
LLDPE-C6 OibPOSS 1 PRX	446 ± 74	23,8 ± 0,8	988 ± 49
LLDPE-C6 OibPOSS 2 PRX	382 ± 41	25,8 ± 0,5	919 ± 36
LLDPE-C6 OibPOSS 3 PRX	373 ± 77	26,4 ± 1,2	941 ± 26
LLDPE-C6 OvPOSS	321 ± 92	20,1 ± 1,8	653 ± 59
LLDPE-C6 OvPOSS 0,5 PRX	645 ± 53	14,7 ± 0,9	390 ± 33
LLDPE-C6 OvPOSS 1 PRX	671 ± 35	15,2 ± 0,5	334 ± 21
LLDPE-C6 OvPOSS 2 PRX	640 ± 105	14,2 ± 0,8	302 ± 26
LLDPE-C6 OvPOSS 3 PRX	691 ± 89	15,0 ± 0,4	279 ± 16
SAF LLDPE-C8	351 ± 102	22,6 ± 1,8	1082 ± 46
LLDPE-C8 0,5 PRX	321 ± 58	21,9 ± 1,5	1072 ± 59
LLDPE-C8 1 PRX	362 ± 55	21,2 ± 3,9	1032 ± 129
LLDPE-C8 2 PRX	348 ± 36	22,2 ± 2,7	1069 ± 108
LLDPE-C8 3 PRX	353 ± 49	26,4 ± 1,2	1140 ± 77

Tablo 3.6. (Devam) Çekme testi sonuçları

Karışım Adı	Young Modülü (MPa)	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)
LLDPE-C8 OibPOSS	270 ± 49	14,2 ± 0,8	866 ± 98
LLDPE-C8 OibPOSS 0,5 PRX	321 ± 46	17,9 ± 1,3	904 ± 62
LLDPE-C8 OibPOSS 1 PRX	350 ± 49	16,7 ± 2,7	854 ± 61
LLDPE-C8 OibPOSS 2 PRX	326 ± 54	18,7 ± 0,4	880 ± 105
LLDPE-C8 OibPOSS 3 PRX	330 ± 57	14,5 ± 3,1	756 ± 95
LLDPE-C8 OvPOSS	290 ± 44	17,1 ± 1,1	502 ± 30
LLDPE-C8 OvPOSS 0,5 PRX	232 ± 61	11,8 ± 1,0	463 ± 32
LLDPE-C8 OvPOSS 1 PRX	203 ± 53	13,0 ± 0,8	375 ± 28
LLDPE-C8 OvPOSS 2 PRX	248 ± 63	13,7 ± 0,7	349 ± 34
LLDPE-C8 OvPOSS 3 PRX	210 ± 40	11,9 ± 0,4	316 ± 28

3.5. Şekil Hafıza Özelliği

Kristal yapı yumuşak segmenti oluşturur ve ilk olarak geçiş sıcaklığında deformasyonla geçici şeklin oluşmasını ve ardından soğutulma aşamasında da geçici şeklin sabitlenmesini sağlar. Çapraz bağlar ise yapının sert segmentini oluşturur. Çapraz bağlar orijinal şeklin hatırlanmasında görev alır. Sert segment bağlar arasında depolanan enerjinin şekil geri dönmesinde kullanılmasını sağlar. Literatürde matris olarak polietilen kullanılan çalışmalarda çapraz bağ yoğunluğu arttıkça geri dönme oranının da arttığı anlatılmaktadır [122, 123]. Çapraz bağ yoğunluğu da peroksit miktarının artmasına bağlı olarak artmaktadır. Bu nedenle şekil hafıza testinde kompozitler içerisinde en yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olan 3 PRX'ler denenmiştir. Tez kapsamında bu oran ile hazırlanan saf polietilen türleri, polietilen/3 PRX ve polietilen/POSS/3 PRX kompozitlerinin şekil hafıza testleri yapılmıştır.

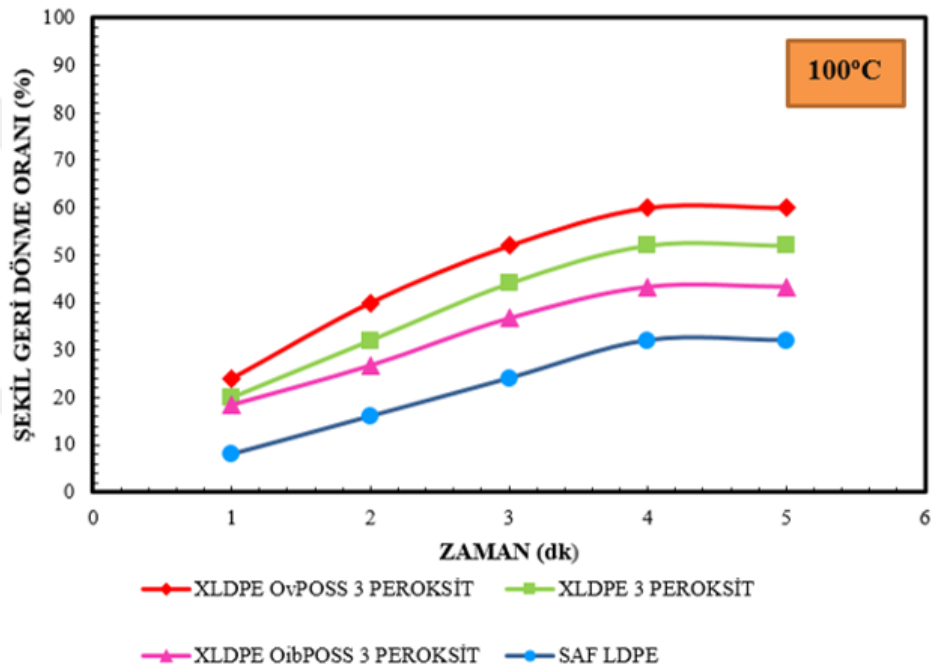
Bu testte polimer matris erime başlangıç sıcaklığına ısıtıldıktan sonra yük kullanılarak deforme edilip, geçici şeklinin verilebilmesi için yük ile birlikte soğutulmuştur. Böylece tekrar kristallenmesi sağlanarak şekil sabitlenmiştir. Tekrar kristallenme esnasında gergin bir şekilde donan çapraz bağlarda depolanan iç enerji, şekil geri kazanımını sağlayacak enerjidir. Ardından örnek, şekil geri kazanım

sıcaklığına ısıtılarak, ilk şekline geri dönmesi incelenmiştir. Literatürdeki şekil hafıza çalışmaları incelendiğinde genelde 100°C ile 120°C arasındaki sıcaklıklarda programlama yapıldığı görülmüştür [11, 124, 125]. Programlama sıcaklıkları için literatürdeki gibi 100-110-120°C sıcaklık aralığı denenmiştir. LDPE'nin erime başlangıç sıcaklığı yaklaşık 100°C'lerdedir. Bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklık değerlerinde plastik deformasyon gerçekleşmiştir. LDPE için programlama sıcaklığı 100°C olarak belirlenmiştir. LLDPE-C8 için de programlama sıcaklıkları denenmiş olup, 100°C'de zincirlerin hareketlenmeleri için gereken sıcaklık düşük kaldığından, yük ile deformasyonu gerçekleştirilememiştir. Sıcaklık değeri olarak, 120°C ise LLDPE-C8 için fazla gelmiş olup, yükün asılmasının hemen ardından numuneler kopmuştur. Bu nedenle LLDPE-C8 için programlama sıcaklığı olarak 110°C seçilmiştir. LLDPE-C6 ile hazırlanan kompozitlerde de 100°C ve 110°C sıcaklık değerlerinin düşük kaldığı, bu sıcaklıklarda deformasyonun gerçekleştirilememesi üzerine, erime başlangıç sıcaklığı olan 120°C'de test edilmiştir.

Şekil 3.56'da LDPE matrisinin kullanıldığı kompozitlerin şekil geri kazanım sonuçlarına yer verilmiştir. Şekil 3.56 incelendiğinde saf LDPE'nin ilk şekline geri dönme oranının ve şekil geri kazanım hızının düşük olduğu, ancak PRX kullanılarak çapraz bağlandığında, çapraz bağlanmanın ilk şekli hatırlamada etkili olarak geri dönme oranını arttırdığı görülmüştür. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde de peroksit miktarının artması çapraz bağ yoğunluğunu arttırdığından şekil hafıza özelliklerini de arttırmıştır. Ayrıca artan peroksit miktarıyla şeklin geri gelme süresinin de kısaldığına değinilmektedir [126]. Başka çalışmalarda da peroksit miktarının artmasına bağlı olarak çapraz bağ yoğunluğunun artması geri gelme sıcaklığını düşürdüğü söylenmiştir. Bu da şekil hafıza da şeklin geri gelmesini arttırmaktadır. Geri gelme sıcaklığının çapraz bağ ile ters orantılı olma sebebi kristalinite miktarının düşmesi ve kristallerin kalınlıklarındaki değişiklikten kaynaklanmaktadır. Bu nedenle çapraz bağ yoğunluğunun artması şekil geri dönme oranını arttırmaktadır [11, 122, 123, 125, 126].

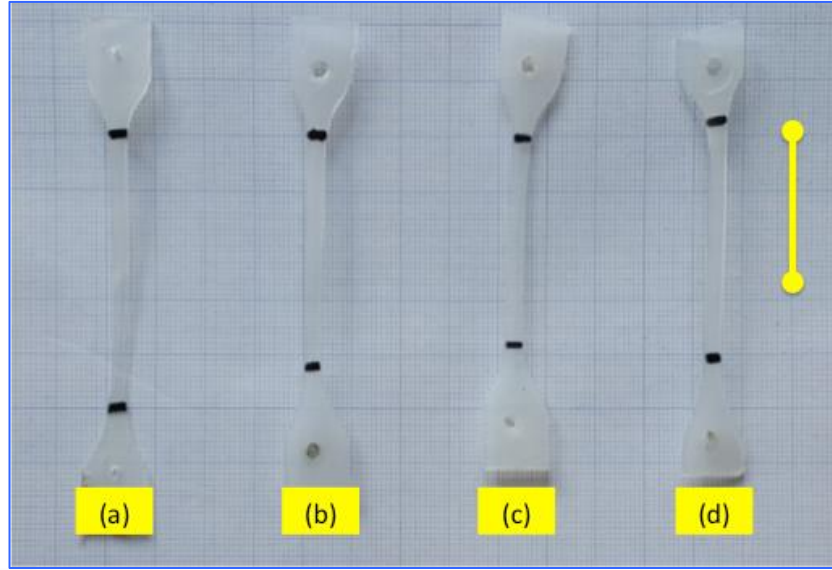
LDPE/PRX sistemine 4 phr OibPOSS veya OvPOSS ilave edildiğinde şekil geri kazanımın etkilendiği görülmektedir. OibPOSS'un plastikleştirici etkisi sebebiyle polietilen zincirlerinin daha hareketli olmasını sağladığından depolanan enerji miktarını azaltmakta böylelikle de şekil geri kazanım oranı ve hızı XLDPE'ye göre

düşmektedir. Ayrıca OibPOSS kullanıldığında oluşan çapraz bağlar, oktaizobütıl yan dallarının uzunluğu sebebiyle daha uzun olduğundan hafızalama sırasında bu bağlarda depolanan enerji miktarı da az olmaktadır. Öte yandan OvPOSS kullanıldığında hem geri dönüş hızı, hem de şekil geri kazanım oranı maksimum değerine ulaşmaktadır. Bunun öncelikli sebebi OvPOSS kullanıldığı durumda çapraz bağlanma yoğunluğunun en yüksek olmasıdır. Ayrıca OvPOSS'un yan dalları nispeten daha kısa olduğundan hafızalama sırasında aynı oranda deformasyona tabi tutulduğunda bağ gerginliği daha yüksek olacağından daha fazla enerji depolayabilmektedir.



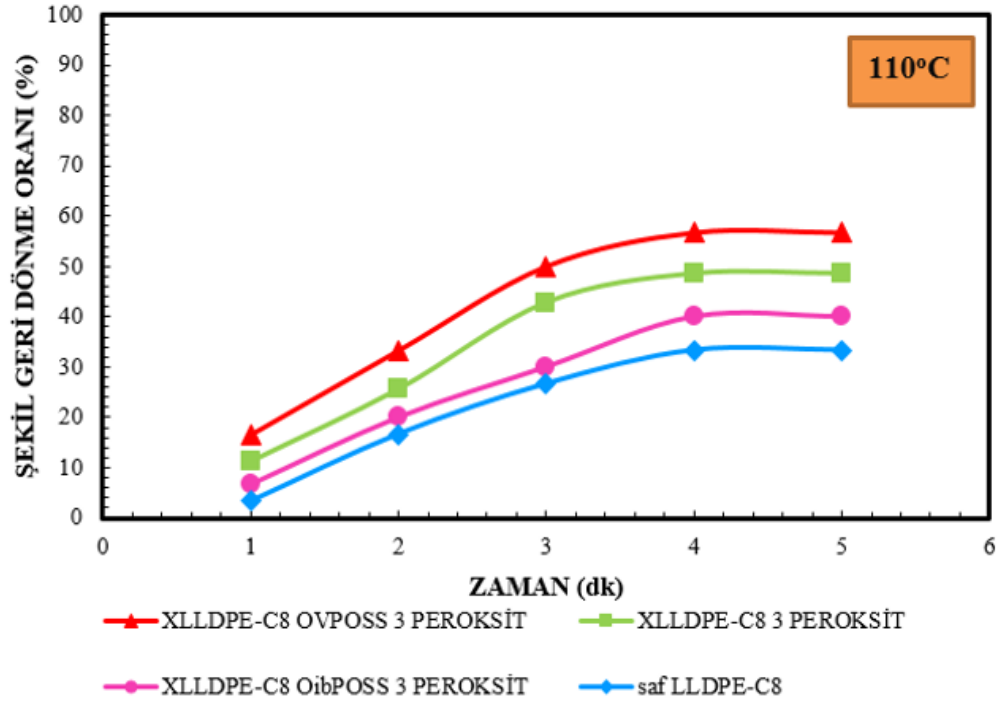
Şekil 3.56. LDPE/POSS/PRX kompozitlerinin zamana karşı şekil geri kazanım oranları

Şekil hafıza testi sonrasında örneklerin son halleri Şekil 3.57'de verilmektedir. Görüldüğü gibi en çok kısalan örnek LDPE/OvPOSS/PRX sistemidir.



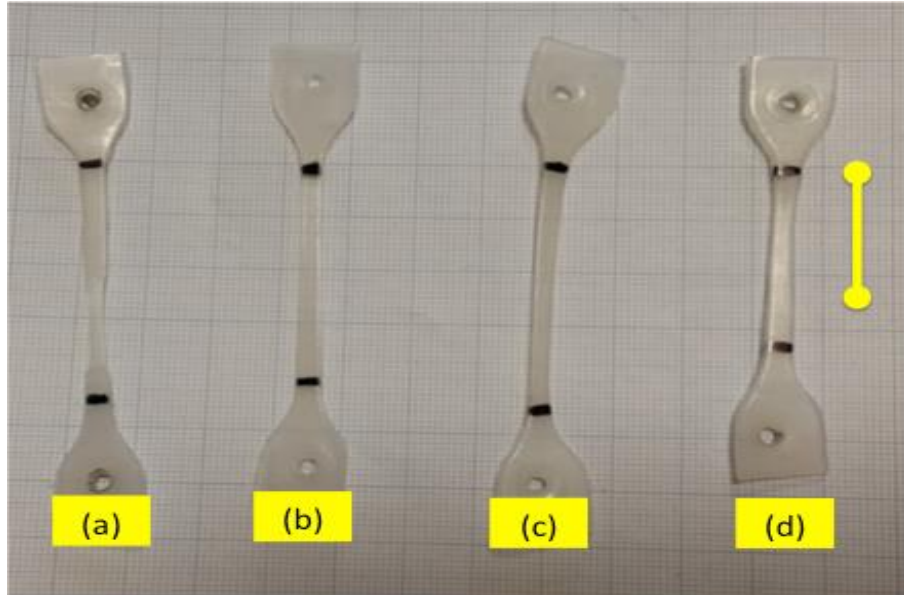
Şekil 3.57. XLDPE/POSS/PRX kompozitlerinin şekil hafıza sonrası görüntüleri a.) saf LDPE, b.) XLDPE/PRX, c.) XLDPE/OvPOSS/PRX, d.) XLDPE/OibPOSS/PRX (sarı dikey çizgi örneklerin ilk boyunu göstermektedir)

LLDPE-C8 matrisi kullanılarak hazırlanan kompozitlerin şekil hafıza özellikleri de Şekil 3.58’de gösterilmektedir. LDPE sistemine benzer biçimde saf LLDPE-C8’e göre çapraz bağlanmış tüm kompozitler daha fazla geri kazanım oranı göstermektedir. OibPOSS içeren LLDPE-C8 kompozitlerin geri dönüş oranları içermeyen çapraz bağlı LLDPE-C8’e göre nispeten daha düşüktür. En yüksek geri kazanım değeri OvPOSS kullanıldığı durumda elde edilmiştir.



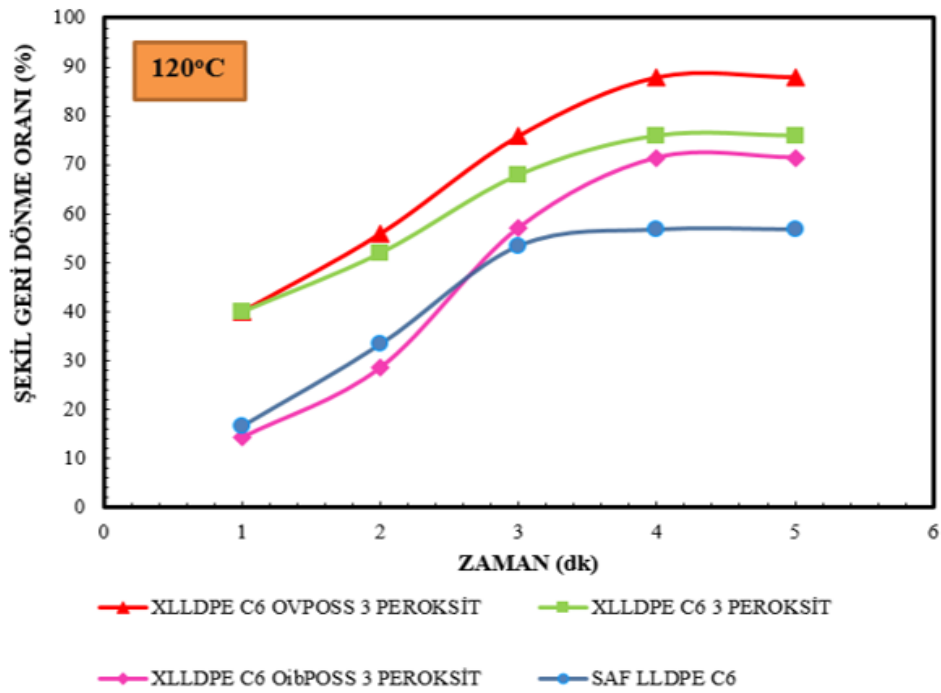
Şekil 3.58. LLDPE-C8/POSS/PRX kompozitlerinin zamana karşı şekil geri kazanım oranları

Şekil hafıza testi sonrasında LLDPE-C8 matrisli kompozitlerin son halleri Şekil 3.59’da gösterilmektedir.



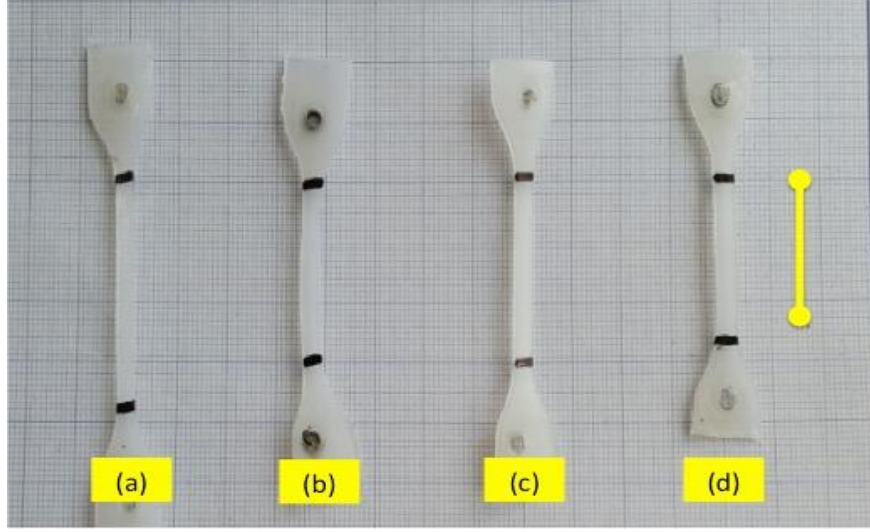
Şekil 3.59. XLLDPE-C8/POSS/PRX kompozitlerinin şekil hafıza sonrası görüntüleri: a.) saf LLDPE-C8, b.) XLLDPE-C8/PRX, c.) XLLDPE-C8/OibPOSS/PRX, d.) XLLDPE-C8/OvPOSS/PRX (sarı dikey çizgi örneklerin ilk boyu göstermektedir)

LLDPE-C6 matrisi kullanılarak hazırlanan kompozitlerin şekil hafıza özellikleri de Şekil 3.60'ta gösterilmektedir. Burada ilk göze çarpan durum, LLDPE-C8 ve LDPE'e kıyasla toplam geri kazanım değerlerinin LLDPE-C6'da yüksek olmasıdır. LDPE sistemine benzer biçimde saf LLDPE-C6'ya göre çapraz bağlanmış tüm kompozitler daha fazla geri kazanım oranı göstermektedir. OibPOSS içeren LLDPE-C6 kompozitlerin geri dönüş oranları içermeyen çapraz bağlı LLDPE-C6'ya göre nispeten daha düşüktür. En yüksek geri kazanım değeri OvPOSS kullanıldığı durumda %90 mertebelerinde elde edilmiştir.



Şekil 3.60. LLDPE-C6/POSS/PRX kompozitlerinin zamana karşı şekil geri kazanım oranları

Şekil 3.61'de ise şekil hafıza testi sonrası numunelerin görünümü gösterilmektedir. Görüldüğü gibi OvPOSS içeren kompozitte geri dönüş oranı diğerlerine göre en yüksektir.



Şekil 3.61. XLLDPE-C6/POSS/PRX kompozitlerinin şekil hafıza sonrası görüntüleri: a.) saf LLDPE-C6, b.) XLLDPE-C6/PRX, c.) XLLDPE-C6/OibPOSS/PRX, d.) XLLDPE-C6/OvPOSS/PRX (sarı dikey çizgi örneklerin ilk boyunu göstermektedir)

Polietilen türlerinin geri dönüş oranları kendi aralarında karşılaştırıldığında POSS olmadığı durumda geri dönüş oranı en fazla XLLDPE-C6’da elde edilmiş, XLLDPE-C8 ve LDPE arasında bariz bir fark elde edilmemiştir. Bunun bir sebebi olarak çapraz bağlanmaya katılan yan dalların uzunluğunun farkı öne sürülebilir. En uzun yan dallar LDPE’dedir. Bu sebeple programlama sırasında yan dallardan oluşan çapraz bağlar daha az gerilecek, rotasyon ve kayma hareketleri sebebiyle gerginlikleri, bir diğer deyişle depolayacakları enerji azalacaktır. Ardından LLDPE-C8 ve LLDPE-C6 gelmektedir. Bu polietilen türlerinde yan dallar sırayla 4 ve 3 karbonludur. Yan daldaki karbon sayısı azaldıkça yan dallar üzerinden gerçekleşen çapraz bağların da boyu kısılacığından programlama aşamasında daha gergin olacaklar ve şekil geri kazanımı aşamasında daha fazla enerji sayesinde daha çok geri kazanım gerçekleşebilecektir.

Bir diğer önemli kavram da şekil kararlılığıdır. Programlama sonrası deformasyon gerçekleştikten sonra polimerin şeklini sabitleme yeteneğine ‘şekil kararlılığı’ denir. Malzemenin deforme edildiği geçici şeklinin sabitlemesinin bir ölçüsüdür. Şekil kararlılığını polietilenlerde kristal bölgeler sağlar. Şekil kararlılık yüzdesi Denklem (3.6) ile hesaplanır ve R_f ile gösterilir;

$$R_f (\%) = [(l_D^I - l_0) / (l_D - l_0)] \times 100 \quad (3.6)$$

Burada;

l_D^I : Geçici şeklin sabitletmesinin ardından yükün kaldırılması ile kısalmaya bağlı oluşan boy.

l_D : Malzemenin geçici şekline deforme edildiği boy

l_0 : Malzemenin ilk boyudur.

R_f değeri şekil sabitleyici olan kristalin fazın içeriği ile artmaktadır. Kristalinite değeri arttıkça malzeme deforme olduğu şekilde kararlılık sağlayacaktır.

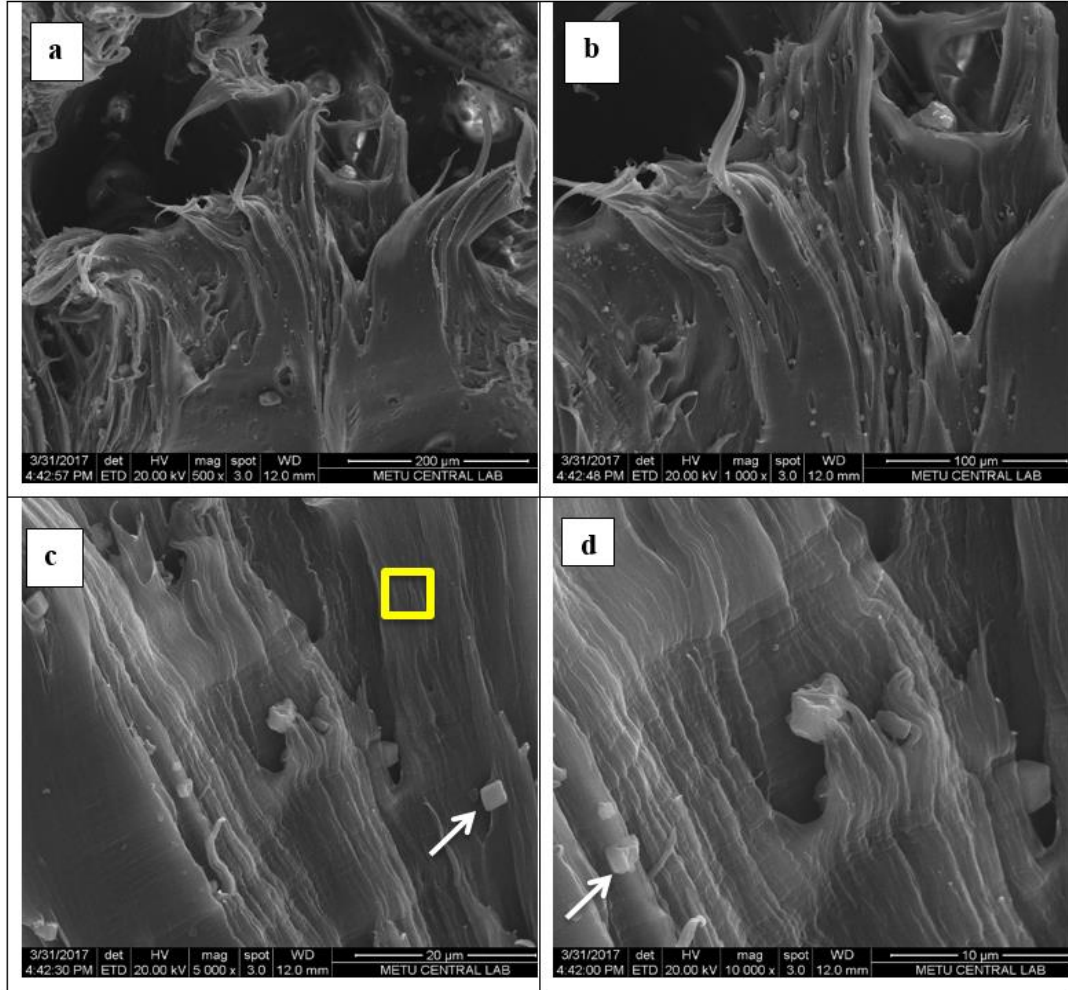
Çalışma kapsamında şekil hafıza özellikleri nispeten daha yüksek elde edilen OvPOSS katkılı 3 phr peroksit içeren kompozitlerin R_r , R_f , X_c ve V_c değerleri Tablo 3.7’de gösterilmektedir. Görüldüğü gibi geri dönüş oranı ile çapraz bağ yoğunluğu arasında bir ilişki vardır. Çapraz bağ yoğunluğu yüksek olan XLLDPE-C6/OvPOSS/3 PRX sisteminin geri dönüş oranı en yüksektir. Çünkü çapraz bağlar deformasyon esnasında enerjinin depolandığı yerlerdir. Ne kadar çok çapraz bağ mevcut ise o kadar yüksek bir enerji ile geri dönüş gerçekleşir. Diğer bir durum ise şekil kararlılık oranı ile kristalinite yüzdesi arasındaki ilişkidir. Yukarıda da kısaca anlatıldığı gibi kristalin bölgeler programlama sırasında eriyerek deformasyona imkan tanırırlar, ancak soğutma ile yeniden tesis edilen kristaller verilen geçici şeklin muhafaza edilmesini sağlar. Bu sebeple kristalinitesi en yüksek olan XLLDPE-C6/OvPOSS/3 PRX’de şekil kararlılık oranı da en yüksektir.

Tablo 3.7. OvPOSS katkılı 3 phr PRX içeren kompozitlerin R_r , R_f , X_c ve V_c değerleri

Örnek	R_r (%)	R_f (%)	X_c (%)	$V_c \times 10^6$ (mol/cm ³)
XLDPE/OvPOSS/3 PRX	55	87	11	57
XLLDPE-C8/OvPOSS/3 PRX	56	90	12	96
XLLDPE-C6/OvPOSS/3 PRX	88	95	23	261

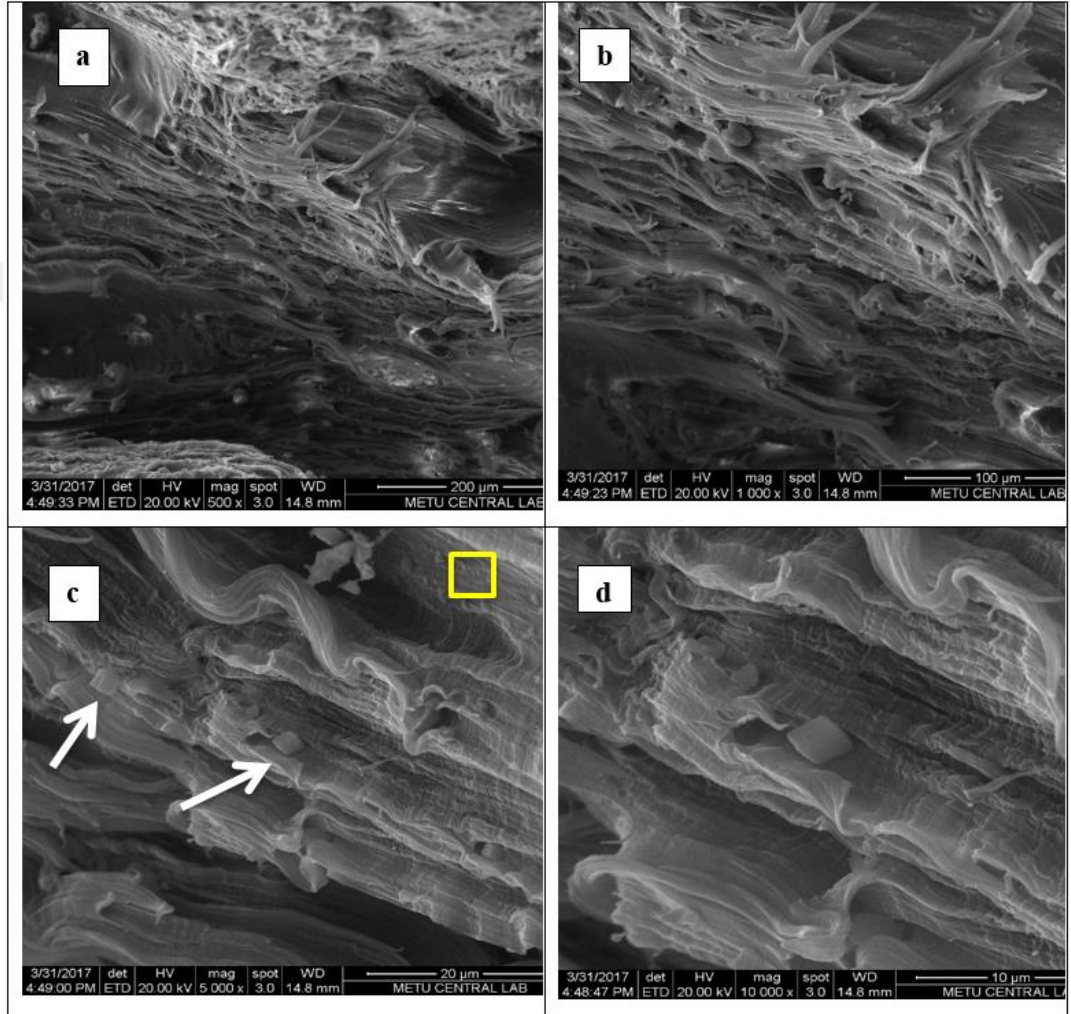
3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Şekil 3.62 a-d'de LDPE/Oktaizobütil POSS kompozitlerinin farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri sunulmaktadır. Çekme yükü altında kırılmış yüzey topolojisi, kırılmanın sünek olduğuna işaret etmektedir. Yüzeyde çok sayıda fibrilasyon görülmektedir. Sünek kırılmaya bağlı olarak birçok akma/kayma bandı görülebilmektedir. Yüksek büyütme oranlarında ise en büyüğü 2-3 mikron mertebesinde olan OibPOSS tanecikleri görülebilmektedir. OibPOSS'un polietilen içerisinde çözünebilmesi sebebiyle görülebilen tanecik sayısı azdır. OibPOSS'un polietilende çözünerek yarattığı plastikleştirici etkisi mekanik testlerde de gözlenmiştir.



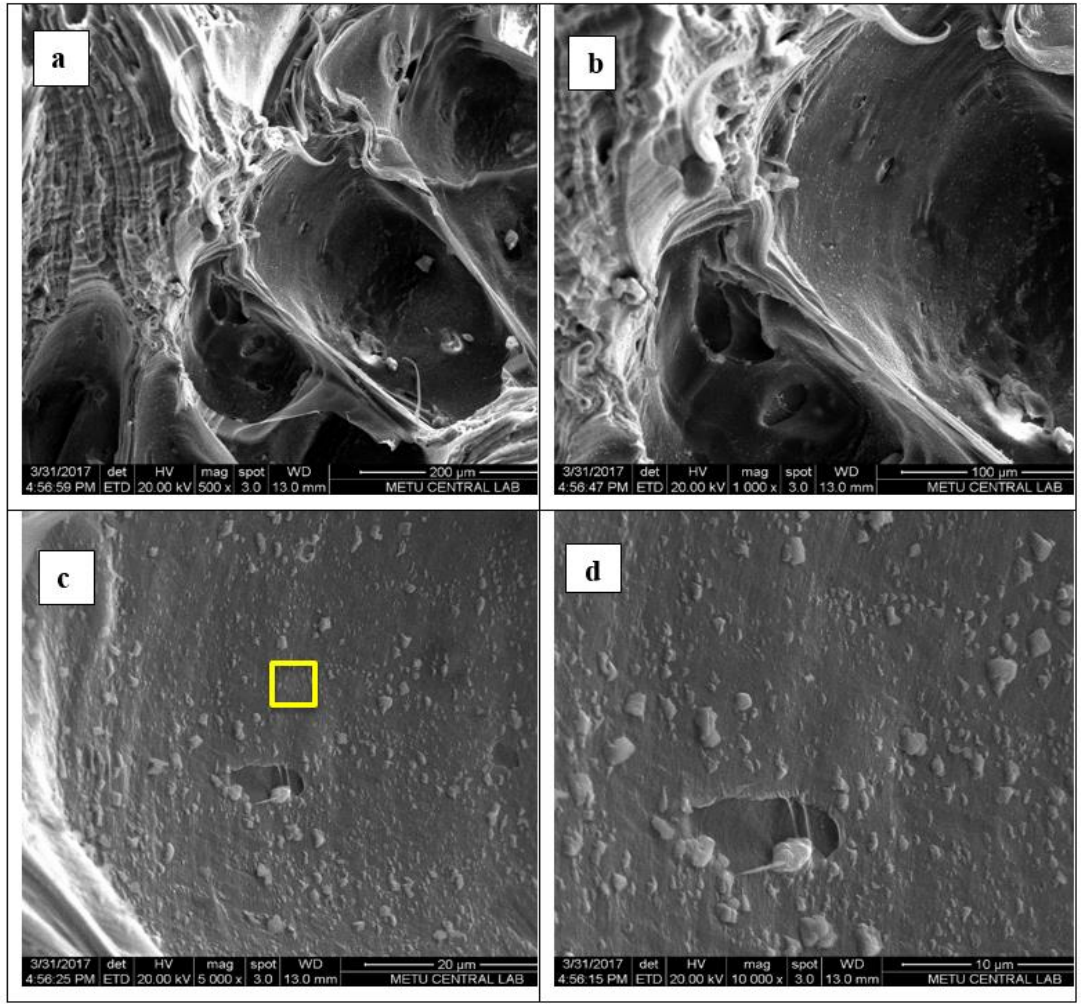
Şekil 3.62. LDPE/Oktaizobütil POSS kompozitlerinin farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 1000x, c) 5000x ve d) 10000x

Şekil 3.63'te LLDPE-C6/Oktaizobütıl POSS kompozitlerinin farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri görülmektedir. LDPE'de olduğu gibi kırılma sünek kırılmadır. Kırılma yüzeyinde plastik deformasyonu işaret eden çok sayıda fibril ve ondülasyon görülebilmektedir. Yüksek büyütme oranlarında seyrek de olsa birkaç OibPOSS taneciği görülebilmektedir.



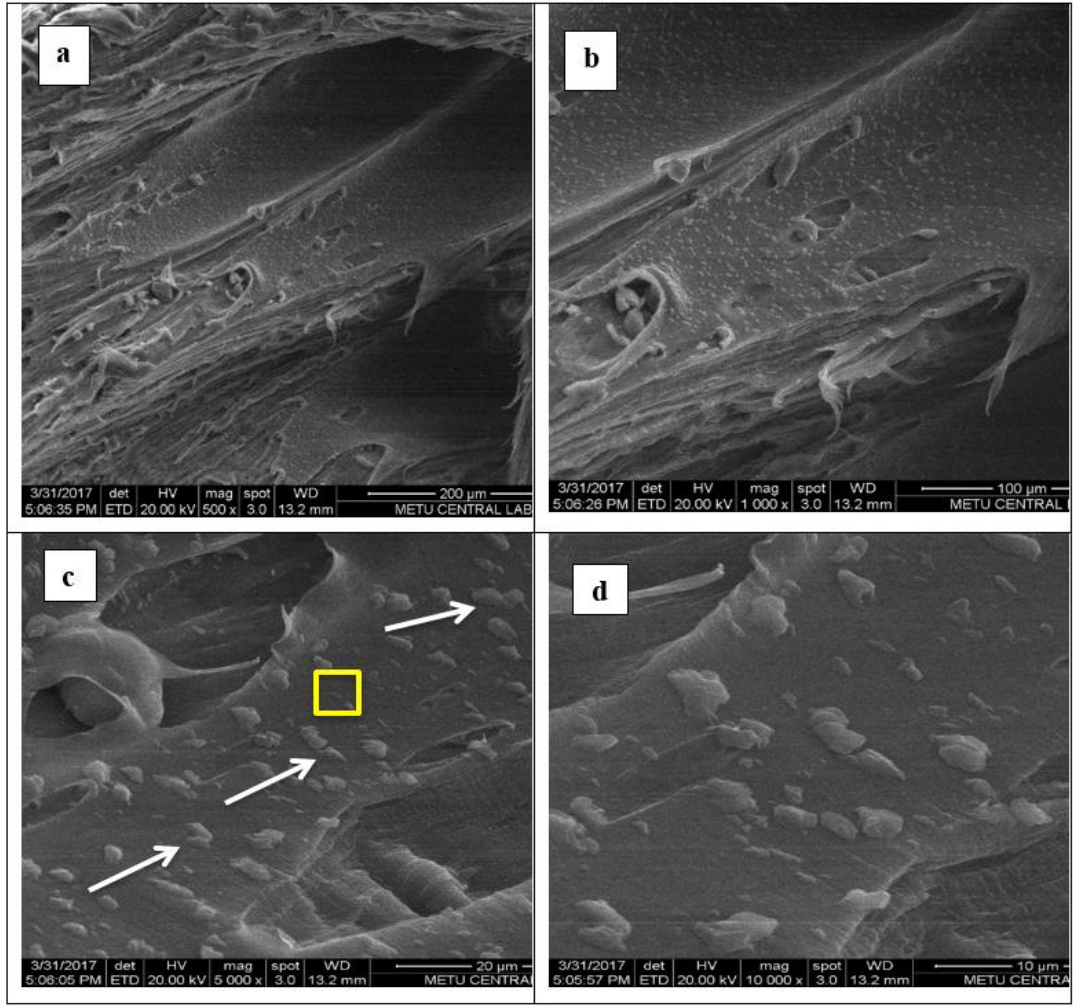
Şekil 3.63. LLDPE-C6/Oktaizobütıl POSS kompozitlerinin farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 1000x, c) 5000x ve d) 10000x

Şekil 3.64'te LDPE/Oktavinil POSS kompozitlerinin farklı büyütme oranlarında alınmış SEM fotoğrafları sunulmaktadır. Kırılma sünektir ve kırılma yüzeyinde çok sayıda uzamış fibril görülebilmektedir. OibPOSS'tan farklı olarak OvPOSS polietilende daha belirgin, 3-4 mikron boyutunu geçmeyen tanecikler halinde dağılmaktadır. Buna sebep olarak OvPOSS'un polietilen ile nispeten daha uyumsuz olması gösterilebilir. Ayrıca POSS/polimer arayüzeyinin ise uyumlu olduğu görülmektedir.



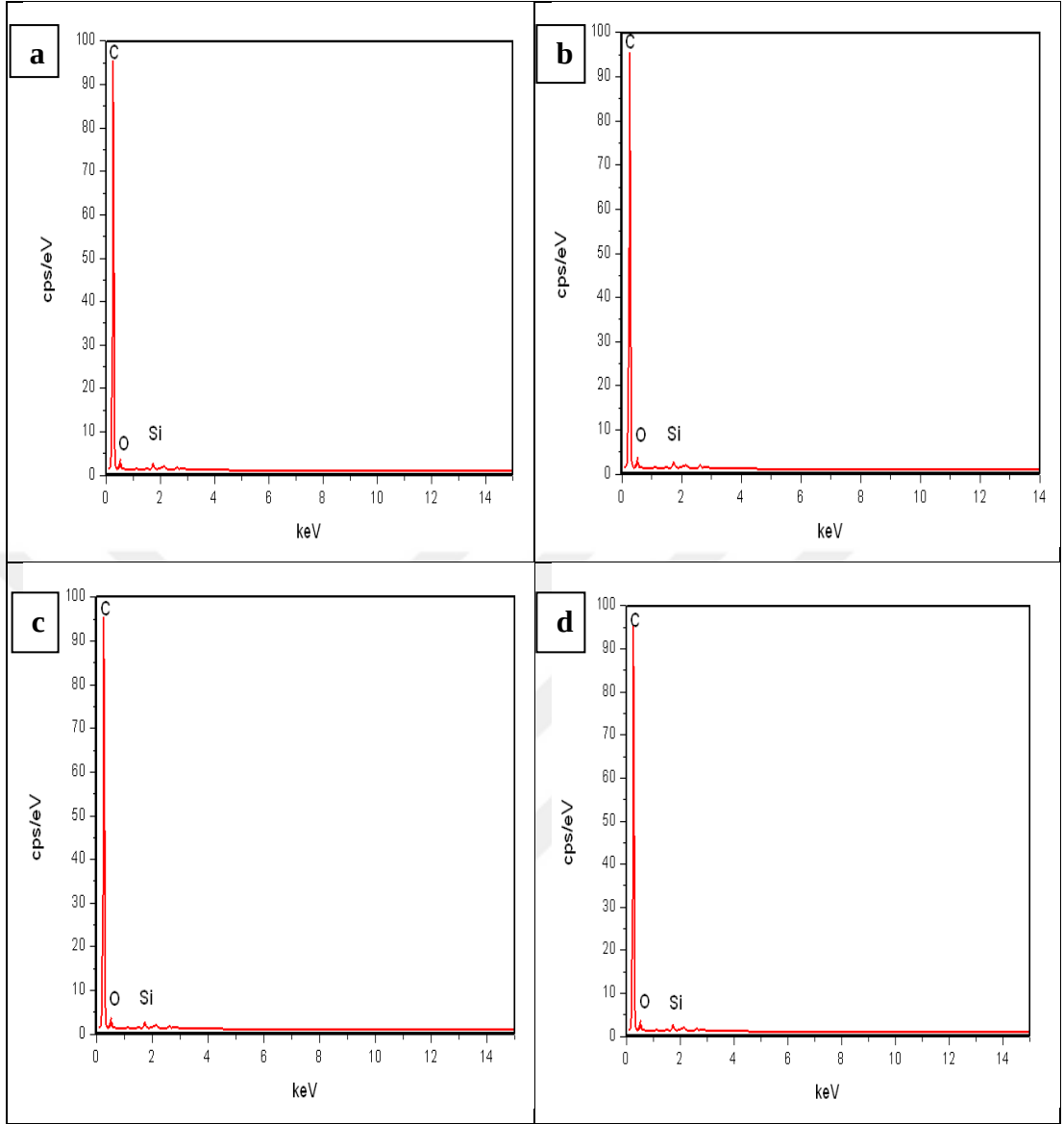
Şekil 3.64. LDPE/Oktavinil POSS kompozitlerinin farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 1000x, c) 5000x ve d) 10000x

Şekil 3.65'te LLDPE-C6/Oktavinil POSS kompozitlerinin farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri verilmektedir. Diğer örneklerde olduğu gibi bu durumda da kırılma sünek kırılmazdır. LLDPE-C6 içinde OvPOSS dağılımı, LDPE içinde OvPOSS dağılımına kıyasla farklı olarak burada daha büyük partikül boyutuna sahiptir. En yüksek tanecik boyutu bu durumda 5 mikron mertebesine çıkmaktadır. POSS/polimer arayüzeyi ise uyumlu görünmektedir.



Şekil 3.65. LLDPE-C6/Oktavinil POSS kompozitlerinin farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 1000x, c) 5000x ve d) 10000x

Polietilen içerisinde POSS'ların martiste varlığını ispatlayabilmek adına SEM sırasında EDX analizi de yapılmıştır. Yukarıda tartışılan SEM fotoğraflarında sarı kare ile işaretlenmiş alanlardan alınan EDX spektrumları Şekil 3.66'da gösterilmektedir. Taranan bölgeler özellikle taneciklerin görülmediği, polimer matris bölgeleri olarak seçilmiştir. Görüldüğü gibi yüksek oranda karbonun yanı sıra POSS'ların yapısındaki oksijen ve silikon atomlarının da bu bölgelerde varlığı matris içerisinde SEM'in çözünürlüğü sınırı dışında veya çözülmüş vaziyette POSS yapılarının da olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 3.66. Polietilen/POSS karışımlarının EDX grafikleri a)LDPE/Oktaizobütil POSS, b)LLDPE-C6/Oktaizobütil POSS, c)LDPE/Oktavinil POSS, d)LLDPE-C6/Oktavinil POSS

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında servis sıcaklığı düşük olan polietilenin hem dezavantaj oluşturan özelliklerini iyileştirmek, hem de yeni nesil katkıları olan POSS'ları kullanarak çapraz bağlanma verimliliğini arttırmak hedeflenmiştir. Böylece yapısal, reolojik, mekanik, termal, şekil hafıza ve morfolojik özelliklerinin iyileştirilmesi ile birlikte ısı ile büzüşebilen (heat shrinkable tubes) kablo uygulamalarında kullanılabilir olacağı düşünülmektedir. Şekil geri kazanım oranları sadece peroksit ile çapraz bağlanılarak kullanılan ısıyla büzüşen kablolarla kıyasla, OvPOSS ilavesi ile şekil geri kazanımı artmıştır. Bu sayede daha üstün özellikler gösteren kompozitler elde edilmiştir.

Bu tez çalışması ile;

- i. Literatürde ilk defa, polietilen kimyasal mimarisi düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE-C6, LLDPE-C8) için karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.
- ii. Literatürde ilk defa, PRX konsantrasyonuna bağlı olarak iki farklı POSS türünün etkileri ele alınmıştır.

FTIR analizleri sonucunda OibPOSS ile hazırlanan kompozitlerin çapraz bağlanma etkileşimleri gözlenememiştir. OvPOSS kullanılarak hazırlanan kompozitlerde çapraz bağlanma ile meydana gelen yapısal değişiklikler incelenebilmiştir. Vinil grubunun tepkimeye girdiğini ve çapraz bağlı polimerik matris içine de dahil olduğu spektrum piklerinden gözlenebilmiştir.

Reometre analizleri sonucunda; 3 phr oranında PRX kullanıldığında diğer oranlara kıyasla çapraz bağlanmanın daha fazla gerçekleştiği, hatta depo modülündeki artışın kayıp modülüne oranla çok fazla olduğu ve kompozitlerin bu oranda elastik özellikler sergilediği gözlenmiştir. LDPE/3 PRX kullanılarak hazırlanan karışımların depo/kayıp modül oranı 2 kat artmıştır. LDPE/Oktavinil POSS/PRX kompozitlerinde, POSS'un miktarı az olmasına rağmen depo/kayıp modülü 6 katına

çıkıştır. Bu sayede istenilen çapraz bağlanma değeri için PRX miktarı azaltılarak, PRX yerine az miktarda Oktavinil POSS ilavesi ile de aynı çapraz bağ yoğunluğu elde edilebileceği sonucuna varılmıştır. LDPE/OvPOSS/3 PRX kompozitlerinin depo modülleri 120 kPa civarındayken, LLDPE-C8/OvPOSS/3 PRX kompozitlerinin depo modülleri 200 kPa ve de LLDPE-C6/OvPOSS/3 PRX kompozitlerinin depo modülleri 600 kPa değerinde sonuçlar vermektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda LLDPE-C6 kullanıldığında daha elastik özelliklerde kompozitlerin elde edildiği görülmüştür. Çapraz bağ yoğunlukları da hesaplanmış olup peroksit miktarı ile arttığı gözlenmiştir. OibPOSS ilavesi çapraz bağ yoğunluğunu bir miktar düşürücü bir etkiye sahipken, OvPOSS ilavesi çapraz bağ yoğunluğunu arttırdığı görülmüştür.

Termal testler sonucunda çapraz bağlanmış kompozitlerin kristalinite ve kristal kalınlığının peroksit miktarına bağlı olarak azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi çapraz bağ yoğunluğunun artışına bağlı olarak makromolekül zincirlerinin katlanmasını engelleyici etkiye sebep olduğu, bu nedenle de kristallerin kalınlıklarının azaldığı görülmüştür.

Çekme testi sonuçlarından peroksit miktarı arttıkça kopma dayanımı ve kopma uzama (%) değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Bunun sebebi PRX ile hazırlanan karışımların çapraz bağlandıkça kauçuğa benzer elastik davranış sergilemesidir. OibPOSS'un plastikleştirici etkiye sebep olarak, uzama değerlerini düşürdüğü gözlenmiştir. OvPOSS ilavesi ile çapraz bağ yoğunluğunun artmasına bağlı olarak, rijit çapraz bağların oluşması da kopma uzama değerlerini azaltmaktadır.

Şekil hafıza özellikleri değerlendirilecek olursa saf polietilenlerin şekil geri dönme oranları düşüktür. Çapraz bağlandıklarında bu geri dönme oranı artmaktadır. Literatür çalışmaları incelendiğinde katkıların şekil hafıza özelliklerinin düşmesine sebep olduğu bilinmektedir. OibPOSS'un plastikleştirici etkisiyle çapraz bağlanmış örneklerle kıyasla şekil geri dönme oranı daha düşüktür. Ancak kullanılan OvPOSS çapraz bağlanma yapısında yer aldığından şekil hafıza özelliğinin iyileşmesine sebep olmuştur. Ayrıca düşük yoğunluklu polietilen ile lineer düşük yoğunluklu polietilenin şekil hafıza özellikleri kıyaslandığında, lineer yapıda olan polietilen türünün özellikleri daha iyi gelmiştir.

Morfolojik analizler sonucunda örneklerin sünek davranış sergilediği görülmüştür. OibPOSS'un matris içerisinde çözündüğü, OvPOSS ile hazırlanan kompozitlerde de POSS'un 3-5 mikrometre seviyelerinde büyük partikül boyutlarda dağıldığı gözlenmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] Peacock A. J., The Chemistry of Polyethylene, *Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews*, 2001, **41**(4), 285-323.
- [2] Krupa I., Luyt A. S., Thermal Properties of Uncross-linked and Cross-linked LLDPE/Wax Blends, *Polymer Degradation and Stability*, 2000, **70**, 111-117.
- [3] Almasri A. M., Oxygen Permeability Coefficient of High Density Polyethylene/Cu Nanofibers Nanocomposites below Percolation, *Materials Research*, 2015, **18**(5), 1109-1114.
- [4] Miltz J., Narkis M., Characterization of Unloaded Crosslinked Polyethylene, *Polymer*, 1968, **9**, 173.
- [5] Wu J., Wu Z. L., Yang H., Zheng Q., Crosslinking of Low Density Polyethylene with Octavinyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane as the Crosslinker, *Royal Society of Chemistry Advances*, 2014, **4**, 44030-44038.
- [6] Tamboli S. M., Mhaske S. T., Kale D. D., Crosslinked Polyethylene, *Indian Journal of Chemical Technology*, 2004, **11**, 853-864.
- [7] Jiao C. M., Wang Z. Z., Liang X. M., Hu Y., Non-isothermal Crystallization Kinetics of Silane Crosslinked Polyethylene, *Polymer Testing*, 2005, **24**, 71-80.
- [8] Liu S-Q., Gong W-G., Zheng B-C., The Effect of Peroxide Cross-linking on the Properties of Low-Density Polyethylene, *Journal of Macromolecular Science, Part B. Physics*, 2014, **53**, 67-77.
- [9] Galli P., Vecellio G., Polyolefins: The Most Promising Large-Volume Materials for the 21st Century, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, **42**(3), 396-415.
- [10] Basfar A. A., Mosnacek J., Shukri T. M., Bahattab M. A., Noireaux P., Courdreus A., Mechanical and Thermal Properties of Blends of Low-Density Polyethylene and Ethylene Vinyl Acetate Crosslinked by Both Dicumyl Peroxide and Ionizing Radiation for Wire and Cable Applications, *Wiley Periodicals, Inc. J Appl Polym Sci*, 2008, **107**, 642-649.
- [11] Khonakdar H. A., Morshedien J., Eslami H., Shokrollahi F., Study of Heat Shrinkability of Crosslinked Low-Density Polyethylene/Poly(ethylene vinyl acetate) Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, **91**, 1389-1395.
- [12] Tai H-J., Molecular Structure Evolution in Peroxide-initiated Crosslinking of an Ethylene Vinyl Acetate Copolymer and a Metallocene Polyolefin Elastomer, *Polym Eng Sci*, 1999, **39**(9), 1577.

- [13] Lyons B. J., The Effect of Radiation on the Solubility and other Properties of High and Linear Low Density Polyethylene, *Radiat. Phys. Chem.*, 1983, **22**, 135.
- [14] Rado R., Zelenak P., Applications of Crosslinked Polyethylene, *Int. Polym. Sci. Tech.*, 1992, **19**, 72-77.
- [15] Chodak I., Properties of Crosslinked Polyolefin-based Materials, *J. Prog. Polym. Sci.*, 1995, **20**, 1165.
- [16] Morshedian J., Hoseinpour P. M., Polyethylene Cross-linking by Two-step Silane Method: A Review, *Iranian Polymer Journal*, 2009, **18**(2), 103-128.
- [17] Vasile C., Pascu M., *Practical guide to polyethylene*, Rapra Technology, Shrewsbury, 2005.
- [18] Halary J. L., Lauprêtre F., Monnerie L., *Polymer Materials: Macroscopic Properties and Molecular Interpretations*, Wiley, Hoboken, 2011.
- [19] Meola C., Giorleo G., Prisco U., Experimental Evaluation of Properties of Cross-linked Polyethylene, *Materials and Manufacturing Processes*, 2003, **18**(1), 135-145.
- [20] Rizzo P., Baione F., Guerra G., Martinetto L., Albizzati E., Polyethylene Unit Cell and Crystallinity Variations as a Consequence of Different Cross-linking Processes, *Macromolecules*, 2001, **34**, 5175-5197.
- [21] Smedberg A., Hjertberg T., Gustafsson B., Effect of Molecular Structure and Topology on Network Formation in Peroxide Crosslinked Polyethylene, *Polymer*, 2003, **44**, 3395-3405.
- [22] Sajkiewicz P., Phillips P.J., Peroxide Crosslinking of Linear Low-density Polyethylenes with Homogeneous Distribution of Short Chain Branching, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1995, **33**(5), 853–862.
- [23] Hlangothi S. P., Krupa I., Djokovic V., Luyt A. S., Thermal and Mechanical Properties of Cross-linked and Uncrosslinked Linear Low-density Polyethylene–wax Blends, *Polymer Degradation and Stability*, 2003, **79**, 53–59.
- [24] Luyt A. S., Krupa I., Thermal Properties of Uncross-linked and Cross-linked LLDPE/wax Blends, *Polymer Degradation and Stability*, 2000, **70**, 111-117.
- [25] Celina M., George G.A., Characterisation and Degradation Studies of Peroxide and Silane Crosslinked Polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, 1995, **48**, 297-312.
- [26] Cameron R., Lien K., Lorigar P., Advances in Silane Cross-linkable Polyethylene, *Wire Journal International*, 1990, **23**(12), 56–58.

- [27] Kolesov I. S., Radusch H.-J., Multiple Shape-memory Behavior and Thermal-Mechanical Properties of Peroxide Cross-linked Blends of Linear and Short-chain Branched Polyethylenes, *Express Polymer Letters*, 2008, **2**(7), 461-473.
- [28] Khonakdar H. A., Morshedian J., Wagenknecht U., Jafari S. H., An Investigation of Chemical Crosslinking Effect on Properties of High-Density Polyethylene, *Polymer*, 2003, **44**, 4301- 4309.
- [29] Zhang W., Fu B. X., Seo Y., Schrag E., Hsiao B., Mather P. T., Yang N-L, Xu D., Ade H., Rafailovich M., Sokolov J., Effect of Methyl Methacrylate/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Random Copolymers in Compatibilization of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Blends, *Macromolecules*, 2002, **35**, 8029-38.
- [30] Kuo S-W., Chang F. C., POSS Related Polymer Nanocomposites-Review Article, *Progress in Polymer Science*, 2011, **36**(12), 1649-1696.
- [31] Feher F. J., Luecke S., Schwab J. J., Lichtenhan J. D., Phillips S. H., Lee A., Hybrid Materials from Epoxide-substituted POSS Frameworks, *Abst. Pap.Am. Chem. Soc.*, 2000, **219**, 362.
- [32] Lichtenhan J. D., Feher F. J., Schwab J. J., Zheng S., Reactive Grafting and Compatibilization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, 2005, US 6933345 B1, *United States Patent Application*.
- [33] Kodal M., Plastikleştirilmiş Poli(Laktik Asit) Temelli Kompozitlerinin Fiziksel Özellikleri ve Kristalizasyon Davranışının İncelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 379726.
- [34] Ota S., Current Status of Irradiated Heat Shrinkable Tubing in Japan, *J.Radiat. Phys. Chem.*, 1981, **18**, 81–87.
- [35] Raychem Corporation, Improvements in and relating to the production of articles having plastic memory, 1961, Patent GB 990235 (A), United Kingdom.
- [36] Lendlein A., Kelch S., Shape Memory Polymers:Reviews, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2034–2057.
- [37] Liu C., Qin H., Mather P.T., Review of Progress in Shape Memory Polymers, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 1543–1558.
- [38] Ratna D., Karger-Kocsis J., Recent Advances in Shape Memory Polymers and Composites: A Review, *J. Mater. Sci.*, 2008, **43**, 254–269.
- [39] Hu J. L., Chen S., A Review of Actively Moving Polymers in Textile Applications, *J. of Material Chem.*, 2010, **20**, 3346-3355.
- [40] Behl M., Lendlein A., Overview of Shape-Memory Polymers, Editörler: Leng J., Liu Y., *Shape-Memory Polymers and Multifunctional Composites*, 1st edition, Taylor & Francis, United States, 1-20, 2010.

- [41] Behl M., Lendlein A., Actively Moving Polymers, *Soft Matter*, 2006, **3**, 58–67.
- [42] Ohki T., Ni Q. Q., Ohsako N., Iwamoto M., Mechanical and Shape Memory Behaviour of Composites with Shape Memory Polymer, *Composites: Part A*, 2004, **35**, 1065–1073.
- [43] Mather P. T., Luo X., Rousseau I. A., Shape Memory Polymer Research, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2009, **39**, 445–471.
- [44] Yan B., Gu S., Zhang Y., Polylactide-based Thermoplastic Shape Memory Polymer Nanocomposites, *European Polymer Journal*, 2013, **49**, 366–378.
- [45] Domeier L., Nissen A., Goods S., Whinnery L.R., McElhanon J., Thermomechanical Characterization of Thermoset Urethane Shape-memory Polymer Foams, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, **115**, 3217–3229.
- [46] Melo R. P. M., Marques M. F. V., Synthesized via Peroxide for Oil Pipes, Starting from Different Commercial Polyethylenes: Influence of Comonomer and Catalyst Type, *Macromolecular Symposia*, 2011, **299**, 246-253.
- [47] Smedberg A., Hjertberg T., Gustafsson B., Effect of Molecular Structure and Topology on Network Formation in Peroxide Crosslinked Polyethylene, *Polymer*, 2003, **44**, 3395-3405.
- [48] Bee S. T., Hassan A., Ratnam C. T., Tee T. T., Sin L. T., Hui D., Dispersion and Roles of Montmorillonite on Structural, Flammability, Thermal and Mechanical Behaviours of Electron Beam Irradiated Flame Retarded Nanocomposite, *Composites: Part B*, 2014, **61**, 41–48.
- [49] Gao J. G., Zhang H., Li L. L., Zhang J., Guo N., Zhang X. H., Study on Space Charge Characteristics of XLPE/O-MMT Nanocomposites, *Acta Polymerica Sinica*, 2013, **1**, 126-133.
- [50] Li X., Xu M., Zhang K., Xie D., Cao X., Liu X., Influence of Organic Intercalants on the Morphology and Dielectric Properties of XLPE/montmorillonite Nanocomposite Dielectrics, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2014, **21**(4), 1705-1717.
- [51] Chen W., Lai S., Quiu R., Tang S. X., Role of Silane Crosslinking on the Properties of Melt Blended Metallocene Polyethylene-g-silane/clay Nanocomposites at Various Clay Contents, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **124**, 2669–2681.
- [52] Chen W. C., Lai S. M., Yang C-H., Tang S. X., Liao Z-C., Effect of Clay Types on the Properties of Silane Compatibilized Metallocene Polyethylene/Clay Nanocomposites, *Polymers & Polymer Composites*, 2015, **23**(7), 451-460.
- [53] Shojaei A., Behradfar A., Sheikh N., Effect of Organoclay Loading and Electron Beam Irradiation on the Physico-mechanical Properties of Low-

Density Polyethylene/Ethylene-vinyl Acetate Blend, *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, **22**(12), 2352-2359.

- [54] Dubey K. A., Bhardwaj Y. K., Chaudhari C. V., Sabharwal S., LDPE/EVA/PCR/MWNT Nanocomposites: Radiation Crosslinking and Physicomechanical Characteristics, *Polymer Composites*, 2011, **32**(5), 737–746.
- [55] Josmin J. P., Mhetar V., Culligan S., Thomas S., Cross Linked Polyethylene/TiO₂ Nanocomposites: Morphology, Polymer/Filler Interaction, Mechanics and Thermal Properties, *Science of Advanced Materials*, 2013, **5**(4), 385-397.
- [56] Hui L., Schadler L. S., Nelson J. K., The Influence of Moisture on the Electrical Properties of Crosslinked Polyethylene/Silica Nanocomposites, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2012, **20**(2), 641-653.
- [57] Rezanejad S., Kokabi M., Shape Memory and Mechanical Properties of Cross-linked Polyethylene/Clay Nanocomposites, *European Polymer Journal*, 2007, **43**, 2856–2865.
- [58] Lim S. K., Hong E. P., Choi H. J., Chin I. J., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and Polyethylene Nanocomposites and Their Physical Characteristics, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010, **16**, 189-192.
- [59] Huang X., Xie L., Jiang P., Wang G., Yin Y., Morphology Studies and ac Electrical Property of Low Density Polyethylene/Octavinyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Composite Dielectrics, *European Polymer Journal*, 2009, **45**, 2172–2183.
- [60] Joshi M., Butola B. S., Studies on Nonisothermal Crystallization of HDPE/POSS Nanocomposites, *Polymer*, 2004, **45**, 4953–4968.
- [61] Grala M., Bartczak Z., Morphology and Mechanical Properties of High Density Polyethylene-POSS Hybrid Nanocomposites Obtained by Reactive Blending, *Polymer Engineering & Science*, 2015, **55**, 2058–2072.
- [62] Panaitescu D. M., Frone A. N., Radovici C., Nicolaea C., Perrin F. X., Influence of Octyl Substituted Octakis(dimethylsiloxy) Octasilsesquioxane on Themorphology and Thermal and Mechanical Properties of Low Density Polyethylene, *Polym Int*, 2014, **63**, 228–236.
- [63] Gao J., Hua D., Du Y., Li X., Rheology, Crystallization Kinetics and Mechanical Properties of HDPE/Vinyl-POSS Nanocomposites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2011, **50**, 1429–1437.
- [64] Zuidema H., Peters GWM., Meijer HEH., Development and Validation of a Recoverable Strain-based Model for Flow-induced Crystallization of Polymers, *Macromolecular Theory and Simulations*, 2001, **10**(5), 447-60.

- [65] Hu J., *Advances in Shape Memory Polymers*, Woodhear Publishing, Oxford, 2013.
- [66] Kim B. K., Lee S. Y., Xu M., Polyurethanes Having Shape Memory Effects, *Polymer*, 1996, **37**, 5781-5793.
- [67] Liu C., Chun S. B., Mather P. T., Zheng, L., Haley E. H., Coughlin E. B., Chemically Cross-Linked Polycyclooctene: Synthesis, Characterization and Shape Memory Behavior, *Macromolecules*, 2002, **35**, 9868-9874.
- [68] Gu S., Yan B., Liu L., Ren J., Carbon Nanotube-Polyurethane Shape Memory Nanocomposites with Low Trigger Temperature, *Eur. Polym. J.*, 2013, **49**(12), 3867–3877.
- [69] Meng H., Li G., A Review of Stimuli-Responsive Shape Memory Polymer Composites, *Polymer*, 2013, **54**(9), 2199–2221.
- [70] Ma L., Zhao J., Wang X., Chen M., Liang Y., Wang Z., Yu Z., Hedden R.C., Effects of Carbon Black Nanoparticles on Two-way Reversible Shape Memory in Crosslinked Polyethylene, *Polymer*, 2015, **56**, 490-497.
- [71] Cho J. W., Lee S. H., Influence of Silica on Shape Memory Effect and Mechanical Properties of Polyurethane-Silica Hybrids, *European Polymer Journal*, 2004, **40**(7), 1343-1348.
- [72] Gall K., Dunn M. L., Liu Y., Internal Stress Storage in Shape Memory Polymer Nanocomposites, *Applied Physics Letters*, 2004, **85**, 290-292.
- [73] Liu Y., Gall K., Dunn M. L., McCluskey P., Thermo-mechanics of Shape Memory Polymer Nanocomposites, *Mechanics of Materials*, 2004, **36**, 929–40.
- [74] Gall K., Dunn M. L., Liu Y., Finch D., Lake M., Munshi N.A., Shape Memory Polymer Nanocomposites, *Acta Materialia*, 2002, **50**, 5115–26.
- [75] Zheng X., Zhou S., Li X., Weng J., Shape Memory Properties of Poly D,L-lactide/hydroxyapatite Composites, *Biomaterials*, 2006, **27**, 4288–95.
- [76] Koerner H., Price G., Pearce N.A., Alexander M., Vaia R.A., Remotely Actuated Polymer Nanocomposites–Stress Recovery of Carbon Nanotube Filled Thermoplastics, *Nature Materials*, 2004, **3**, 115–20.
- [77] Liang C., Rogers C. A., Malafeew E., Investigation of Shape Memory Polymers and Their Hybrid Composites, *J. Int. Mat. Sys. Struc.*, 1997, **8**, 380–386.
- [78] Demczyk B. G., Wang Y. M., Cumings J., Hetman M., Han W., Zettl A., Direct Mechanical Measurement of the Tensile Strength and Elastic Modulus of Multiwalled Carbon Nanotubes, *Mater. Sci. Eng. A*, 2002, **334**, 173–178.

- [79] Huang, H-M., Liu, I-C., Chang, C-Y., Tsai, H-C., Hsu, C-H., Tsiang, R. C-C., Preparing a Polystyrene-Functionalized Multiple-Walled Carbon Nanotubes via Covalently Linking Acyl Chloride Functionalities with Living Polystyryllithium, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2004, **42**, 5802–5810.
- [80] Jung, Y. C., Sahoo, N. G., Cho, J. W., Polymeric Nanocomposites of Polyurethane Block Copolymers and Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes as Crosslinkers, *Macromol. Rapid Commun.*, 2006, **27**, 126–131.
- [81] Spitalsky, Z., Tasis, D., Papagelis, K., Galiotis C., Carbon Nanotube–polymer Composites: Chemistry, Processing, Mechanical and Electrical Properties, *Progress in Polymer Science* , 2010, **35**, 357–401.
- [82] Lee, H. F., Yu, H. H., Study of Electroactive Shape Memory Polyurethane–Carbon Nanotube Hybrids, *Soft Matter*, 2011, **7**, 3801–7.
- [83] Cho, J. W., Kim, J. W., Jung, Y. C., Goo, N. S., Electroactive Shape-memory Polyurethane Composites Incorporating Carbon Nanotubes, *Macromol. Rapid Commun.*, 2005, **26**, 412–416.
- [84] Fonseca, M. A., Abreu, B., Goncalves, F. A. M. M., Ferreira, A. G. M., Moreira, R. A. S., Oliveira, M. S. A, Shape Memory Polyurethanes r-Reinforced with Carbon Nanotubes, *Compos. Struct.*, 2013, **99**, 105–11.
- [85] Lu, X-l., Lü, X-q., Wang, J-y., Sun, Z-j., Tong, Y-x., Preparation and Shape Memory Properties of TiO₂/PLCL Biodegradable Polymer Nanocomposites, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2013, **23**, 120–127.
- [86] Lee, K. M., Knight, P. T., Chung, T., Mather, P. T., Polycaprolactone-POSS Chemical/Physical Double Networks, *Macromolecules*, 2008, **41**, 4730–4738.
- [87] Bonifacio, A-T., Angel, R-U., Patrick, T. M., Microstructure and Phase Behavior of POSS/PCL Shape Memory Nanocomposites, *Macromolecules*, 2011, **44**, 5682–569.
- [88] Jeon, H. G., Mather, P. T., Haddad, T. S., Shape Memory and Nanostructure in Poly(norbornyl-POSS) Copolymers, *Polym Int.*, 2000, **49**, 453-457.
- [89] Bonifacio, A-T., Angel, R-U., Patrick, T. M., Nanoscale Order and Crystallization in POSS–PCL Shape Memory Molecular Networks, *Macromolecules*, 2015, **48** (16), 5770-5779.
- [90] Gu, S. Y., Gao, X. F., Improved Shape Memory Performance of Star-shaped POSS-Polylactide Based Polyurethanes (POSS-PLAUs), *RSC Adv.*, 2015, **5**, 90209-90216.
- [91] Yang, D., Gao, D., Zeng, C., Jiang, J., Xie, M., POSS-enhanced Shape-memory Copolymer of Polynorbornene Derivate and Polycyclooctene Through Ring-opening Metathesis Polymerization, *Reactive & Functional Polymers*, 2011, **71**, 1096–1101.

- [92] Mya, K. Y., Gose, H. B., Pretsch, T., Bothe, M., He, C., Star-shaped POSS-Polycaprolactone Polyurethanes and Their Shape Memory Performance, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 4827.
- [93] Rauwendaal C., *Polymer Extrusion*, 4th ed., Hanser Publishers, New York, 2001.
- [94] Goffreda F., Griff A., Livinghouse T., Walsh T., Scuralli J., *Tool and Manufacturing Engineers Handbook: Plastic part manufacturing*, 5th ed., Society of Manufacturing Engineers, New York, 1998.
- [95] Çelik H., Silikon Elastomer/Sürekli Elyaf Kompozitlerinde Arayüzey Yapışmasının ve Matris Özelliklerinin Fonksiyonel Nanoparçacıklar ile Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2016, 438577.
- [96] Çelebi N., Reoloji, Editörler: Acartürk F., Ağabeyoğlu İ., Çelebi N., Değim T., Değim Z., Doğanay T., Takka S., Tırnaksız F., *Modern farmasötik teknoloji*, 1.baskı, TEB Eczacılık Akademisi Yayını, Türkiye, 391-405, 2009.
- [97] Dealy J. M., Wissbrun K. F., *Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing: Theory and Applications*, 2nd. ed., Chapman&Hall, London, 1995.
- [98] Doğan Ş. K., Biyomalzeme Olarak Kullanılabilecek Poli(Laktik Asit)/Poliüretan Polimer Karışımları, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 360869.
- [99] Nairn J. A., *Polymer Structure and Characterization*, 1st ed., Oregon State University, Oregon, 2003.
- [100] Chartoff R. P., Sircar A.K., Thermal Analysis of Polymers, Editör: Mark H. F., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2nd ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 1-86, 2005.
- [101] Stuart B. H., *Polymer Analysis*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2003.
- [102] Brostow W., Mechanical performance of plastics, Editor: Mark H. F., *Encyclopedia of polymer science and technology*, 3th. ed., John Wiley and Sons Inc., 334-369, 2005.
- [103] Burches B. J., *Encyclopedia of polymer science and technology*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., Chichester, 2005.
- [104] Bower D. I., *An Introduction to Polymer Physics*, 1st. ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2002.
- [105] Cheremisinoff N. P., *Polymer characterization laboratory techniques and analysis*, 1st. ed., Noyes Publications, USA, 1996.

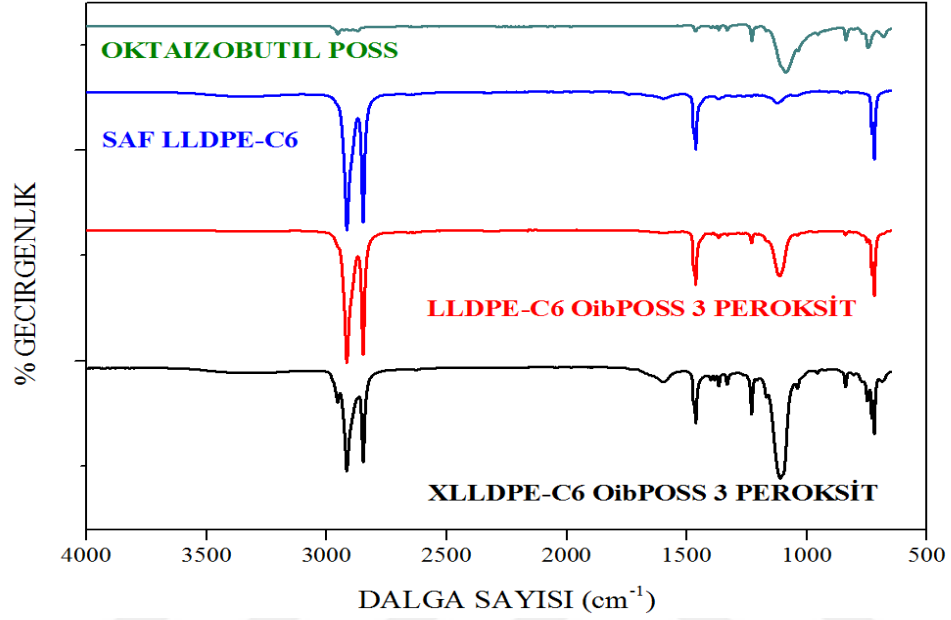
- [106] Reimer L., *Scanning electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1998.
- [107] Carraher C. E., *Polymer chemistry*, 6th. ed., CRC Press., USA, 2003.
- [108] Lendlein A., Kelch S., Shape-Memory Polymers, *Materials today*, 2007, **10**, 20-28.
- [109] Yang H-m., Yang Y-z., HE X., Zheng Q., Zhou H-q., Linear Dynamic Viscoelastic Response of Melts for Crosslinkable Polyethylene Insulation Cable Granules During Cross-linking, *Chem. Res. Chinese Universities*, 2010, **26**, 142-147.
- [110] Turan D., Sirin H., Ozkoc G., Effects of POSS Particles on the Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of PLA and Plasticised PLA, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **121**, 1067–1075.
- [111] Kodal M., Sirin H., Ozkoc G., Effects of Reactive and Nonreactive POSS Types on the Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Plasticized Poly(lactic acid), *Polym. Eng. Sci.*, 2014, **54**, 264-275.
- [112] Ogura K., Takahashi M., Uniaxial and Biaxial Extension Behavior of a Lightly Cross-Linked PMMA Melt at Constant Strain Rates, *Journal of the Society of Rheology*, 2003, **31**(2), 79-83 .
- [113] Jiang H., Su W., Mather P.T., Bunning T.J., Rheology of Highly Swollen Chitosan/Polyacrylate Hydrogels, *Polymer*, 1999, **40**, 4593–4602.
- [114] Hoffman J. D., Miller R. L., Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited:theory and experiment, *Polymer*, 1997, **38**, 3151-3212.
- [115] Wang K. H., Choi M. H., Koo C. M., Xu M., Chung I. J., Jang M. C., Choi S. W., Song H. H., Morphology and Physical Properties of Polyethylene/Silicate Nanocomposite Prepared by Melt Intercalation, *Polymer Physics*, 2002, **14**, 1454-1463.
- [116] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, Mechanical-Properties of Nylon 6-Clay Hybrid, *O. J Mater Res.*, 1993, **8**, 1185.
- [117] Usuki, A., Koiwai, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, Interaction of Nylon 6-Clay Surface and Mechanical Properties of Nylon 6-clay Hybrid, *O. J Appl Polym Sci*, 1995, **55**, 119.
- [118] Liu, L., Qi, Z., Zhu, X., Studies on Nylon 6/Clay Nanocomposites by Melt Intercalation Process, *J Appl Polym Sci*, 1999, **71**, 1133.
- [119] Ke, Y., Long, C., Qi, Z., Crystallization, Properties, and Crystal and Nanoscale Morphology of PET–Clay Nanocomposites, *J Appl Polym Sci*, 1999, **71**, 1139.

- [120] Ogata, N., Kawakage, S., Ogihara, T., Structure and Thermal/Mechanical Properties of Poly(ethylene oxide) Clay Mineral Blends, *Polymer*, 1997, **38**, 5155.
- [121] Lazar, M., Rado, R., Rychly, Crosslinking of Polyolefins in: Polymer Physics, *J. Adv Polym Sci*, 1990, **95**, 149.
- [122] Wang Y., Zhu G., Tang Y., Xie J., Liu T., Liu Z., Mechanical and Shape Memory Behavior of Chemically Crosslinked SBS/LDPE Blend, *J. Polym Res*, 2014, **21**, 405.
- [123] Kolesov I.S., Kartz K., Lendlein A., Radusch H-J., Kinetics and Dynamics of Thermally-induced Shape Memory Behavior of Crosslinked Short-chain Branched Polyethylenes, *Polymer*, 2009, **50**, 5490-5498.
- [124] Youngkun W., Guangming Z., Yusheng T., Tingting L., Jianqiang X., Fang R., Short glass fiber reinforced radiation crosslinked shape memory SBS/LLDPE blends, *Inc. J. Appl Polym. Sci.*, 2014, **131**, 40691.
- [125] Khonakdar H. A., Jafari, S. H., Rasouli S., Morshedian J., Abedini H., Investigation and Modeling of Temperature Dependence Recovery Behavior of Shape Memory Crosslinked Polyethylene, *Macromol Theory Simul.*, 2007, **16**, 43-52.
- [126] Morshedian J., Khonakdar H. A., Mehrabzadeh M., Eslami H., Preparation and Properties of Heat-shrinkable Cross-linked Low-density Polyethylene, *Advances in polymer technology*, 2003, **22**(2), 112-119.

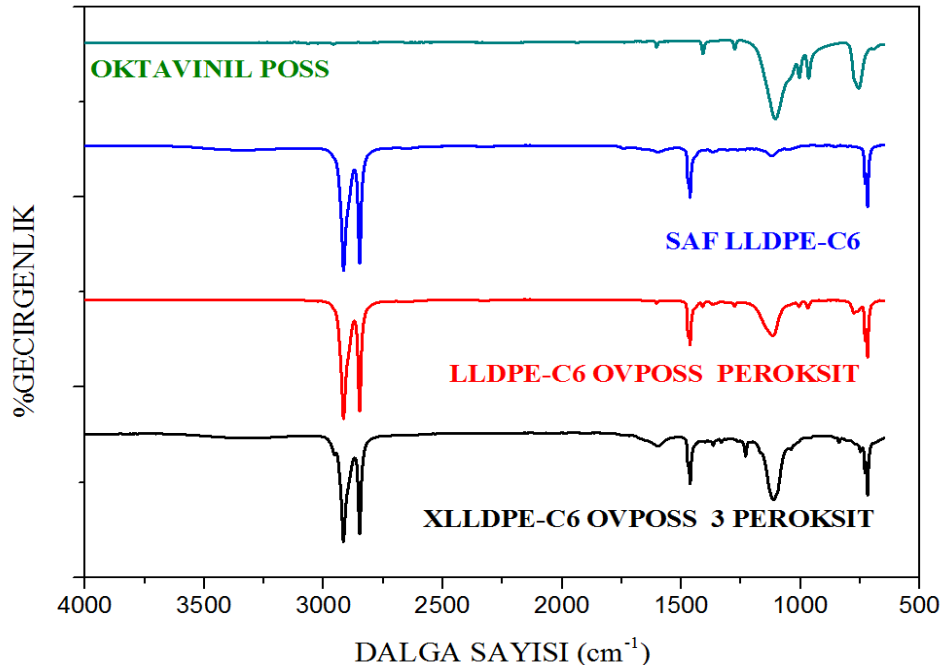


EKLER

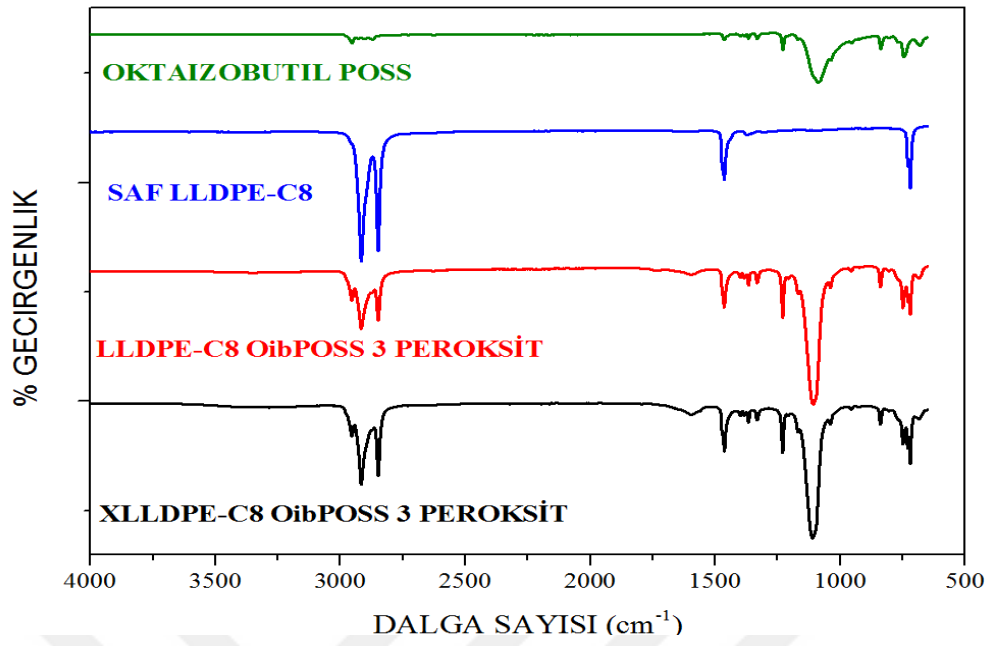
Ek-A



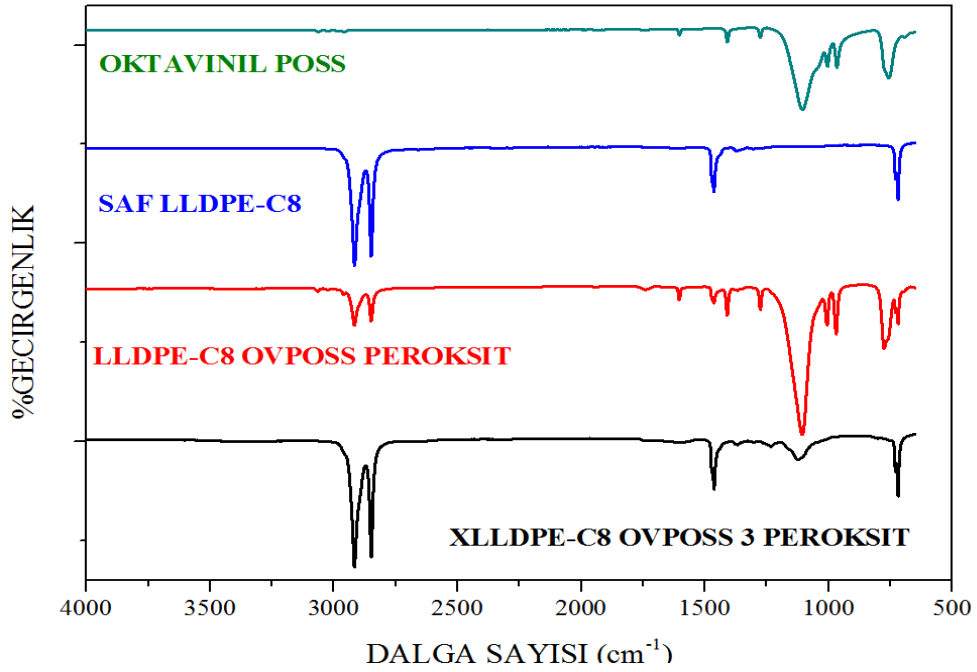
Şekil A.1. LLDPE-C6/OibPOSS/PRX kompozitlerinin spektrumları



Şekil A.2. LLDPE-C6/OvPOSS/PRX kompozitlerinin spektrumları



Şekil A.3. LLDPE-C8/OibPOSS/PRX kompozitlerinin spektrumları



Şekil A.4. LLDPE-C8/OvPOSS/PRX kompozitlerinin spektrumları

Ek-B

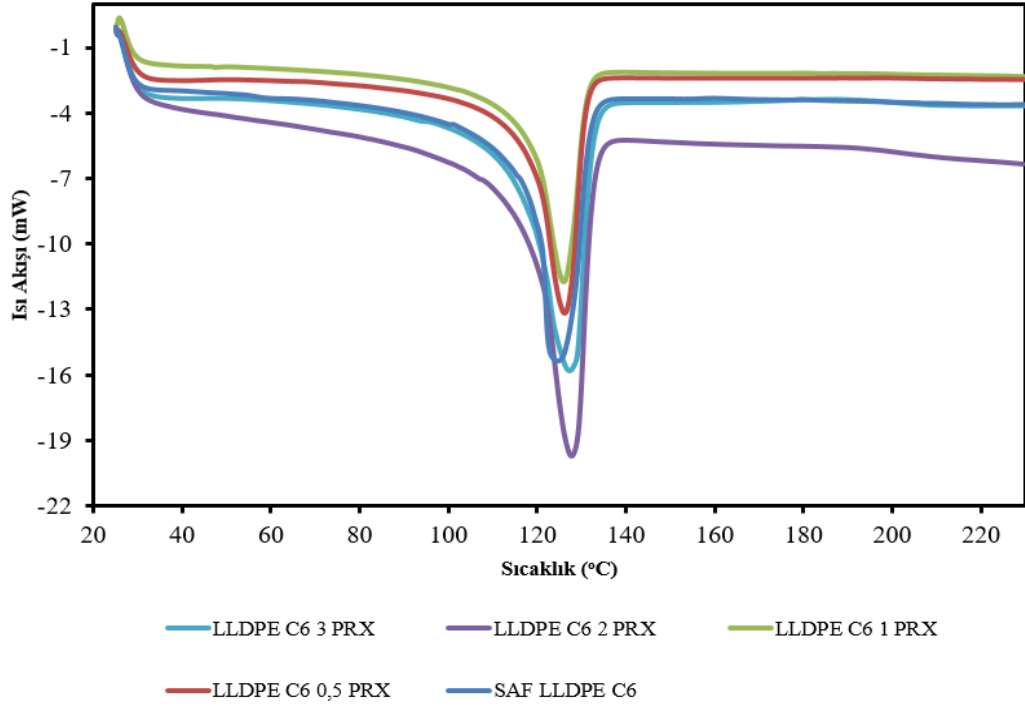
Tablo B.1. Reolojik ölçüm sonuçları

ÖRNEK İSİMLERİ	DEPO MODÜLÜ (Pa)	KAYIP MODÜLÜ (Pa)	KOMPLEKS VİSKOZİTE PLATO DEĞERLERİNE ULAŞMAK İÇİN GEÇEN SÜRE (dk)
Saf LDPE	5015,4	7021,2	-
LDPE 0,5 PRX	7595,8	8949,8	18,8
LDPE 1 PRX	8139,4	9267,5	19,2
LDPE 2 PRX	10073	10241	21,8
LDPE 3 PRX	43359	19112	22,5
LDPE OibPOSS	4356,7	6428,8	-
LDPE OibPOSS 0,5 PRX	6094,1	7606,2	-
LDPE OibPOSS 1 PRX	6749,7	8121,2	17,2
LDPE OibPOSS 2 PRX	7664	8757,9	18
LDPE OibPOSS 3 PRX	10766	10346	19,8
LDPE OvPOSS	10253	9970,2	21,5
LDPE OvPOSS 0,5 PRX	18621	13880	23,3
LDPE OvPOSS 1 PRX	36229	17017	24,5
LDPE OvPOSS 2 PRX	35837	18115	24,7
LDPE OvPOSS 3 PRX	1,20E+05	19638	25
Saf LLDPE-C6	19784	25992	11,21
LLDPE-C6 0,5 PRX	8495,7	15632	18,2
LLDPE-C6 1 PRX	33736	30314	19
LLDPE-C6 2 PRX	76151	45218	18,7
LLDPE-C6 3 PRX	1,89E+05	65954	18,8
LLDPE-C6 OibPOSS	13750	22605	13,5
LLDPE-C6 OibPOSS 0,5 PRX	49613	48785	19
LLDPE-C6 OibPOSS 1 PRX	28263	28325	19,2
LLDPE-C6 OibPOSS 2 PRX	35044	32090	18,8
LLDPE-C6 OibPOSS 3 PRX	1,85E+05	64825	22,5
LLDPE-C6 OvPOSS	1,78E+05	41994	18,5
LLDPE-C6 OvPOSS 0,5 PRX	1,76E+05	42825	17
LLDPE-C6 OvPOSS 1 PRX	2,65E+05	46487	19
LLDPE-C6 OvPOSS 2 PRX	4,00E+05	49387	18,5
LLDPE-C6 OvPOSS 3 PRX	5,53E+05	57684	18,7
Saf LLDPE-C8	10775	14728	15,5
LLDPE-C8 0,5 PRX	9165,9	13622	19
LLDPE-C8 1 PRX	18933	19008	18,3
LLDPE-C8 2 PRX	17584	19030	18,5
LLDPE-C8 3 PRX	52145	32143	18,8

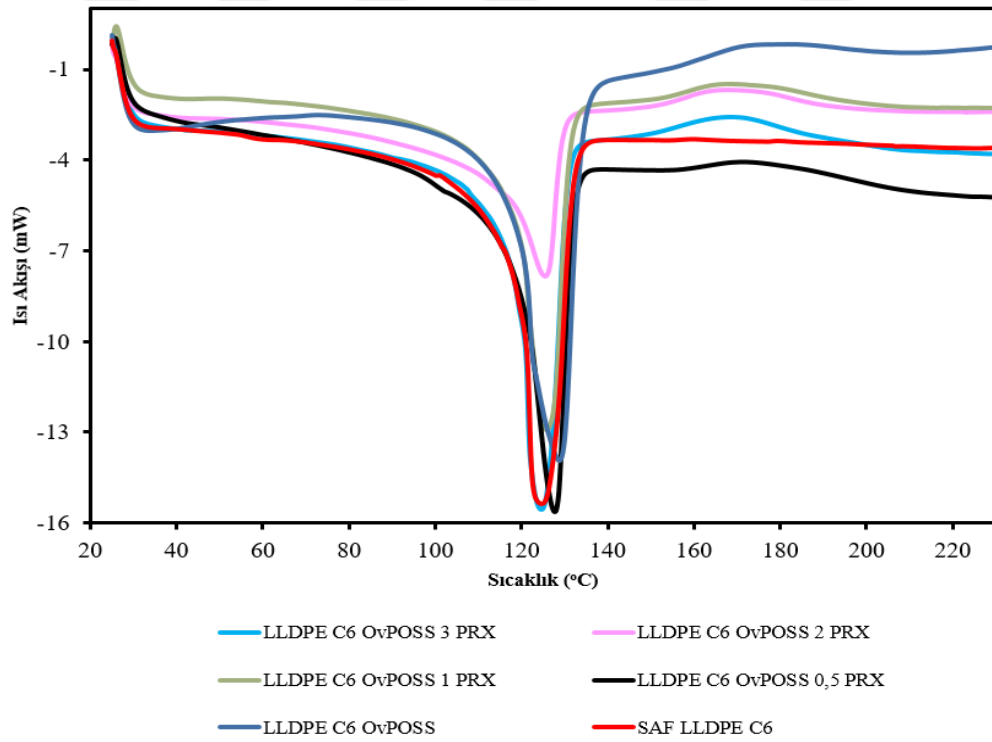
Tablo B.1. (Devam) Reolojik ölçüm sonuçları

ÖRNEK İSİMLERİ	DEPO MODÜLÜ (Pa)	KAYIP MODÜLÜ (Pa)	KOMPLEKS VİSKOZİTE PLATO DEĞERLERİNE ULAŞMAK İÇİN GEÇEN SÜRE (dk)
LLDPE-C8 OibPOSS	8321,1	12946	14,3
LLDPE-C8 OibPOSS 0,5 PRX	3958,2	8763,5	11
LLDPE-C8 OibPOSS 1 PRX	6232,6	10895	19,2
LLDPE-C8 OibPOSS 2 PRX	10628	14491	18,7
LLDPE-C8 OibPOSS 3 PRX	13889	16410	19
LLDPE-C8 OvPOSS	35416	20668	18,5
LLDPE-C8 OvPOSS 0,5 PRX	93640	28539	18,7
LLDPE-C8 OvPOSS 1 PRX	1,25E+05	31744	19
LLDPE-C8 OvPOSS 2 PRX	1,12E+05	31494	18,5
LLDPE-C8 OvPOSS 3 PRX	1,91E+05	34658	18,5

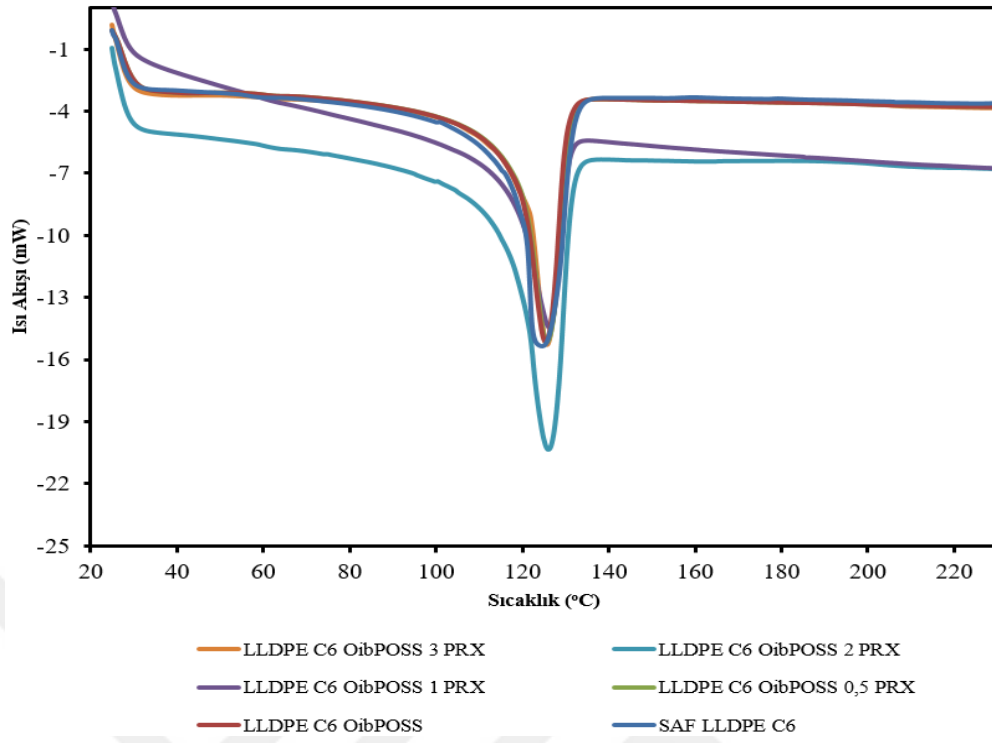
Ek-C



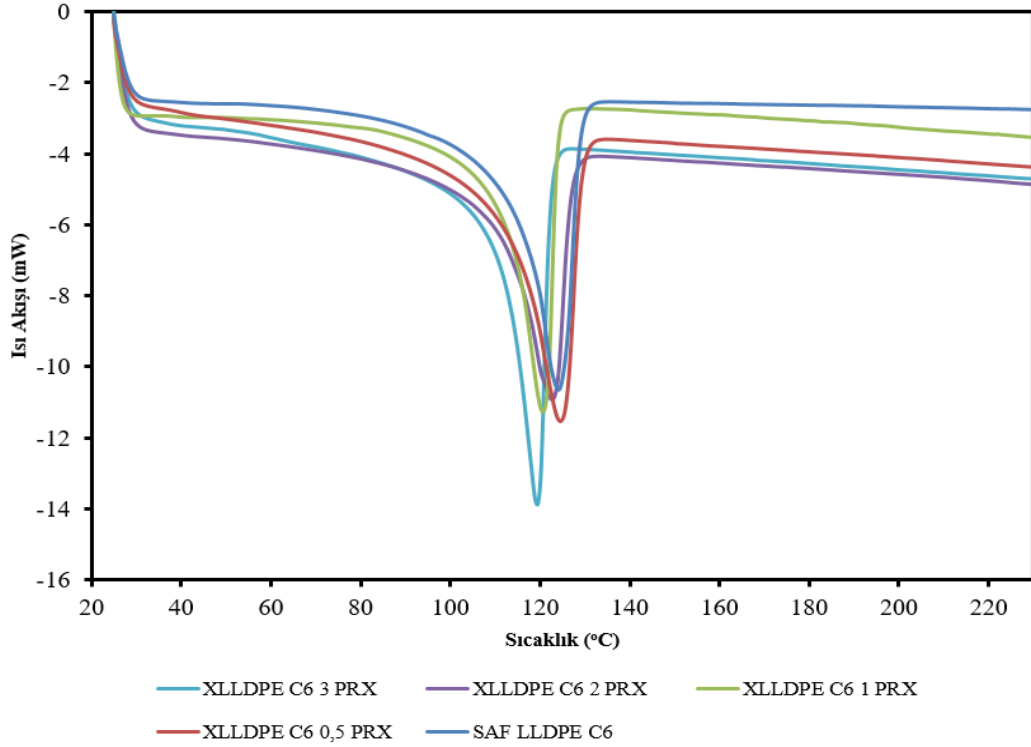
Şekil C.1. LLDPE-C6 / PRX karışımlarının DSC termogramı



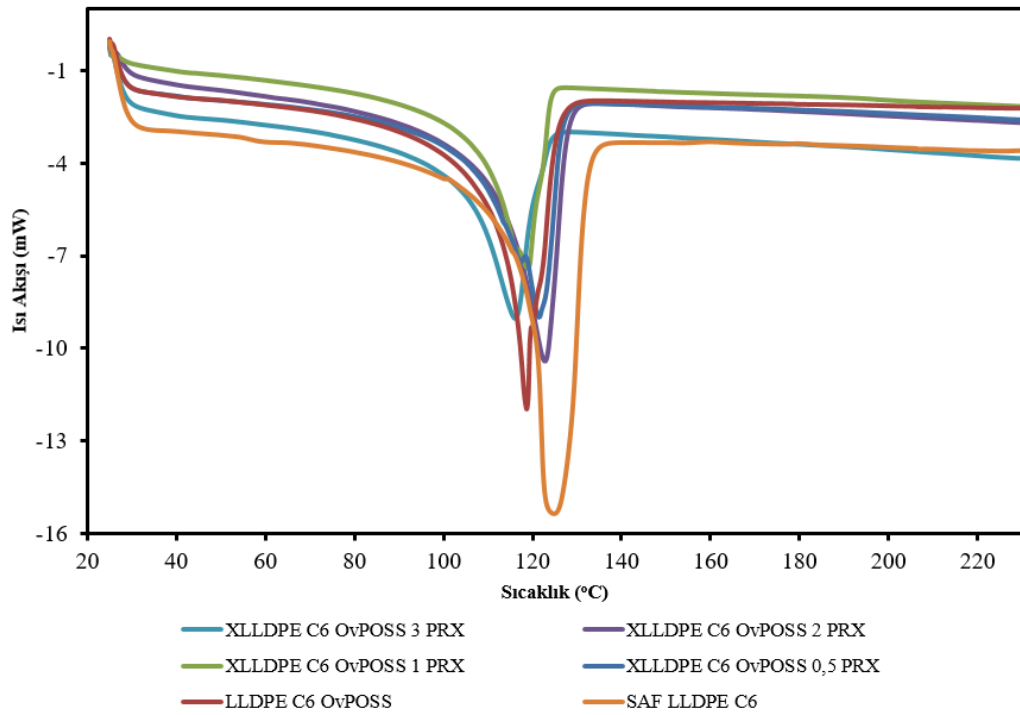
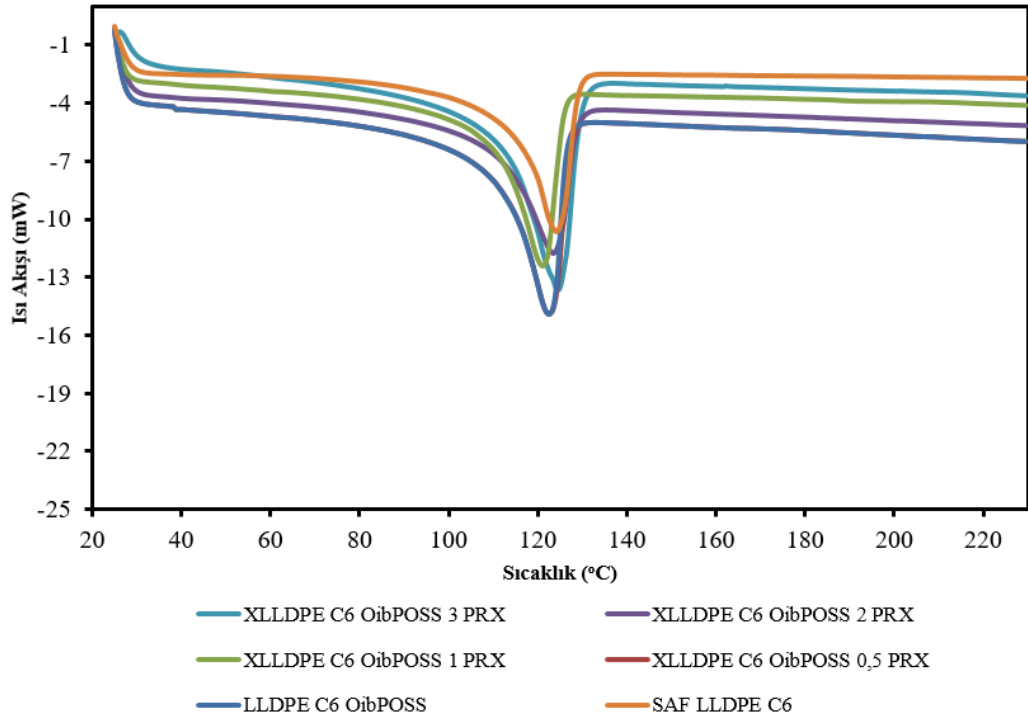
Şekil C.2. LLDPE-C6 / OvPOSS/PRX kompozitlerinin DSC termogramı

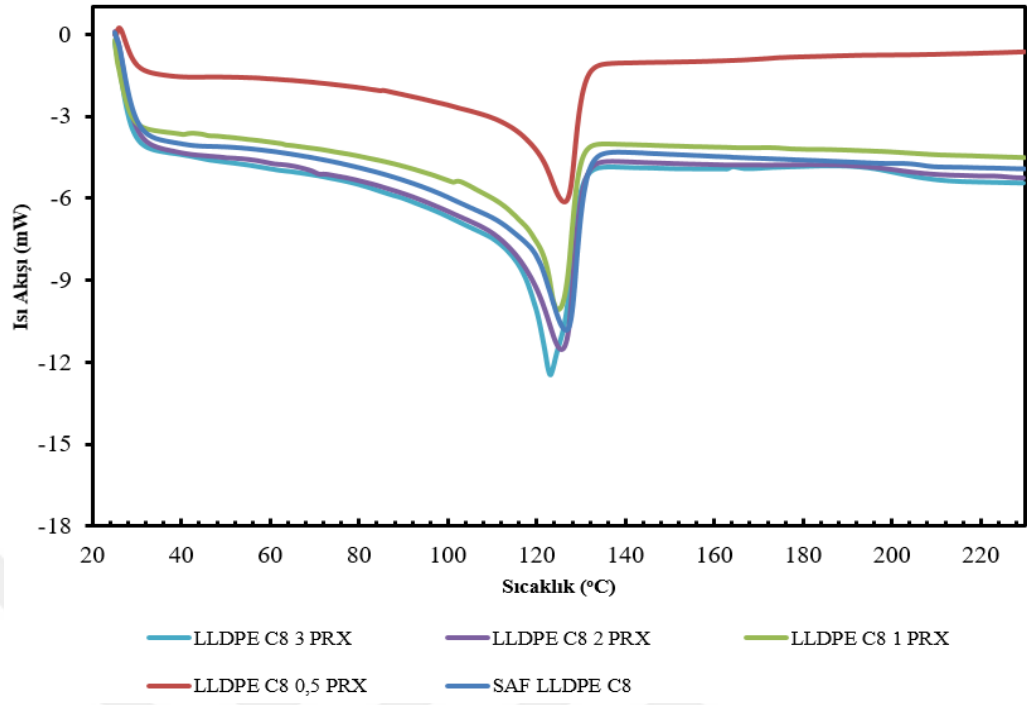


Şekil C.3. LLDPE-C6 /OibPOSS/PRX kompozitlerinin DSC termogramı

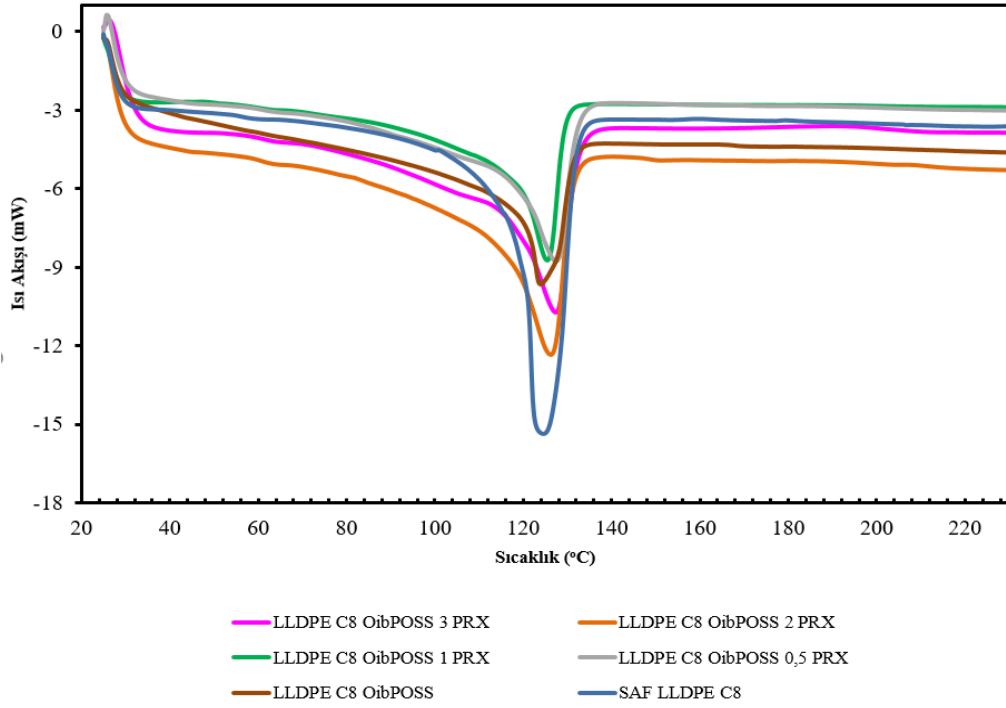


Şekil C.4. Çapraz bağlanmış LLDPE-C6 / PRX karışımlarının DSC termogramı

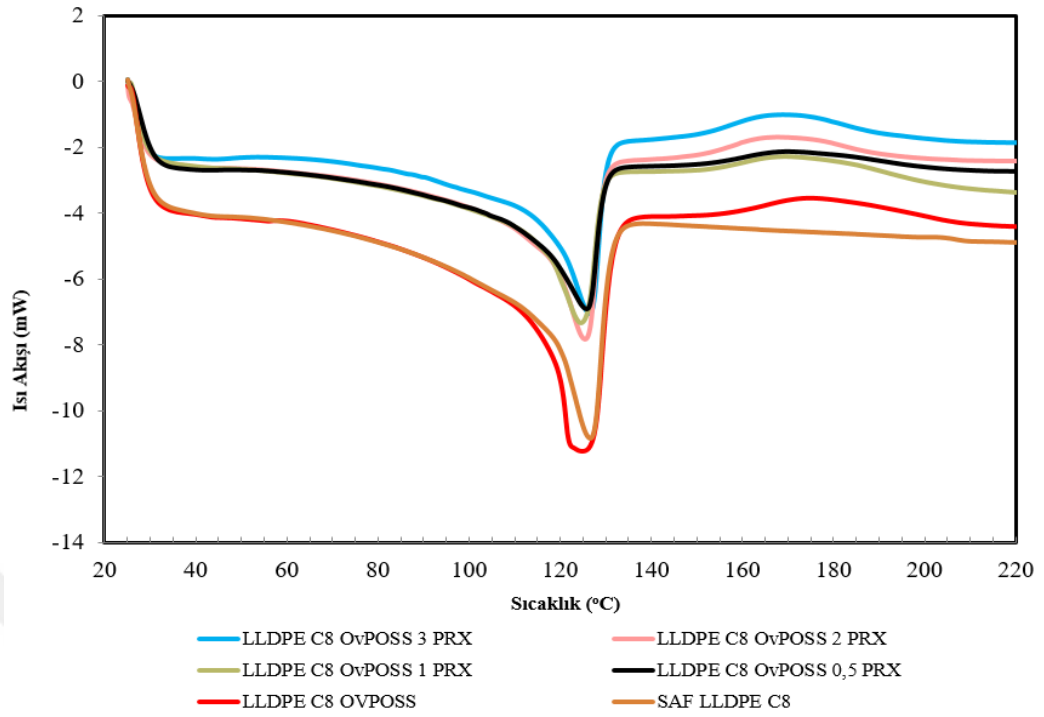




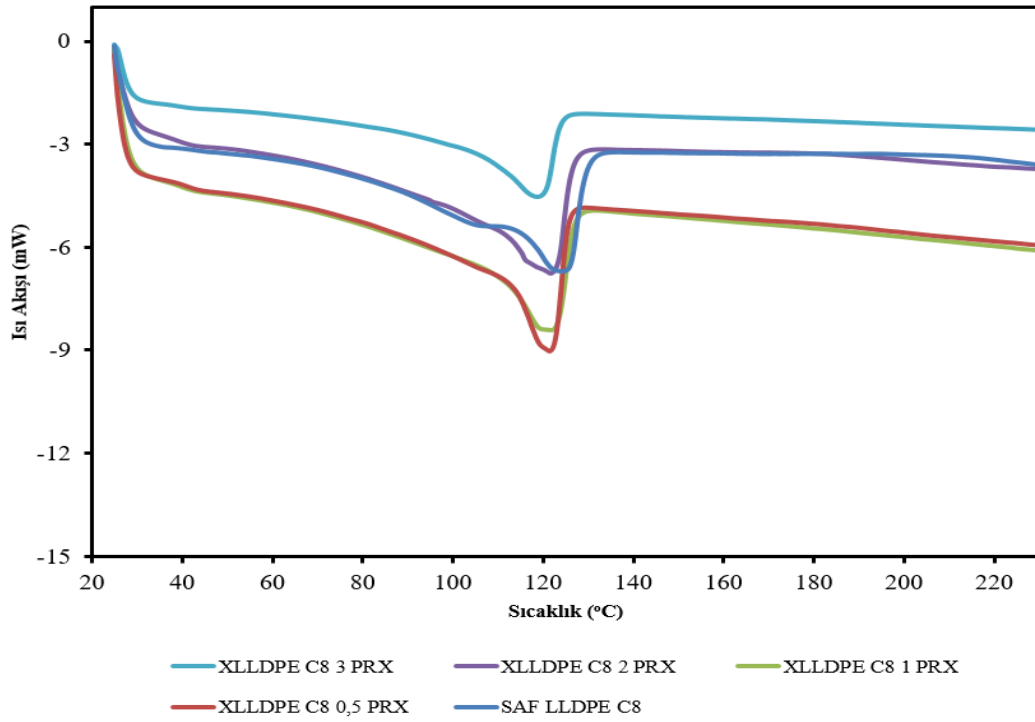
Şekil C.7. LLDPE-C8 / PRX karışımlarının DSC termogramı



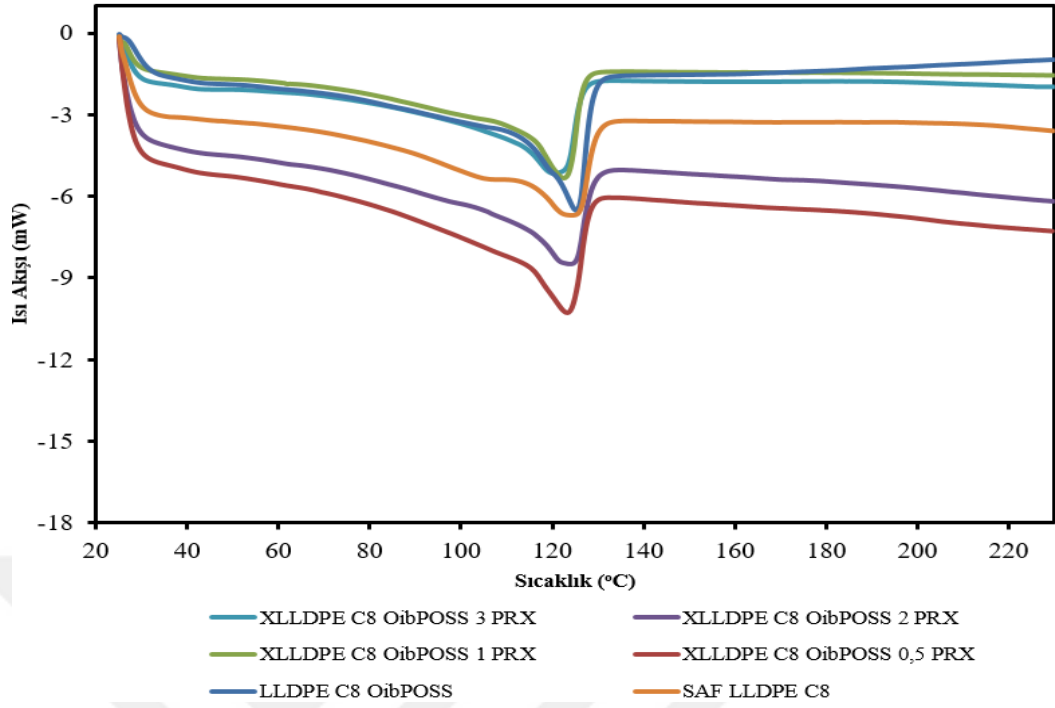
Şekil C.8. LLDPE-C8/OibPOSS/PRX kompozitlerinin DSC termogramı



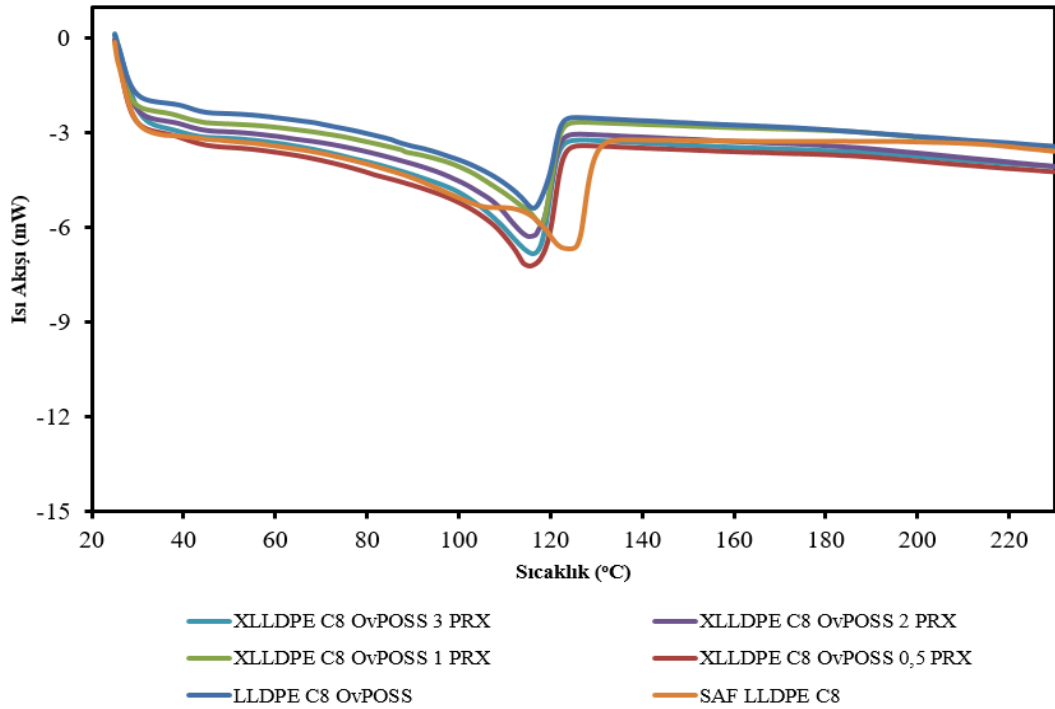
Şekil C.9. LLDPE-C8/OvPOSS/PRX kompozitlerinin DSC termogramı



Şekil C.10. Çapraz bağlanmış LLDPE-C8/PRX karışımlarının DSC termogramı



Şekil C.11. Çapraz bağlanmış LLDPE-C8 /OibPOSS/ PRX kompozitlerinin DSC termogramı



Şekil C.12. Çapraz bağlanmış LLDPE-C8 /OvPOSS/ PRX kompozitlerinin DSC termogramı

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

- [1] **Biçer E.**, Kurt Demir G., Kodal M., Özkoç G., Peroksit ile Çapraz Bağlanmış Polietilen: Peroksit Konsantrasyonunun Fiziksel ve Reolojik Özellikler Üzerindeki Etkisi, *6. Fiziksel Kimya Kongresi*, Zonguldak, Türkiye, 15-18 Mayıs 2017.
- [2] **Biçer E.**, Kodal M., Özkoç G., Geri Kazanılmış Kısa Cam Elyaf/Geri Kazanılmış Poliamit Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu, *6. Fiziksel Kimya Kongresi*, Zonguldak, Türkiye, 15-18 Mayıs 2017.
- [3] **Bicer E.**, Kurt D. G., Kodal M., Ozkoc G., Properties of Crosslinked Polyethylene/OibPOSS Nanocomposites: Effect of peroxide concentration, *PPS 2017, Europe Africa Conference*, Dresden, Germany, 26-29 June 2017.
- [4] Kurt D. G., **Bicer E.**, Kodal M., Ozkoc G., Peroxide Crosslinking of Lineer Low Density Polyethylene, *PPS 2017, Europe Africa Conference*, Dresden, Germany, 26-29 June 2017.
- [5] **Bicer E.**, Bahceci M., Ozbalaban T., Dogan S., Kodal M., Ozkoc G., Comparison of PP/Talc with PLA/TPU/Talc Composites: “Mechanical, Morphological and Thermal Properties”, *The 32th Annual Meeting of Polymer Processing Society (PPS-32)*, Lyon, France, 25-29 July 2016.
- [6] Bahceci M., **Bicer E.**, Ozbalaban T., Kemaloglu Dogan S., Ozkoc G., Production of Biodegradable PLA/TPU-Talc Composites, *Advanced Materials World Congress*, Izmir, Turkey, 16-19 September 2013.
- [7] **Biçer E.**, Bahçeci M., Özbalaban T., Kemaloğlu Doğan Ş., Özkoç G., Biyobozunur Polimerik Hammadde Üretimi: Poli(Laktik Asit)/Termoplastik Poliüretan (TPU) / Talk Üçlü Kompozitlerin Geliştirilmesi, *PAGEV Plastik*, 2013, **125**, 90-95.

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Altındağ'da doğdu. 2009 yılında Edirne Yıldırım Beyazıt Anadolu Lisesinden mezun olduktan sonra Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde üniversite eğitime başladı. Lisans eğitimini 2013 yılında bölüm birincisi olarak tamamladı. 2015 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başladığı yüksek lisans öğrenimine halen devam etmektedir.

