



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



DOKTORA TEZİ

**POLİPROPİLEN / ETİLEN-ALFA-OLEFİN KOPOLİMER
HARMANLARININ FİZİKSEL VE REOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Alp ALPARSLAN

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Ali DURMUŞ**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

İSTANBUL-2020

Bu çalışma, 27.10.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Ali DURMUŞ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi
Metalurji-Kimya Fakültesi

Prof. Dr. Göknur BAYRAM
Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Oğuz OKAY
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez, numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması süresince her türlü destek ve özveri ile danışmanlığımı yürüten, değerli bilgi birikimi ve tecrübelerinden faydalandığım hocam **Prof. Dr. Ali DURMUŞ**'a ve yardımlarını esirgemeyen başta emekli öğretim üyesi **Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK** olmak üzere diğer Kimya Mühendisliği Anabilimdalı öğretim üye ve yardımcılara teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımın büyük bir kısmını bünyesinde yürüttüğüm ve araştırmacı olarak görev almaya devam ettiğim **SOCAR Türkiye Ar-Ge ve İnovasyon A.Ş.** ile **PETKİM Petrokimya Holding A.Ş.**'ye vermiş oldukları destekten ötürü teşekkür ederim. Bu araştırma çalışmalarının gerçekleştirilmesinde, analiz kısımlarında yardımları ve cesaretlendirmeleriyle büyük katkıları olan yöneticilerim **Dr. Ayhan EZDEŞİR** ve **Erol ERBAY** ile çalışma arkadaşım **Nazan UÇAK**'a teşekkür ederim. Tez çalışmalarım süresince, her türlü sıkıntıyı paylaşan ve çalışmalarına büyük bir özveriyle destek olan çalışma arkadaşlarım **Hilal AYKAÇ**, **Dr. Sıla KARACA**, **Dr. Berrak ERKMEN** ve **Bige BATI**'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince büyük sabır ve ilgi ile yanımda olan, yüreklendiren ve desteklerini esirgemeyen başta **Dr. Sema ŞİRİN** olmak üzere, ailem ve tüm yakın çevreme teşekkür eder, bu çalışmanın akademik ve endüstriyel araştırmalarda faydalı bir bilimsel kaynak olmasını dilerim. |

Ekim 2020

|Alp ALPARSLAN|

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ.....	xxii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	xxvi
ÖZET	xxix
SUMMARY	xxxı
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. POLİOLEFİN ESASLI TERMOPLASTİK ELASTOMER HARMANLAR.....	3
2.2. POLİOLEFİN ESASLI TERMOPLASTİK ELASTOMER HARMANLARIN BİLEŞENLERİ.....	4
2.2.1. Polipropilen	4
2.2.2. Etilen Alfa Olefin Kopolimerleri.....	7
2.3. TERMOPLASTİK ELASTOMER HARMANLARININ ÜRETİMİ	9
2.3.1. Eriyikte Harmanlama (Melt Blending).....	10
2.3.1.1. Ekstrüzyon Prosesi	12
2.3.1.2. Ekstrüder Vida Tasarımı ve Vida Elemanlarının Fonksiyonları	15
2.3.1.3. Ekstrüzyon Prosesini Etkileyen Parametreler.....	21
2.4. TERMOPLASTİK ELASTOMER HARMANLARIN MEKANİK, REOLOJİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİ	25
2.4.1. Mekanik Özellikler	25
2.4.2. Termal Özellikler.....	27
2.4.3. Reolojik Özellikler	29
2.4.3.1. Reolojide Temel Kavramlar	29
2.5. POLİPROPİLEN ELASTOMER HARMAN ÇALIŞMALARI.....	40
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	44
3.1. MALZEMELER	44
3.2. NUMUNE HAZIRLAMA	46
3.2.1. Çift Vidalı Ekstrüder	46

3.2.2.	Ekstrüder Vida Tasarımı.....	47
3.2.3.	Harmanların Çift Vidalı Ekstrüderde Hazırlanması	50
3.2.4.	Test Numunelerinin Enjeksiyon Kalıplama Makinesinde Hazırlanması	50
3.3.	MİKROYAPISAL KARAKTERİZASYON	52
3.3.1.	Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi.....	52
3.3.2.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	53
3.3.3.	X-Işınları Kırınımı Difraktometresi (XRD)	54
3.4.	REOLOJİ	54
3.4.1.	Erime Akış Hızı (Melt Flow Rate, MFR) Ölçümleri.....	55
3.4.2.	Rotasyonel Reometre Testleri	56
3.4.3.	Kapiler Reometre Testleri	59
3.5.	TERMAL KARAKTERİZASYON.....	60
3.5.1.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	60
3.6.	MEKANİK TESTLER.....	61
3.6.1.	Universal Test Cihazı	61
3.6.1.1.	Çekme Testi (Tensile Test)	61
3.6.1.2.	Üç Noktalı Eğme Testleri (Three Point Bending Tests).....	62
3.6.2.	Izod & Charpy Darbe Dayanım Test Cihazı	62
3.6.2.1.	Izod Darbe Dayanım Testi	63
3.6.2.2.	Charpy Darbe Dayanım Testi	63
3.6.3.	HDT-VST (Isıl Defleksiyon Sıcaklığı-Vicat Yumuşama Sıcaklığı) Test Cihazı.....	64
3.6.3.1.	Isıl Eğilme/Defleksiyon Sıcaklığı (HDT) Testi.....	64
3.6.3.2.	Vicat Yumuşama Sıcaklığı (VST) Testi.....	65
4.	BULGULAR.....	67
4.1.	MİKROYAPISAL KARAKTERİZASYON BULGULARI.....	67
4.1.1.	NMR Bulguları	67
4.1.2.	XRD Bulguları.....	67
4.1.3.	SEM Görüntüleri	75
4.2.	REOLOJİK BULGULAR.....	86
4.2.1.	Erime Akış Hızı (MFR) Test Sonuçları.....	86
4.2.2.	Rotasyonel Reometre ile Elde Edilen Bulgular.....	88
4.2.2.1.	Uzama Değişim Testi Sonuçları.....	88
4.2.2.2.	Gerilim Gevşeme Testi Sonuçları.....	98
4.2.2.3.	Frekans Tarama Testi Sonuçları.....	103

4.2.2.4.	<i>Yatışkın Hal Akış Davranışları (Viskozite – Kayma Hızı İlişkisi) Test Sonuçları</i>	150
4.2.3.	Kapiler Reometre ile Elde Edilen Bulgular	161
4.2.3.1.	<i>Kayma Hızı Aralığı: 100 – 3000 s⁻¹ Test Sonuçları</i>	162
4.2.3.2.	<i>Kayma Hızı Aralığı: 1000 – 10000 s⁻¹ Test Sonuçları</i>	170
4.3.	TERMAL KARAKTERİZASYON BULGULARI.....	178
4.3.1.	DSC Bulguları	178
4.3.1.1.	<i>Kanatlı Hava Soğutma Sistemi (FACS) ile Yapılan DSC Test Sonuçları</i>	178
4.3.1.2.	<i>Sıvı Azotlu Soğutma Sistemi (LNCS) ile Yapılan DSC Test Sonuçları</i>	197
4.4.	MEKANİK TEST BULGULARI	218
4.4.1.	Çekme (Tensile) Test Sonuçları	218
4.4.2.	Üç Noktalı Eğme (3-point Bending) Test Sonuçları	228
4.4.3.	Izod ve Charpy Darbe Dayanım Test Sonuçları	237
4.4.4.	Isıl Defleksiyon Sıcaklığı (HDT) Test Sonuçları	241
4.4.5.	Vicat Yumuşama Sıcaklığı (VST) Test Sonuçları.....	244
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	246
	KAYNAKLAR.....	257
	EKLER	267
	ÖZGEÇMİŞ	273

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Propilenden polipropilen sentezinin şematik gösterimi.....	4
Şekil 2.2: Polipropilenin Ziegler-Natta katalizör yardımı ile oluşum mekanizması.....	5
Şekil 2.3: (a) İzotaktik, (b) Sindiyotaktik ve (c) Ataktik polipropilen yapıları.....	5
Şekil 2.4: 1(α)-okten'in moleküler yapısı	7
Şekil 2.5: Etilen- α -okten kopolimerinin moleküler yapısı.....	8
Şekil 2.6: Etilen- α -okten kopolimerinin metalosen katalizör yardımı ile oluşum mekanizması.....	8
Şekil 2.7: Tipik bir ekstrüder ve temel bileşenleri	13
Şekil 2.8: Ekstrüder vidası ve fonksiyonel bölgeleri	14
Şekil 2.9: Temsili ekstrüder vidası (Kohlgrüber, 2008).....	15
Şekil 2.10: Vida elemanlarının fonksiyonlarının şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.11: Vida elemanlarının temel sınıflandırılması.....	16
Şekil 2.12: Taşıyıcı tür vida elemanları (conveying elements).....	16
Şekil 2.13: Serbest hacim ve torku etkileyen parametreler.....	17
Şekil 2.14: Farklı vida elemanı profillerinin serbest yüzey alanına etkisi	17
Şekil 2.15: Farklı vida elemanı profillerinin serbest hacim-taşıma etkinliği ilişkisi	18
Şekil 2.16: Sağ ve sol yönlü elemanların ekstrüderde basınç artışına etkisi.....	18
Şekil 2.17: Farklı vida dizilimi ile basınç değişimi.....	19
Şekil 2.18: (a) Yoğurucu bloklar (kneading blocks), (b) yoğurucu bloklarda disk genişliği ile karışım mekanizma ilişkisi	19
Şekil 2.19: Dişli karıştırıcı elemanlar (homojenizasyon), (ZME Zahnmischelement)	20
Şekil 2.20: Ayırık (dispersive) karıştırma ve dağıtımsal (distributive) karıştırma mekanizmaları (Kohlgrüber, 2008)	20
Şekil 2.21: Çift vidalı bir ekstrüderin işleme bölgeleri (Kohlgrüber, 2008).....	22

Şekil 2.22: Çift vidalı ekstruder konfigürasyon ve profili; 1: altıgen başlı mil, 2: kaplin destek vidası, 3: kaplin kenetlenme, 4: vida ucu, 5 ve 6: taşıyıcı elemanlar, 7 ve 8: yoğurucu bloklar (Dessouky ve Lawrence, 2011).....	23
Şekil 2.23: Dağıtıcı ve ayırık karıştırma şematik gösterimi (Giles ve diğ., 2005).....	24
Şekil 2.24: PP-alfa olefin kopolimer harman hazırlanmasında kullanılan örnek bir vida tasarımı (Lee ve diğ., 2012).....	25
Şekil 2.25: Plastik ve elastomer malzemelerin karakteristik gerilim-uzama eğrileri.....	26
Şekil 2.26: Akma, kopma, elastik ve plastik deformasyon bölgelerinin şematik gösterimi.....	26
Şekil 2.27: Polimerin erime ve camsı geçiş sıcaklığı noktalarının şematik gösterimi.....	27
Şekil 2.28: Polimerin erime ve camsı geçiş sıcaklığı noktalarının şematik gösterimi.....	28
Şekil 2.29: Gerilim gevşeme grafiği üzerinde gevşeme zamanının hesaplanması (Osswald ve Rudolph, 2015).....	32
Şekil 2.30: Basit kayma akımının şematik gösterimi (Kontopoulou, 2012).....	33
Şekil 2.31: Newton kuralına uyan ve kayma incelmeye gösteren akışkanlar için viskozite kayma hızı ilişkisi.....	34
Şekil 2.32: <i>R</i> yarıçaplı bir boruda basınç altında gerçekleşen akımın; hız, kayma hızı ve kayma gerilimi profili (Kontopoulou, 2012).....	35
Şekil 2.33: Uygulanan osilasyon gerinime karşılık gözlenen gerilim: (a)elastik katı, (b)viskoz sıvı, (c) viskoelastik akışkan	38
Şekil 2.34: (a) Rastgele diziliimli (random) kopolimer ve (b) Blok kopolimer yapıları	42
Şekil 2.35: Çeşitli olefin yüzdelğinde olefin blok kopolimerlerin segment yapıları (Lin ve diğ., 2011).....	43
Şekil 3.1: Coperion ZSK-18 çift vidalı ekstrüder sistemi ve besleme üniteleri.....	46
Şekil 3.2: Ekstrüder kontrol panelinde izlenen proses koşulları	47
Şekil 3.3: Temsili ekstrüder vidası.....	47
Şekil 3.4: Deneylerde kullanılan ekstrüder vidası.....	48
Şekil 3.5: Enjeksiyon kalıplama makinesi	51
Şekil 3.6: Çekme testleri için basılan test çubuğu ölçüleri	52
Şekil 3.7: Eğme, Izod ve Charpy darbe dayanım, VST ve HDT testleri için basılan test çubuğu ölçüleri	52

Şekil 3.8: 400 Hz NMR Cihazı	53
Şekil 3.9: SEM cihazı.....	53
Şekil 3.10: XRD cihazı	54
Şekil 3.11: MFR cihazı şematik gösterimi.....	56
Şekil 3.12: (a) Deneylerde kullanılan MFR cihazı ve (b) uygulanan 2,16 kg'lık yük.....	56
Şekil 3.13: Rotasyonel reometre şematik gösterimi.....	57
Şekil 3.14: Rotasyonel reometre	58
Şekil 3.15: Kapiler reometre	59
Şekil 3.16: Difernasiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı; (a) Sıvı azotlu soğutma sistemi (LNCS), (b) Kanatlı hava soğutma sistemi (FACS)	60
Şekil 3.17: (a) Çekme test çeneleri bağlı halde Universal test cihazı, (b) Akma noktası belirlenene kadar otomatik ekstensiyometre kapalı modu, (c) Otomatik ekstensiyometre açık modu	61
Şekil 3.18: Universal test cihazı üç noktalı eğme test sistemi	62
Şekil 3.19: (a) Izod ve Charpy darbe dayanım test sistemi, (b) Izod numune tutucu, (c) Izod çekici (d) Charpy numune tutucu, (e) Charpy çekici	63
Şekil 3.20: HDT-VST Cihazı (a) Genel görünümü, (b) Yük uygulanarak yağ banyosuna daldırılmış ölçüm istasyonları	64
Şekil 3.21: HDT Analizi (a) HDT ölçüm istasyonları (b) HDT ölçüm ucu (c) HDT numune yerleştirme standı ve sıcaklık ölçüm sensörü	65
Şekil 3.22: VST Analizi (a) 10N yük altında, (b) 50N yük altında, (c) VST ölçüm ucu ve sıcaklık ölçüm sensörü.....	66
Şekil 4.1: PP ve α -OC'lerin XRD spektrumları.....	68
Şekil 4.2: PP-EBCQ harmanlarının XRD spektrumları (a) PP-EBCQ10, (b) PP-EBCQ15, (c) PP-EBCQ20, (d) PP-EBCQ25, (e) PP-EBCQ30, (f) PP-EBCQ35	69
Şekil 4.3: PP-EOCW harmanlarının XRD spektrumları (a) PP- EOCW10, (b) PP- EOCW15, (c) PP-EOCW20, (d) PP-EOCW25, (e) PP- EOCW30, (f) PP-EOCW35	70
Şekil 4.4: PP-EOCX harmanlarının XRD spektrumları (a) PP- EOCX10, (b) PP- EOCX15, (c) PP-EOCX20, (d) PP-EOCX25, (e) PP- EOCX30, (f) PP-EOCX35	71
Şekil 4.5: PP-EOCY harmanlarının XRD spektrumları (a) PP- EOCY10, (b) PP- EOCY15, (c) PP-EOCY20, (d) PP-EOCY25, (e) PP- EOCY30, (f) PP-EOCY35	72

Şekil 4.6: PP-EOCZ harmanlarının XRD spektrumları (a) PP- EOCZ10, (b) PP- EOCZ15, (c) PP-EOCZ20, (d) PP-EOCZ25, (e) PP- EOCZ30, (f) PP-EOCZ35	73
Şekil 4.7: PP-EBCQ10 harmanı için (a) 2500x, (b, c) 5000x, (d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri	76
Şekil 4.8: PP-EBCQ20 harmanı için (a) 2500x, (b, c) 5000x, (d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri	76
Şekil 4.9: PP-EBCQ30 harmanı için (a) 2500x, (b, c) 5000x, (d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri	77
Şekil 4.10: PP-EOCW10 harmanı için (a, b) 2500x, (c, d) 5000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri	78
Şekil 4.11: PP-EOCW20 harmanı için (a, b) 2500x, (c) 5000x, (d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri	78
Şekil 4.12: PP-EOCW30 harmanı için (a) 2500x, (b, c) 5000x, (d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri	79
Şekil 4.13: PP-EOCX10 harmanı için (a, b) 2500x, (c) 5000x, (d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri	80
Şekil 4.14: PP-EOCX20 harmanı için (a) 2500x, (b, c) 5000x, (d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri	80
Şekil 4.15: PP-EOCX30 harmanı için (a) 2500x, (b) 5000x, (c, d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri	81
Şekil 4.16: PP-EOCY10 harmanı için (a) 2500x, (b, c) 5000x, (d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri	82
Şekil 4.17: PP-EOCY20 harmanı için (a) 2500x, (b, c) 5000x, (d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri	82
Şekil 4.18: PP-EOCY30 harmanı için (a) 2500x, (b, c) 5000x, (d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri	83
Şekil 4.19: PP-EOCZ10 harmanı için (a) 2500x, (b) 5000x, (c, d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri	84
Şekil 4.20: PP-EOCZ20 harmanı için (a) 2500x, (b) 5000x, (c, d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri	84
Şekil 4.21: PP-EOCZ30 harmanı için (a) 2500x, (b, c) 5000x, (d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri	85
Şekil 4.22: Farklı α -OC tür ve konsantrasyonlarında hazırlanan harmanların MFR test sonuçları	87

Şekil 4.23: PP ve α -OC'lerin elastik modüllerinin uzama ile değişimi	89
Şekil 4.24: PP ve α -OC'lerin viskoz modüllerinin uzama ile değişimi	89
Şekil 4.25: PP-EBCQ harmanlarının elastik modüllerinin uzama ile değişimi	91
Şekil 4.26: PP-EBCQ harmanlarının viskoz modüllerinin uzama ile değişimi	91
Şekil 4.27: PP-EOCW harmanlarının elastik modüllerinin uzama ile değişimi	92
Şekil 4.28: PP-EOCW harmanlarının viskoz modüllerinin uzama ile değişimi	92
Şekil 4.29: PP-EOCX harmanlarının elastik modüllerinin uzama ile değişimi	93
Şekil 4.30: PP-EOCX harmanlarının viskoz modüllerinin uzama ile değişimi	93
Şekil 4.31: PP-EOCY harmanlarının elastik modüllerinin uzama ile değişimi	94
Şekil 4.32: PP-EOCY harmanlarının viskoz modüllerinin uzama ile değişimi	94
Şekil 4.33: PP-EOCZ harmanlarının elastik modüllerinin uzama ile değişimi	95
Şekil 4.34: PP-EOCZ harmanlarının viskoz modüllerinin uzama ile değişimi	95
Şekil 4.35: Plato elastik modülünün α -olefin kopolimer konsantrasyonu ile değişimi	96
Şekil 4.36: Plato viskoz modülünün α -olefin kopolimer konsantrasyonu ile değişimi	97
Şekil 4.37: Plato viskoz modülünün α -olefin kopolimer konsantrasyonu ile değişimi	98
Şekil 4.38: PP ve α -OC'ler için gerilim gevşeme eğrileri.....	99
Şekil 4.39: PP-EBCQ harmanları için gerilim gevşeme eğrileri.....	99
Şekil 4.40: PP-EOCW harmanları için gerilim gevşeme eğrileri	100
Şekil 4.41: PP-EOCX harmanları için gerilim gevşeme eğrileri	100
Şekil 4.42: PP-EOCY harmanları için gerilim gevşeme eğrileri	101
Şekil 4.43: PP-EOCZ harmanları için gerilim gevşeme eğrileri.....	101
Şekil 4.44: Maksimum gerilimin α -OC tür ve konsantrasyonu ile değişimi	102
Şekil 4.45: PP'nin elastik ve viskoz modüllerinin açısal frekans ile değişimi	104
Şekil 4.46: EBCQ'nun elastik ve viskoz modüllerinin açısal frekans ile değişimi	104
Şekil 4.47: EOCW'nun elastik ve viskoz modüllerinin açısal frekans ile değişimi	105
Şekil 4.48: EOCX'in elastik ve viskoz modüllerinin açısal frekans ile değişimi	105
Şekil 4.49: EOCY'nin elastik ve viskoz modüllerinin açısal frekans ile değişimi	106

Şekil 4.50: EOCZ'nin elastik ve viskoz modüllerinin açısal frekans ile değişimi.....	106
Şekil 4.51: PP-EBCQ harmanlarının elastik modüllerinin açısal frekans ile değişimi.....	108
Şekil 4.52: PP-EOCW harmanlarının elastik modüllerinin açısal frekans ile değişimi.....	109
Şekil 4.53: PP-EOCX harmanlarının elastik modüllerinin açısal frekans ile değişimi.....	109
Şekil 4.54: PP-EOCY harmanlarının elastik modüllerinin açısal frekans ile değişimi.....	110
Şekil 4.55: PP-EOCZ harmanlarının elastik modüllerinin açısal frekans ile değişimi.....	110
Şekil 4.56: PP-EBCQ harmanlarının viskoz modüllerinin açısal frekans ile değişimi.....	111
Şekil 4.57: PP-EOCW harmanlarının viskoz modüllerinin açısal frekans ile değişimi.....	111
Şekil 4.58: PP-EOCX harmanlarının viskoz modüllerinin açısal frekans ile değişimi.....	112
Şekil 4.59: PP-EOCY harmanlarının viskoz modüllerinin açısal frekans ile değişimi.....	112
Şekil 4.60: PP-EOCZ harmanlarının viskoz modüllerinin açısal frekans ile değişimi.....	113
Şekil 4.61: $f = 0,01$ Hz'de PP- α OC harmanlarının elastik modüllerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimi	116
Şekil 4.62: $f = 0, 1$ Hz'de PP- α OC harmanlarının elastik modüllerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimi	116
Şekil 4.63: $f = 1$ Hz'de PP- α OC harmanlarının elastik modüllerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimi	117
Şekil 4.64: $f = 10$ Hz'de PP- α OC harmanlarının elastik modüllerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimi	117
Şekil 4.65: $f = 100$ Hz'de PP- α OC harmanlarının elastik modüllerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimi	118
Şekil 4.66: $f = 0,01$ Hz'de PP- α OC harmanlarının viskoz modüllerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimi	118
Şekil 4.67: $f = 0,1$ Hz'de PP- α OC harmanlarının viskoz modüllerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimi	119
Şekil 4.68: $f = 1$ Hz'de PP- α OC harmanlarının viskoz modüllerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimi	119
Şekil 4.69: $f = 10$ Hz'de PP- α OC harmanlarının viskoz modüllerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimi	120
Şekil 4.70: $f = 100$ Hz'de PP- α OC harmanlarının viskoz modüllerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimi	120

Şekil 4.71: PP ve α -OC'lerin kompleks viskozitelerinin açısal frekans ile değişimi	122
Şekil 4.72: PP-EBCQ harmanlarının kompleks viskozitelerinin açısal frekans ile değişimi	122
Şekil 4.73: PP-EOCW harmanlarının kompleks viskozitelerinin açısal frekans ile değişimi	123
Şekil 4.74: PP-EOCX harmanlarının kompleks viskozitelerinin açısal frekans ile değişimi	123
Şekil 4.75: PP-EOCY harmanlarının kompleks viskozitelerinin açısal frekans ile değişimi	124
Şekil 4.76: PP-EOCZ harmanlarının kompleks viskozitelerinin açısal frekans ile değişimi	124
Şekil 4.77: PP ve α -OC'ler için Han çizimleri.....	126
Şekil 4.78: PP-EBCQ harmanları için Han çizimleri.....	126
Şekil 4.79: PP-EOCW harmanları için Han çizimleri.....	127
Şekil 4.80: PP-EOCX harmanları için Han çizimleri.....	127
Şekil 4.81: PP-EOCY harmanları için Han çizimleri.....	128
Şekil 4.82: PP-EOCZ harmanları için Han çizimleri.....	128
Şekil 4.83: PP ve α -OC'ler için Cole-Cole çizimleri	131
Şekil 4.84: PP-EBCQ harmanları için Cole-Cole çizimleri.....	132
Şekil 4.85: PP-EOCW harmanları için Cole-Cole çizimleri.....	132
Şekil 4.86: PP-EOCX harmanları için Cole-Cole çizimleri.....	133
Şekil 4.87: PP-EOCY harmanları için Cole-Cole çizimleri.....	133
Şekil 4.88: PP-EOCZ harmanları için Cole-Cole çizimleri	134
Şekil 4.89: PP ve α -OC'ler için van Gorp-Palmen çizimleri	137
Şekil 4.90: PP-EBCQ harmanları için van Gorp-Palmen çizimleri	138
Şekil 4.91: PP-EOCW harmanları için van Gorp-Palmen çizimleri.....	138
Şekil 4.92: PP-EOCX harmanları için van Gorp-Palmen çizimleri.....	139
Şekil 4.93: PP-EOCY harmanları için van Gorp-Palmen çizimleri.....	139
Şekil 4.94: PP-EOCZ harmanları için van Gorp-Palmen çizimleri	140

Şekil 4.95: PP- α OC harmanları için G^* - ω ve $G^*_{Palierne}$ - ω değişimi (a) PP-EOCW10, (b) PP-EOCX10, (c) PP-EOCY10 ve (d) PP-EOCZ10	143
Şekil 4.96: PP- α OC harmanları için G^* - ω ve $G^*_{Palierne}$ - ω değişimi (a) PP-EOCW15, (b) PP-EOCX15, (c) PP-EOCY15 ve (d) PP-EOCZ15	144
Şekil 4.97: PP- α OC harmanları için G^* - ω ve $G^*_{Palierne}$ - ω değişimi (a) PP-EOCW20, (b) PP-EOCX20, (c) PP-EOCY20 ve (d) PP-EOCZ20	145
Şekil 4.98: PP- α OC harmanları için G^* - ω ve $G^*_{Palierne}$ - ω değişimi (a) PP-EOCW25, (b) PP-EOCX25, (c) PP-EOCY25 ve (d) PP-EOCZ25	146
Şekil 4.99: PP- α OC harmanları için G^* - ω ve $G^*_{Palierne}$ - ω değişimi (a) PP-EOCW30, (b) PP-EOCX30, (c) PP-EOCY30 ve (d) PP-EOCZ30	147
Şekil 4.100: PP- α OC harmanları için G^* - ω ve $G^*_{Palierne}$ - ω değişimi (a) PP-EOCW35, (b) PP-EOCX35, (c) PP-EOCY35 ve (d) PP-EOCZ35	148
Şekil 4.101: PP ve α -OC'ler için yatışkın hal viskozite kayma hızı ilişkisi	150
Şekil 4.102: PP-EBCQ harmanları için yatışkın hal viskozite kayma hızı ilişkisi	152
Şekil 4.103: PP-EOCW harmanları için yatışkın hal viskozite kayma hızı ilişkisi	153
Şekil 4.104: PP-EOCX harmanları için yatışkın hal viskozite kayma hızı ilişkisi	153
Şekil 4.105: PP-EOCY harmanları için yatışkın hal viskozite kayma hızı ilişkisi	154
Şekil 4.106: PP-EOCZ harmanları için yatışkın hal viskozite kayma hızı ilişkisi.....	154
Şekil 4.107: Cross modeli ile hesaplanan sıfır kayma hızı viskozitelerinin α -OC tür ve konsantrasyonu ile değişimi	156
Şekil 4.108: Carreau modeli ile hesaplanan sıfır kayma hızı viskozitelerinin α -OC tür ve konsantrasyonu ile değişimi	157
Şekil 4.109: Williamson modeli ile hesaplanan sıfır kayma hızı viskozitelerinin α -EOC tür ve konsantrasyonu ile değişimi	158
Şekil 4.110: Power-Law (üstel yasa) modeli ile hesaplanan Power-Law bölgesi viskozitelerinin (K) α -OC tür ve konsantrasyonu ile değişimi.....	159
Şekil 4.111: Power-Law (üstel yasa) modeli ile hesaplanan Power-Law bölgesi akış davranış indeksinin (n) α -OC tür ve konsantrasyonu ile değişimi	160
Şekil 4.112: PP ve α -OC'lerin 100-3000 s^{-1} aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisi	162
Şekil 4.113: PP ve α -OC'lerin 100-3000 s^{-1} aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi.....	163

Şekil 4.114: PP-EBCQ harmanlarının 100-3000 s ⁻¹ aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisi	165
Şekil 4.115: PP-EBCQ harmanlarının 100-3000 s ⁻¹ aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi	165
Şekil 4.116: PP-EOCW harmanlarının 100-3000 s ⁻¹ aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisi	166
Şekil 4.117: PP-EOCW harmanlarının 100-3000 s ⁻¹ aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi	166
Şekil 4.118: PP-EOCX harmanlarının 100-3000 s ⁻¹ aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisi	167
Şekil 4.119: PP-EOCX harmanlarının 100-3000 s ⁻¹ aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi	167
Şekil 4.120: PP-EOCY harmanlarının 100-3000 s ⁻¹ aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisi	168
Şekil 4.121: PP-EOCY harmanlarının 100-3000 s ⁻¹ aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi	168
Şekil 4.122: PP-EOCZ harmanlarının 100-3000 s ⁻¹ aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisi	169
Şekil 4.123: PP-EOCZ harmanlarının 100-3000 s ⁻¹ aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi	169
Şekil 4.124: PP ve α -OC'ler için 1000- 10000 s ⁻¹ aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisi	171
Şekil 4.125: PP ve α -OC'ler için 1000-10000 s ⁻¹ aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi	172
Şekil 4.126: PP-EBCQ harmanlarının 1000-10000 s ⁻¹ aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisi	172
Şekil 4.127: PP-EBCQ harmanlarının 1000-10000 s ⁻¹ aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi	173
Şekil 4.128: PP-EOCW harmanlarının 1000-10000 s ⁻¹ aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisi	173
Şekil 4.129: PP-EOCW harmanlarının 1000-10000 s ⁻¹ aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi	174
Şekil 4.130: PP-EOCX harmanlarının 1000-10000 s ⁻¹ aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisi	174

Şekil 4.131: PP-EOCX harmanlarının 1000-10000 s ⁻¹ aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi.....	175
Şekil 4.132: PP-EOCY harmanlarının 1000-10000 s ⁻¹ aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisi	175
Şekil 4.133: PP-EOCY harmanlarının 1000-10000 s ⁻¹ aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi.....	176
Şekil 4.134: PP-EOCZ harmanlarının 1000-10000 s ⁻¹ aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisi	176
Şekil 4.135: PP-EOCZ harmanlarının 1000-10000 s ⁻¹ aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi.....	177
Şekil 4.136: PP ve α -OC'lerin DSC (<i>FACS</i>) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları	179
Şekil 4.137: PP ve α -OC'lerin DSC (<i>FACS</i>) ile elde edilen soğutma termogramları.....	180
Şekil 4.138: PP ve α -OC'lerin DSC (<i>FACS</i>) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları ...	181
Şekil 4.139: PP-EBCQ harmanlarının DSC (<i>FACS</i>) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları	182
Şekil 4.140: PP-EBCQ harmanlarının DSC (<i>FACS</i>) ile elde edilen soğutma termogramları	183
Şekil 4.141: PP-EBCQ harmanlarının DSC (<i>FACS</i>) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları	184
Şekil 4.142: PP-EOCW harmanlarının DSC (<i>FACS</i>) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları	185
Şekil 4.143: PP-EOCW harmanlarının DSC (<i>FACS</i>) ile elde edilen soğutma termogramları	186
Şekil 4.144: PP-EOCW harmanlarının DSC (<i>FACS</i>) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları	187
Şekil 4.145: PP-EOCX harmanlarının DSC (<i>FACS</i>) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları	189
Şekil 4.146: PP-EOCX harmanlarının DSC (<i>FACS</i>) ile elde edilen soğutma termogramları	190
Şekil 4.147: PP-EOCX harmanlarının DSC (<i>FACS</i>) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları	191
Şekil 4.148: PP-EOCY harmanlarının DSC (<i>FACS</i>) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları	192

Şekil 4.149: PP-EOCY harmanlarının DSC (<i>FACS</i>) ile elde edilen soğutma termogramları	193
Şekil 4.150: PP-EOCY harmanlarının DSC (<i>FACS</i>) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları	194
Şekil 4.151: PP-EOCZ harmanlarının DSC (<i>FACS</i>) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları	195
Şekil 4.152: PP-EOCZ harmanlarının DSC (<i>FACS</i>) ile elde edilen soğutma termogramları	196
Şekil 4.153: PP-EOCZ harmanlarının DSC (<i>FACS</i>) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları	197
Şekil 4.154: PP ve α -OC'lerin DSC (<i>LNCS</i>) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları	198
Şekil 4.155: PP ve α -OC'lerin DSC (<i>LNCS</i>) ile elde edilen soğutma termogramları.....	199
Şekil 4.156: PP ve α -OC'lerin DSC (<i>LNCS</i>) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları ...	200
Şekil 4.157: PP-EBCQ harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları	201
Şekil 4.158: PP-EBCQ harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile elde edilen soğutma termogramları	202
Şekil 4.159: PP-EBCQ harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları	203
Şekil 4.160: PP-EOCW harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları	204
Şekil 4.161: PP-EOCW harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile elde edilen soğutma termogramları	205
Şekil 4.162: PP-EOCW harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları	206
Şekil 4.163: PP-EOCX harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları	207
Şekil 4.164: PP-EOCX harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile elde edilen soğutma termogramları	208
Şekil 4.165: PP-EOCX harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları	209
Şekil 4.166: PP-EOCY harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları	210

Şekil 4.167: PP-EOCY harmanlarının DSC (LNCS) ile elde edilen soğutma termogramları	211
Şekil 4.168: PP-EOCY harmanlarının DSC (LNCS) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları	212
Şekil 4.169: PP-EOCZ harmanlarının DSC (LNCS) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları	213
Şekil 4.170: PP-EOCZ harmanlarının DSC (LNCS) ile elde edilen soğutma termogramları	214
Şekil 4.171: PP-EOCZ harmanlarının DSC (LNCS) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları	215
Şekil 4.172: PP'nin çekme testi ile elde edilen gerilim - uzama eğrisi.....	218
Şekil 4.173: PP-EBCQ harmanlarının çekme testleri ile elde edilen gerilim - uzama eğrileri.....	219
Şekil 4.174: PP-EOCW harmanlarının çekme testleri ile elde edilen gerilim - uzama eğrileri.....	221
Şekil 4.175: PP-EOCX harmanlarının çekme testleri ile elde edilen gerilim - uzama eğrileri.....	222
Şekil 4.176: PP-EOCY harmanlarının çekme testleri ile elde edilen gerilim - uzama eğrileri.....	223
Şekil 4.177: PP-EOCZ harmanlarının çekme testleri ile elde edilen gerilim - uzama eğrileri.....	224
Şekil 4.178: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile çekme modüllerinin değişimi	225
Şekil 4.179: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile akma gerilimlerinin değişimi	226
Şekil 4.180: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile akma uzamalarının değişimi	226
Şekil 4.181: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile kopma gerilimlerinin değişimi	227
Şekil 4.182: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile kopma uzamalarının değişimi	227
Şekil 4.183: PP'nin üç noktalı eğme testi ile elde edilen gerilim - uzama eğrisi.....	229
Şekil 4.184: PP-EBCQ harmanlarının üç noktalı eğme testleri ile elde edilen gerilim - uzama eğrileri	229

Şekil 4.185: PP-EOCW harmanlarının üç noktalı eğme testleri ile elde edilen gerilim – uzama eğrileri	230
Şekil 4.186: PP-EOCX harmanlarının üç noktalı eğme testleri ile elde edilen gerilim – uzama eğrileri	231
Şekil 4.187: PP-EOCY harmanlarının üç noktalı eğme testleri ile elde edilen gerilim – uzama eğrileri	232
Şekil 4.188: PP-EOCZ harmanlarının üç noktalı eğme testleri ile elde edilen gerilim – uzama eğrileri	233
Şekil 4.189: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile eğme modüllerinin değişimi	235
Şekil 4.190: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile %1 uzamadaki eğme gerilimlerinin değişimi	235
Şekil 4.191: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile %3,5 uzamadaki eğme gerilimlerinin değişimi	236
Şekil 4.192: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile maksimum eğme (akma) gerilimlerinin değişimi	236
Şekil 4.193: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile maksimum gerilimde uzama değişimi	237
Şekil 4.194: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile Izod darbe dayanımlarındaki değişimi	238
Şekil 4.195: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile Charpy darbe dayanımlarındaki değişimi	239
Şekil 4.196: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile 0,45 MPa yük altında HDT değişimleri	242
Şekil 4.197: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile 1,8 MPa yük altında HDT değişimleri	242
Şekil 4.198: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile 8 MPa yük altında HDT değişimleri	243
Şekil 4.199: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile 10 N yük altında VST değişimleri	244
Şekil 4.200: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile 50 N yük altında VST değişimleri	245
Şekil E.1: EBCQ'nun ^1H NMR spektrumu	267
Şekil E.2: EBCQ'nun ^{13}C NMR spektrumu	268

Şekil E.3: EOCW'nin ^1H NMR spektrumu	268
Şekil E.4: EOCW'nin ^{13}C NMR spektrumu	269
Şekil E.5: EOCX'in ^1H NMR spektrumu	269
Şekil E.6: EOCX'in ^{13}C NMR spektrumu	270
Şekil E.7: EOCY'nin ^1H NMR spektrumu	270
Şekil E.8: EOCY'nin ^{13}C NMR spektrumu	271
Şekil E.9: EOCZ'nin ^1H NMR spektrumu.....	271
Şekil E.10: EOCZ'nin ^{13}C NMR spektrumu	272



TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Polipropilenin tipik fiziksel özellikleri.....	6
Tablo 3.1: Petoplen EH-241 ürün özellikleri.....	44
Tablo 3.2: Deneylerde kullanılan alfa olefin kopolimer ürün özellikleri	45
Tablo 3.3: Ekstrüder sıcaklık profili	47
Tablo 3.4: Ekstrüder vida tasarımı	48
Tablo 3.5: Ekstrüder vida elemanlarının isimlendirme sistematığı	49
Tablo 3.6: Kullanılan elastomerler	50
Tablo 3.7: Hazırlanan PP- α OC harmanlarının bileşimi ve isimlendirilmesi.....	50
Tablo 3.8: Enjeksiyon kalıplama operasyon parametreleri	51
Tablo 3.9: DSC analizlerinde uygulanan ısıtma-soğutma-ısıtma programı	60
Tablo 4.1: Etilen alfa olefin kopolimerlerinin NMR ile belirlenen monomer/komonomer oranları.....	67
Tablo 4.2: İzotaktik polipropilen (i-PP) saçılım pikleri.....	68
Tablo 4.3: PP- α OC harmanlarının XRD analiz çıktıları ile hesaplanan kristallenme yüzdeleri	74
Tablo 4.4: PP ve α -olefin kopolimer harmanlarının MFR test sonuçları (g/10 dk.).....	87
Tablo 4.5: PP ve α -olefin kopolimer harmanlarının katılma kuralına göre hesaplanan MFR değerleri (g/10 dk.).....	88
Tablo 4.6: PP ve α -olefin kopolimer harmanlarının gerinim tarama test çıktılarından bulunan plato elastik ve plato viskoz modül değerleri (Pa)	96
Tablo 4.7: PP ve α -olefin kopolimer harmanlarının gerinim tarama test çıktılarından bulunan kritik uzama değerleri (%).....	97
Tablo 4.8: PP ve α -olefin kopolimer harmanlarının gerilim gevşeme testlerinde gözlemlenen maksimum kayma gerilimi değerleri (Pa).....	102
Tablo 4.9: PP ve α -olefin kopolimer harmanlarının gerilim gevşeme testlerinden hesaplanan gerilim gevşeme zamanı değerleri (s).....	103

Tablo 4.10: PP ve α -olefin kopolimerlerinin frekans kesişim noktaları, bu noktada birbirine eşit olan elastik ve viskoz modülleri ile gevşeme zamanları	107
Tablo 4.11: PP ve α -olefin kopolimerlerinin frekans taraması test çıktılarında atanan farklı frekans değerlerindeki elastik ve viskoz modül değerleri (Pa).....	121
Tablo 4.12: PP ve α -olefin kopolimerlerinin sıfır kayma viskoziteleri ile hesaplanan ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı değerleri	151
Tablo 4.13: PP ve α -olefin kopolimer harmanlarının Cross modeli ile hesaplanan sıfır kayma hızı viskozite değerleri (Pa.s).....	156
Tablo 4.14: PP ve α -olefin kopolimer harmanlarının Carreau modeli ile hesaplanan sıfır kayma hızı viskozite değerleri (Pa.s).....	158
Tablo 4.15: PP ve α -olefin kopolimer harmanlarının Williamson modeli ile hesaplanan sıfır kayma hızı viskozite değerleri (Pa.s)	159
Tablo 4.16: PP ve α -olefin kopolimer harmanlarının Power-Law (üstel yasa) modeli ile hesaplanan Power-Law bölgesi viskozitesi (K) değerleri (Pa.s)	160
Tablo 4.17: PP ve α -olefin kopolimer harmanlarının Power-Law (üstel yasa) modeli ile hesaplanan Power-Law bölgesi akış davranış indeksi (n) değerleri (Pa.s)	161
Tablo 4.18: PP ve α -OC'lerin DSC ($FACS$) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları	179
Tablo 4.19: PP ve α -OC'lerin DSC ($FACS$) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları	180
Tablo 4.20: PP ve α -OC'lerin DSC ($FACS$) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları...	181
Tablo 4.21: PP-EBCQ harmanlarının DSC ($FACS$) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları	182
Tablo 4.22: PP-EBCQ harmanlarının DSC ($FACS$) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları	183
Tablo 4.23: PP-EBCQ harmanlarının DSC ($FACS$) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları	184
Tablo 4.24: PP-EOCW harmanlarının DSC ($FACS$) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları	186
Tablo 4.25: PP-EOCW harmanlarının DSC ($FACS$) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları	187
Tablo 4.26: PP-EOCW harmanlarının DSC ($FACS$) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları	188
Tablo 4.27: PP-EOCX harmanlarının DSC ($FACS$) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları	189

Tablo 4.28: PP-EOCX harmanlarının DSC (<i>FACS</i>) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları	190
Tablo 4.29: PP-EOCX harmanlarının DSC (<i>FACS</i>) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları	191
Tablo 4.30: PP-EOCY harmanlarının DSC (<i>FACS</i>) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları	192
Tablo 4.31: PP-EOCY harmanlarının DSC (<i>FACS</i>) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları	193
Tablo 4.32: PP-EOCY harmanlarının DSC (<i>FACS</i>) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları	194
Tablo 4.33: PP-EOCZ harmanlarının DSC (<i>FACS</i>) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları	195
Tablo 4.34: PP-EOCZ harmanlarının DSC (<i>FACS</i>) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları	196
Tablo 4.35: PP-EOCZ harmanlarının DSC (<i>FACS</i>) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları	197
Tablo 4.36: PP ve α -OC'lerin DSC (<i>LNCS</i>) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları	198
Tablo 4.37: PP ve α -OC'lerin DSC (<i>LNCS</i>) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları	199
Tablo 4.38: PP ve α -OC'lerin DSC (<i>LNCS</i>) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları...	200
Tablo 4.39: PP-EBCQ harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları	201
Tablo 4.40: PP-EBCQ harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları	203
Tablo 4.41: PP-EBCQ harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları	204
Tablo 4.42: PP-EOCW harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları	205
Tablo 4.43: PP-EOCW harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları	206
Tablo 4.44: PP-EOCW harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları	207
Tablo 4.45: PP-EOCX harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları	208

Tablo 4.46: PP-EOCX harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları	209
Tablo 4.47: PP-EOCX harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları	210
Tablo 4.48: PP-EOCY harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları	211
Tablo 4.49: PP-EOCY harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları	212
Tablo 4.50: PP-EOCY harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları	213
Tablo 4.51: PP-EOCZ harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları	214
Tablo 4.52: PP-EOCZ harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları	215
Tablo 4.53: PP-EOCZ harmanlarının DSC (<i>LNCS</i>) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları	216
Tablo 4.54: PP-EBCQ harmanlarının çekme test sonuçları	219
Tablo 4.55: PP-EOCW harmanlarının çekme test sonuçları	221
Tablo 4.56: PP-EOCX harmanlarının çekme test sonuçları	222
Tablo 4.57: PP-EOCY harmanlarının çekme test sonuçları	223
Tablo 4.58: PP-EOCZ harmanlarının çekme test sonuçları	224
Tablo 4.59: PP-EBCQ harmanlarının üç noktalı eğme test sonuçları	230
Tablo 4.60: PP-EOCW harmanlarının üç noktalı eğme test sonuçları	231
Tablo 4.61: PP-EOCX harmanlarının üç noktalı eğme test sonuçları	232
Tablo 4.62: PP-EOCY harmanlarının üç noktalı eğme test sonuçları	233
Tablo 4.63: PP-EOCZ harmanlarının üç noktalı eğme test sonuçları	234
Tablo 4.64: Izod darbe dayanımlarının α -OC tür ve konsantrasyonu ile değişimi (kJ/m ²)	238
Tablo 4.65: Charpy darbe dayanımlarının α -OC tür ve konsantrasyonu ile değişimi (kJ/m ²)	239

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
A	: yüzey alanı
A_{amorf}	: amorf pik alanı
$A_{kristalin}$	: kristalin pik alanı
a	: geçiş parametresi
α	: arayüzey gerilimi, kristal fazı
β	: kristal fazı
De	: Deborah sayısı
D	: boru çapı, kovan çapı, kapiler çapı
d	: kristal tabakaları arası mesafe
ΔH_c	: kristallenme entalpisi
ΔH_m	: erime entalpisi
ΔH_m^o	: %100 kristalin polipropilenin erime entalpisi
ΔP	: basınç düşmesi
ΔP_e	: aşırı basınç düşmesi
δ	: faz açısı
E_r	: stres (gerilim) gevşeme modülü
ϵ_0	: uygulanan sabit gerinim
F	: kuvvet
f	: frekans
f_c	: frekans kesişim noktası
G'	: elastik (saklama) modülü
G'_{plato}	: plato elastik modülü
G''	: viskoz (kayıp) modülü
G''_{plato}	: plato viskoz modülü
G^*	: kompleks modül
$G^*_{Palierne}$	: Palierne modeline göre hesaplanan kompleks modül
γ	: gerinim, uzama, deformasyon
γ_c	: kritik uzama miktarı
$\dot{\gamma}$	: kayma hızı

$\dot{\gamma}_{app}$	: görünür kayma hızı
$\dot{\gamma}_{corrected}$	: Rabinowitsch düzeltmesi ile elde edilen kayma hızı
$\dot{\gamma}_w$	: duvardaki kayma hızı
h	: sınırlar arası mesafe, numune kalınlığı
η	: viskozite
η_{app}	: görünür viskozite
$\eta_{Rabinowitsch}$	: Rabinowitsch düzeltmesi ile hesaplanmış viskozite
η_{true}	: gerçek viskozite
η_0	: sıfır kayma hızındaki viskozite
η_{∞}	: sonsuz kayma hızındaki viskozite
η'	: dinamik viskozite
η''	: faz dışı viskozite
η^*	: kompleks viskozite
ϕ	: ağırlık kesri
K	: Power Law viskozitesi, ön-üstel sabit, zaman sabiti
L	: vida boyu, kapiler boyu
λ	: gerilim gevşeme zamanı, dalga boyu
M	: tork
M_w	: ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
n	: akış davranış indeksi
n_B	: Bagley düzeltme katsayısı
Ω	: rotasyon
Q	: hacimsel akış debisi
R	: yarıçap
$\sigma(t)$	: ölçülen gerilim
t	: zaman
t_R	: gevşeme zamanı
T_c	: kristallenme sıcaklığı
T_g	: camsı geçiş sıcaklığı
T_m	: erime sıcaklığı
τ	: kayma gerilimi
τ_w	: duvardaki kayma gerilimi
U	: hız
ω	: açısal hız, osilasyon frekansı

x	: yer değiştirme
ω	: açısal hız, osilsayon frekansı
X_c	: kristallenme oranı
2θ	: saçılma açısı

Kısaltmalar	Açıklama
α -OC	: alfa olefin kopolimer
DSC	: diferansiyel taramalı kalorimetre
EBC	: etilen büten kopolimeri
EHC	: etilen hekzen kopolimeri
EOC	: etilen okten kopolimeri
EPC	: etilen propilen kopolimeri
EPDM	: etilen propilen dien monomer kauçuğu
EPR	: etilen propilen kauçuğu
GPC	: jel geçirgenlik kromotografisi
HDT	: ısı defleksiyon sıcaklığı
HDPE	: yüksek yoğunluklu polietilen
iPP	: izotaktik polipropilen
LCB	: uzun zincir dallanması
LDPE	: alçak yoğunluklu polietilen
LLDPE	: lineer alçak yoğunluklu polietilen
NMR	: nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
POE	: poliolefin elastomer
POM	: polarize optik mikroskop
PP	: polipropilen
SCB	: kısa zincir dallanması
SEBS	: stiren etilen bütilen stiren kopolimeri
TPE	: termoplastik elastomer
TPO	: termoplastik olefin
VST	: V ıcat yumuşama sıcaklığı
XRD	: X-ışınları kırınım difraktometresi

ÖZET

DOKTORA TEZİ

POLİPROPİLEN / ETİLEN-ALFA-OLEFİN KOPOLİMER HARMANLARININ FİZİKSEL VE REOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Alp ALPARSLAN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Ali DURMUŞ

Bu çalışmada farklı α -OC konsantrasyonlarındaki (ağ. %10-35) PP- α OC harmanları farklı α -OC türleri kullanılarak ve uygun ekstrüder vida tasarımı yapılarak eş yönde dönen çift vidalı ekstrüzyon prosesi ile hazırlanmış, hazırlanan harmanların yapısal, morfolojik, reolojik, termal ve mekanik özellikleri detaylı bir biçimde incelenmiştir.

Hazırlanan harmanların termoplastik matriks fazını oluşturan bileşen, harmanların işleneceği son plastik şekillendirme prosesi göz önünde bulundurularak enjeksiyon kalıplama prosesinde kullanıma uygun yüksek akışkanlıklı ticari bir polipropilen (PP) türü ve elastomer fazını oluşturan α -OC ise farklı komonomer (1-büten, 1-okten) ve komonomer oranlarında (ağ. % 33,2-41,2) beş farklı ticari etilen bütün ve etilen okten kopolimer türleri (EBC, EOC) olarak seçilmiştir.

Çalışmada kullanılan PP, α -OC ve bu bileşenler ile hazırlanan PP- α OC harmanlarının yapısal ve morfolojik analizleri; nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR), X-ışını kırınım difraktometresi (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile, reolojik analizler rotasyonel ve kapiler reometreler ile, termal analizler diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile test edilirken, mekanik analizler ise universal test cihazı, Izod & Charpy darbe dayanım test cihazı, ısı defleksiyon sıcaklığı (HDT) ve Vicat yumuşama sıcaklığı (VST) test cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

PP, α -OC'ler ve PP- α OC harmanlarının viskoelastik bölgede reolojik davranışlarının rotasyonel reometre ile detaylı olarak incelenmesiyle elde edilen test çıktılarına çeşitli reolojik modeller uygulanmış; α -OC yapısı ve miktarı ile reolojik değişimlerin harmanların morfolojik ve fiziksel özelliklerine etkisi incelenmiş, PP ve α -OC bileşenlerinin birbirleri ile uyumu değerlendirilmiştir. Harmanların reolojik bulgularına göre yapılan değerlendirmede, viskoelastik davranışların gelişiminde α -OC'lerin LCB ve SCB özelliklerinin etkin parametreler olduğu; LCB'nin daha çok viskoelastik özelliklerinin kantitatif gelişiminde rol oynarken, matriks - elastomer fazlarının uyumunda SCB'nin daha etkin rol aldığı saptanmıştır. Reolojinin, harmanların morfolojik özelliklerinin gelişiminin takibinde bir gösterge yöntem olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Kapiler reometre ile yüksek kayma hızlarında gerçekleştirilen analizler ile elde edilen bulgular ile bu harmanların endüstriyel plastik işleme proseslerindeki davranışları hakkında öngörude bulunulmuştur.

Harmanların mekanik analiz çıktılarına göre yapılan değerlendirmelerde ise; harmanların sağlamlık/tokluk dengesinin optimum düzeyde tutulabilmesi için SCB'nin, diğer bir ifade ile α -OC komonomer tür ve oranının çok etkin bir parametre olduğu gözlenmiş, % 41,2 1-okten içeren α -OC ile tokluk/sağlamlık dengesinin % 25-35 α -OC konsantrasyonlarında en etkin olduğu saptanmıştır. Mekanik özelliklerin dengelenmesinde etkin olan bu parametrelerin PP ve α -OC bileşenlerinin uyumsuzluğundan geliştiği reolojik ve morfolojik bulgular ile de desteklenmiştir.

Elde edilen bulgular, literatürdeki deneysel çalışmalar ile bu bulguların kıyaslanması ve teorik modeller ile; hazırlanan PP- α OC harmanlarının “mikro yapı - reoloji - termal ve mekanik özellik” ilişkileri, PP ile farklı α -OC tür ve konsantrasyonlarındaki etkileşimleri dikkate alınarak ayrıntılı bir biçimde incelenmiş, reolojik analizlerin bu malzemelerin mikroyapı ve birbirleri ile uyumunu aydınlatmada faydalı bilgiler veren önemli bir karakterizasyon tekniği olduğu kanısına varılmıştır. Ayrıca, bilimsel olarak özellikleri detaylı bir şekilde araştırılan harmanların endüstride uygulamaya yönelik kullanım potansiyelleri değerlendirilmiştir. |

Ekim 2020, 305|sayfa.

Anahtar kelimeler: | Polipropilen, Etilen alfa olefin kopolimerleri, Termoplastik elastomer harmanları, Reoloji, Viskoelastik özellikler |

SUMMARY

Ph.D. THESIS

INVESTIGATION OF PHYSICAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE / ETHYLENE-ALPHA-OLEFIN COPOLYMER BLENDS

Alp ALPARSLAN

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Ali DURMUŞ

In this study, PP- α OC blends with different types and concentrations of α -OCs (10-35% w.) were prepared by co-rotating twin screw extruder with doing appropriate extruder screw design. Structural, morphological, rheological, thermal and mechanical properties of the blends were investigated in detail.

The matrix component of the prepared blends was selected as a commercial high flow polypropylene (PP) with considering the end plastic shaping process by injection molding, and the α -OCs as elastomer phase with different comonomer (1-butene, 1-octene) and comonomer amounts (33,2-41,2% w.) were selected as five different commercial ethylene butene and ethylene octene copolymers (EBC, EOC).

The structural and morphological analysis of the PP, α -OCs and the PP- α OC blends were performed with nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), X-ray diffraction spectroscopy and scanning electron microscope (SEM). The rheological analysis were performed with rotational and capillary rheometers, thermal analysis with differential scanning calorimetry (DSC) and the mechanical analysis with universal test device, Izod & Charpy impact, heat deflection temperature (HDT) and Vicat softening temperature (VST) test devices.

The rheological models were investigated within the rheological behavior of the PP, α -OCs and PP- α OC blends in the viscoelastic region in detail. The changes in rheological characteristics with α -OC structure and amount, the effect of these changes on morphological and physical properties were investigated with the compatibility evaluation of PP and α -OC components in the blends. According to rheological evaluations, LCB and SCB were investigated as the effective parameters taking role in the viscoelastic property development of the blends. The LCB was investigated as the acting parameter on quantitative development of viscoelastic properties, besides the SCB is more effective on compatibility of the matrix - elastomer phases. It was determined that, rheology can be used as a probe tool to elucidate the morphological development of the blends. The rheological behavior of the blends through the industrial plastic processing was predicted by the outputs of the analysis performed at high shear rates by capillary rheometer.

According to the mechanical test analysis evaluations, SCB, in other words α -OC type and amount were investigated as the most effective parameters for holding the stiffness/toughness balance of the blends optimum. The stiffness/toughness balance was evaluated as effective with α -OC which includes 42,1% w. 1-octene with 25-35% α -OC concentrations in the blends. The parameters effective on balancing the mechanical properties originates from the incompatibility of PP and α -OC components which was also supported with rheological and morphological indications.

The “microstructure - rheology - thermal and mechanical property” relations of the PP- α OC blends were investigated by taking the interactions of PP and α -OCs in different concentrations into account in detail with the obtained test results, experimental studies which take place in the literature and theoretical models. It was concluded that, rheology as an important characterization technique gave useful information for elucidating the microstructure and compatibility of the PP- α OC blends. Also, the industrial application potential of the blends were evaluated of which properties were scientifically investigated in this study. |

October 2020, 305 pages.

Keywords: | Polypropylene, Ethylene alpha olefin copolymers, Thermoplastic elastomer blends, Rheology, Viscoelastic properties |

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasının amacı otomotiv endüstrisinde kullanılan darbe dayanımı yüksek PP kompaundların temel bileşimini oluşturan Polipropilen (PP) - α -olefin kopolimer (α -OC) harman formülasyonlarının geliştirilmesidir. PP- α OC harmanlarının ekstrüzyon prosesi ile işlenmesi esnasında α -OC'lerin PP içerisinde homojen dağılımını sağlama doğrultusunda optimum vida tasarımı ve diğer proses parametreleri belirlenerek hazırlanan harmanlar; yapısal, morfolojik, mekanik, termal ve reolojik açıdan detaylı olarak incelenmiştir.

PP; kolay işlenebilirliği, yüksek kimyasal direnci, iyi mekanik özellikleri ve maliyet avantajı nedeniyle çok yönlü kullanım alanına sahip ticari bir polimerdir. Ambalaj, gıda, boru, halı ve hijyen gibi alışlagelmiş endüstriyel uygulama alanlarının yanı sıra elektronik ve otomotiv endüstrisinde de fonksiyonel malzeme olarak kullanım alanı giderek yaygınlaşan PP'nin, düşük darbe dayanımı nedeniyle bu uygulama alanlarında mühendislik plastiği olarak yer alması kısıtlanmaktadır. PP'nin darbe dayanım direncini geliştirmenin en yaygın yöntemlerinden biri elastomer özellikler gösteren diğer termoplastikler ve/veya kauçuklar ile harmanlanmasıdır.

Bu amaçla PP ile harmanlanan geçmişten süre gelen en yaygın kauçuklar etilen propilen kauçuğu (EPR), etilen propilen dien kauçuğu (EPDM) ve stiren etilen bütlen stiren kopolimeri (SEBS) olmuştur. Ancak, son yıllardaki katalitik yöntemler ile ilgili gelişmeler sonucu yeni tip termoplastik elastomerler (TPE) grubu içerisinde değerlendirilen etilen bütün kopolimerleri (EBC) ve etilen okten kopolimerleri (EOC) geliştirilmiş ve α -olefin kopolimer (α -OC) yapısındaki bu kopolimerler PP'nin darbe dayanım direncini arttırmaya yönelik üzerinde yoğun bilimsel araştırma yapılan ve endüstride uygulama potansiyeli olan yenilikçi malzemeler olarak yer almaya başlamıştır. Granül halinde tedarik edilebilir olması, kısa ve uzun zincir dallanmaları (SCB, LCB) sayesinde eriyik işleme prosesinde uyumlaştırıcı ajana gerek duyulmaksızın rahatlıkla PP ile harmanlanabilir olması ve PP'nin darbe dayanım direncini daha yüksek noktalara taşıması nedeniyle EPR ve EPDM'in yerini almaya başlamıştır. Ayrıca enjeksiyon kalıplama prosesi ile otomotiv parçalarının üretiminde; dar molekül ağırlığı dağılımı, yüksek komonomer oranı ve kararlı reolojik özellikleri nedeniyle parçaların düzgün

bir şekilde eğrilmeden kalıptan çıkarılabilmesi özelliği nedeniyle EOC ve EBC'ler otomotiv endüstrisine yönelik harman ve kompaundların üretiminde avantajlı konuma gelmiştir.

EOC ve EBC α -OC'lerinin PP'nin darbe dayanımını arttırmasına yönelik birçok çalışma yayınlanmıştır. Diğer mekanik özellikleri, termal ve kristallik özellikleri ile reolojik özellikleri üzerinde çalışılmaya yaygın olarak devam eden güncel bir konu haline gelmiştir. Bu özelliklerin araştırıldığı çalışmalar genellikle, farklı SCB ve LCB özelliklerindeki α -OC'lerin morfoloji, termal, mekanik ve reolojik ilişkiler ile mikroyapı arasında bağlantı kurmayı amaçlamışlardır.

Bu çalışmada; beş farklı α -OC ile (EOC ve EBC) farklı α -OC konsantrasyonlarında PP harmanları hazırlanmıştır. Her bir α -OC, PP ve PP- α OC harmanlarının termal, mekanik ve reolojik özellikleri ile mikroyapısal ve morfolojik davranışları arasındaki ilişkiler incelenerek literatürde yer alan bazı reolojik modeller deneysel sonuçlara uygulanmış; mikroyapı-reoloji-morfoloji ilişkisi kurulmuştur. Farklı SCB ve LCB karakteristiklerine sahip EOC ve EBC ile hazırlanan PP- α OC harmanlarının termal, mekanik ve reolojik özellikleri hem LCB hem de SCB açısından bir arada ilk kez bu çalışmada araştırılmıştır. Kurulan reoloji-mikroyapı-morfoloji ilişkisi ile darbe dayanımı yüksek, mekanik-termal-reolojik açıdan otomotiv parçalarının enjeksiyon kalıplama prosesi ile üretiminde kullanıma uygun optimum PP- α OC özelliklerine yönelik bilimsel veriler detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir. |

2. GENEL KISIMLAR

2.1. POLİOLEFİN ESASLI TERMOPLASTİK ELASTOMER HARMANLAR

Poliolefinler, ticari olarak en yaygın olarak kullanılan polimerler olup özellikleri plastik karakteristiktir. elastomer karakteristiğe uzanan aralıkta çeşitlilik göstermektedir. Ziegler-Natta katalizörlerinin 1950'li yıllarda geliştirilmesi ile birlikte çeşitli birçok zincir mikroyapısı ve özelliklerine sahip poliolefinlerin üretimi gerçekleştirilmiş ve polimerizasyon proseslerinde inovasyon sağlanmıştır. Zamanla metalosen ve yarı metalosen katalizörlerin de geliştirilip ticari olarak piyasaya sunulması ile birlikte poliolefin tür ve özelliklerinde önemli ölçüde iyileştirmeler sağlanmıştır (Liu ve diğ., 2014; Wang ve diğ., 2019).

Poliolefin üretim ve pazar tüketim kapasitesinde en çok hacime sahip olan polipropilene global talep 2019 yılında yaklaşık 60 milyon ton civarında gerçekleşmiştir. Polipropilen (PP); ambalaj, halı, medikal, elektrik ve elektronik, inşaat, otomotiv gibi birçok endüstride kullanım alanı bulmaktadır.

Yüksek akışkanlık özelliklerine (yüksek erime akış indeksi) sahip homo polipropilen; yüksek eğilme modülüne sahipken, etilen propilen kopolimerine kıyasla oldukça düşük darbe dayanım direnci göstermekte, bu nedenle de kırılgan bir yapıya sahiptir. Bu sorunun çözümüne yönelik olarak iki temel yöntem bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesi, polimerizasyon esnasında izotaktik PP zincirine düşük miktarlarda etilen monomerinin takılması olup diğer yöntem ise PP'nin elastomerler ile eriyik halde harmanlanmasıdır. Özellikle otomotiv endüstrisi gibi PP'de yüksek darbe dayanımı gerektiren uygulamalar için eriyik harmanlama yöntemi ihtiyaca daha yüksek oranda cevap vermektedir (Wang ve diğ., 2019; Zhang ve diğ., 2018, Deng ve diğ., 2009 (a, b)).

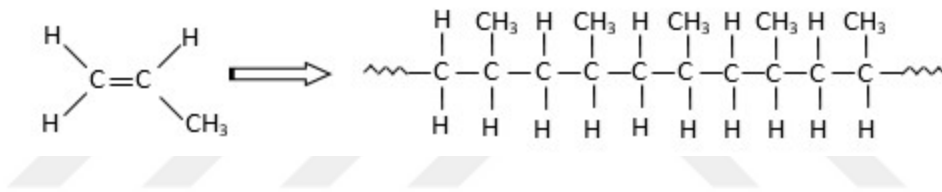
PP'nin poliolefin bazlı elastomerler ile harmanlanması son zamanlarda oldukça yaygın olarak üzerinde çalışılan bir konu olmuştur. Düşük yoğunlukları, geri dönüşüm potansiyelleri, daha yüksek kimyasal dirençleri, kolay işlenebilirlikleri, kalıcı deformasyon olmadan elastik özellikler göstermeleri ve vulkanizasyon gerektirmemeleri nedeniyle poliolefin bazlı elastomerler kauçukların yerini almaya başlamışlardır. Etilen, propilen ve α -olefin monomerlerinin kolay tedarik edilebilmesi ve düşük maliyetleri poliolefin bazlı elastomerleri avantajlı kılmaktadır. Bu kapsamda en yaygın olarak kullanılan poliolefin bazlı elastomerler,

metalosen ve kısıtlı geometri kompleksli yarı metalosen katalizörler ile üretilen etilen bütlen kopolimerleri (EBC), etilen hekzen kopolimerleri (EHC) ve etilen okten kopolimerleridir (EOC) (Wang ve diğ., 2018; Leone ve diğ., 2016).

2.2. POLİOLEFİN ESASLI TERMOPLASTİK ELASTOMER HARMANLARIN BİLEŞENLERİ

2.2.1. Polipropilen

Polipropilen oldukça geniş bir kullanım alanına sahip çok yönlü termoplastik bir polimerdir. Polimerizasyon reaksiyonu tekrarlayan birim olan propilen monomerinin katılması ile oluşmaktadır. Propilen monomerinin moleküler yapısı $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ şeklindedir. Polimerizasyon; Ziegler-Natta katalizörünün etkisiyle çift bağların açılıp, CH_3 ile H'in uç gruplara eklenerek ilerlemesi şeklinde gerçekleşir (Şekil 2.1).

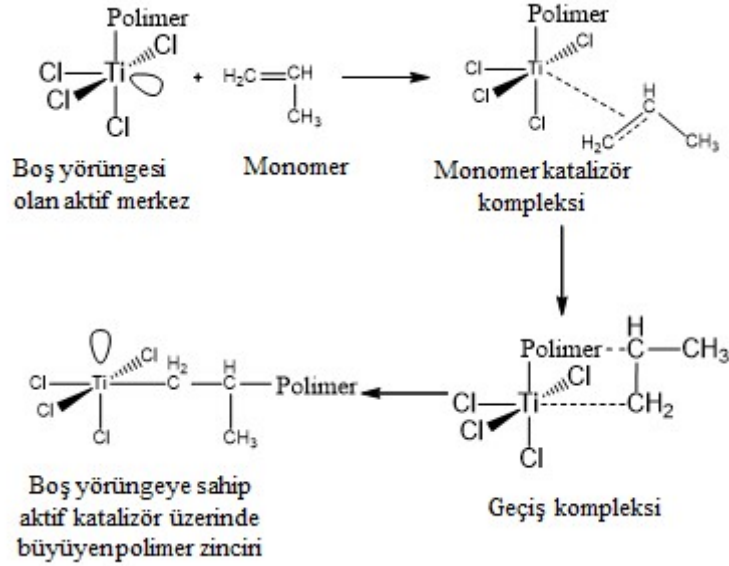


Şekil 2.1: Propilenden polipropilen sentezinin şematik gösterimi

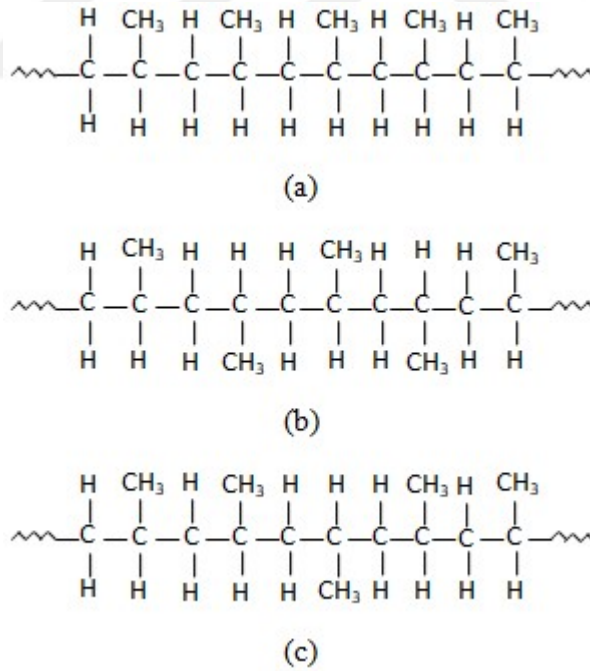
Katalizörün boş yörüngesine (vacancy) yaklaşan monomer katalizör ile bir koordinasyon bileşiği oluşturur ve katalizörün üzerinde hali hazırda büyümekte olan polimer zinciri ile yaklaşan monomerin çift bağı üzerinden bir geçiş bileşiği (transition state) oluşur. Daha sonra monomer bu çift bağa sahip karbonlardan birinden polimer-aktif merkez bağına eklenir/arasına girer. Bu şekilde polimer katalizör üzerinden bir tespah gibi büyür (Şekil 2.2).

Oluşan bağ H grubu ya da CH_3 grubu karbondan bağlanabildiği için taktisite değişiklik gösterir. CH_3 grubunun zincir boyunca ardışık hizalanma biçimi, taktisite, polipropilenin karakteristik özelliklerini belirler (Fried, 2014). İzotaktik polipropilen, tüm CH_3 gruplarının zincirin aynı tarafında konumlanması durumunda meydana gelen polipropilen türüdür. Metil gruplarının bu şekilde konumlanması; kristalin malzemeler için gerekli olan moleküler düzeni sağlamaktadır. Metil gruplarının rastgele bir biçimde konumlanması ile oluşan yapı ataktik polipropilen, bunun aksine çapraz bir biçimde zincirin her iki tarafına simetrik olarak konumlanması ile oluşan yapı ise sindiyotaktik polipropilen olarak isimlendirilmektedir (Saçak,

2012; Rodriguez, 1987). Her üç polipropilen yapısı Şekil 2.3'te şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.2: Polipropilenin Ziegler-Natta katalizör yardımı ile oluşum mekanizması



Şekil 2.3: (a) İzotaktik, (b) Sindiyotaktik ve (c) Ataktik polipropilen yapıları

Polipropilenin yarı saydam beyaz bir görüntüsü vardır. Soğuk organik solventlerde çözünmeyen polipropilen sıcak solventlerde yumuşamaktadır. Kaydadeğer bir bükülmeye maruz kaldığında dahi polipropilen tokluğunu korumaktadır. Antioksidanlar kullanılmadığı

durumda polipropilen ısı ve ışık etkisiyle bozunmaya uğramaktadır. Kolay renklendirilemeyen polipropilenin düşük su absorpsiyon kapasitesi ve geçirgenliği var iken elektrik direnci yüksektir. 9,4°C'nin altında kırılğan olan PP, toksik bir polimer değildir ve 60°C sıcaklığa kadar kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Mantar ve bakterilere karşı da dayanıklı olan PP, gıda ile temas eden malzemeler kodeks ve regülasyonlarına uygun bir malzemedir. Uygun katkı malzemeleri ile modifiye edildiği takdirde PP'nin ısı direnci de iyi hale gelmektedir (Savaşçı ve diğ., 2008; Ezdeşir ve diğ., 2006). Polipropilenin tipik fiziksel özellikleri Tablo 2.1'de verilmektedir.

Tablo 2.1: Polipropilenin tipik fiziksel özellikleri

Özellik	Birim	Değer	Test Metodu
Yoğunluk	g/cm ³	0.90-0.91	ASTM D1505 / ISO 1183
Akmada çekme dayanımı	kg/cm ² (23°C)	300-350	ASTM D638 / ISO 527
Kopmada Uzama	%	600-700	ASTM D638 / ISO 527
Bükülme Dayanımı	kg/cm ² (23°C)	7500-8000	ASTM D790 / ISO 178
Rockwell Sertliği	R-Scale (23°C)	90-94	ASTM D785 / ISO 2039
Su Absorpsiyonu	Ağırlıkta % artış	< 0.03	ASTM D570 / ISO 62
Dielektrik Sabiti	x10 ⁶ CS (10°C)	2.2-2.3	ASTM D150 / IEC 60250
Dielektrik Kaybı	x10 ⁶ CS (18°C)	0.0003-0.0010	ASTM D150 / IEC 60250
Voltaj Direnci	Kv/mm	30-32	ASTM D149 / IEC 60243
Özgül Hacim Direnci	Ohm-cm	<10 ¹⁶	ASTM D257 / IEC 60093
Termal İletkenlik	W/m.K	0.12	ASTM D5930 / ISO 22007
Özgül Isı	J/g.K	1.7-2	ASTM E 1269 / ISO 11357
Termal Genleşme Katsayısı	10 ⁻⁶ m/m.K	90.5	ASTM D696 / ISO 11359
Camsı Geçiş Sıcaklığı	°C	-10*, -8**, 0***	ASTM E 1356 / ISO 11357
Defleksiyon Noktası	°C (0,45 MPa)	110-130	ASTM D648 / ISO 75
Kristalin Erime Noktası	°C	165-172	ASTM D3418 / ISO 11357

*Ataktik PP, **sindiyotaktik PP, ***izotaktik PP

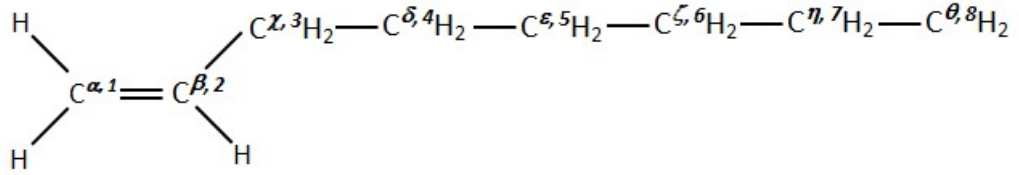
Termoplastik malzemeler arasında polipropilen en geniş kullanım alanına sahip polimerlerden bir tanesidir. PP; ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama ve şişirme ile kalıplama proseslerinde işlenmeye uygundur. Ekstrüzyon prosesi ile PP; masterbatch ve kompaund üretimi, ambalaj filmlerinin üretimi (OPP ve BOPP), tela/nonwoven üretimi için oldukça yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Enjeksiyon kalıplama prosesi için ise otomotiv iç ve dış aksamaları ile parçaları (tampon, direksiyon, torpido vb.), beyaz eşya parçaları (çamaşır makinesi tamburları, buzdolabı iç aksamaları), mutfak eşyaları, elektrik süpürgeleri ve diğer her türlü küçük ev aletleri, elektrik prizleri, televizyon kutuları, şişe kapakları, medikal şırınga gibi birçok parçanın üretiminde kullanılmaktadır. Bunların haricinde PP elyaf (fiber) çekim prosesine de en uygun polimerlerden birdir. Fiber üretimi ile; halı, iplik (BCF), tekstil eşyaları, peruk, bigbag, çuval,

çanta, nonwoven sektörlerinin temel hammaddesi olarak yoğun bir tüketim hacmine sahiptir (Ezdeşir ve diğ., 2006).

Türkiye’de tek PP üreticisi konumunda olan Petkim’in yıllık 144.000 ton PP üretim kapasitesi bulunmaktadır. Petkim PP fabrikası slurry faz polimerizasyon yöntemiyle üretim yapmaktadır. Slurry faz polimerizasyonda propilen, n-heptan ortamında Ziegler-Natta katalizörü ile ($\text{TiCl}_4 + \text{Mg}$ destekli katalizör) polimerleştirilerek hidrojen ile molekül ağırlığı kontrol altına alınmaktadır.

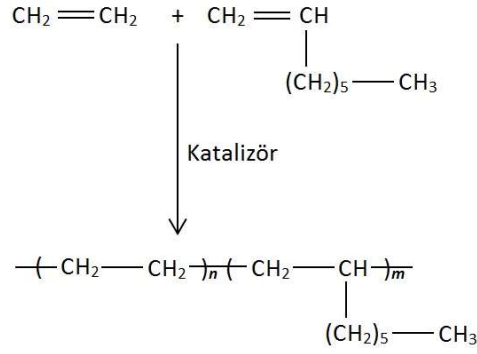
2.2.2. Etilen Alfa Olefin Kopolimerleri

Alfa olefinler; karbon karbon çift bağının α karbon atomundan başladığı başka bir deyişle çift bağın 1. ve 2. karbon atomları arasında olduğu olefin türleridir ve polimer alkil dallanma gruplarında komonomer olarak kullanılmaktadırlar (Hamley, 2004). Şekil 2.4’te örnek olarak 1-okten’in moleküler yapısı verilmektedir.



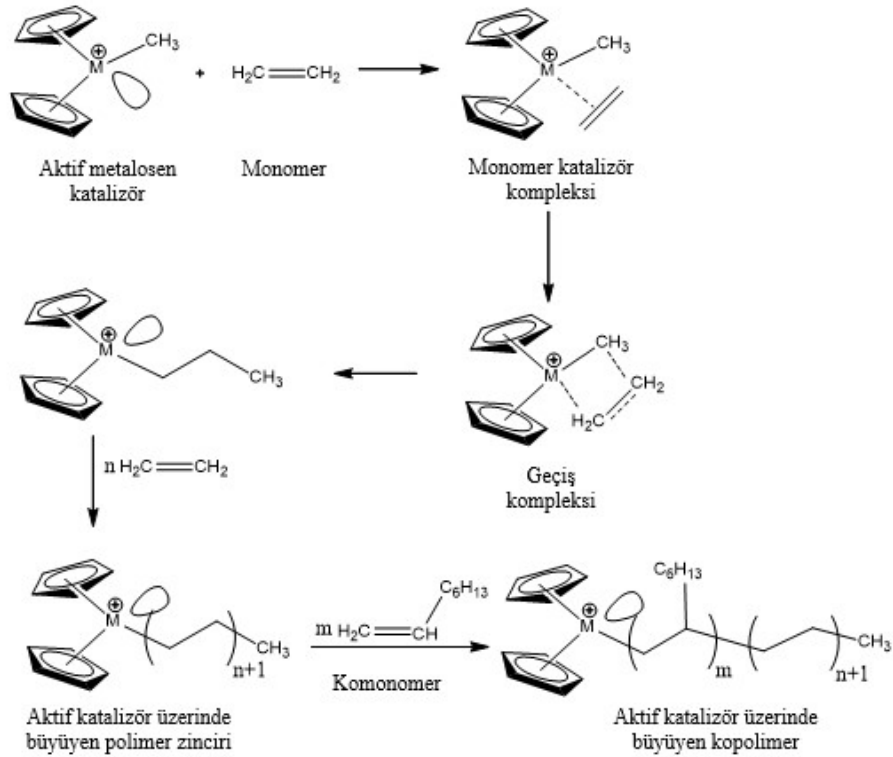
Şekil 2.4: 1(α)-okten’in moleküler yapısı

Etilen ve alfa olefinlerin birlikte polimerizasyonu ile oluşmakta olan etilen α -olefin kopolimerleri ileriki bölümlerde de bahsedileceği üzere oldukça yaygın kullanım alanına sahiptir. Etilen-1-büten, etilen-1-hekzen, etilen-1-penten, etilen-1-okten kopolimerleri ticari öneme sahip etilen alfa olefin kopolimerleridir. Şekil 2.5’te etilen ile 1-okten’in birlikte polimerizasyonu sonrasında oluşan etilen-1-okten kopolimerinin moleküler yapısı verilmektedir. 1-okten yerine, 1-büten, 1-penten ve 1-hekzen konularak benzer mekanizma bahsedilen alfa olefinlerin etilen ile kopolimerleri için de şematize edilebilir.



Şekil 2.5: Etilen- α -okten kopolimerinin moleküler yapısı

Son yıllarda, tek taraflı oldukça yüksek aktiflik gösteren metalosen ve kısıtlı geometri kompleksli yarı metalosen katalizörlerinin kullanımıyla birlikte; homojen komonomer dağılımına sahip ve dar bir moleküler ağırlık dağılımı gösteren etilen alfa olefin kopolimerlerinin üretimi yaygınlaşmıştır (Prieto ve diğ., 2002, Lin ve diğ., 2009; Zhang ve diğ., 2018). Metalosen katalizör ile etilen (monomer) ve oktenin (alfa olefin komonomer) sentezi ve alfa olefin kopolimer oluşum mekanizması Şekil 2.6’da verilmektedir.



Şekil 2.6: Etilen- α -okten kopolimerinin metalosen katalizör yardımı ile oluşum mekanizması

2.3. TERMOPLASTİK ELASTOMER HARMANLARININ ÜRETİMİ

Termoplastik elastomerler (TPE) düşük modüllü, oda sıcaklığında uygulanan gerilim ile ilk boylarının en az iki katına kadar uzayabilen ve uygulanan gerilim ortadan kaldırıldığında yaklaşık olarak ilk boylarına dönebilen esnek malzemelerdir. Bu özellikleri nedeniyle birçok enjeksiyon kalıplama ile proses uygulamalarında geleneksel kauçuğun yerini almaktadırlar. TPE'ler sert termoplastiklerin bazı özelliklerinin modifiye edilmesi, özellikle de darbe dayanımının artırılması maksadıyla yaygın olarak kullanılmaktadırlar (El-Sonbati, 2012; Louis, 2015).

İkibinli yılların başlarına kadar temel altı TPE, iki ana sınıfta değerlendirilmekteydi. Bunlar; blok kopolimerler (stirenik, kopoliesterler, poliüretanlar ve poliamidler) ve termoplastik/elastomer harmanlar/alaşımları (termoplastik poliolefin ve vulkanize termoplastikler)'dir. Bu TPE'lere ek olarak zamanla yeni teknolojiler gün ışığına çıkmış olup; bu teknolojiler metalosen ve kısıtlı geometri kompleksli yarı metalosen katalizör ile üretilen poliolefin plastomerleri, poliolefin elastomerleri ve doğrudan reaktörde sentezlenen termoplastik poliolefin elastomerler olmuştur. Yeni geliştirilen poliolefin plastomer ve elastomerleri temelinde düşük molekül ağırlığında lineer yapıda düşük yoğunluklu polietilenler olarak sınıflandırılmaktadır (Kear, 2003).

Geleneksel olarak bilinen TPE türleri iki fazlı sistemler olarak bilinmektedirler. Temel olarak sert termoplastik fazın (hard phase) mekanik ya da kimyasal olarak yumuşak elastomer fazı (soft phase) ile bağlanması sonucu, her iki fazın da özelliklerini bir araya getiren TPE ortaya çıkmış olmaktadır. Termoplastik olefinik elastomerler (TPO) sert faz olarak PP, PE ya da diğer poliolefinleri içerirken; yumuşak faz olarak da çoğunlukla etilen propilen kauçuğu (EPM), etilen propilen dien monomer kauçuğu (EPDM) bileşenlerini içermektedir. Termoplastik olefinik elastomerler temel olarak üç gruba ayrılmaktadırlar: poliolefin ve kauçuk harmanları, dinamik olarak çapraz bağlandırılmış (termoplastik vulkanizatlar, TPV) ve polimerizasyon ile reaktörde üretilenler (R-TPO). Ticari üretimlerde harmanlama yöntemi ile üretilenler orta-yüksek sertlikte sınıflandırılırken, dinamik olarak çapraz bağlandırılanlar yumuşak sertlik sınıfında yer almaktadırlar (Holden ve diğ., 2004; Drobny, 2014).

Bu tez çalışmasında termoplastik olefinik elastomerler eriyik harmanlama yöntemi ile elde edilmiştir. Poliolefin (sert faz) olarak izotaktik polipropilen ve yumuşak faz olarak ise elastik

yapıda olan etilen alfa olefin kopolimerleri (poliolefin elastomer, POE) kullanılmıştır. Bu nedenle eriyik harmanlama prosesi ve bu proseste POE'leri PP içerisinde etkin ve homojen olarak dağıtabilmek için en temel ve en can alıcı nokta olan ekstrüder vida tasarımı kısım 2.3.1'de detaylı olarak açıklanmaktadır.

2.3.1. Eriyikte Harmanlama (Melt Blending)

Termoplastik olefin elastomer harmanlarının eriyik harmanlama yöntemi ile üretilmesi endüstride en yaygın ve pratik olarak kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. TPE/TPO harmanları; ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama gibi eriyik şekillendirme proseslerinde nihai ürüne ulaşmak üzere işlenmektedir (Ying ve diğ., 2018; Louis, 2015; Drobny, 2014; Kontopoulou; 2003).

Ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama, termoplastik endüstrisinde en çok kullanılan eriyik şekillendirme prosesleridir. Termoplastik ve termoplastik ile harmanlanan elastomer malzemeler ve organik/inorganik katkı/dolgu içeren diğer kompaund, masterbatch gibi termoplastik esaslı malzemeler proses edilmeden önce; ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama ya da diğer eriyik şekillendirme yöntemlerinden hangisi ile çalışılacağından bağımsız olarak bazı temel faktörlerin göz önüne alınması gerekmektedir. Bu faktörler; polimer granül karakteristikleri, malzemenin higroskopik davranış (su tutma kapasitesi), akış özellikleri (reoloji), termal özellikleri (termal stabilite ve ısı aktarımı), büzülme/çekme payı (shrinkage), kristallenme özelliği ve moleküler oryantasyondur (Rauwendaal, 2018; Rauwendaal, 2014; Pruner ve Nesch, 2013).

Higroskopik Davranış: Eğer bir polimer harman ya da kompaundu su ya da düşük kaynama noktalı bir bileşen içeriyorsa, bu malzemeyi işlemek için gerekli olan ısı, bu bileşenlerin kaynama sıcaklığı üzerine çıkmasını sağladığı için basınç düştükçe eriyik prosesinden çıkan malzemede kabarcıklar şeklinde kendini gösterir. Bu nedenle eriyik prosesinde kullanılacak olan polimer bileşenlerin su tutma kapasitesi ve proses sıcaklığı değerlendirilerek nihai üründe olumsuz bir etki yaratması öngörülüyorsa eriyik işleme prosesi öncesi bu malzemelerin kurutulması gerekmektedir. Bazı inorganik katkıların yapılarında da su olduğu için benzer değerlendirmenin bu katkılar için de yapılması gereklidir.

Granül Karakteristikleri: Ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, şişirme ile kalıplama eriyik işleme yöntemlerinin çoğunda granül formunda hammadde tercih edilmektedir. Küresel şekilde

granüller (3-5 mm çaplı) eriyik işleme proseslerinde en verimli kullanıma sahip olurken, toz formunda malzemeler ise beslemesi en zor olandır. Yeniden granül haline getirilmiş malzemelerde (termoplastik olefin elastomer harmanları, kompaundları masterbatchler vb.) granül boyutunun değişkenlik göstermesi endüstride en sık karşılaşılan ve istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle ekstrüzyon gibi yeniden granül haline getirilen sistemlerde granül boyutunun kararlı bir biçimde tutulması önemli bir noktadır ve granül kesim sistemlerinin nihai uygulamaya göre tasarlanması gerekmektedir (Lafleur ve Vergnes, 2014).

Termal Özellikler ve Proses Isısı: Termoplastik malzemelerin eriyik işleme proseslerinde etkin bir şekilde işlenebilmeleri için çok yüksek ısı girdisine ihtiyaç olmaktadır. Bu nedenle işleme süreçlerinde ısı enerji girdisi maliyetleri nedeniyle doğru malzeme seçimi kritik rol oynamaktadır. Proses sıcaklığını sağlamak için gerekli olan ısı enerjisinin yanı sıra işlenecek olan polimer malzemelerin özgül ısıları da önemli bir parametredir. Farklı malzemeler için, sıcaklıklarını belirli bir dereceye arttırabilmeleri için farklı miktarda ısı gereklidir. Örneğin yarı kristalin bir termoplastik malzemenin işlenmesi esnasında kristal yapının erimesi için ekstra bir ısı gerekmektedir. Amorf malzemeler işlenirken ise bahsedilen bu ekstra ısıya gerek yoktur. Bununla birlikte her iki yapıda malzeme için de hızlıca yapıya katılmaları için yüksek miktarda ısı gerekmektedir; çünkü plastiklerin ısı iletkenlikleri zayıftır ve işleme sıcaklıklarında limitli termal stabiliteye sahiptirler. Polimerlerin termal stabilitesi işleme sıcaklığının yanı sıra işleme esnasında vida boyunca alıkonma süresine ve vida/kovanın üretildiği metal ile etkileşimine de bağlıdır. Bazı polimerler işlenirken bu nedenlerle dekompoze gazlar açığa çıkabilmektedir. Bu gazların giderilmesi için vida/kovan boyunca uygun yerlere vakum/ventilasyon sistemleri konulmaktadır (Campo, 2008; Rauwendaal, 2014; Rauwendaal, 2018).

Akış Özellikleri (Reoloji): Bazı durumlarda karşılaşılan ve kimyasal yapıyı bozundurucu termal stabilite sorunları nedeniyle genellikle termoplastik malzemeler için işleme sıcaklıkları belirli bir noktada limitli kalmaktadır. Bu nedenle de eriyik viskoziteleri yüksek olmaktadır. Proses eriyik viskoziteleri bir polimerden diğerine ve aynı polimerin farklı türlerine (grade) göre değişim göstermektedir. Bu farklılık polimerin yapısal özelliğinden kaynaklandığı gibi molekül ağırlığı ve işleme sıcaklığından da ileri gelmektedir. Genel olarak viskozite sıcaklıktaki artışla ve molekül ağırlığındaki azalma ile düşer. Molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı ve sıcaklıktaki ufak değişimler eriyik viskozitesinde büyük değişimlere yol açmaktadır. Bu durum hem ekstrüzyon hem de enjeksiyon kalıplama prosesi ile üretilen ürünlerin kalite ve miktarsal

olarak verimini (output) etkilemektedir. Bu nedenle termoplastik malzemelerde reolojik testler önem arz etmektedir. Artan ürün çıktısı ile (output) viskozite düşüyorsa, ekstrüzyon hızı arttıkça ürün başına sarfedilen ısı enerji girdisi düşmektedir. Özellikle proses esnasında polimerlerin eriyik hal viskozite davranışları kapiler reometreler ile test edilmektedir (Vlachopoulos ve Strutt, 2003; Kontopoulou, 2012).

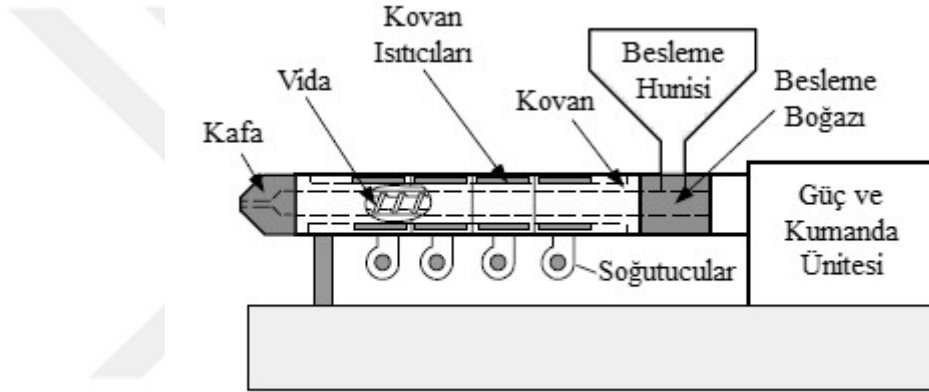
Termal Özellikler ve Soğutma: Yukarıda belirtildiği üzere termoplastik malzemelerin sıcaklıklarının proses işleme sıcaklığına yükseltilebilmesi için büyük miktarlarda ısıya ihtiyaç duyulmaktadır. Bu malzemelerin termal yalıtkanlık özelliği iyi olduğu için, yüksek hızdaki üretimlerde verilen yüksek ısının uzaklaştırılması temel bazı problemlere sebep olabilmektedir. Soğutma hızındaki değişimler nihai ürünün kristalin morfolojisinde, moleküler büzülme ve oryantasyon gibi belirgin etkiler yaratabilmektedir. Proses sıcaklıklarından ortam sıcaklığına soğutulan polimerler genellikle büzülürler. Amorf malzemelerin büzülme/çekme oranı yarı kristalin malzemelere göre daha düşüktür. Bunun nedeni ise, eriyik halde düzensiz bir biçimde bulunan polimer zincirlerinin kristallenme ile amorf duruma göre daha etkin paketlenerek belirli bir hacme düzenli olarak yerleşmiş olmalarıdır (Balani ve diğ., 2014; Menczel ve Prime, 2008).

Moleküler Oryantasyon: Eriyik işleme süreci boyunca polimer eriyikleri sürekli olarak deforme edilmektedir. Daha sonra ise oldukça sıcak olan ve deforme olmuş polimer eriyiği hızla soğutulmaktadır. Deformasyon süresince moleküller belirli bir oryantasyona getirilip şekil verilmiş hale gelmektedir. Hızlı soğutma ise deforme ve şekil verilmiş yapının ürün içerisinde donmasına sebep olmaktadır. Bu oryantasyon, ürünün farklı yönlerde (direction) farklı özellikler göstermesine neden olmaktadır (anizotropi). Birçok durumda bahsi geçen bu oryantasyon istenmemekle beraber bazı durumlarda ürüne farklı bir fonksiyonel özellik katılması amacıyla istenebilmektedir (Northcutt ve diğ., 2018).

2.3.1.1. Ekstrüzyon Prosesi

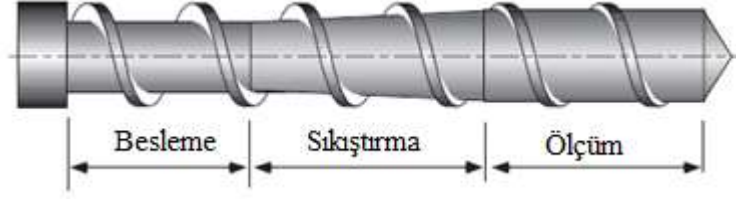
Plastikler başta olmak üzere; seramikler, gıdalar, metaller gibi birçok malzeme grubu ekstrüzyon ile işlenebilmektedir. Ekstrüze etmenin kelime anlamı dışarı itmektir. Bir malzeme, kafa (die) olarak adlandırılan bir açıklıktan dışarıya itilmeye zorlandığında o malzeme ekstrüze edilmiş olur. Kafa boyunca akarak dışarıya çıkan malzeme kafanın şeklini almaktadır. Malzemeleri ekstrüze etmek için kullanılan makineler ekstrüder olarak adlandırılmaktadır. Ekstrüderler plastik işleme endüstrisinde en yaygın olarak kullanılan makinelerdir. Nihai

hedef/uygulama ve katkı malzemelerine bağılı olarak ekstrüderler; tek vidalı, çift vidalı ve yoğurucu olarak sınıflara ayrılmaktadır. Çift vidalı ekstrüderlerde de yine katkı tür ve dağılımının optimizasyonuna bağılı olarak vidalar eş yönde veya zıt yönde döndürülerek üretim gerçekleştirilmektedir. Ekstrüderlerin ana fonksiyonu, malzemenin kafadan akabilmesi için malzeme üzerinde gerekli olan basıncın oluşmasını sağlamaktır. Malzemenin kafadan akabilmesi için gerekli olan basınç miktarı ise; kafanın geometrisine, malzemenin akış özelliklerine ve akış hızına bağılıdır. Plastikler ve katkı malzemeleri ekstrüdere granül, toz, eriyik ya da sıvı formunda beslenebilmektedir. Tipik bir ekstrüder ve temel bileşenleri Şekil 2.7’de gösterilmektedir (Rauwendaal, 2018; Rauwendaal, 2014; Kohlgrüber, 2008).



Şekil 2.7: Tipik bir ekstrüder ve temel bileşenleri

Ekstrüderin en önemli ve en kritik bileşeni vidadır. Malzemenin taşınması, ısınması, erimesi ve karışması büyük ölçüde vida tarafından yönetilmektedir. Prosesin stabilitesi ve ekstrüde edilen ürünün kalitesi kuvvetli bir şekilde vida tasarımına bağılıdır. Vida tasarımı detaylı bir şekilde bir sonraki bölümde verilmektedir. Uzun bir silindirin etrafının sarmal bir merdiven kolu ile sarılması şeklinde gözde canlandırılabilen vidanın şematize edilmiş hali Şekil 2.8’de verilmektedir.



Şekil 2.8: Ekstrüder vidası ve fonksiyonel bölgeleri

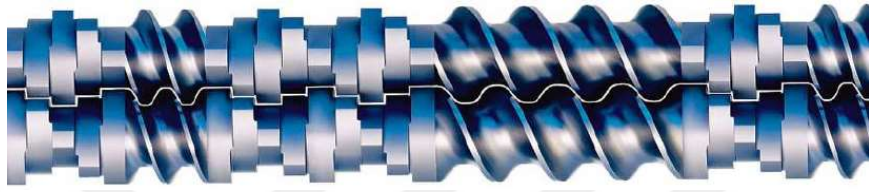
Vidayı çerçeveleyen silindirik kovan (barrel) olarak isimlendirilmektedir. Kovan; yüksek aşınma direncine sahip bimetalik sert malzemeden üretilmiş bir silindirik gömleği ile kaplanmaktadır. Kovanın aşınma direncinin vidanın aşınma direncinden daha yüksek olması gerekmektedir. Kovan üzerinde uçucu bileşenlerin sistemden uzaklaştırılabilmesi için ventilasyon boşlukları bulunabilmektedir. Özellikle higroskopik plastiklerde nemin uzaklaştırılması için bu boşluklar kovan tasarımlarında kritik rol oynamaktadır. Ancak ventilasyon boşluklarından eriyik plastik malzemenin dışarı çıkmaması için bu bölgelere denk gelen vida elamanları bu çıkışı engelleyecek türden seçilerek vida tasarımı yapılmalıdır.

Besleme boğazı; besleme hunisinden ekstrüdere beslenen malzemenin ekstrüder vidası ile bulunduğu bölgedir. Besleme boğazının sıcaklığı plastik malzemelerin duvarlara yapışmaması için olabildiğince düşük tutulmalıdır. Bu nedenle de bu bölgenin su ile soğutulabilir kapasitede tasarlanması önem arz etmektedir. Besleme boğazının vidaya alacağı malzemenin arttırılabilmesi için çalışılan malzemeye yönelik özel tasarlanması gerekmektedir.

Ekstrüder kovani hem ısıtma hem de soğutma kapasitesine sahiptir. Isıtma genellikle ekstrüder vidası boyunca konumlanmış olan çalışılan malzemeye uygun olarak seçilmiş mika yalıtımlı, seramik ya da dökme malzemelerden üretilmiş elektrikli ısıtma bantları tarafından sağlanmaktadır. Ekstrüderlerin en az üç ısıtma soğutma bölgesi bulunmaktadır ancak vida boyu uzadıkça bu sayı on ve üzerine kadar çıkabilmektedir. Ekstrüder kafaları da ısıtma bölgesi olarak değerlendirilmekte olup soğutma fonksiyonları bulunmamaktadır. Vida boyunca işlenen plastik malzemenin yarattığı iç ısı nedeniyle ısıtıcıların set edildiği sıcaklık değeri aşılması durumunda kovan soğutması devreye girmektedir. Yüksek viskozitede plastikler işlenirken ve yüksek vida dönme hızları ile çalışıldığında bu duruma sıkça rastlanmaktadır. Hava soğutmalı, yağ soğutmalı ya da su soğutmalı sistemler kullanılarak kovan soğutması gerçekleştirilebilmektedir (Rauwendaal, 2014; Kohlgrüber, 2008; Rauwendaal, 2018; Noriega ve Rauwendaal, 2019).

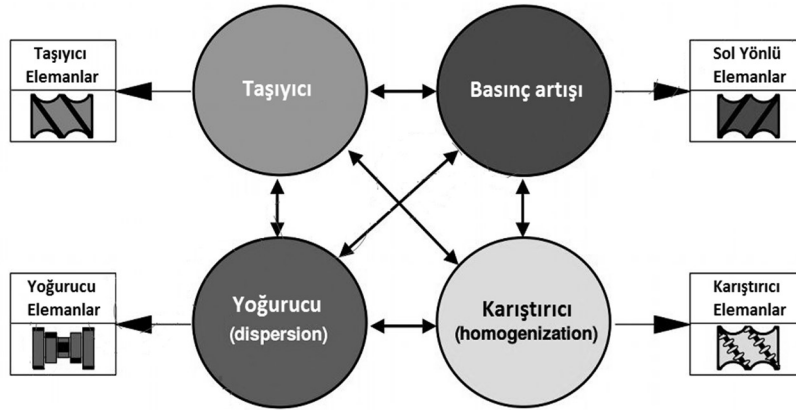
2.3.1.2. Ekstrüder Vida Tasarımı ve Vida Elemanlarının Fonksiyonları

Bu tez çalışmasında eriyik harmanlama yöntemlerinden ekstrüzyon ile elde edilen termoplastik olefinik elastomerlerin reolojik, termal, mekanik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Ekstrüzyon prosesinde istenilen özelliklerde termoplastik olefinik elastomer harmanı homojen bir biçimde elde edebilmek için yoğun olarak olan ekstrüder vida tasarımı üzerine çalışılmıştır. Ekstrüzyon prosesinde kullanılan temsili vida görüntüsü Şekil 2.9'da verilmektedir (Kohlgrüber, 2008).

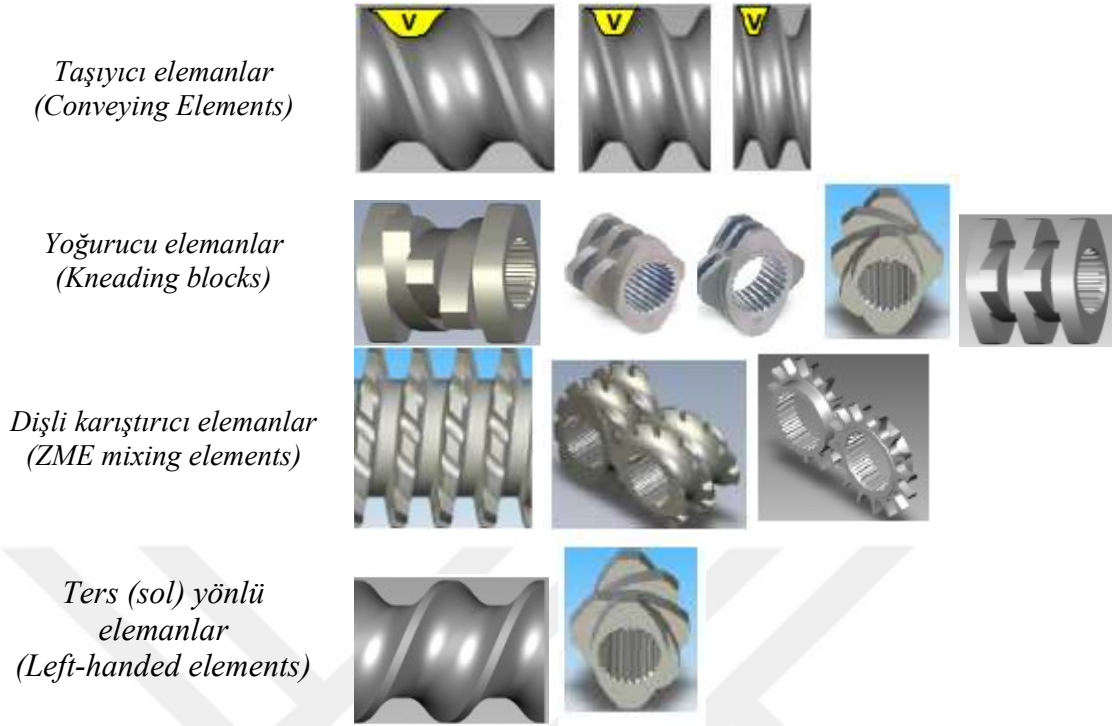


Şekil 2.9: Temsili ekstrüder vidası (Kohlgrüber, 2008)

Çift vidalı bir ekstrüderin performansı büyük ölçüde optimum vida tasarımına bağlıdır. İstenilen tasarıma, vida shaftı boyunca çeşitli vida elemanlarının yerine göre uygun ve doğru bir şekilde dizilerek eklenmesiyle ulaşılmaktadır. Vida elemanları fonksiyonlarına göre iki temel gruba ayrılmaktadır: taşıyıcı elemanlar ve karıştırıcı/yoğurucu elemanlar. Vida tasarımında kullanılan vida elemanlarının temel sınıflandırılması Şekil 2.10 ve Şekil 2.11'de verilmektedir.

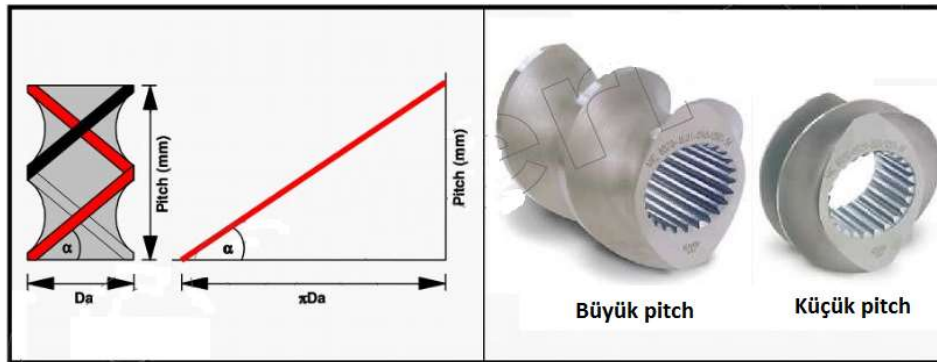


Şekil 2.10: Vida elemanlarının fonksiyonlarının şematik gösterimi



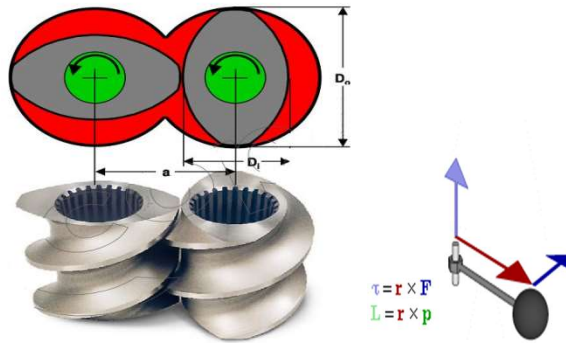
Şekil 2.11: Vida elemanlarının temel sınıflandırılması

Taşıyıcı tür vida elemanlarında hatve aralığı (pitch) arttıkça doluluk faktörü artar ancak taşınma hızı azalır. Taşıyıcı tür vida elemanlarında hatve (pitch) şematik olarak Şekil 2.12’de gösterilmektedir.



Şekil 2.12: Taşıyıcı tür vida elemanları (conveying elements)

Vida boyunca serbest hacmi ve torku etkileyen parametreler Şekil 2.13’te şematik olarak verilmektedir (Kohlgrüber 2008; Ruauwendaal, 2014).



Do / Di : serbest hacim hakkında bilgi verir
T / a³ : güç hakkında bilgi verir
Do: vida dış çapı, **Di**: vida iç çapı
a: vida merkezleri arası mesafe
T: şaft başına tork değeri

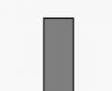
Şekil 2.13: Serbest hacim ve torku etkileyen parametreler

Bu çalışmadaki tüm harmanların hazırlanmasında kullanılan ve operasyon koşulları Bölüm 3'te verilecek olan Coperion marka ZSK18 model ekstrüderin Do/Di oranı 1.55'tir. Serbest hacmin ölçüsü olan Do/Di oranı arttıkça daha yüksek miktarda üretime ve daha derin kanatlar ise ısı/deformasyona duyarlı malzemelerde avantaj sağlamaktadır. Ek alan, eriyikten uçucuların uzaklaştırılmasında (devolatilizasyon) fayda sağlamaktadır. Serbest hacmi etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi de vida elemanının profilidir (Şekil 2.14).

Standart Profil	Kesimli/Oyuk Profil	Özel Profil
Serbest Yüzey Alanı %100	Serbest Yüzey Alanı %115	Serbest Yüzey Alanı %130

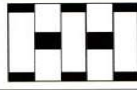
Şekil 2.14: Farklı vida elemanı profillerinin serbest yüzey alanına etkisi

Şekil 2.14'te gösterilen vida elemanı profillerinin serbest hacim taşıma etkinliği ilişkisi ise Şekil 2.15'te verilmektedir.

Eleman Türü	Serbest Hacim	Taşıma Etkinliği
1 kanatlı eleman 		
Standart eleman 		
Kesikli eleman 		

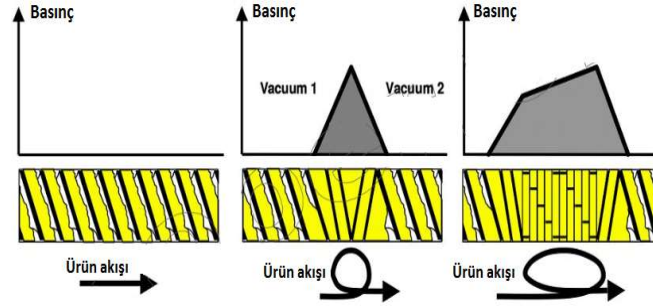
Şekil 2.15: Farklı vida elemanı profillerinin serbest hacim-taşıma etkinliği ilişkisi

Şekil 2.11’de gösterilen sol (ters) yönlü; malzemeyi geri pompalayarak böylelikle geri basınç oluşumunu sağlayan elemanlar ile sağ yönlü elemanların basınç oluşumuna etkisi Şekil 2.16’da şematik olarak ifade edilmektedir (Kohlgrüber, 2008).

Eleman	Basınç artışı
 Taşıyıcı sağ yönlü eleman	
 Yoğurucu eleman nötr taşıyıcı	
 Geri pompalayıcı yoğurucu eleman	
 Geri pompalayıcı taşıyıcı vida elemanı	

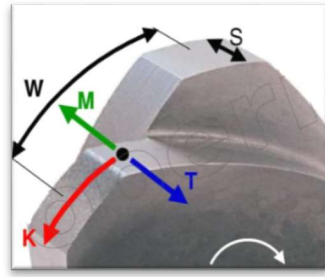
Şekil 2.16: Sağ ve sol yönlü elemanların ekstrüderde basınç artışına etkisi

Vida tasarımının kovan boyunca basınç artışına etkisi Şekil 2.17’de verilmektedir. Şekil 2.17’ye bakıldığında tamamen taşıyıcı elemanlardan oluşan bir profilde basınç artışı gözlenmezken vakum uygulandığında ve yoğurucu bloklar ve sol yönlü elemanlar ile tasarlanan bir vida profilinde gözlenen basınç artışı görülmektedir.



Şekil 2.17: Farklı vida dizilimi ile basınç değişimi

Taşıyıcı elemanların vida boyunca malzemenin ilerlemesi amacıyla kullanıldığı, etkin karıştırmanın ise yoğurucu blok ve dişli karıştırıcı elemanlar ile sağlandığı Şekil 2.10 ve 2.11’de belirtilmişti. Etkin dispersiyonun sağlandığı yoğurucu blok elemanlarındaki sistematik ise Şekil 2.18’de verilmektedir (Kohlgrüber, 2008; Stevens ve Covas; 1995).



(a)

W: Basamaklandırma açısı (staggering angle)

S: Disk (kanat) genişliği, **T:** Taşınma

K: Ayrık karıştırma (dispersive mixing)

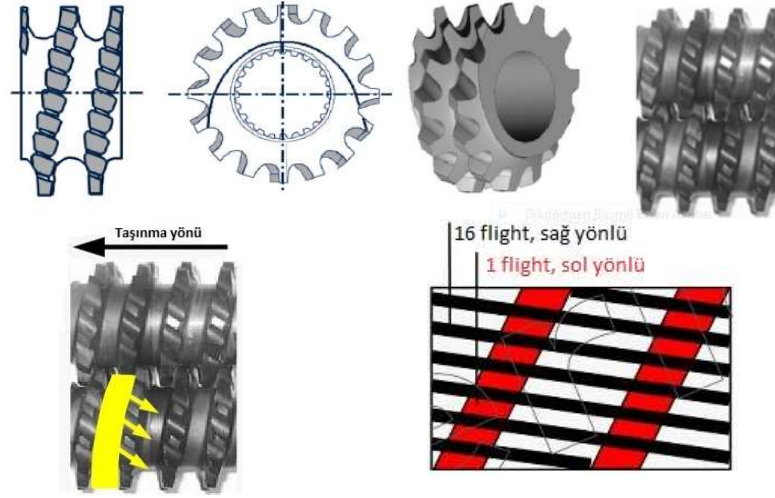
M: Dağıtıcı karıştırma (distributive mixing)

Eleman	Karıştırıcı Etki (distributive)	Kırkma Etkisi (dispersive)
		
		

(b)

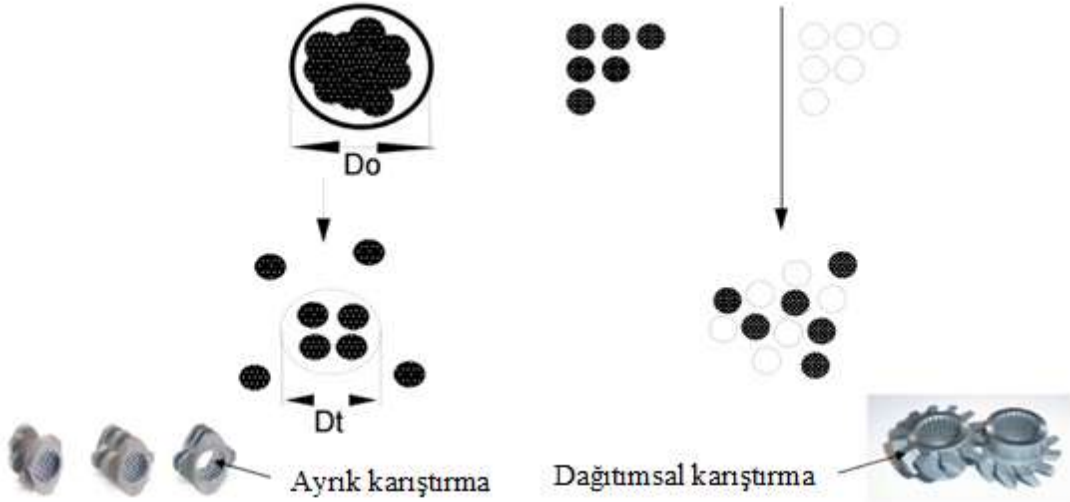
Şekil 2.18: (a) Yoğurucu bloklar (kneading blocks), (b) yoğurucu bloklarda disk genişliği ile karışım mekanizma ilişkisi

Kanatlar arası açı (W) artınca; eksenel olarak açıklık daha fazla olduğundan eksenel karıştırma daha etkin olurken taşınma kabiliyeti azalmaktadır. Kanat genişliği arttıkça ise; diskler arası boşluğa girme oranı artmakta, ayrık (dispersive) karıştırma etkinliği artarken dağıtıcı (distributive) karıştırma azalmaktadır (Şekil 2.18).



Şekil 2.19: Dişli karıştırıcı elemanlar (homojenizasyon), (ZME Zahnmischelement)

Dişli karıştırıcı elemanlar homojen karışım sağlamak amacıyla kullanılmaktadır (Şekil 2.19). Dağıtımsal karışım (distributive mixing) mekanizmasının etkin olarak sağlandığı ve ZME olarak isimlendirilen bu elemanlar, yoğurucu bloklar ile iyi karışım sağlanan katkıların (bu tez çalışmasında harman bileşiminde elastomer fazı olarak görev alan alfa olefin kopolimerleri) polimer matriks (polipropilen) içerisinde etkin ve homojen bir biçimde dağıtılmasını sağlamaktadır (Noriega ve Rauwendaal, 2019). Bahsedilen bu karışım mekanizmaları Şekil 2.20’de verilmektedir.



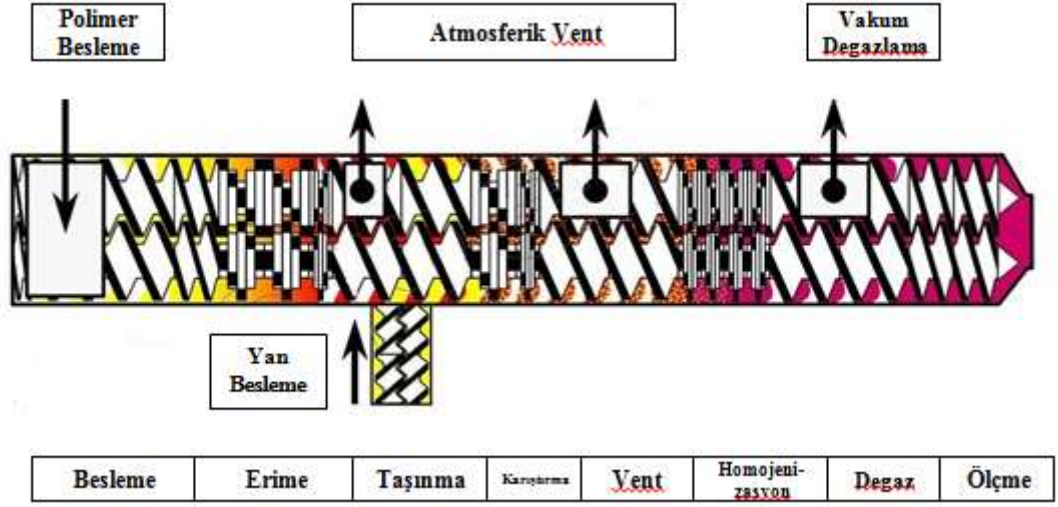
Şekil 2.20: Ayrık (dispersive) karıştırma ve dağıtımsal (distributive) karıştırma mekanizmaları (Kohlgrüber, 2008)

2.3.1.3.Ekstrüzyon Prosesini Etkileyen Parametreler

Eriyik işleme prosesleri arasında en yaygın olarak kullanılan yöntem ekstrüzyondur. Ekstrüzyon, daha önceki kısımda da belirtildiği gibi malzemenin kafa (die) içerisinde erime noktası üzerinde bir sıcaklıkta kuvvet ile kafanın şeklini alarak çıkması sistematiğine dayanan bir prosestir. Ekstrüderin en temel sorumluluğu malzemenin kafadan çıkabilmesi için gerekli olan basıncı yaratmaktır. Malzemeyi kafadan iten gerekli basınç miktarı; kafa geometrisine, malzemenin akış özelliklerine (reolojisine) ve akış hızına bağlıdır.

Kompaund ve harman formülasyonlarının oluşturulmasında polimer ve katkı seçimleri ile katkıların yüzey modifikasyonlarının yanı sıra kompaund hazırlama (ekstrüzyon) sistem tasarım ve operasyonunun önemi yüksektir. Sürekli ekstrüzyon prosesi, vida olarak adlandırılan döner bir ekipmanın malzemeyi kararlı bir şekilde taşıması esasına dayanır. Sürekli ekstrüderler tek vidalı ya da çift vidalı olabilmektedir. Ekstrüder tip ve vida konfigürasyonu; malzemenin alıkonma süresi ve alıkonma süre dağılımını etkilediği için çok kritik öneme sahiptir (Bhattacharya ve diğ., 2008; Rauwendaal, 2010).

Tek vidalı ekstrüderlerin karıştırma etkinliği daha kısıtlı olduğu için, kompaund formülasyonları için çift vidalı ekstrüderler kullanılmaktadır. Üç farklı çift vidalı ekstrüder tipi bulunmaktadır: eş yönde dönen geçişimli çift vidalı (intermeshing co-rotating twin screw), zıt yönde dönen geçişimli çift vidalı (intermeshing counter-rotating twin screw) ve zıt yönde dönen geçişimli olmayan çift vidalı (non-intermeshing counter-rotating twin screw). Geçişimli çift vidalı ekstrüderler tek vidalı ekstrüderlere kıyasla birçok avantaja sahiptir: vida kanalı boyunca polimer erylir ve toz katkı malzemelerinin pozitif yönde aktarımı, daha iyi erime ve karışma, vida yüzeyinin kendi kendini temizlemesi, vida kanalı boyunca hızlı basınç artışı sağlanması ve besleme, karışma gibi ardışık bölgelerin herbirinde kısa alıkonma zaman dağılımı (Kohlgrüber, 2008; Dessouky ve Lawrence, 2011). Çift vidalı bir ekstrüderde çeşitli proses bölgeleri seri bir şekilde tasarlanmaktadır. Bahsedilen bu proses bölgeleri Şekil 2.21’de verilmektedir.

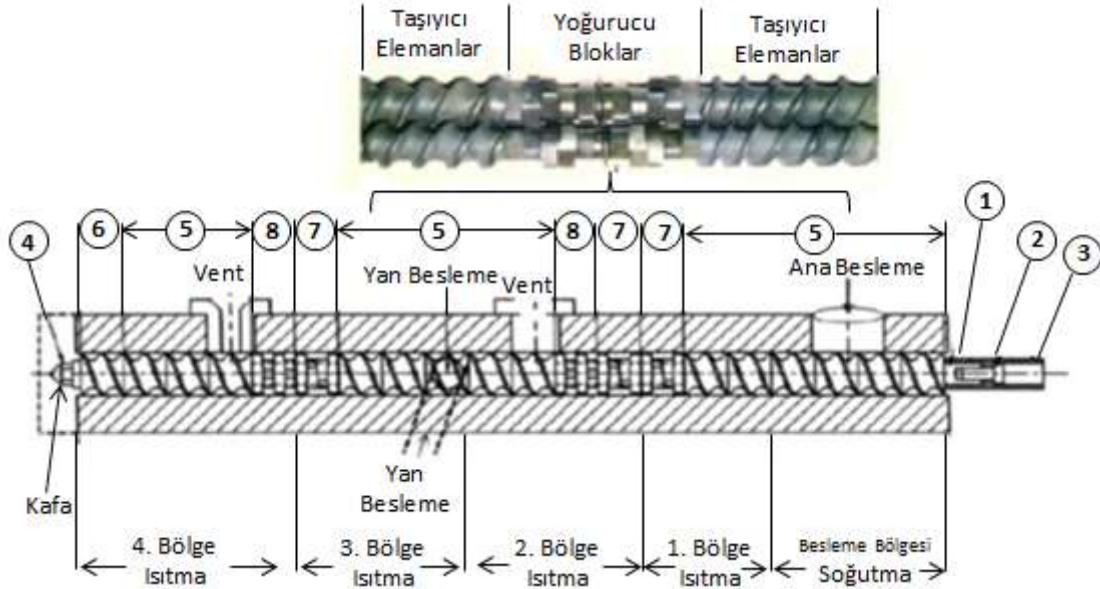


Şekil 2.21: Çift vidalı bir ekstrüderin işleme bölgeleri (Kohlgrüber, 2008)

Şekil 2.22’de Dessouky and Lawrence (2011)’ın eriyik harmanlama prosedürü (ekstrüzyon) ile PP-TiO₂ nanokompozit hazırlamada kullandıkları çift vidalı bir ekstruderin vida profili verilmektedir. Geçişimli eş yönde dönen çift vidalı bir ekstrüderde yaptıkları çalışmada beş ayrı ısıtma bölgesi bulunmaktadır. Sıkışmış havanın uzaklaştırılması, basıncın serbest bırakılması, nem ve uçucu gazların giderilmesi için iki adet menfez (vent) bulunmaktadır. Bu menfezlerden bir tanesi yan beslemeden önce, diğeri ise yan besleme ile kafa arasında konumlandırılmıştır. Geçişimli eş yönde dönen çift vidalı ekstrüderlerin performansları önemli ölçüde vida konfigürasyonuna bağlıdır. İstenilen vida konfigürasyonu çeşitli vida elemanlarının vida shaftı üzerinde birleştirilmesi ile elde edilmektedir. Vida elemanları fonksiyonlarına göre iki temel kategoriye ayrılmaktadır: taşıyıcı elemanlar ve karıştırıcı elemanlar/yoğurucu bloklar (Şekil 2.11). Tüm bu elemanlar sağ yönlü konumlandırılmış elemanlardır. Bu elemanlardan farklı olarak sol yönlü konumlandırılmış elemanlar da bulunmaktadır. Bu elemanlar temel olarak geri basınç bölgelerinin oluşturulmasından sorumludurlar. Böylelikle etkin karışımın artması sağlanmaktadır.

Diğer bir tür ise dişli elemanlar olarak adlandırılan karışım elemanlarıdır (Şekil 2.19). Bu elemanlar eriyik akımını defalarca dağıtarak mükemmel bir dağıtımsal karışma (distributive mixing) sağlamaktadır. Şekilde verilen taşıyıcı elemanlar ise polimer katılarının vida boyunca taşınımını ve erimesini sağlamaktadır. Polimer vidaların birbirine geçtiği bölgede (intermeshing region) bir vida kanalından diğer vida kanalına pozitif yönde aktarılmakta, bu

aktarım esnasında geçişimin olduğu kanatlarda 8 şeklinde süpürme hareketi yaparak her iki vidadan geçmektedir.

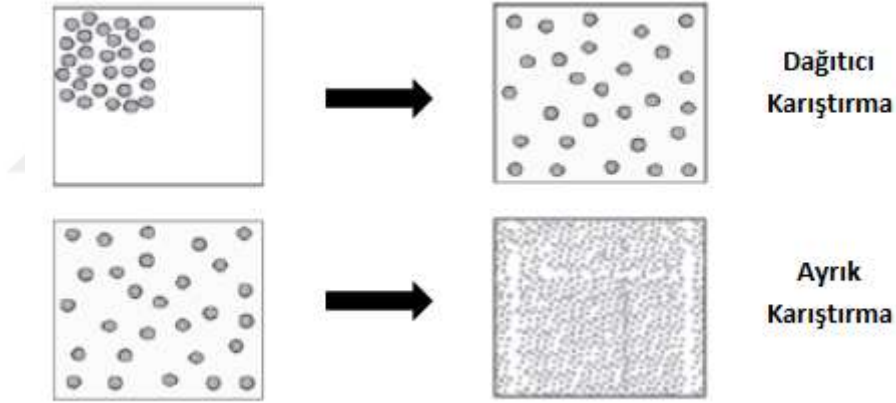


Şekil 2.22: Çift vidalı ekstrüder konfigürasyon ve profili; 1: altıgen başlı mil, 2: kaplin destek vidası, 3: kaplin kenetlenme, 4: vida ucu, 5 ve 6: taşıyıcı elemanlar, 7 ve 8: yoğurucu bloklar (Dessouky ve Lawrence, 2011)

Belirtildiği üzere ekstrüzyon prosesinde en kritik parametre karıştırma. Bununla birlikte uniform eriyik sıcaklığı ve homojen eriyik elde edilebilmesi için kafa (die) tasarımı da önem arz etmektedir. Karışma; vida boyunca tutulma zamanı ve karışma esnasınca malzemenin maruz kaldığı deformasyon hızı (shear rate) ile ayarlanmaktadır. Tek vidalı ekstrüderlerde etkili karışım bölgeleri olmadığı için ölçüm bölgesindeki sarmal biçimdeki akım ve deformasyon hafızalarındaki (shear history) büyük salınımlardan dolayı kapsamlı bir karışım işlemi sağlanamamaktadır. Vida profili tasarlanırken karışımı sağlayan eleman sayısı ve lokasyonu işlenen polimer ve katkı malzemelerinin özelliklerine göre belirlenmektedir. Karışma etkinliğini artırma yöntemlerinden bir tanesi ise ekstrüder vida sonuna doğru veya kafada basıncı artırarak malzemenin geri akışını sağlamaktır.

Ekstrüderde, ayrık karıştırma (dispersive mixing) ve dağıtıcı karıştırma (distributive mixing) olmak üzere iki çeşit karışma tipi sağlanmaktadır (Şekil 2.20). Dağıtıcı karıştırma partikülleri eriyik matriks içerisinde dağıtırken; ayrık karıştırma aglomerat ya da büyük boyuttaki partikülleri kırarak eriyik matriks boyunca dağılımını sağlamaktadır. Ayrık karıştırma ve dağıtıcı karıştırma Şekil 2.23'te şematize edilmiştir.

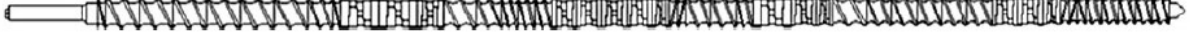
Dağıtıcı karıştırma; eriyik haldeki polimerin kanallara bölünerek ve sonrasında yeniden birleştirilmesi ile akım yönünün sürekli bir biçimde değiştirilmesi esasına dayanan düşük deformasyonda (low shear) seyreden bir karıştırma prosesidir. Dağıtıcı karıştırma elyaf, takviye dolgular ve shear hassasiyeti olan malzemelerin polimer matriks içerisinde kararlı sabit bir eriyik sıcaklığının sağlanarak karıştırılmasında kullanılmakla birlikte, elastomer kauçuk gibi polimerik malzemelerin termoplastik polimer matriks içerisinde dağıtılmasında da kullanılmaktadır. Ayrık karıştırma ise eriyik polimerin çok küçük aralıklardan zorlanarak akışının sağlandığı ve böylelikle önemli ölçüde deformasyon (shear) ısıya açığa çıkan yüksek shear prosesidir. Ayrık karıştırma; farklı plastiklerin harmanlanmasında, pigment disperisyonunda ve alev geciktirici, darbe dayanımı arttırıcılar, lubrikantlar gibi katkı malzemelerinin polimer matriks içerisine karıştırılmasında kullanılmaktadır (Giles ve diğ., 2005).



Şekil 2.23: Dağıtıcı ve ayrık karıştırma şematik gösterimi (Giles ve diğ., 2005)

Vida tasarımında esnek vida elemanlarının kullanılması, başka bir deyişle değiştirilebilir olması ve bu tasarımın ayrık ve dağıtıcı karıştırmanın kombinasyonu ile vida boyunca tutulma zamanının ayarlanmasına olanak sağlaması önemlidir. Ekstrüderde; polimer elastomer harmanları hazırlanırken elastomerlerin polimer matriks içerisinde ayrık bir oryantasyonda dağılımının sağlanması için, başka bir deyişle polimer zincir içerisine penetrasyonun sağlanması yeterli miktarda tutulma süresini (residence time) ve inorganik dolguları uyumlaştırıcı ve polimer ile tamamen sarmak için kapsamlı bir dağıtıcı karıştırma gerekmektedir (Wang ve diğ., 2004; Giles ve diğ., 2005).

Lee ve diğ. (2012) yaptıkları bir çalışmada PP matriks içerisinde etilen okten kopolimeri ve nanosilikayı dağıtmışlardır. Çift vidalı eş yönde dönen ekstruderde yaptıkları bu çalışmada kullandıkları vidanın şematik gösterimi Şekil 2.24'te verilmektedir.



Şekil 2.24: PP-alfa olefin kopolimer harman hazırlanmasında kullanılan örnek bir vida tasarımı (Lee ve diğ., 2012)

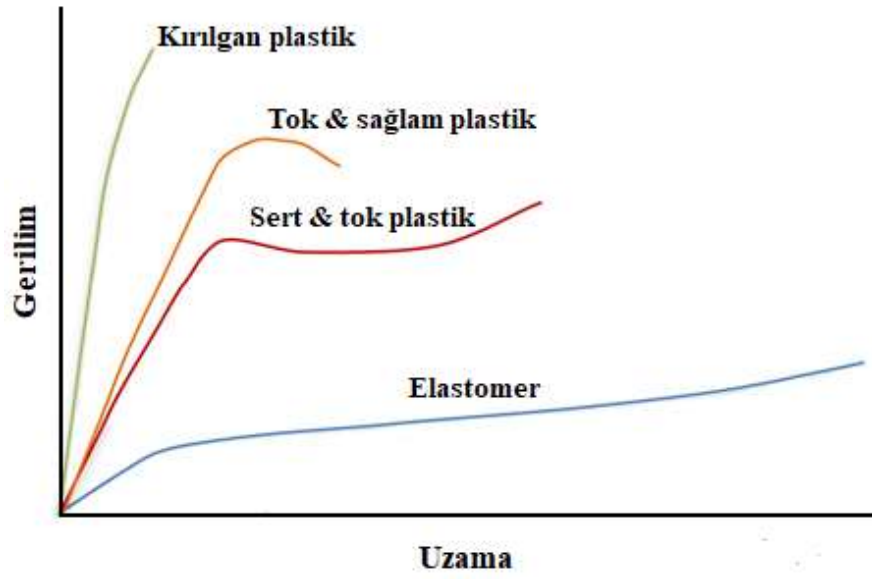
Kullandıkları etilen okten kopolimerini ve silikayı PP matriks içerisinde etkin karıştırabilmek için L/D oranı 40 olan ve yoğurcu bloklar, ZME dağıtıcı elemanlar ve geri pompalayıcı segmentler ile takviye edilen bir vida tasarımına sahip ekstrüderde çalışma gerçekleştirmişler. Bu tez çalışmasında tasarlanan vidaya benzerlik göstermektedir.

2.4. TERMOPLASTİK ELASTOMER HARMANLARIN MEKANİK, REOLOJİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİ

2.4.1. Mekanik Özellikler

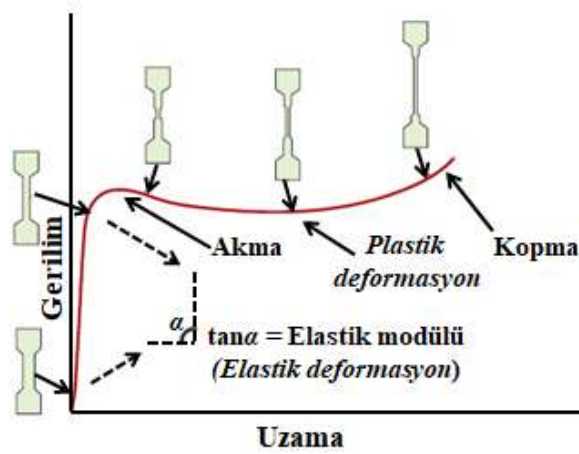
Termoplastik elastomer harmanların mekanik özellikleri çok çeşitli testler ile belirlenen ve farklı tip deformasyonlara karşı dayanımı ifade eden parametreler ile tanımlanabildiği halde, plastik malzemelerin endüstriyel ve günlük hayattaki kullanımlarına ilişkin en yaygın test çekme-kopma testi olduğundan, bu bölümde kısaca, çekme testi üzerinden tanımlamalar ve karşılaştırmalar yapılmıştır.

Termoplastik elastomer harman formülasyonlarının geliştirilmesinin temel nedeni mekanik özelliklerde bir takım iyileştirmelerin sağlanmasıdır. Ancak termoplastik poliolefinlere elastomerler harmanlanırken darbe dayanımında iyileştirme sağlanırken, çekme ve eğme (bükülme) özelliklerinde ise bir miktar negatif yönde değişim gözlenmektedir. Bu nedenle harman formülasyonları oluşturulurken sağlamlık (stiffness), tokluk (toughness) ve mukavemet (strength) gibi önemli mekanik özelliklerin optimize edilmesi gerekmektedir. Mukavemet malzemenin gerinim ya da sıkıştırılmaya maruz kaldığında uygulanan kuvvete karşı gösterdiği dirençtir. Sağlamlık (stiffness) malzemenin deformasyona karşı gösterdiği direnç iken tokluk (toughness) ise malzemenin kopmadan önce enerji absorblama kabiliyeti olarak değerlendirilmektedir. Bu özelliklere sahip plastiklerin göstermiş olduğu gerilim-uzama davranışı Şekil 2.25'de verilmektedir (Callister ve Rethwisch, 2015).



Şekil 2.25: Plastik ve elastomer malzemelerin karakteristik gerilim-uzama eğrileri

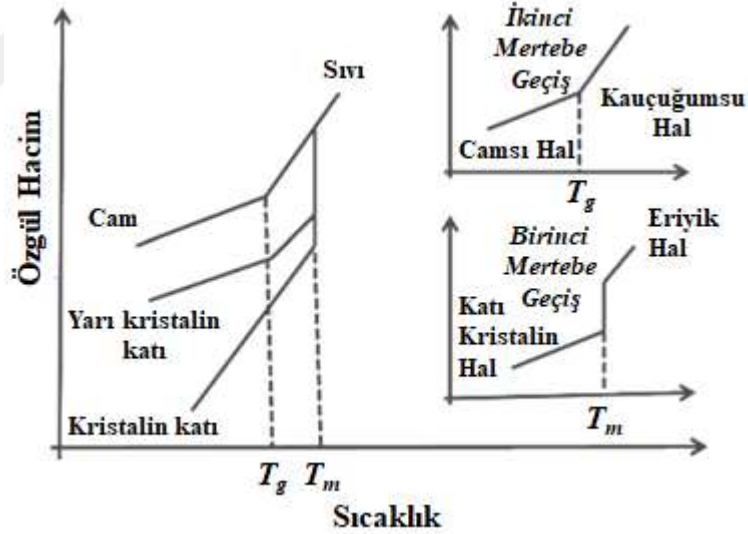
Kırılgan yapıda bir polimer elastik bir şekilde uzamaya başlarken kısa bir süre içinde kopar. Tok plastikler ise elastik bir şekilde uzama gerçekleştirdikten bir süre sonra akma noktası gösterirler. Bazı plastikler kopmadan önce plato şeklinde plastik deformasyon bölgesine girdikten sonra koparlarken, bazıları ise akma noktasından hemen sonra koparlar. Bu polimerin yapısal olarak uygulanan gerilimi absorplama kapasitesi ile değişim göstermektedir. Elastomerler ise tamamen elastik uzama davranışı göstermektedirler. Gerilim-uzama grafiğinde akma, kopma, elastik ve plastik deformasyon bölgelerinin şematik gösterimi Şekil 2.26'da verilmektedir (Callister ve Rethwisch, 2015).



Şekil 2.26: Akma, kopma, elastik ve plastik deformasyon bölgelerinin şematik gösterimi

2.4.2. Termal Özellikler

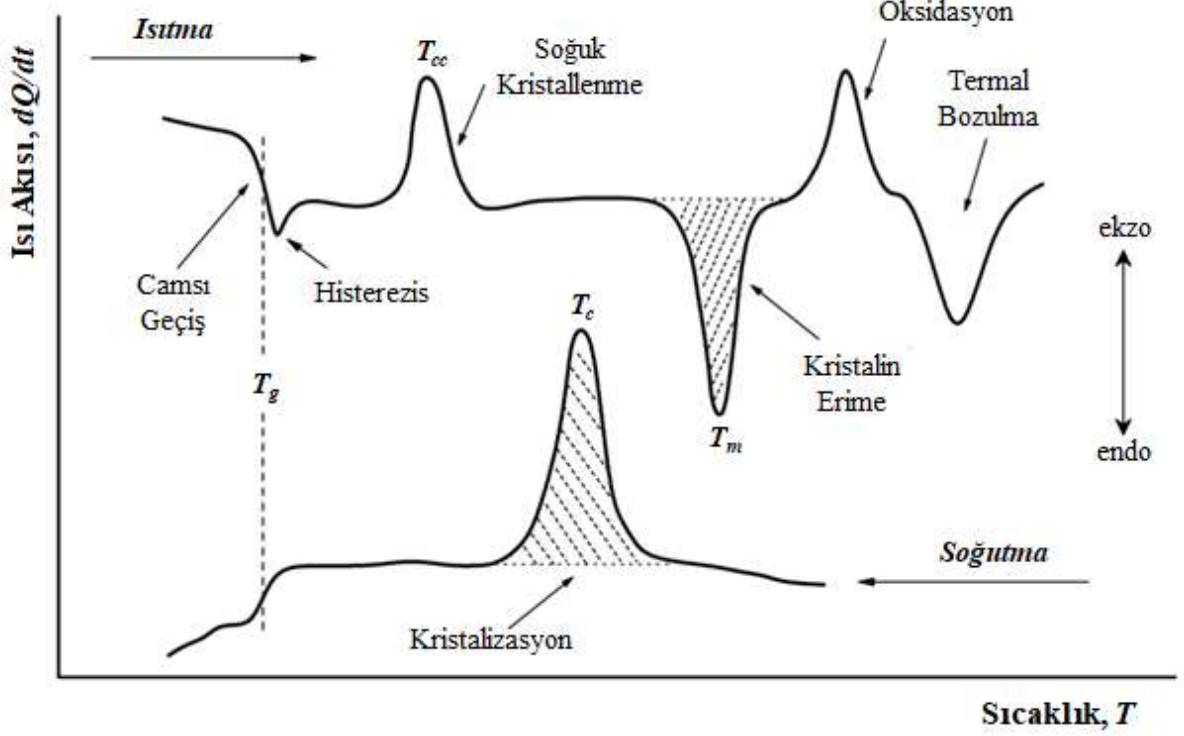
Polimer molekülleri amorf bölgede düşük sıcaklıklarda hareketleri kısıtlanmış vaziyettedir (frozen state). Polimer molekülleri bu halde az miktarda titreşim hareketi yapabilir ancak kayda değer bir biçimde hareket edemezler. Bu halde polimerler cam gibi kırılkan, sert ve esnek olmayan davranış sergilemektedir. Bu nedenle bu durum camsı hal olarak isimlendirilmektedir. Sıcaklık artışı ile moleküler enerjileri de artan polimer zincirlerinin bazı parçaları dönme, itme, öteleme gibi mekanik hareketleri de yapabilir duruma gelir ve polimer yumuşak ve esnek bir hal alır. Bu durum ise kauçuğumsu hal olarak isimlendirilir. Camsı halden kauçuğumsu hale geçişin olduğu sıcaklık ise camsı geçiş sıcaklığı (T_g) olarak tanımlanmaktadır. Camsı geçiş sadece amorf bölgede gerçekleştiği için camsı geçiş sıcaklığı polimerin amorf bölgesinin bir özelliği olup kristalin bölge erime noktası (T_m) ile karakterize edilmektedir. Termodinamikte ısı geçişler birinci ve ikinci mertebe olarak tanımlanmaktadır; camsı geçiş sıcaklığı ikinci mertebe bir geçiş iken erime noktası birinci mertebe bir geçiştir (Şekil 2.27).



Şekil 2.27: Polimerin erime ve camsı geçiş sıcaklığı noktalarının şematik gösterimi

Camsı hal dengede olmadığı için camsı geçiş sıcaklığı tek bir nokta olarak değerlendirilmemektedir. Camsı geçiş sıcaklığının değeri molekül ağırlığı, moleküller arası kuvvetler, ısıtma soğutma hızı gibi bazı faktörlere göre değişkenlik göstermektedir. Yarı kristalin polimerlerin, düzenli bir şekilde yapılanmış fazlarının düzensiz şekle geçtikleri noktada belirgin bir erime noktaları vardır. Polimerlerin erime noktaları; polimer zincirinde çift

bağ, aromatik gruplar, büyük yan grupların bulunması gibi faktörlerle zincirin esnekliği kısıtlandığı için artış göstermekte iken zincir dallanmaları ile azalmaktadır.



Şekil 2.28: Polimerin erime ve camsı geçiş sıcaklığı noktalarının şematik gösterimi

Polimerlerde termal geçişler kalorimetrik yöntemlerle test edilmektedir. En yaygın olarak Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) kullanılmaktadır. Tipik bir DSC termogramı sıcaklığın fonksiyonu olarak ısı akısının değişimi biçiminde şematize olarak Şekil 2.28’de verilmektedir. Bu şekil incelendiğinde; sıcaklık arttıkça gözlenen ilk kesintili eğri genellikle camsı geçişi simgelemektedir. Bu noktayı takiben sıcaklık arttıkça numunenin geçmişine ve deney esnasında kristalizasyon kabiliyetine bağlı olarak soğuk kristallenme noktası (T_{cc} , ekzotermik) gözlenebilmektedir. Daha sonra ise erime noktası (T_m , endotermik) gözlenmektedir. Bu noktadan sonra ısı akısı arttıkça daha ileri sıcaklıklarda oluşan kimyasal reaksiyonlara ve atmosfere bağlı olarak oksidasyon söz konusu olabilmekte, daha da ileri sıcaklıklarda polimer; zincir parçalanması, çapraz bağlanma, siklizasyon, uçucu fragmentlerin ayrılması gibi nedenlerle termal bozunmaya uğramaktadır. DSC pikleri gerçekleşen termal olaylarla ilgili kalorimetrik sayısal bilgiler vermektedir. Erime, kristallenme, oksidasyon gibi geçişlerdeki eğrilerin altındaki alanlar hesaplanarak geçiş ya da reaksiyon entalpileri

hesaplanabilmektedir. Sadece birinci mertebe geçişlerin geçiş ısıları hesaplanabildiği için camsı geçiş için böyle bir hesap söz konusu değildir (Isayev, 2016).

2.4.3. Reolojik Özellikler

Termoplastik elastomer harmanlarının reolojik özelliklerinin incelenmesi; polimer şekillendirme prosesleri esnasındaki akış davranışlarının belirlenmesi ve nihai ürünün yapı-fiziksel özellik ilişkilerinin aydınlatılabilmesi için oldukça önemlidir. Termoplastik elastomer harmanlarının eriyik haldeki reolojisi; elastomerlerin termoplastik poliolefin sürekli faz içerisinde dağılımı ve termoplastik poliolefin ile elastomer arasındaki uyum ve etkileşim ile ilişkilidir. Termoplastik elastomer harmanlarına uygulanan reolojik testlerle elastomerin poliolefin içerisinde miktarı ve dağılımının; malzemenin akış ve viskoelastik özelliklerine etkisi incelenebilmektedir. Termoplastik elastomer harmanlarının polimer şekillendirme prosesi esnasındaki akış davranışlarının öngörülebilmesi için proseste seyreden deformasyon hızı (shear rate) değerlerine göre kapiler reometre ya da rotasyonel reometre ile analizler yapılabilmektedir. Prosesin türüne göre deformasyon hızı $100-100000 \text{ s}^{-1}$ arasında değişiyor ise akış özellikleri sadece kapiler reometre ile izlenebilmektedir. Çok düşük deformasyon hızlarına inilmek istendiğinde ise ($0,0001-100 \text{ s}^{-1}$) akış özellikleri rotasyonel reometre ile izlenebilmektedir. Viskoelastik özellikler (lineer ve non-lineer) ise sadece rotasyonel reometreler ile izlenebilmektedir. Bahsedilen bu akış ve viskoelastik özelliklerin belirlenmesi nedeniyle literatürdeki çalışmalarda da yer alan birçok test yapılabilmektedir (Garcia-Franco, 2005; Junior ve diğ., 2012; Aghjeh ve diğ., 2016; Yan ve Stadler; 2018). Literatürde daha çok termoplastik olefin elastomerler ile ilgili lineer viskoelastik özelliklerin incelendiği çalışmalar göze çarpsa da non-lineer viskoelastik özelliklerin de çalışıldığı modelleme/simülasyon çalışmaları da gün geçtikçe artmaya başlamıştır. Polimer harmanlarının bileşim oranlarını dikkate alarak reolojik özellikleri ile ilişkilendiren bir takım reolojik modeller de literatürde yer almaktadır. Bu modeller uygulanarak termoplastik elastomer harmanlarının viskoelastik/akış özellikleri, elastomer bileşimine bağlı yorumlanabilirerek bu model çıktıları mekanik, termal ve morfolojik özellikler ile ilişkilendirilebilmektedir (Kontopoulou ve diğ., 2003; Thomas ve diğ., 2016; He ve diğ., 2016(a); Zhang ve diğ., 2017).

2.4.3.1. Reolojide Temel Kavramlar

Reoloji, maddenin uygulanan kuvvetten kaynaklı deformasyonunun incelendiği bilim koludur. Deformasyonun türü maddenin haline bağlıdır. Örneğin, gaz ve sıvılar kuvvet uygulandığında

akarlarken katılar belirli bir miktarda deforme olurlar ve uygulanan kuvvet ortadan kaldırıldığında ise eski şekillerini alması beklenir. Başka bir deyişle reoloji malzemelerin işlenme özellikleri ile ilgilenmektedir. Reoloji çalışmalarının altında iki temel mekanizma yatmaktadır. Bunlardan ilki malzemelerin davranışlarının şekillenmesinde rol oynayan moleküller arası kuvvetlerdir (intermolecular forces). Bu noktada kimyasal yapı fiziksel tepkileri kontrol etmektedir. İkincisi ise gözlemlerin zaman ölçeğinde değerlendirilmesidir. Farklı zamanlarda yapılan deneyler farklı fiziksel tepkilerin gözlenmesiyle sonuçlanmaktadır. Bu ikisinin arasındaki bağlantı; kuvvet ve termal ya da mekanik enerjilerden kaynaklanan mikroyapısal hareketlerdeki değişimin zaman ölçeklemesinin önemiyle ortaya çıkmaktadır (Goodwin ve Hughes, 2008).

Tüm moleküllerinin düşük enerji haline difüz edebilecek gerekli zamana sahip olan bir madde aniden deforme edilirse, başka bir deyişle bu maddeye gerinim (strain) uygulanırsa madde enerji depolar. Çünkü yapı uyarılarak moleküller yüksek enerjili hale geçmiş olur. Madde bu yeni şeklinde tutulursa, maddenin daha önceki düşük enerji düzeyindeki haline denk bir enerji düzeyine geçmek üzere moleküllerinin difüzlenmesi madde orijinal şeklini kaybetmiş olmasına rağmen daha kolay gerçekleşmektedir, diğer bir deyişle viskoz akım gerçekleşmektedir. Bu sürecin gerçekleşmesi için geçen karakteristik zaman malzemenin gerilim gevşeme zamanı (λ) olarak adlandırılmaktadır. Gerilim gevşeme zamanına bağlı olarak boyutsuz Deborah dayısı tanımlanmaktadır;

$$De = \frac{\lambda}{t} \quad (2.1)$$

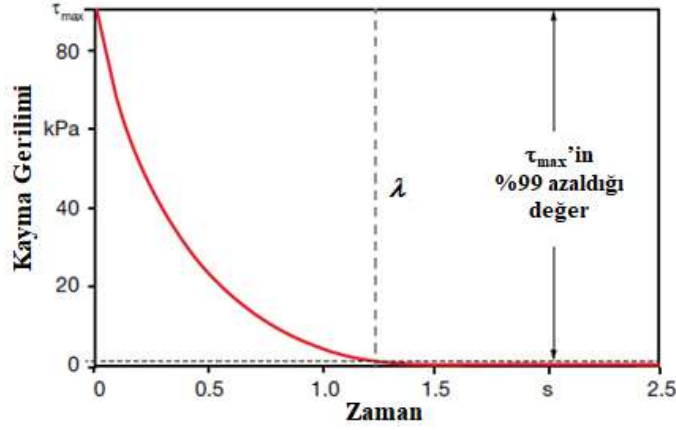
Uygulanan kademeli gerinimden kaynaklanan gerilimin gevşemesi deneysel olarak gözlenmektedir. Bu gevşeme mikroyapısal bileşenlerin difüzlenme hareketinden dolayı meydana gelmektedir. Deborah dayısı, malzemenin davranışını sınıflandırmak üzere üç temel kategoride değerlendirilmektedir; katı gibi davranış: $De \gg 1$, viskoelastik davranış: $De \cong 1$, sıvı gibi davranış: $De \ll 1$.

Polimerler; kendilerine özgü belirgin geçişleri olduğu halde, camsı geçiş ve erime sıcaklıklarının üzerinde sıvı, altında ise katı kabul edilmelerine rağmen gerçekte ne sıvı ne de katı olup viskoelastik yapıdadırlar. Herhangi bir sıcaklıkta polimerler, moleküllerinin hangi zaman ölçeği ve hızda deforme edildiklerine göre katı ya da sıvı halde olabilmektedirler.

Polimer eriyik ve katılarında gözlenen en temel davranış gerilim gevşemesidir. Polimerler makromoleküllerden oluştuğu için ve bu makro moleküllerin birbirleri üzerinden kayma kabiliyetleri olması, sadece molekül içi kuvvetler ve moleküler dolanmalar (entanglement) ile kısıtlandıkları için deformasyona maruz kaldıkları durumda oluşan gerilimi gevşetme eğilimindedirler. Başka bir deyişle bir polimer kütlesi gerilime maruz bırakıldığında, polimer molekülleri bu gerilimi gevşetme yönünde hareket etmeye çalışırlar. Eğer bu gerilim sabit bir gerinimden meydana geliyor ise, bu deformasyondan kaynaklı ilk gerilim belirli bir zaman aralığında gevşer ve bu zaman aralığı gevşeme zamanı (λ) olarak adlandırılır. Stres gevşeme testinde, polimer numunesi sabit bir deformasyona tabi tutulur (ε_0). Bu deformasyona ulaşmak için gerekli olan gerilim zamana karşı kaydedilir (Shaw, 2012). Stres gevşeme modülü;

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} \quad (2.2)$$

olarak ifade edilmektedir. Bu denklemde; ε_0 : uygulanan gerinim ; $\sigma(t)$: ölçülen gerilim olarak tanımlanmaktadır. Gerilim gevşemesi sıcaklığa ve zamana bağlıdır. Yüksek sıcaklıklarda düşük moleküler gevşeme zamanları gözlenirken düşük sıcaklıklarda ise bu durumun tersi gözlenmektedir. Bunun sebebi; düşük sıcaklıklarda moleküller arası serbest hacmin az olmasından dolayı hareketlerinin kısıtlanması ya da yavaşlamasıdır. Yüksek sıcaklıklarda serbest hacim daha fazladır ve moleküller daha rahat hareket etmektedir. Benzer davranış basınç değişimi için de söz konusudur. Basınç arttıkça moleküller arasındaki serbest hacim düşer ve molekül hareketleri yavaşlar. Basıntaki artış sıcaklıktaki düşüşe denktir. Eriyik haldeki polimerin viskozitesi basınç ile artmaktadır. Gevşeme zamanı (λ), maksimum gerilimin ilk değerinin %1'ine düşmesi için geçen zaman olarak tanımlanmaktadır (Osswald ve Rudolph, 2015).

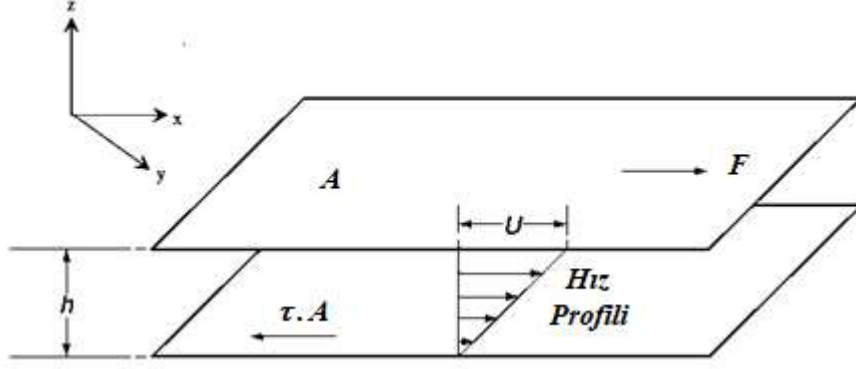


Şekil 2.29: Gerilim gevşeme grafiği üzerinde gevşeme zamanının hesaplanması (Osswald ve Rudolph, 2015)

Gerilme basitçe, kuvvetin uygulandığı alana oranı olarak tanımlanmaktadır. Basınç, bir sıkıştırıcı kitlesel gerilmedir. Bir tel üzerine ağırlık asıldığında, uzama gerilmesi uygulanmış olur; yapıştırıcı bulunan bir yüzeye bir parça kağıdı kaydırarak hizalama işleminde ise kayma gerilimi uygulanmış olur. Gerilmenin birimi paskaldır (Pa). Bir malzemeye gerilme uygulandığında malzemede deformasyon meydana gelir. Hesaplamaların daha kolay ve anlaşılır olması adına şekil değiştirme (strain) bağlı deformasyon, başka bir deyişle birim uzunluk başına deformasyon olarak tanımlanmaktadır (Kontopoulou, 2012).

Viskozite; akışkanın deformasyona karşı koyduğu direnç olarak tanımlanmaktadır. Basit bir kayma akımı, akışkanın iskambil destesi gibi birbiri üzerinden kayan bir sistem olarak zihinde canlandırılması ile kolayca açıklanabilmektedir. Bu sistem Şekil 2.30’da verilmektedir. Bu şekle istinaden viskozite “ η ”; kayma gerilimi (teğetsel olarak uygulanan kuvvetin “ F ”, alana “ A ” oranı)’nın deformasyon hızına (hızın “ U ”, sınırlar arası mesafeye “ h ” oranı) bölünmesiyle elde edilen değer olarak denklem 2.3’te tanımlanmaktadır.

$$\eta = \frac{\text{Kayma Gerilimi (Shear Stress)}}{\text{Kayma Hızı (Shear Rate)}} = \frac{F/A}{U/h} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.3)$$



Şekil 2.30: Basit kayma akımının şematik gösterimi (Kontopoulou, 2012)

Bu ilişki Newton'un viskozite yasası olarak bilinmektedir. Viskozite, kayma hızından bağımsız olduğu durumda akışkan "Newton yasasına uyan (Newtonian)" olarak nitelendirilmektedir. Polimer eriyiklerinin viskoziteleri kayma hızına bağlı olarak değişmektedir ve birtakım farklı akış özellikleri göstermektedir. Bu nedenle polimer eriyikleri "Newton yasasına uymayan (non-Newtonian)" akışkanı olarak sınıflandırılmaktadır. Üst tabakayı sabit bir U hızında hareket ettirebilmek için sabit kayma gerilimi uygulanması gerekmektedir. Yüzey ve akışkan arasında kayma olmadığı varsayımı yapılırsa alt yüzeyde sıfır olan hız üst yüzeye doğru sürekli değişmektedir. Her saniye içerisinde gerçekleşen yer değiştirme x ile gösterilirse gerinim,

$$\gamma = \frac{x}{z} \quad (2.4)$$

ve, hız ile gerinim hızı (strain rate),

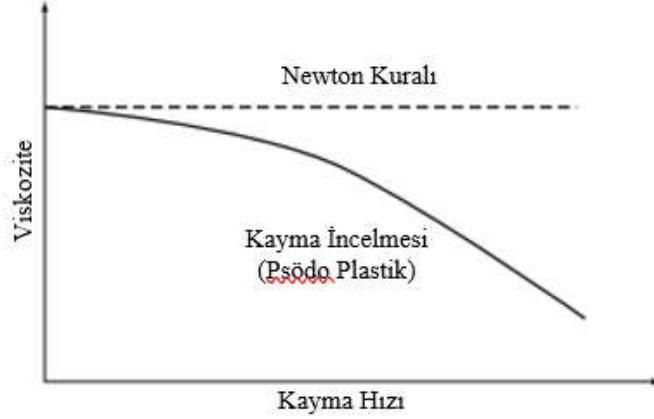
$$u = \frac{dx}{dt} \quad (2.5)$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{u}{z} \quad (2.6)$$

olarak ifade edilmektedir. Gerinim hızı, hız gradyeni ve kayma hızı terimleri hepsi aynı kavramı ifade etmek için kullanılmaktadır. İki tabaka arası mesafe geniş olduğunda gerinim hızı mesafe boyunca değişmekte ve,

$$\dot{\gamma} = \frac{du}{dz} \quad (2.7)$$

olarak ifade edilmektedir. Polimerlerin dikkat çeken diğer bir karakteristiği “kayma incelmesi (shear thinning)” özelliği göstermeleridir. Bu özellik “sözde plastik (pseudo plastic)” davranışı olarak da adlandırılmaktadır. Kayma incelmesi özelliği gösteren akışkanların viskoziteleri, kayma hızı arttıkça düşüş göstermektedir (Macosko, 1994; Goodwin ve Hughes, 2008; Shaw, 2012).



Şekil 2.31: Newton kuralına uyan ve kayma incelmesi gösteren akışkanlar için viskozite kayma hızı ilişkisi

Şekil 2.31’de gösterilen viskozitedeki bu düşüşün nedeni, uzun polimer zincirlerinin açılarak serbest kalmaları ve moleküler hizalanmalarıdır. Kayma hızı ne kadar yüksek olursa polimerlerin ekstrüder kafası ya da diğer proses ekipmanlarından akarak geçişi daha kolay olmaktadır. Polimerlerdeki kayma incelmesi davranışını tanımlamakta kullanılan en temel model “üstel yasa”dır:

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (2.8)$$

Denklemin her iki tarafının kayma hızına oranlanmasıyla viskozite cinsinden ifade edilen ilişki;

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.9)$$

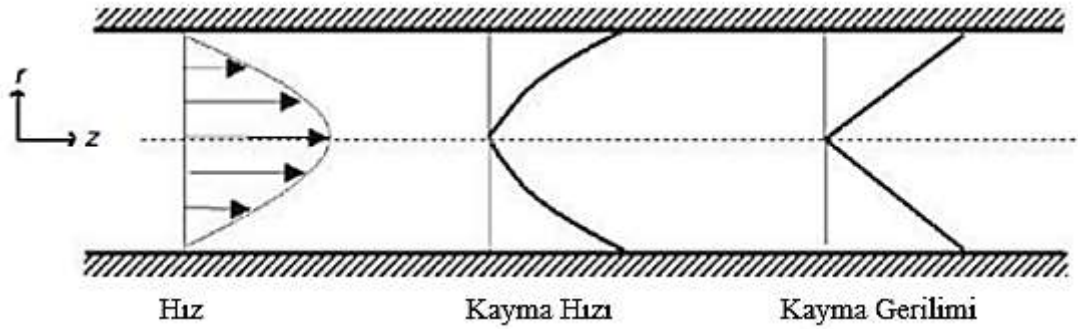
$$\log \eta = \log K + (n - 1) \log \dot{\gamma} \quad (2.10)$$

Düşük kayma hızları için bu model uygun değildir. Kayma hızı sıfıra gittikçe viskozite sonsuza yaklaşmaktadır ve polimerik akışkan çok düşük kayma hızlarında newtonian bir plato oluşturmaktadır. $n = 1$ durumu için, üstel kural modeli Newton’un sabit viskozite modeline indirgenmektedir. n değeri düştükçe polimer daha çok kayma incelmesi karakteristiği

göstermektedir. Ticari olarak piyasada kullanılan polimerlerin birçoğunun n değeri 0,2 ile 0,8 arasında değişmektedir. Örneğin çeşitli polietilen türlerinin n değerleri molekül ağırlıkları ve zincir dallanmalarına bağlı olarak 0,3 ile 0,6 arasında değişim göstermektedir. n sıcaklık ile değişmemektedir. Ön-üstel sabit K ise sıcaklıkla oldukça değişim göstermektedir. Birçok eriyik haldeki polimer için K , 1000 Pa.s^n ile 100000 Pa.s^n arasında; zincir hareketliliği ve molekül ağırlığına bağlı olarak değişmektedir (Shaw, 2012; Osswald ve Rudolph, 2015).

Polimerlerin işlenmesi esnasında kayma hızları da işleme yöntemine göre değişim göstermektedir. Örneğin tek vidalı bir ekstruderde vida kanalı boyunca kovan duvarlarına yakın bölgelerde kayma hızları 200 s^{-1} , vida elemanlarının kanatları arasında ve kovan içerisinde ise daha yüksek değerlere erişebilmekte iken ekstruder kafa çıkışında kayma hızı 1000 s^{-1} değerini aşmaktadır. Enjeksiyon kalıplama prosesinde ise, kalıp polimer eriyiği ile doldurulurken 10000 s^{-1} değerini bulan kayma hızı kablo kaplama gibi proseslerde 100000 s^{-1} 'i bulmaktadır. Döndürmeli kalıplama prosesinde de yukarıda bahsedilen yüksek kayma hızlarının aksine 1 s^{-1} 'in altında seyretmektedir (Gupta, 2005; Shaw, 2012).

Polimer eriyiklerinin R çaplı bir boruda basınç altında aksel yönde (z yönü) tam gelişmiş akım hız profili yarı paraboliktir (quasi-parabolic). Kayma gerilimi çap ile doğrusal değişirken kayma hızı doğrusal olmayan bir biçimde değişim göstermektedir (Şekil 2.32).



Şekil 2.32: R yarıçaplı bir boruda basınç altında gerçekleşen akımın; hız, kayma hızı ve kayma gerilimi profili (Kontopoulou, 2012)

Newton akışkanları için duvardaki kayma hızı,

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (2.11)$$

Bu ilişki, Newton kuralına uymayan akışkanlar için kullanıldığında görünür kayma hızı (apparent shear rate) olarak tanımlanmaktadır. Kayma incelmesi özelliği gösteren akışkanlar için Rabinowitsch düzeltmesi yapılması gerekmektedir. Rabinowitsch düzeltmesi yapılmış olan kayma hızı, gerçek kayma hızı olarak tanımlanmaktadır. Üstel yasa için Rabinowitsch düzeltmesi yapılmış gerçek kayma hızı ilişkisi,

$$\dot{\gamma}_w = \frac{3n+1}{4n} \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (2.12)$$

şekline dönüşmektedir. Birçok ticari polimer için ortalama $n = 0,4$ değeri dikkate alınır, görünür ve gerçek kayma hızı arasındaki ilişki,

$$\dot{\gamma}_{gerçek} = 1,375 \times \dot{\gamma}_{görünür} \quad (2.13)$$

Bu denklem, kapiler reometrelerde basınç düşüşü ve akış hızından viskozite hesaplamalarında kullanılmaktadır. Kapiler reometrede kovanın içerisinde basınç düşüşü (ΔP) izlenmektedir ancak kovandan kapilerin içine girişte aşırı bir basınç düşüşü (ΔP_e) oluşmaktadır. Bu basınç düşüşünün Bu düzeltme kapilerler kısa olduğunda ($L/D < 50$) gerekli olmakta ve Bagley düzeltmesi olarak bilinmektedir. Bagley düzeltmesi,

$$n_B = \frac{\Delta P_e}{2\tau_w} \quad (2.14)$$

Bagley düzeltmesi olarak ifade edilen boyutsuz sayı, polimerik malzemelerin ekstruderde kritik stres değerine yakın işlendiği durumlarda 20 civarlarına ulaşmakta ve sharkskin gözlenmektedir. Newton kuralına uyan akışkanlar için n_B değeri 0.587'dir. Kapiler reometrelerde Rabinowitsch ve Bagley düzeltmeleri yapılmadıkça elde edilen viskozite değerlerinde kayda değer hatalar gözlenebilmektedir. Üstel kural modeline ek olarak polimerlere fit eden, düşük kayma hızlarında Newtonian platoyu da içeren iki model daha oldukça sık kullanılmaktadır. Bunlar Carreau-Yasuda (2.15) ve Cross (2.16) modelleridir.

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = (1 + (K\dot{\gamma})^a)^{\frac{n-1}{a}} \quad (2.15)$$

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (K\dot{\gamma})^{1-n}} \quad (2.16)$$

η_0 sıfır kayma hızındaki viskozite, η_∞ sonsuz kayma hızındaki viskozite (ikinci newtonian plato) , K zaman sabiti, a sıfır kayma bölgesinden power-law bölgesine geçiş parametresi ve n ise power-law indekridir. Birçok uygulamada sonsuz kayma hızındaki viskozite ihmal edilmektedir ve bu durumda Carreau-Yasuda modeli;

$$\eta = \eta_0(1 + (K\dot{\gamma})^a)^{\frac{n-1}{a}} \quad (2.17)$$

Cross modeli ise;

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + (K\dot{\gamma})^{1-n}} \quad (2.18)$$

olarak sadeleştirilmektedir. Cross modelinin sadeleşmiş ve sıfır kayma hızını dikkate alan bu model Williamson modeli olarak bilinmektedir. Tam tersi durumda Cross modelinin sıfır kayma hızını ifade eden kısmı ihmal edilip sonsuz kayma hızını dikkate alan kısmı ise Sisko modeli olarak bilinmektedir.

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (K\dot{\gamma})^{1-n}} \quad (2.19)$$

Akım durduğunda; su ya da gliserin gibi Newton kuralına uyan küçük moleküllerde gerilimler anında sıfıra inerken polimer eriyiklerinde gerilimler üstel olarak düşüş gösterirler. Paralel plakalı ya da koni-plaka sensörlü reometrelerde gerilim gevşemesi, bu sensörlerin dönme hareketi ile belirli bir deformasyon hızı uygulanıp dönme hareketinin birden durdurulması sonrasında gerilimdeki düşüşün ölçülmesi ile izlenmektedir. Dinamik ölçümler, malzemenin uygulanan sinüsoidal gerilim ya da gerinime tepkisinin paralel plaka ya da koni- plaka sensörlü reometrelerde ölçülmesi ile belirlenmektedir. Mükemmel elastik bir malzeme gerinim uygulanmasıyla birlikte uygulanan gerinim ile aynı fazda gerilim yaratır. Çünkü;

$$Gerilim(\tau) = Modül(G) \times Gerinim(\gamma) \quad (2.20)$$

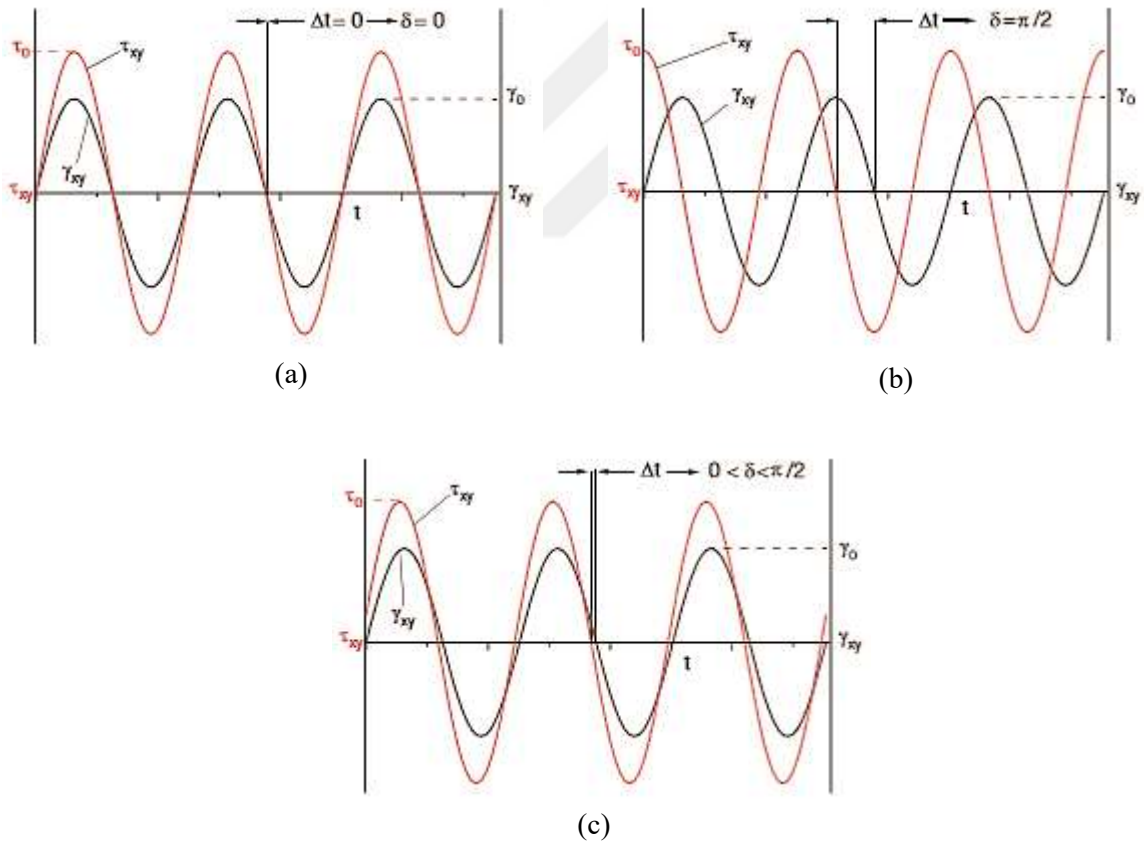
Düşük gerilim ve şekil değiştirmelerde elastik modülü sabittir. Gerilim ile şekil değiştirmenin orantılı değiştiği bu doğrusal ilişki Hooke yasası ile açıklanmaktadır. Yüksek gerilim ve şekil değiştirmelerde ise doğrusal olmayan bir ilişki gözlenmektedir. Polimer yapılarda gerinim sertleşmesi olarak tanımlanan modülün kırılma noktasına kadar artan gerinim ile artması durumu görülmektedir. Gerinim yumuşaması ise bazı metal ve taneli koloid yapılarda

gözlenmektedir. Bunun yanı sıra; Newton kuralına uyan bir akışkana sinusoidal bir gerinim uygulandığında, gerilim ve gerinim aynı fazda olmazlar. Bunun nedeni zamana bağlı türevin (gerinim hızı) dikkate alınmasıdır.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2.21)$$

$$\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \frac{d}{dt}(\gamma_0 \sin \omega t) = \eta \omega \gamma_0 \cos \omega t = \eta \omega \gamma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.22)$$

ω : osilasyon frekansı, δ : faz açısı. Newton kuralına uyan bir akışkan, gerilim ve gerinim arasında $\delta = 90^\circ$ 'lik bir faz farklılığı göstermektedir. Polimerler ise kısmen viskoz kısmen ise elastik yapıda, başka bir deyişle viskoelastik yapıda oldukları için faz açısı 0 ile 90° arasındadır (Şekil 2.33).



Şekil 2.33: Uygulanan osilasyon gerinime karşılık gözlenen gerilim: (a)elastik katı, (b)viskoz sıvı, (c) viskoelastik akışkan

Osilasyonlu dinamik testlerde numuneye düşük frekansta değişen gerilim ya da gerinim uygulanarak, numunenin gerinim ve gerilime verdiği tepki gözlemlenir. Şekil 2.33'te

mükemmel elastik katı, ideal viskoz sıvı ve lineer viskoelastik özellik gösteren viskoelastik akışkan için uygulanan kayma gerinimine karşın kayma gerilimi tepkisi şematik olarak gösterilmektedir. Gerilim; viskoelastik malzemelerin elastik modülü (storage modulus, saklama modülü), G' , ve viskoz modülü (loss modulus, kayıp modülü), G'' , cinsinden denklem 2.23'deki gibi ifade edilmektedir.

$$\tau(t) = \gamma_0(G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t)\eta\dot{\gamma} \quad (2.23)$$

Elastik modülü eş fazlı gerilimin maksimum gerinime oranı iken (2.24), viskoz modülü ise faz dışı gerilimin maksimum gerinime oranı olarak ifade edilmektedir (2.25).

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) \sin \omega t dt = \frac{\tau'_0}{\gamma_0} \quad (2.24)$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) \cos \omega t dt = \frac{\tau''_0}{\gamma_0} \quad (2.25)$$

Kompleks elastik modülü, G^* , ise;

$$|G^*| = (G'^2 + G''^2)^{1/2} \quad (2.26)$$

olarak hesaplanmaktadır. Dinamik ve faz dışı viskoziteler;

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (2.27)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (2.28)$$

Kompleks viskozite, η^* , ise;

$$|\eta^*| = (\eta'^2 + \eta''^2)^{1/2} \quad (2.29)$$

olarak ifade edilmektedir. Yatışkın hal viskozitesinin kayma hızına bağlı değişiminin ve kompleks viskozitenin frekansa bağlı değişiminin eşit olduğunu ampirik olarak veren Cox-Merz kuralı;

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \quad (2.30)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Bu kural birçok polimer için geçerli olup, yatışkın hal ölçümlerinin yüksek kayma hızlarında yapılmasının zor olduğu durumlarda dinamik ölçümler gerçekleştirilerek verilerin sağlanmasında kullanılmaktadır. Böylelikle ekstrüzyon gibi çeşitli polimer işleme tekniklerinde gerekli olan viskozite verisine geniş bir skalada bu yaklaşım kullanılarak ulaşılabilir (Macosko, 1994; Gupta, 2005; Goodwin ve Hughes, 2008; Shaw, 2012; Kontopoulou, 2012; Osswald ve Rudolph, 2015).

2.5. POLİPROPİLEN ELASTOMER HARMAN ÇALIŞMALARI

Polipropilenin darbe dayanımı; etilen/propilen kopolimeri (EPR), etilen/propilen dien terpolimeri (EPDM) ve poliolefin elastomerler (POE) olarak da adlandırılan çeşitli metalosen ve kısıtlı geometri kompleksli yarı metalosen katalizör bazlı üretim ile elde edilen etilen alfa olefin kopolimerler (EOC) gibi darbe dayanımı arttırıcılar (impact modifier) ile iyileştirilebilmektedir (Zhang ve diğ., 2017; Lee ve diğ., 2012; Paul ve Kale, 2000; Paul ve Kale, 2002; Silva ve diğ., 2000(a), Silva ve diğ., 2000(b), McNally ve diğ., 2002). Darbe dayanımı arttırıcı olarak kullanılmakta olan alışlagelmiş EPDM ve EPR'ye göre POE'ler daha iyi işlenebilme ve PP ile karıştırıldığında PP matriks içerisinde daha iyi dağılım göstermektedir. POE'ler otomotiv iç ve dış donanımında yüksek darbe dayanımı özelliği sağlamak üzere oldukça yaygın bir kullanıma sahiptir (Premphet ve Paecharoenchai, 2002; Yang ve diğ., 2003; Maani ve diğ., 2011; Liu ve diğ., 2012; He ve diğ., 2016(b); Ying ve diğ. 2018; Wang ve diğ., 2019).

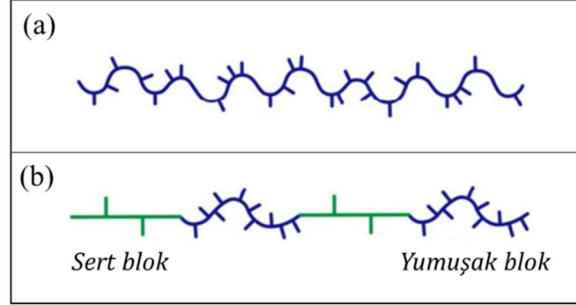
Günümüz uygulamaları ise termoplastiklere tokluk (toughness) ve sertlik, bükülmezliğin (stiffness) optimum bir dengede buluşturulabilmesi adına yumuşak elastomerlerin ve rigid yapıdaki inorganik dolguların termoplastik matriks içerisinde bir araya getirildiği inovatif üçlü (ternary) kompozitler olmaktadır. PP'nin tokluğunu arttırmada, etilen- α -olefin kopolimerleri PP ile aralarındaki düşük yüzey gerilimi ve daha düşük molekül ağırlıkları nedeniyle EPR ve EPDM'e göre daha etkin bir rol oynarken harmanın mukavemetinde ve elastik modül değerinde azalmaya neden olabilmektedir. Bu azaltmayı minimumda tutmak ya da dengelemek için ise inorganik katkıların kullanımı devreye girmektedir (Bedia ve diğ., 2001; Kontopoulou ve diğ., 2003; Chen ve Ye, 2011; Ajorloo ve diğ. 2020). Bu doğrultuda PP bazlı kompozitlerde en çok kullanılan elastomer yapılar POE'ler olmakta iken, inorganik mikro boyuttaki dolgu malzemeleri ise kalsiyum karbonat, silika, talk, ve baryum sülfat gibi malzemeler olmaktadır (Zhang ve diğ., 2012; Mittal, 2011, Lee ve diğ., 2012). Bunun yanı sıra bu amaç doğrultusunda

nano silika ve çok duvarlı karbon nanotüpler ile de PP/EOC kompozit çalışmaları literatürde yer almaktadır (Meng ve Qu, 2018; Gharzouli ve diğ., 2019).

Tek taraflı yarı metalosen katalizörler ile üretilen, dar bir aralıkta dallanma ve moleküler ağırlık dağılımı gösteren etilen- α -olefin rastgele kopolimerleri (random copolymer) izotaktik yapıdaki polipropilenin tokluk kazanmasında ve kolay işlenmesinde görev alır. iPP'nin elastomer ile karışması/uyumluluğu nihai mekanik özellikleri belirleyen anahtar unsurdur (Bensason ve diğ., 1997, Liu ve diğ., 2012; Wang ve diğ. 2018). Yamaguchi ve diğ. (1997) iPP ile, metalosen bazlı rastgele etilen-propilen (EPC), etilen-1-büten (EBC) ve etilen-1-hekzen (EHC) kopolimerlerinin uyumluluğunu çalışmışlardır. Yapmış oldukları çalışmada EP'nin propilen içeriğinin molce % 67'nin altında olması durumunda iPP ile karışım sağlamadığını, EBC ve EHC için ise komonomer içeriğinin molce % 50'den fazla olması durumunda PP'nin amorf kısmı üzerinden karışım sağladığını gözlemlemişlerdir. Nitta ve diğ. (2005) iPP/EPC harmanları üzerine yapmış oldukları çalışmada EPC'nin propilen içeriğinin molce % 84'ün üzerinde olduğu durumda karışım sağladığını ve molce % 77'nin altında uyumsuzluk gösterdiğini belirlemişlerdir. Mader ve diğ. (1999); iPP/EBC harmanlarında komonomer yüzdesinin morfolojik ve mekanik özellikler üzerine etkilerini araştırmışlar ve 1-büten bileşiminin artış göstermesiyle iPP/EBC uyumluluğunun artış gösterdiğini ve böylece EBC'nin PP içerisinde daha düzgün dağılım gösterdiğini, daha kuvvetli arayüzey bağlanması olduğunu gözlemlemişlerdir. Molce % 69,9 1-büten bileşimi üzerinde ise tek faz oluşumunu gözlemişlerdir. Bununla beraber Mader ve diğ. (1999); iPP/EBC blendlerinde optimum darbe tokluğunun (impact toughness) EBC'de 1-büten içeriğinin % 31,6 olduğu durumda gözlemlendiğini belirtmişlerdir.

Bu bilgiler ışığında, maksimum iPP darbe tokluğunun sağlanabilmesi için rastgele (random) etilen- α -olefin kopolimerlerinde optimum bir olefin bileşiminin olduğu aşıkardır. Olefin komonomer bileşiminin değiştirilmesiyle mekanik özellikler de istenilen şekilde ayarlanabilmektedir (Adhikari ve diğ., 2006). Lohse (2005), yapmış olduğu çalışmada PP ile etilen- α -olefin kopolimerlerinin karışabilirliğini incelemiştir. Bahsedilen çalışmada bir karışabilme aralığı (miscibility gap) olduğu gözlemlenmiş ve etilen-1-okten (EOC) kopolimerinin, etilen-propilen kopolimerine (EPC) göre çok daha düşük komonomer bileşiminde karışma sağladığı belirtilmiştir.

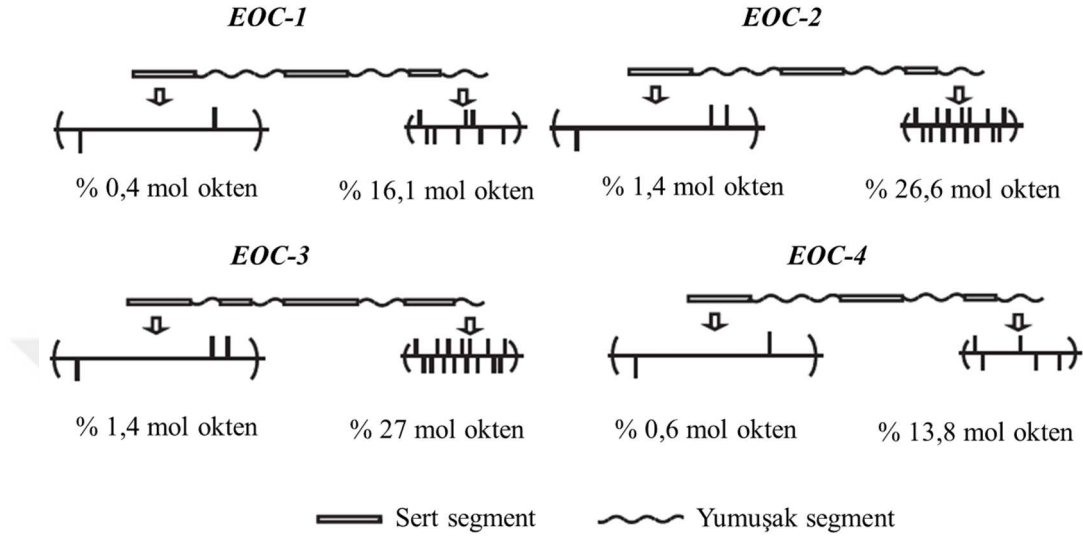
Liu ve diğ. (2012), iPP/EOC harmanları ile yapmış oldukları çalışmada; olefin blok kopolimerin (OBC) yumuşak segmentinin iPP ile uyumluluğu kontrol ettiğini, sert segmentinin ise iPP ile uyumlu olmadığı daha çok lineer düşük yoğunluklu polietilenin (LAYPE) zincir yapısına benzer bir yapıda olduğunu ileri sürmüşlerdir. OBC sert ve yumuşak segmentleri Şekil 2.34'te gösterilmektedir. Kamdar ve diğ. (2009), çalışmalarında EOC harmanlarında zincir bloklaşmasının faz davranışı üzerine etkilerini incelemiştir. Hem bahsedilen çalışmada hem de Liu ve arkadaşlarının 2011 yılında yapmış oldukları başka bir çalışmada, etilen-okten blok kopolimerlerin aynı yoğunluk ve kristalinitedeki etilen-okten random kopolimerlerine göre iPP ile daha uyumlu oldukları belirtilmiştir.



Şekil 2.34: (a) Rastgele diziliimli (random) kopolimer ve (b) Blok kopolimer yapıları

“Chain shuttling” teknolojisinin gelişmesiyle etilen okten blok kopolimerleri; yüksek kristalinitedeki sert bloklardan (sert segment) ve düşük kristalinitedeki ya da amorf yapıdaki yumuşak bloklardan (yumuşak segment) oluşmak üzere üretilmektedir (Prieto ve diğ., 2002; Liu ve diğ., 2011; Dias ve diğ., 2008). Yüksek kristalinitedeki bloklar çok düşük komonomer bileşimine sahiptirler ve yüksek erime noktası vermektedirler. Düşük kristalinitedeki ya da amorf yapıdaki bloklar yüksek komonomer bileşimine sahip olup düşük camsı geçiş sıcaklığına sahiptirler. Bahsedilen bu blok kopolimerler blok uzunluklarında belirli bir dağılıma ve zincir başına belirli blok sayısı gibi istatistiksel bir multiblok yapıya sahiptirler (Şekil 2.35). Rastgele diziliimli etilen-okten kopolimerlerine göre bahsedilen bu blok yapısı daha yüksek erime sıcaklığı, daha yüksek kristallenme sıcaklığı, daha iyi oryante olmuş kristal bir yapı ve düşük camsı geçiş sıcaklığı göstermektedir (Arriola ve diğ., 2006; Wang ve diğ., 2007; Lin ve diğ., 2010; Lin ve diğ., 2009; Silva ve diğ., 2018). Blok ve rastgele diziliimli etilen-okten kopolimerleri iPP’e darbe dayanımı kazandırması noktasında karşılaştırmalı olarak Liu ve arkadaşlarının 2010 yılında yapmış oldukları çalışmada değerlendirilmiş ve blok kopolimerlerin hem iPP’ye arayüzeyde daha iyi bağlanarak uyumluluk göstermesi konusunda

hem de darbe arttırıcı özellik sağlaması konusunda daha etkin rol üstlendiğini ileri sürmüşlerdir. iPP'ye uyum noktasında etilen-okten blok kopolimerinin yumuşak bloklarının etkin rol aldığı da belirtilen bir diğer nokta olmuştur.



Şekil 2.35: Çeşitli olefin yüzdelerinde olefin blok kopolimerlerin segment yapıları (Lin ve diğ., 2011)

İyi bir uyumlaştırıcının bütün bileşenleri ile karışım sağlaması ve uyumluluk göstermesi, böylece ara yüzeyde köprüler kurarak iki fazı bir arada tutmayı sağlaması gerektiğini; blok kopolimerlerin karışımda daha etkin rol almasının nedeni rastgele diziliimli kopolimerlere göre daha etkin ara yüzey köprüleri kurabilmeleri olarak açıklamışlardır (Lin ve diğ., 2009; Lin ve diğ., 2010).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEMELER

Tüm deneylerde kullanılan polipropilen PETKİM firmasının üretmiş olduğu, enjeksiyon kalıplama prosesine uygun tür olan PETOPLN EH-241'dir. PETOPLN EH-241'in tercih edilmesinin sebebi, otomotiv endüstrisinin ihtiyaç duyduğu darbe dayanımı yüksek polipropilen kompaundların erime akış hızı değerlerine en yakın enjeksiyonluk tür olmasıdır. Enjeksiyon kalıplama prosesinde kalıp doldurma süresinin çabuk ve ürün çevrim sürelerinin hızlı olması istendiğinden bu prosese en uygun polipropilen türleri MFI: 15-25 g/10 dak. aralığında seçilmektedir. PETKİM firmasından tedarik edilen PETOPLN EH-241'in tipik ürün özellikleri Tablo 3.1'de verilmektedir.

Tablo 3.1: Petoplen EH-241 ürün özellikleri

Testler/Özellikleri	Metod	Birim	Tipik Değer
Erime Akış Hızı (230°C, 2160g)	ASTM D-1238	g/10 dak.	24
Akmada Gerilme Dayanımı	ASTM D-638	MPa	34
Kopmada Gerilme Dayanımı	ASTM D-638	MPa	25
Erime Noktası (DSC)	ASTM D-3417	°C	163
Deformasyon Sıcaklığı, 66 psi	ASTM D-648	°C	114
Izod Darbe Dayanımı	ASTM D-256	J/m	14,7
Rockwell Sertliği	ASTM D-785	R-Scale	96
Yoğunluk, 23°C	ASTM D-1505	g/cm ³	0,905
Bükülme Modülü, 23°C	ISO 178	MPa	1470
Kırılma Sıcaklığı	ASTM D-746	°C	25
Su Absorpsiyonu	ASTM D-570	%w	<0,03
Termal Genleşme Katsayısı	ASTM D-696	10 ⁻⁵ m/m.K	6,8

Deneylerde kullanılan elastomerler alfa olefin kopolimerleridir. Etilen bütün ve etilen okten kopolimerleri ile denemeler yapılan çalışmalarda kullanılan bu malzemeler DOW firmasından tedarik edilmiştir. Bu alfa olefin kopolimerlerinin tipik özellikleri Tablo 3.2'de verilmektedir.

Tablo 3.2: Deneylerde kullanılan alfa olefin kopolimer ürün özellikleri

Testler/ Özellikleri	Metod	Birim	Engage 7467	Engage 8842	Engage 8100	Engage 8150	Engage 8207
Erime Akış Hızı (190°C, 2160g)	ASTM D1238	g/10 dak.	1,2	1,0	1,0	0,5	5,0
Yoğunluk	ASTM D792	g/cm ³	0,862	0,857	0,870	0,868	0,870
Mooney Viskozitesi (ML 1+4, 121°C)	ASTM D1646	MU	19	25	24	33	8
Tensile Modülü	ASTM D638	MPa	1,4	1,4	2,9	2,6	2,3
Kopmada Gerilme Dayanımı	ASTM D638	MPa	2.0	3.0	9.76	9.5	5.7
Kopmada Uzama	ASTM D638	%	600	1200	810	810	1100
Bükülme Modülü, %1 Secant	ASTM D790	MPa	4,1	4,5	14,3	15,2	10,9
Bükülme Modülü, %2 Secant	ASTM D790	MPa	4,0	4,0	13,1	14,4	10,8
Yırtılma Dayanımı	ASTM D624	kN/m	21,6	25,4	40	37,3	37,1
Sertlik, Shore A	ASTM D2240	-	52	54	73	70	66
Sertlik, Shore D	ASTM D2240	-	12	11	22	20	17
Camsı Geçiş Sıcaklığı (DSC)	Dow Yöntemi	°C	-58	-58	-52	-52	-53
Erime Noktası (DSC)	Dow Yöntemi	°C	34	38	60	55	59
Kristallenme Sıcaklığı (DSC)	Dow Yöntemi	°C	13	20	45	42	44
Kristalinite	Dow Yöntemi	%	12	16	18	13	19
Vicat Yumuşama Sıcaklığı	ASTM D1525	°C			45	46	37

3.2. NUMUNE HAZIRLAMA

3.2.1. Çift Vidalı Ekstrüder

Tüm harmanlar Coperion Marka ZSK18 model eş yönde dönen çift vidalı ekstrüderde (co-rotating twin screw extruder) hazırlanmıştır (Şekil 3.1). Ekstrüderin vida uzunluğunun çapına (L/D) oranı 40'tır. Malzemeler gravimetrik besleme üniteleri ile ekstrüdere beslenmiştir. 500 rpm vida dönme hızında çalışılan ekstrüder kafasında eriyik sıcaklığı ortalama 215°C civarında, basınç ise 30 bar civarında seyretmiştir.



(a)



(b)



(c)



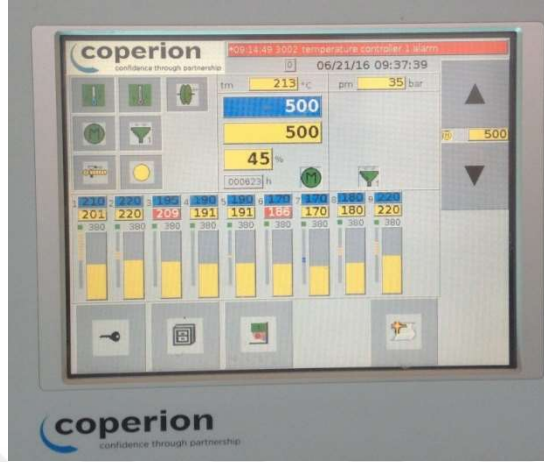
(d)

Şekil 3.1: Coperion ZSK-18 çift vidalı ekstrüder sistemi ve besleme üniteleri

9 ısıtma bölgesi olan ekstrüderin kovan boyunca uygulanan sıcaklık profili Tablo 3.3'te verilmektedir. Ekstrüderin kontrol paneline girilen bu veriler ve gözlenen proses koşulları ise Şekil 3.2'de verilmektedir.

Tablo 3.3: Ekstrüder sıcaklık profili

Bölge	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sıcaklık	210°C	220°C	195°C	190°C	190°C	170°C	170°C	180°C	220°C

**Şekil 3.2:** Ekstrüder kontrol panelinde izlenen proses koşulları

3.2.2. Ekstrüder Vida Tasarımı

Ekstrüzyon prosesinde tasarımı yapılan vida temsili olarak Şekil 3.3.'te, tüm harmanların hazırlanmasında kullanılan ekstrüder vidası ve segmentlerin açıklandığı ekstrüder vida tasarımı Şekil 3.4 ve Tablo 3.4'te verilmektedir. Vida elemanlarının isimlendirilme sistematığı ise Tablo 3.5'te verilmektedir.

**Şekil 3.3:** Temsili ekstrüder vidası

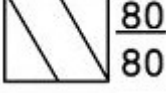
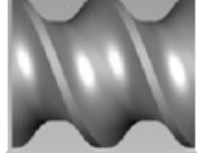
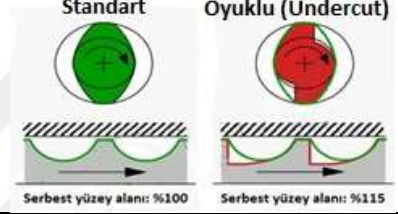
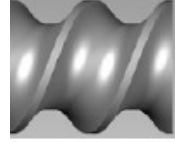
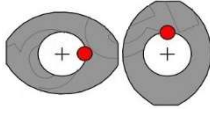
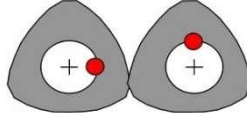


Şekil 3.4: Deneylerde kullanılan ekstrüder vidası

Tablo 3.4: Ekstrüder vida tasarımı

Vida Elemanı	Adet	Görevi
Spacer	2	Ara Halka (Spacer)
8 / 8	2	Taşıyıcı Eleman (Conveying Element)
36 / 18 SK	3	Oyuk Taşıyıcı Eleman (Conveying Element Undercut Profile)
36 / 18 SK-N	1	Taşıyıcı Geçiş Elemanı (Conveying Transition Element)
36 / 18	4	Taşıyıcı Eleman (Conveying Element)
KB 45 / 5 / 16	1	Yoğurucu Blok (Kneading Block)
KB 45 / 5 / 16 N – 3Fe	1	Yoğurucu Blok, Geçiş Elemanı (Kneading Block Transition Element)
KB 45 / 5 / 16 3Fe	2	Yoğurucu Blok, 3 Kanatlı Eleman (Kneading Block Three-Flight Element)
KB 45 / 5 / 16 3Fe - N	1	Yoğurucu Blok, Geçiş Elemanı (Kneading Block Transition Element)
16 / 8 LH	1	Sol Yönlü Taşıyıcı Eleman (Conveying Element Left Handed)
24 / 24	2	Taşıyıcı Eleman (Conveying Element)
24 / 12	1	Taşıyıcı Eleman (Conveying Element)
24 / 24	2	Taşıyıcı Eleman (Conveying Element)
KB 45 / 5 / 16	4	Yoğurucu Blok (Kneading Block)
KB 45 / 5 / 8	2	Yoğurucu Blok (Kneading Block)
24 / 24	1	Taşıyıcı Eleman (Conveying Element)
KB 45 / 5 / 16	2	Yoğurucu Blok (Kneading Block)
KB 45 / 5 / 8	2	Yoğurucu Blok (Kneading Block)
36 / 18	1	Taşıyıcı Eleman (Conveying Element)
Spacer	1	Ara Halka (Spacer)
ZME 6 / 11	3	Dişli Dağıtımsal Karışım Elemanı (ZME Distributive Mixing Element)
24 / 24	6	Taşıyıcı Eleman (Conveying Element)
24 / 12	1	Taşıyıcı Eleman (Conveying Element)

Tablo 3.5: Ekstrüder vida elemanlarının isimlendirme sistematığı

Taşıyıcı Elemanların (Conveying Elements) İsimlendirilmesi			
$L = H$ 	$L = H/2$ 	L/H şeklinde isimlendirilir. Örnek: 8/8, 16/8 H: Hatve uzunluğu (pitch), mm L: Vida elemanının (segment) uzunluğu, mm	
Oyuk/Kesimli Taşıyıcı Elemanların (Undercut Conveying Elements) İsimlendirilmesi			
L/H sonuna SK getirilerek isimlendirilir. Örnek: 36/18 SK.			
Geçiş Elemanlarının (Transition Elements) İsimlendirilmesi			
Undercut vida segmentinden normal taşıyıcı eleman vida segmentine geçerken geçiş elemanları kullanılmaktadır. Bu elemanların bir yüzü undercut (SK) profile uygun iken diğer yüzü normal taşıyıcı elemana (N) uygundur. Bu nedenle L / H sonuna SK-N getirilerek isimlendirme yapılır. Örnek: 36/18 SK-N			
Yoğurucu Blokların (Kneading Block) İsimlendirilmesi			
	KB W/ N / L KB: Yoğurucu blok (kneading block), W: Basamaklandırma açısı (staggering angle); N: Disk Sayısı; L: Vida elemanının (segment) uzunluğu, mm	Örnek: KB 45 / 5 / 16 45°C açılı, 5 ardışık diskten oluşan toplam uzunluğu 16 mm olan bir yoğurucu blok vida elemanı	
Sol Yönlü (Left-Handed) Elemanların İsimlendirilmesi			
Taşıyıcı eleman ya da yoğurucu blok isimlendirmesinin sonuna LH eklenir. Örnek: 16 / 8 LH; KB 45 / 5 / 16 LH			
Kanat (Flight) Sayısına Göre İsimlendirme			
<u>2 kanatlı eleman</u> Eksenleri birbirine 90° açı ile konumlu			<u>3 kanatlı eleman</u> Eksenleri birbirine paralel konumlu
3 kanatlı (3-flight) eleman kullanıldığında bu elemanın yanına 3Fe eklenmektedir. 2-flight standart olarak kabul edildiği için, ayrıca bir ek konulmamaktadır. Örnek: KB 45 / 5 / 16 3Fe			
Dişli Karıştırıcı Elemanları (Zahnmischelement)			
	L/H şeklinde isimlendirilerek önüne ZME eklenir. Örnek: ZME 6 / 11		

3.2.3. Harmanların Çift Vidalı Ekstrüderde Hazırlanması

Tüm polimer (polipropilen) ve elastomerler (alfa-olefin kopolimerleri), eriyik harmanlama prosesi ile işlenmeden önce 24 saat boyunca hava kurutmalı etüvde, 80°C sıcaklıkta bekletilerek nemin giderilmesi sağlanmıştır. 5 adet gravimetrik toz/pellet ve 1 adet gravimetrik sıvı besleme ünitesine sahip çift vidalı ekstrüderin 1 ve 2 numaralı besleme ünitelerinden polipropilen ve elastomer beslenmiştir. Eriyik harmanlar bölüm 3.2.1'de belirtilen proses koşullarında işlenmiştir.

Polimer matriks olarak Polipropilen (PP) ve elastomer olarak da Tablo 3.6'da belirtilen etilen alfa olefin kopolimerleri (etilen-büten, EBC ve etilen-okten, EOC) seçilmiştir.

Tablo 3.6: Kullanılan elastomerler

Tür	Kısaltma	MFR (g/10 dk.)	Yoğunluk (g/cm ³)	Komonomer
ENGAGE 7467	EBCQ	1,2	0,862	Büten
ENGAGE 8842	EOCW	1,0	0,857	Okten
ENGAGE 8100	EOCX	1,0	0,870	Okten
ENGAGE 8150	EOCY	0,5	0,868	Okten
ENGAGE 8107	EOCZ	5,0	0,870	Okten

Hazırlanan harman formülasyonları ve isimlendirme sistematığı Tablo 3.7'de verilmektedir.

Tablo 3.7: Hazırlanan PP- α OC harmanlarının bileşimi ve isimlendirilmesi

PP/ α -OC % (ağ./ağ.)	EBCQ	EOCW	EOCX	EOCY	EOCZ
90/10	PP-EBCQ10	PP-EOCW10	PP-EOCX10	PP-EOCY10	PP-EOCZ10
85/15	PP-EBCQ15	PP-EOCW15	PP-EOCX15	PP-EOCY15	PP-EOCZ15
80/20	PP-EBCQ20	PP-EOCW20	PP-EOCX20	PP-EOCY20	PP-EOCZ20
75/25	PP-EBCQ25	PP-EOCW25	PP-EOCX25	PP-EOCY25	PP-EOCZ25
70/30	PP-EBCQ30	PP-EOCW30	PP-EOCX30	PP-EOCY30	PP-EOCZ30
65/35	PP-EBCQ35	PP-EOCW35	PP-EOCX35	PP-EOCY35	PP-EOCZ35

3.2.4. Test Numunelerinin Enjeksiyon Kalıplama Makinesinde Hazırlanması

Çekme testleri, 3 nokta eğme testleri, Izod ve Charpy darbe dayanım testleri, ısı defleksiyon sıcaklığı testleri (HDT), vicat yumuşama sıcaklığı testleri (VST) için kullanılan test çubukları Engel marka Victory 80 model enjeksiyon kalıplama cihazında basılmıştır (Şekil 3.5).

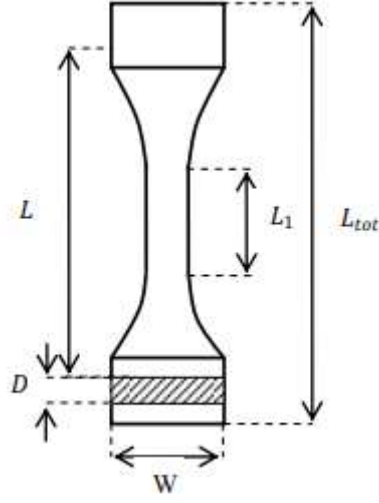


Şekil 3.5: Enjeksiyon kalıplama makinesi

Tablo 3.8: Enjeksiyon kalıplama operasyon parametreleri

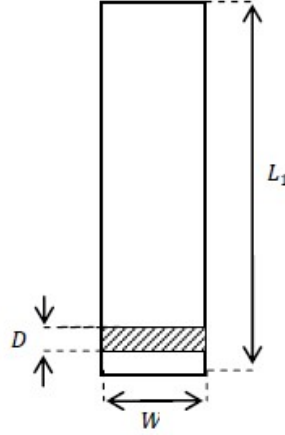
Parametre	Uygulanan Değer
Art Basınç	20 bar
Enjeksiyon Hızı	20 mm/s
Soğutma Süresi	30 s
Kalıp Soğutma Suyu Sıcaklığı	15°C
Enjeksiyon Vida Sıcaklık Profili	205°C 200°C 195°C 190°C
Boğaz Sıcaklığı	55°C

Enjeksiyon kalıplama makinesinde test çubukları basılmadan önce cihazın basılan nihai numunenin üzerine etkilerini değerlendirmek üzere yapılan ön çalışmalar sonrası belirlenen etkin operasyon parametreleri değerlendirilmiş ve belirlenen parametreler sabit tutularak tüm test çubukları aynı koşullarda basılmıştır (Tablo 3.8). Test çubukları hazırlanacak olan harmanlar bir gün süresince 70°C sıcaklıkta hava kurutmalı etüvde bekletilerek numunelerin hazırlanmasında neme bağlı olası hataların önüne geçilmeye çalışılmıştır. Enjeksiyon kalıplama makinesinde çekme test çubuklarının hazırlandığı ölçü Şekil 3.6’da, diğer mekanik testler için hazırlanan test çubuğu ölçüsü ise Şekil 3.7’de verilmektedir.



Grip dahil toplam uzunluk; $L_{tot} \geq 150$ mm
 Gripler arası toplam mesafe; $L = 115 \pm 1$ mm
 Etkin test uzunluğu; $L_1 = 60 \pm 0,5$ mm
 Kalınlık; $D = 4$ mm
 Genişlik; $W = 20 \pm 0,2$ mm

Şekil 3.6: Çekme testleri için basılan test çubuğu ölçüleri



Etkin test uzunluğu; $L_1 = 80$ mm
 Kalınlık; $D = 4$ mm
 Genişlik; $W = 20 \pm 0,2$ mm

Şekil 3.7: Eğme, Izod ve Charpy darbe dayanım, VST ve HDT testleri için basılan test çubuğu ölçüleri

3.3. MİKROYAPISAL KARAKTERİZASYON

3.3.1. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

Harmanların hazırlanmasında kullanılan alfa olefin kopolimerlerin monomer/komonomer bileşimleri katı faz NMR analizleri ile belirlenmiştir. NMR analizleri; Almanya'nın Göttingen kentinde yerleşik bulunan Max Planck Enstitüsü Biyofiziksel Kimya bölümü; NMR bazlı

Yapısal Biyoloji birimine yaptırılmıştır. Bruker Avance III 400 MHz wide-bore katı faz NMR cihazı ile “melt probe” kullanılarak “back-bone” ve “side-chain” analizleri ^{13}C ve ^1H metodu ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerin yapıldığı NMR cihazı Şekil 3.8’de gösterilmektedir.



Şekil 3.8: 400 Hz NMR Cihazı

3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

PP/EOC harmanlarının morfolojileri Quanta marka FEG 450 model taramalı elektron mikroskobunda (SEM) belirlenmiştir. Enjeksiyon kalıplama ile hazırlanan PP/ α OC harman numuneleri sıvı azot içerisinde bekletilerek kriyojenik kırma gerçekleştirilmiştir. Kırılma yüzeyine altın paladyum ince film kaplaması yapıldıktan sonra görüntüleme yapılmıştır. Deneylerde kullanılan SEM cihazı Şekil 3.9’da verilmektedir.



Şekil 3.9: SEM cihazı

3.3.3. X-Işınları Kırınımı Difraktometresi (XRD)

XRD çalışmaları Shimadzu marka XRD-6000 model cihazda, $2\theta = 0,02$ derece tarama hızı ile $2\theta = 5-35$ derece aralığında gerçekleştirilmiştir. Her bir polimer, elastomer ve harmandan sıcak preste film numunesi hazırlanarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. XRD grafiklerinden elde edilen piklerin şiddeti ile malzemelerin kristalin morfolojik özelliklerin yorumlanmaktadır. Morfolojik yapının analizinde Bragg denklemi kullanılmaktadır.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

Bu denklemde λ , x ışınının dalga boyunu (0,154 nm), θ kristal faza ait elde edilen 2θ pik değerinin yarısını, d ise kristal tabakaları arasındaki mesafeyi ifade etmektedir. Kullanılan XRD cihazı Şekil 3.10'da gösterilmektedir.



Şekil 3.10: XRD cihazı

3.4. REOLOJİ

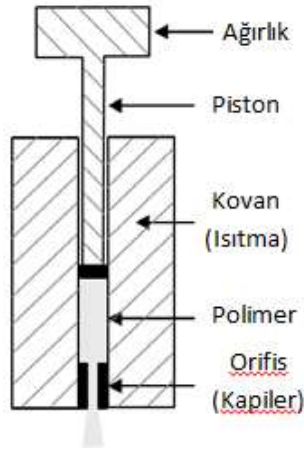
Reoloji analizleri; erime akış hızı ölçüm cihazı, rotasyonel reometre ve kapiler reometrede elde edilen bulgular olmak üzere üç farklı açıdan ele alınmıştır. Erime akış hızı ölçümü polimerlerin reolojik özellikleri ile ilgili genel bir öngörü sağlayan ve endüstride oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Rotasyonel reometrede yapılan reolojik analizler malzemenin mikro yapıdaki davranışını aydınlatmaya yönelik iken kapiler reometrede yapılan çalışmalar ise bu malzemelerin uygulama esnasında (ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama vb.) reolojik davranışlarını ele almaktadır.

3.4.1. Erime Akış Hızı (Melt Flow Rate, MFR) Ölçümleri

Hazırlanan harmanların erime akış hızları Instron marka Ceast MF20 model cihazda belirlenmiştir. Ölçümler ISO 1133 metoduna göre gerçekleştirilmiştir. Erime Akış Hızı (MFR); eriyik haldeki termoplastiklerin akışkanlığının başka bir deyişle kolay işlenebilirliği ile ilgili olarak bilgi veren tipik bir kalite kontrol ölçüm yöntemidir. Erime Akış İndeksi (MFI) olarak da geçen bu kavram SI birimlerinde g/10 dakika olarak verilmektedir. ISO 1133 metodunun yanı sıra ASTM D1238 ile de belirlenebilen termoplastiklerin ne derecede kolay aktığının bir göstergesi olarak belirlenen bu değerin arka planında viskozite, dolayısıyla polimer ağ yapısı yatmaktadır. Viskozitenin ve molekül ağırlığının dolaylı yoldan da bir göstergesi olan MFR yükseldikçe viskozite ve molekül ağırlığı düşüş göstermektedir.

Erime akış hızı cihazları analiz çıktısı olarak hacimsel erime akış hızını (MVR) vermektedir. SI birim sisteminde $\text{cm}^3/10 \text{ dak.}$ olarak bulunan MVR, polimerin eriyik haldeki yoğunluğu ile çarpılarak kütsel akış hızına (MFR) çevrilerek sonuç $\text{g}/10 \text{ dak.}$ olarak değerlendirilmektedir. Erime Akış Hızı cihazlarının temel çalışma prensibi termoplastik malzemenin ısıtılarak eriyik hale getirilmesi ve yük uygulanarak kovan boyunca kapiler orifis içinden akmaya zorlanması esasına dayanmaktadır. ASTM D1238 ve ISO 1133 standardına göre orifisin iç çapı 2,095 mm uzunluğu ise 8 mm'dir. Uygulanan yük miktarı ve sıcaklık çalışılan termoplastiğin türüne göre standartta verilmektedir. Polipropilen için uygulanan yük miktarı 2,16 kg olup ölçüm sıcaklığı 230°C olarak verilmektedir.

Erime akış hızı; malzeme özelliklerinin detaylı olarak araştırılmasına gerek duyulmadığı durumda, malzemelerin akış özelliklerinin değerlendirilmesi (özellikle ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama prosesleri için) için kullanılabilecek hızlı bir araçtır. Detaylı reolojik karakterizasyon; reometrelerin kullanımıyla yapılmaktadır. MFR cihazının şematik gösterimi Şekil 3.11'de, deneylerde kullanılan cihaz ise bileşenleri ile birlikte Şekil 3.12'de verilmektedir.



Şekil 3.11: MFR cihazı şematik gösterimi



(a)



(b)

Şekil 3.12: (a) Deneylerde kullanılan MFR cihazı ve (b) uygulanan 2,16 kg'lık yük

3.4.2. Rotasyonel Reometre Testleri

Tüm rotasyonel reometre testleri TA Instruments marka AR2000 model reometrede gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.14). 25 mm çapında paralel plaka geometri kullanılarak yapılan reoloji deneyleri deformasyon/uzama (γ) kontrolü altında gerçekleştirilmiştir. Rotasyonel reometrenin şematik çizimi şekil 3.13'te gösterilmektedir.

Dinamik koşullardaki reolojik davranışların incelendiği rotasyonel reometre sisteminde numuneye belirli bir frekansta, Denklem 3.2'de belirtilen ve Şekil 2.33'te gösterilen salınımlı deformasyon/uzama uygulandığında, numunenin uygulanan bu deformasyona tepkisi faz farkı içeren bir stress fonksiyonu ile ifade edilmektedir (Denklem 3.3).

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (3.2)$$

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (3.3)$$

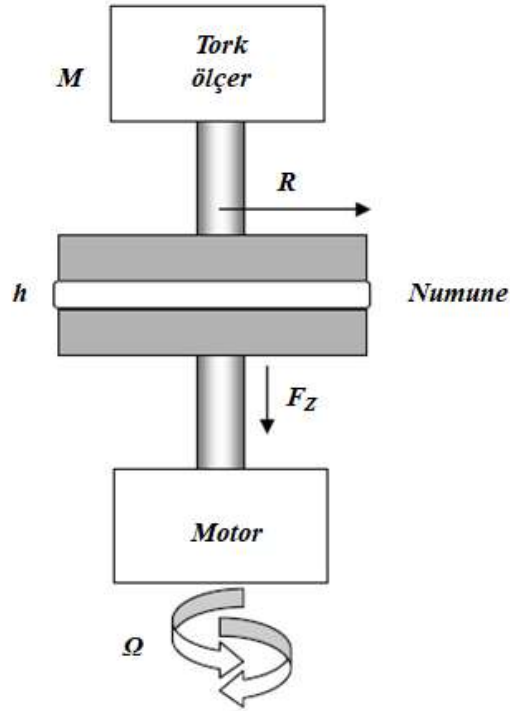
Rotasyonel reometrede uzama; rotasyon (Ω), plakanın yarıçapı (R) ve plakalar arasına yerleştirilen numunenin kalınlığı (h) hesaba katılarak 3.4 no'lu denklemdeki gibi hesaplanmaktadır.

$$\gamma = \frac{\Omega R}{h} \quad (3.4)$$

Şekil 3.13'te gösterilen tork ölçer (tork transducer) yardımıyla uygulanan deformasyona karşı oluşan tork (M) ölçülür ve paralel plaka geometrisi için gerilim hesaplanmaktadır. Gerilim Newtonian bölge için 3.5 no'lu denklem ile hesaplanırken, non-Newtonian bölge için ise 3.6 no'lu denklem ile hesaplanmaktadır.

$$\tau = \frac{2M}{\pi R^3} \quad (3.5)$$

$$\tau = \frac{2M}{\pi R^3} \left[3 + \frac{\partial \log M}{\partial \log \dot{\gamma}_R} \right] \quad (3.6)$$



Şekil 3.13: Rotasyonel reometre şematik gösterimi



(a)



(b)

Şekil 3.14: Rotasyonel reometre

Uzama değişim/tarama testi (Strain sweep test): Uzama değişimi osilasyonlu tarama testleri 230°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Plakalar arası mesafe 1 mm olacak şekilde numune konumlandırılıp ayarlanan deney sıcaklığına ulaşıldığında, deney başlamadan önce numunenin 1 dakika boyunca dengeye gelmesi beklenmiştir. Deney süresince 1 Hz sabit frekans uygulanan numunenin uygulanan deformasyon (% 0,1-1000 arası) ile elastik (G') ve viskoz (G'') modüllerindeki değişim gözlenmiştir.

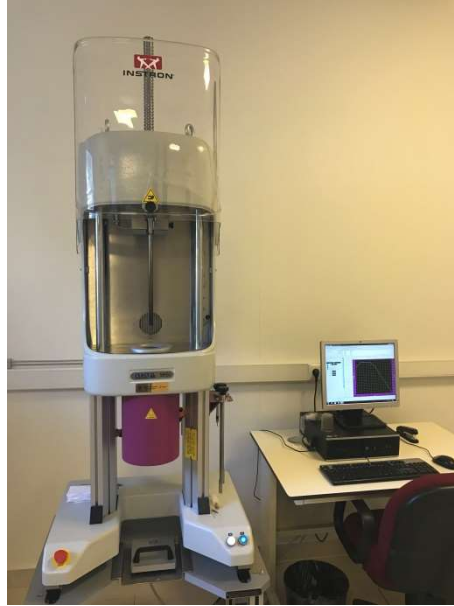
Frekans değişim/tarama testi (Frequency sweep test): Frekans tarama testleri 230°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Plakalar arası mesafe 1 mm olacak şekilde numune konumlandırılıp ayarlanan deney sıcaklığına ulaşıldığında, deneye başlamadan önce numunenin 1 dakika boyunca dengeye gelmesi beklenmiştir. Deney süresince %5 sabit uzama/deformasyon ($\gamma = 0,05$) uygulanan numunenin uygulanan frekans ile 100 - 0,001 Hz aralığındaki elastik (G') ve viskoz (G'') modüllerindeki ve kompleks viskozitedeki (η^*) değişim gözlenmiştir.

Gerilim gevşeme testi (Stress relaxation test): Gerilim gevşeme testleri 230°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Plakalar arası mesafe 1 mm olacak şekilde numune konumlandırılıp ayarlanan deney sıcaklığına ulaşıldığında, deneye başlamadan önce numunenin 1 dakika boyunca dengeye gelmesi beklenmiştir. Deney süresince %10 sabit uzama/deformasyon uygulanan numunenin 15 dakika boyunca kayma gerilimindeki (τ) değişimi gözlenmiştir.

Yatışkın hal akış testi (Steady-state flow test): Yatışkın hal akış testleri 230°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Plakalar arası mesafe 1 mm olacak şekilde numune konumlandırılıp ayarlanan deney sıcaklığına ulaşıldığında, deneye başlamadan önce numunenin 1 dakika boyunca dengeye gelmesi beklenmiştir. Deney süresince artarak uygulanan kayma hızına ($\dot{\gamma}$) karşılık numunenin viskozite (η) ve kayma gerilimindeki (τ) değişim gözlenmiştir.

3.4.3. Kapiler Reometre Testleri

Kapiler reometre çalışmaları Instron marka Ceast SR50 model cihazda gerçekleştirilmiştir. L/D oranı 30 olan (L : 30 mm; D :1 mm) kapiler ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Kapiler reometrede çalışma sıcaklığı 230°C olarak belirlenmiştir. Kapiler reometre testleri polimer hammaddelerin endüstride işleme esnasındaki davranışlarını gözlemlemeye yöneliktir. Bu nedenle ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama prosesine yönelik olarak iki farklı kayma hızı aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir. $\dot{\gamma}$: 100-3000 s⁻¹ (ekstrüzyon uygulamaları) ve $\dot{\gamma}$: 1000-10000 s⁻¹ (enjeksiyon kalıplama uygulamaları). Uygulanan kayma hızına karşılık viskozite ve kayma gerilimindeki değişim gözlemlenmiştir. Deneylerde kullanılan kapiler reometre görseli Şekil 3.15’te verilmektedir.



Şekil 3.15: Kapiler reometre

3.5. TERMAL KARAKTERİZASYON

3.5.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) çalışmaları; TA Instruments marka Q200 model cihazda gerçekleştirilmiştir. Sıvı azot soğutma sistemi (LNCS) ve kanatlı hava soğutma sistemi (FACS) kullanılmak üzere iki farklı biçimde DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.9’da verilen ısıtma-soğutma-ısıtma programı uygulanmıştır.

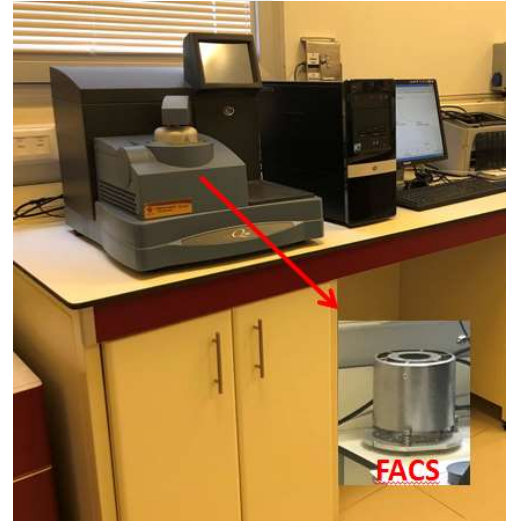
Tablo 3.9: DSC analizlerinde uygulanan ısıtma-soğutma-ısıtma programı

İşlem Basamağı	LNCS	FACS
1. Dengeye gelme	-100°C	30 °C
2. İzotermal bekleme		1 dakika
3. İlk ısıtma	10°C/dakika ile 200°C’ye kadar	
4. İzotermal bekleme		1 dakika
5. Soğutma	10°C/dakika ile -100°C’ye kadar	10°C/dakika ile 30°C’ye kadar
6. İzotermal bekleme		1 dakika
7. İkinci ısıtma	10°C/dakika ile 200°C’ye kadar	

Deneylerde kullanılan DSC cihazı ve farklı soğutma üniteleri Şekil 3.16’da gösterilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 3.16: Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı; (a) Sıvı azotlu soğutma sistemi (LNCS), (b) Kanatlı hava soğutma sistemi (FACS)

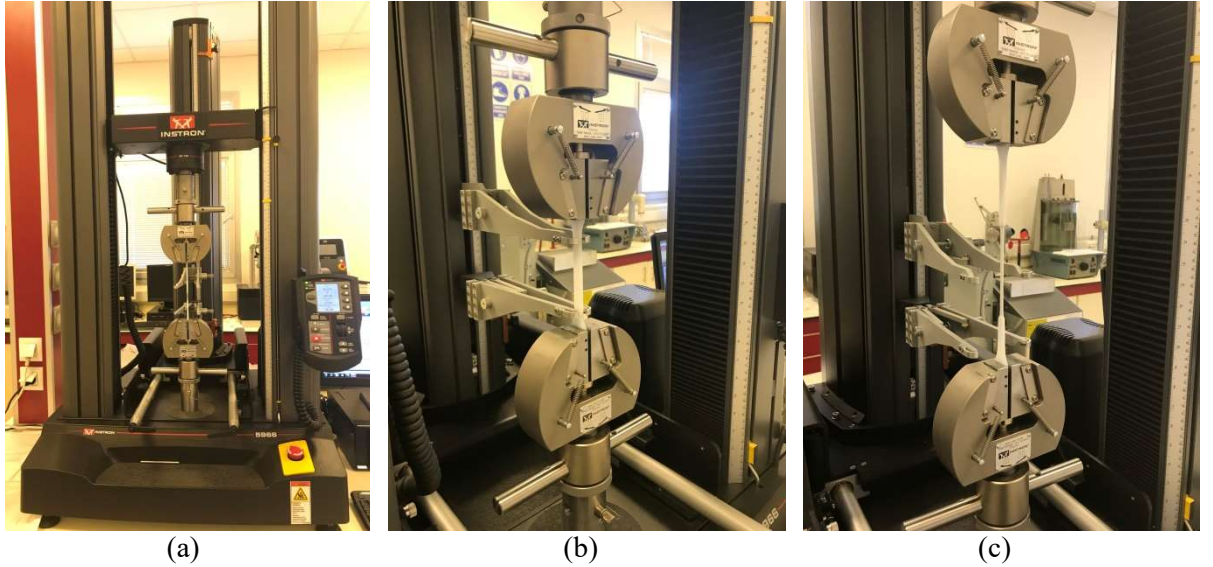
3.6. MEKANİK TESTLER

3.6.1. Universal Test Cihazı

3.6.1.1. Çekme Testi (Tensile Test)

Çekme testleri Instron marka 5966 model universal test cihazında yapılmıştır. Çekme testi malzemeler üzerinde yapılan en temel mekanik testtir. Termoplastikler için ISO 527 ve ASTM 638 standartları ile gerçekleştirilen çekme testi oldukça kolay ve maliyetsiz bir testtir. Malzemenin üzerine çekme uygulandıkça, gerilim altındaki malzemenin uygulanan kuvvete karşı gösterdiği reaksiyon hızlıca belirlenmektedir. Malzeme çekildikçe, malzemenin mukavemeti ve ne kadar uzadığı bilgilerine ulaşılabilir. Malzeme kopana kadar çekmeye devam edilirse, malzemenin uygulanan kuvvete karşı gösterdiği davranışın tam olarak gözlemlendiği bir gerilim profili elde edilmektedir. Bu profilde en çok önemsenen nokta maksimum mukavemet olarak tanımlanan malzemenin akmaya başladığı noktadır.

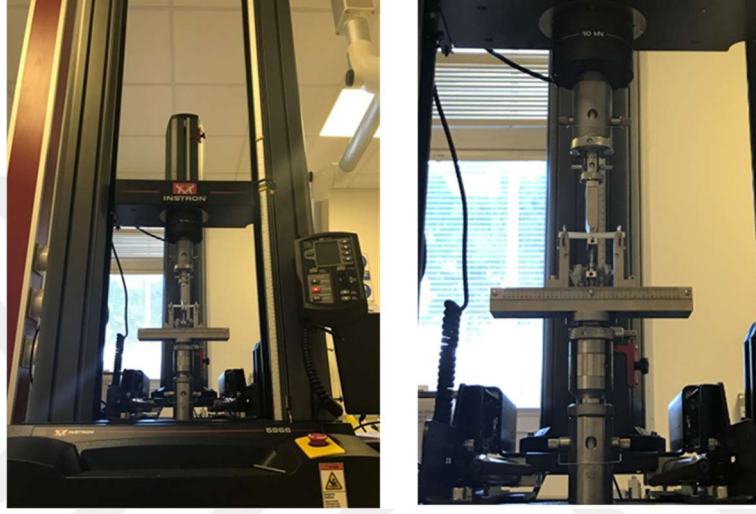
Bu çalışmada ISO 527 yöntemine göre gerçekleştirilen çekme testlerinde; akma noktası ölçülene kadar otomatik ekstensiyometre kullanılmıştır. Akma noktası ölçülene kadar 5 mm/s hızla hareket eden çekme test çeneleri, akma noktası kaydedildikten sonra ekstensiyometre klipslerinin açılmasıyla birlikte 50 mm/s hız ile hareket etmeye devam etmiştir.



Şekil 3.17: (a) Çekme test çeneleri bağlı halde Universal test cihazı, (b) Akma noktası belirlenene kadar otomatik ekstensiyometre kapalı modu, (c) Otomatik ekstensiyometre açık modu

3.6.1.2. Üç Noktalı Eğme Testleri (*Three Point Bending Tests*)

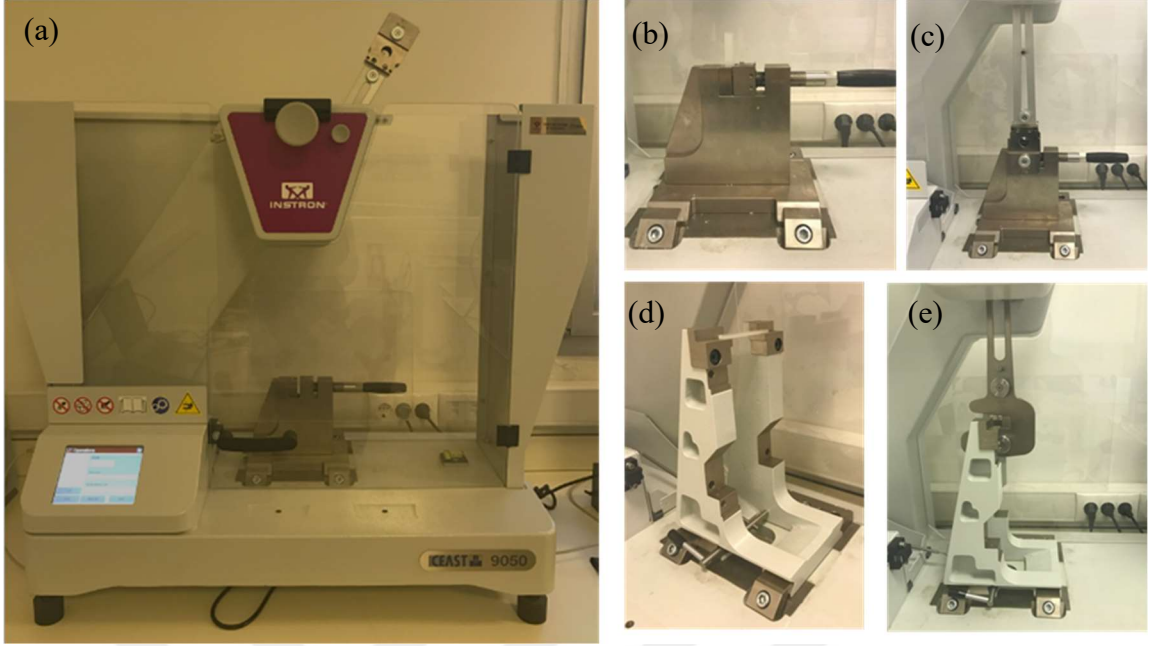
Eğme testleri Instron marka 5966 model universal test cihazında yapılmıştır. ISO 178 standardına göre gerçekleştirilen testlerde, eğme hızı 2 mm/dk. olarak uygulanmıştır. Cihazın genel görünümünün ve eğme aparatı Şekil 3.18’de verilmektedir. Bükülme (eğme) modülü ISO 178 standardında belirtildiği üzere % 0,05 ve % 0,25 uzamalarda farklılık, bu değerlere karşılık gelen gerinimlerdeki farka bölünmesiyle elde edilen değerdir.



Şekil 3.18: Universal test cihazı üç noktalı eğme test sistemi

3.6.2. Izod & Charpy Darbe Dayanım Test Cihazı

Izod ve Charpy darbe dayanım testleri Instron marka Ceast 9050 model cihazda gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.19).



Şekil 3.19: (a) Izod ve Charpy darbe dayanım test sistemi, (b) Izod numune tutucu, (c) Izod çekici (d) Charpy numune tutucu, (e) Charpy çekici

3.6.2.1. Izod Darbe Dayanım Testi

Enjeksiyon kalıplama makinesi ile 80 mm uzunluk, 10 mm genişlik ve 4 mm kalınlıkta test çubukları basılarak 24 saat oda sıcaklığında şartlandırılmıştır. ISO 180 ya da ASTM D256 metoduna göre ölçüm yapılan Izod darbe dayanım test cihazının çalışma prensibi tek bir eksen etrafında dönen bir kolun (çekici) belirli bir yüksekliğe kaldırılarak, başka bir deyişle sabit bir potansiyel enerjiye sahip olduğu noktadan bırakılması esasına dayanır. Sabit yükseklikten bırakılan çekici salınarak aşağıya iner ve bu esnada çentik açılmış numuneye çarpar. Numune tarafından absorplanan enerji; çekicinin serbest bırakıldığı yükseklik ile numuneye çarptıktan sonra geri döndüğü yüksekliğin arasındaki farktan hesaplanmaktadır. Bu çalışmada ISO 180 test standardı uygulanmıştır.

3.6.2.2. Charpy Darbe Dayanım Testi

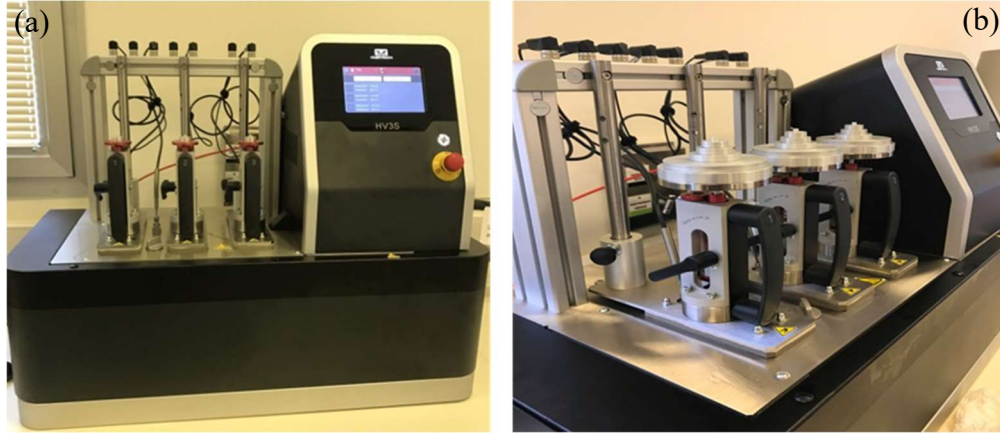
Charpy darbe dayanım testi de, Izod darbe dayanım testine benzer şekilde standartlarla belirlenmiş geometrideki Charpy çekicinin belirli bir yükseklikten bırakılarak numuneye çarpması sağlanır ve sonrasında çekicinin geri döndüğü yükseklik belirlenerek aradaki farktan numunenin absorbladığı enerjinin hesaplanması prensibine dayanmaktadır. Yine Izod darbe dayanım testinde olduğu gibi, Charpy darbe dayanım testi de enjeksiyon kalıplama makinesinde hazırlanmış olan 80 mm*10 mm*4 mm'lik test çubuklarının oda sıcaklığında 24 saat şartlandırılmasının ardından numuneye çentik açılarak gerçekleştirilmiştir.

Charpy darbe dayanım testi, malzemenin fracture'ı boyunca absorbladığı enerjinin belirlendiği standartlaştırılmış yüksek deformasyon hızında gerçekleşen bir testtir. Absorblanan bu enerji malzemenin çentikli tokluğunun (toughness) bir ölçütü olup, sıcaklığa bağlı süneklik-kırılgenlik geçiş çalışmaları için bir araç oluşturmaktadır. Her iki testde de (Izod & Charpy) çentiğın düzgün ve standardın belirttiğı tam boyutta açılması çok önemli olup, test sonuçlarını direkt olarak etkileyen bir parametredir. Termoplastik malzemelerde Charpy darbe dayanım testi ISO 179 ve ASTM D6110 standartlarına göre yapılmaktadır. Bu alışmada ISO 179 standardı baz alınmıştır.

3.6.3. HDT-VST (Isıl Defleksiyon Sıcaklığı-Vicat Yumuşama Sıcaklığı) Test Cihazı

3.6.3.1. Isıl Eğilme/Defleksiyon Sıcaklığı (HDT) Testi

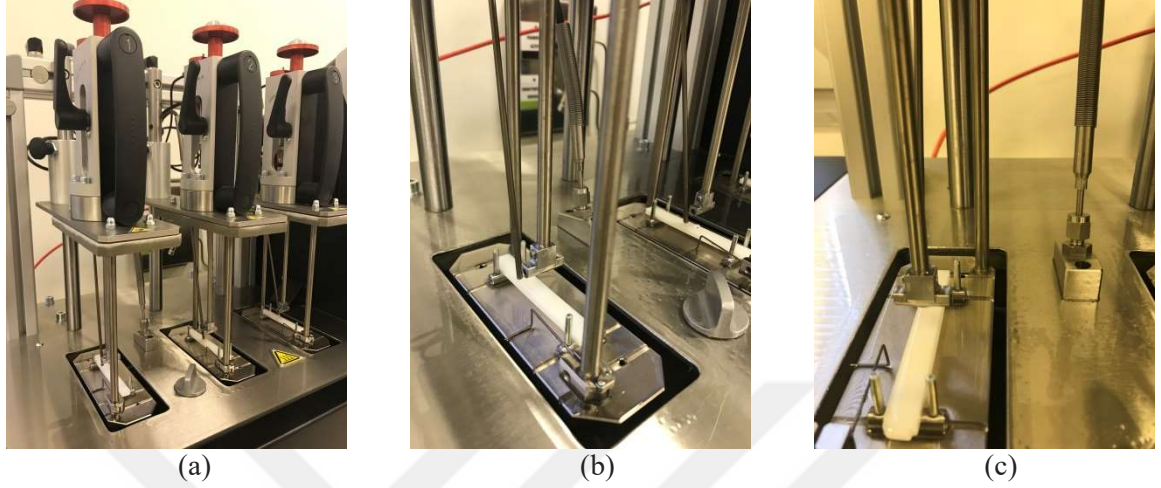
Isıl eğilme sıcaklığı ölçümleri Instron marka HV3S model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Vicat yumuşama sıcaklığı (VST) ölçümü ile aynı cihazda yapılmaktadır. İstasyonların ucu ve yükler değiştirilerek aynı sistemde HDT ya da VST analizi yapılabilir. Şekil 3.20’de HDT-VST analiz sistemi verilmektedir.



Şekil 3.20: HDT-VST Cihazı (a) Genel görünümü, (b) Yük uygulanarak yağ banyosuna daldırılmış ölçüm istasyonları

Isıl eğilme sıcaklığı (HDT); polimerlerin tanımlanmış bir yük altında deforme olmaya başladığı sıcaklıktır. HDT termoplastik malzemelerden üretilen birçok ürünün tasarımında, mühendislik çalışmalarında ve üretimi esnasında göz önüne alınan önemli bir parametredir. ISO 75 ya da ASTM D648 standartlarına göre yapılan HDT analizinde; test edilecek numune yatay olarak üç noktadan eğilebilecek bir biçimde yerleştirilir (Şekil 3.21). Standartlara göre 0,45, 1,82 ya da 8

MPa yük uygulanarak; yağ banyosunun sıcaklığı 2°C/dk arttırılarak, numunenin 0,34 mm eğildiği sıcaklık belirlenir.



Şekil 3.21: HDT Analizi (a) HDT ölçüm istasyonları (b) HDT ölçüm ucu (c) HDT numune yerleştirme standı ve sıcaklık ölçüm sensörü

HDT analizinde standartlara göre 0,45 MPa stres uygulanabilmesi için istasyonlara 1 ve 8 gramlık bloklardan oluşan toplam 9 gram ağırlık; 1,82 MPa stres uygulanabilmesi için istasyonlara 2, 4, 8, 32, 64 ve 128 gramlık bloklardan oluşan toplam 238 gram ağırlık; 8 MPa stres uygulanabilmesi için ise 4, 8, 256 ve 1024 gramlık bloklardan oluşan toplam 1292 gramlık ağırlık konulmuştur.

Enjeksiyon kalıplama ile üretilen plastik parçaların kalıptan çıkarılırken HDT değerinde ya da bu sıcaklığın altında olması istenmektedir. Bu sıcaklığın altında kalıptan çıkan parçaların deformasyonu kabul edilebilir aralıkta kalmaktadır. Plastiklerin kalıplanma sıcaklıkları, akışkan haldeki düşük viskozitelerinden dolayı erime noktalarından bir miktar daha yüksek sıcaklıklarda yapılmaktadır. Eriyik plastik kalıba girdikten sonra, kalıptan çıktığında boyutsal değişim göstermeyeceği bir sıcaklığa soğutulması gerekmektedir. Plastiklerin ısı iletkenlikleri iyi olmadığı için, oda sıcaklığına soğutulmaları bir miktar zaman almaktadır. HDT değeri yüksek hammadde seçilirse, enjeksiyon kalıplama ile parça basan üreticiler için daha hızlı kalıplama prosesi süreleri avantajı oluşmaktadır.

3.6.3.2. Vicat Yumuşama Sıcaklığı (VST) Testi

Vicat yumuşama sıcaklığı net bir erime noktası vermeyen malzemelerin karakterizasyonunda ihtiyaç duyulan önemli bir parametredir. Standart ile belirlenen 1 mm² yassı dairesel kesit uçlu

iğnenin (Şekil 3.22(c)) belirli bir yük altında numune içerisine 1 mm mesafede penetre olduğu sıcaklık değeri olarak tanımlanmaktadır. ISO 306 ve ASTM D1525 standartlarına göre bu test 10 ve 50 N'luk yükler altında yapılmaktadır. 10 N'luk yük uygulanabilmesi için istasyonlara 8, 16, 32, 128, 256 ve 512 gramlık bloklardan oluşan toplam 952 gram ağırlık (Şekil 3.22(a)); 50 N'luk yük uygulanabilmesi için ise istasyonlara 1, 2, 4, 32, 128, 256, 512 ve 4096 gramlık bloklardan oluşan toplam 5031 gram ağırlık (Şekil 3.22(b)) konulmaktadır. Vicat yumuşama sıcaklığı polimerlerin ısı karakteristیکlerinin karşılaştırılmasında ve bu doğrultuda hammadde seçimi yapılmasında önemli bir parametredir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.22: VST Analizi (a) 10N yük altında, (b) 50N yük altında, (c) VST ölçüm ucu ve sıcaklık ölçüm sensörü

4. BULGULAR

4.1. MİKROYAPISAL KARAKTERİZASYON BULGULARI

4.1.1. NMR Bulguları

Çalışmada kullanılan etilen alfa olefin kopolimerlerinin monomer/komonomer oranları katı faz ^1H ve ^{13}C NMR analizleri ile belirlenmiştir. Belirlenen mol ve kütlece monomer/komonomer oranları Tablo 4.1’de verilmektedir. Her bir α -OC için ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları tezin ek kısmında verilmektedir.

Tablo 4.1: Etilen alfa olefin kopolimerlerinin NMR ile belirlenen monomer/komonomer oranları

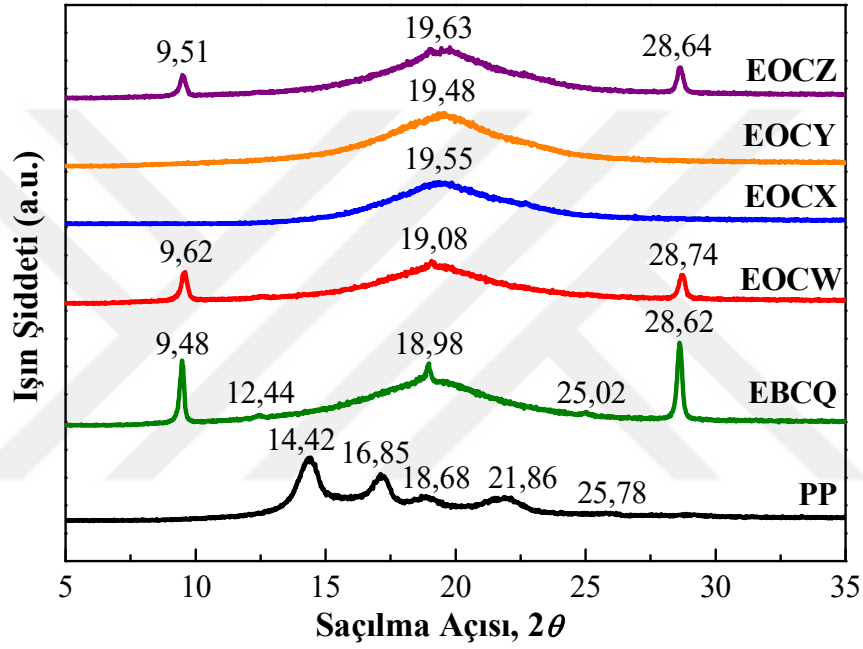
α -OC Kodu	Komonomer/ Monomer	% mol	% kütle
EBCQ	1-Büten	19,59	33,20
	Etilen	80,41	66,70
EOCW	1-Okten	14,91	41,20
	Etilen	85,09	58,80
EOCX	1-Okten	11,50	34,20
	Etilen	88,50	65,80
EOCY	1-Okten	11,11	33,30
	Etilen	88,89	66,70
EOCZ	1-Okten	11,37	33,90
	Etilen	88,63	66,10

4.1.2. XRD Bulguları

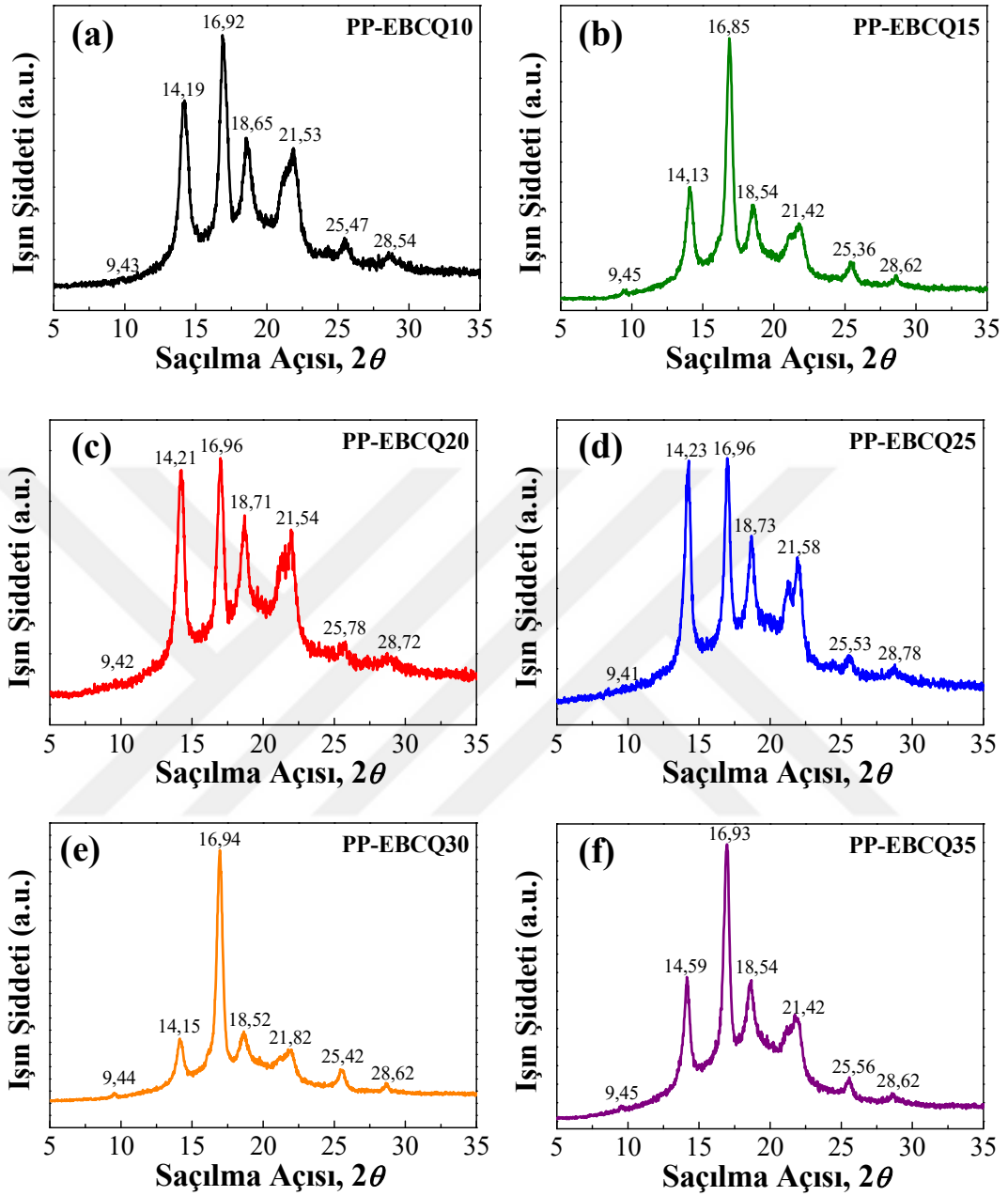
PP, α -OC’ler ve ekstrüderde çeşitli α -OC tür ve konsantrasyonlarda hazırlanan PP- α OC harmanlarının sıcak pres ile hazırlanan filmlerine çekilen XRD sonuçları Şekil 4.1-4.6’da verilmektedir. XRD çıktılarında gözlenen piklerin alanlarının matematiksel analizi ile numunenin kristal yapısı hakkında nicel değerlendirme yapılabilmektedir (Androsch, 1999; Chen ve diğ., 2019). Literatürde izotaktik PP’nin XRD ile belirlenen saçılım pikleri Tablo 4.2’de verilmektedir (Aurrekoetxea ve diğ., 2003; Favaro ve diğ., 2009).

Tablo 4.2: İzotaktik polipropilen (i-PP) saçılım pikleri

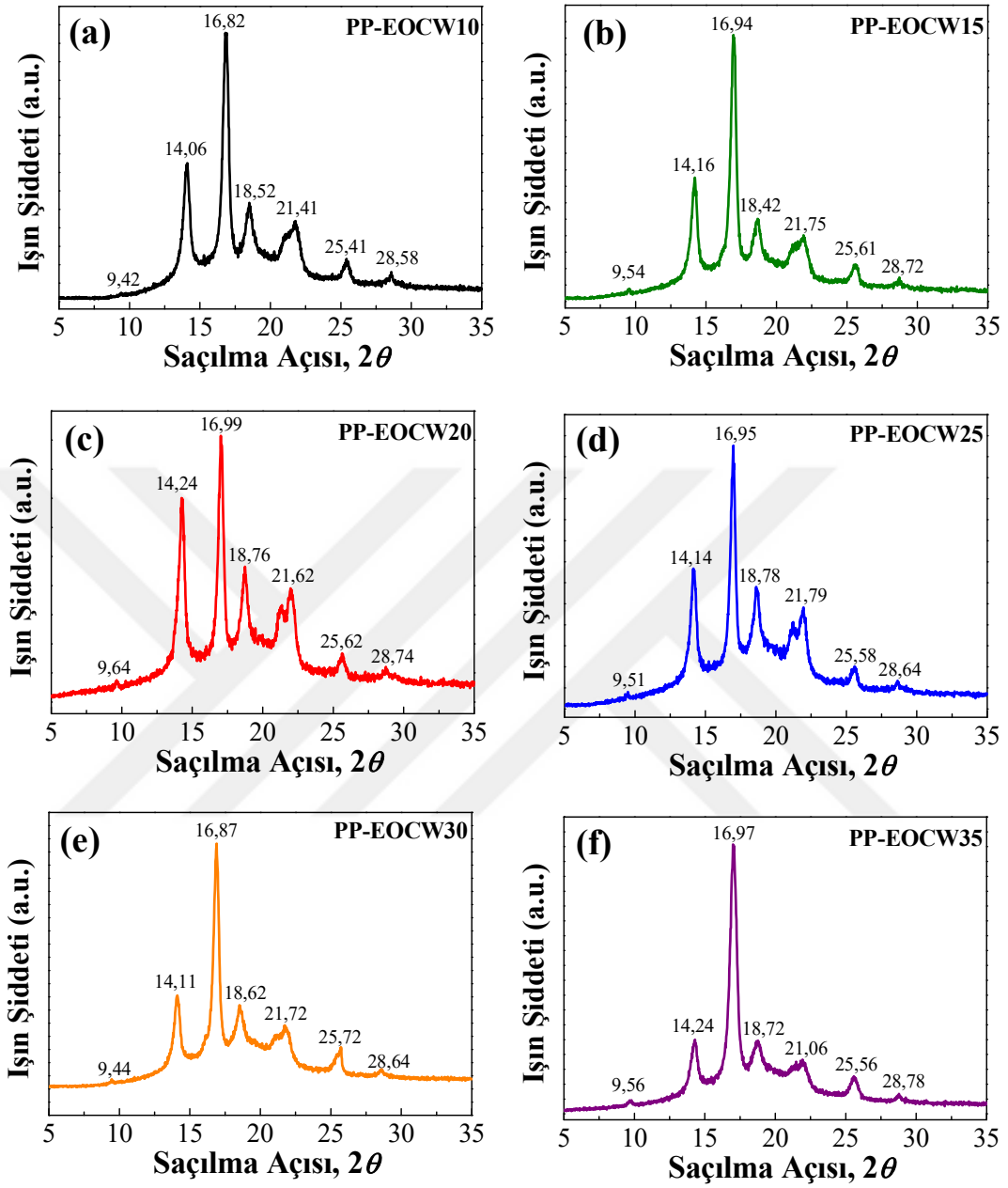
2θ (°)	Kristalin düzlem (hkl)	i-PP fazı
14,1	(110)	α
16,1	(300)	β
16,8	(040)	α
18,5	(130)	α
21,2	(111)	α
21,8	(301)	β
25,5	(060)	α

**Şekil 4.1:** PP ve α -OC'lerin XRD spektrumları

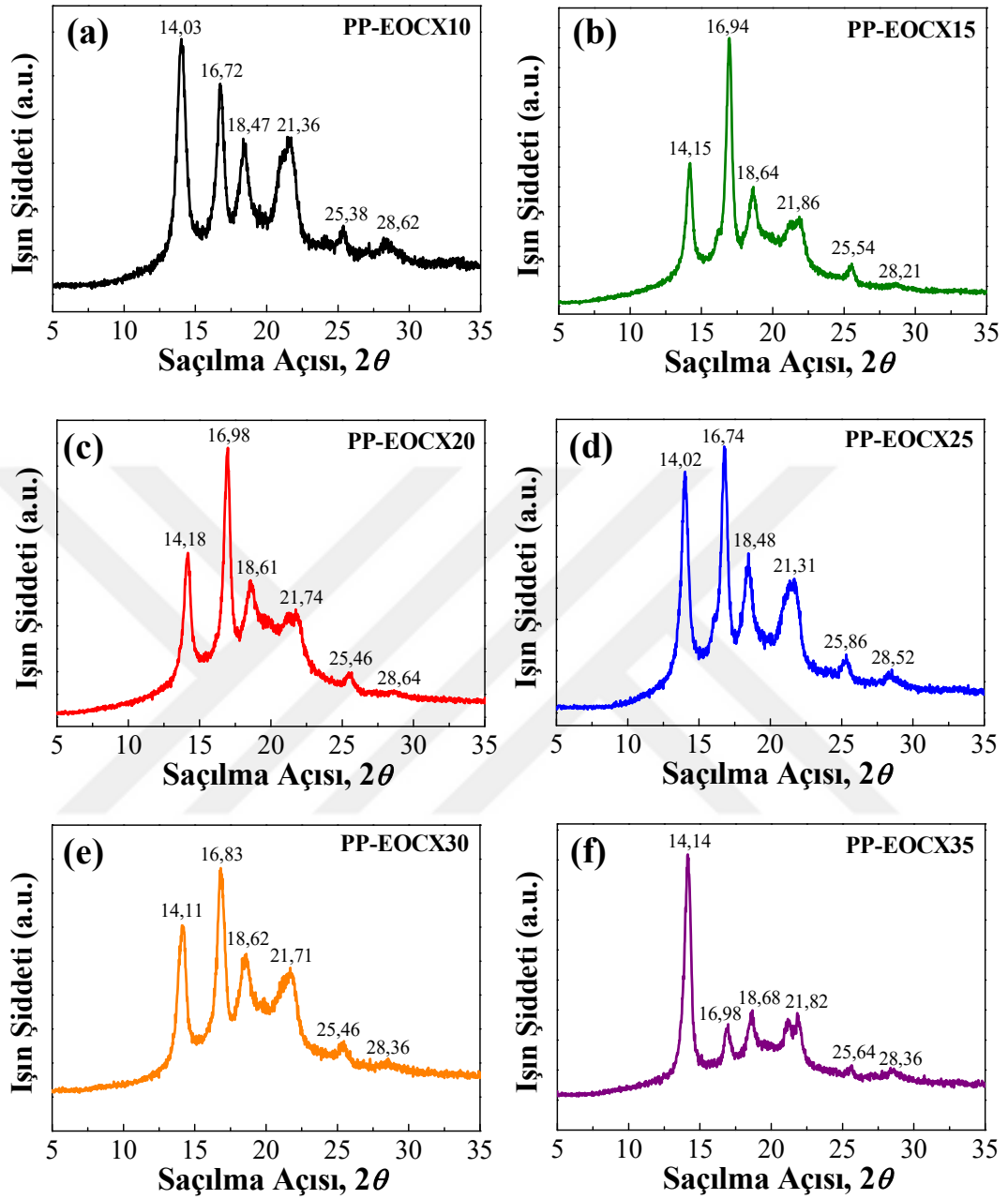
PP ve α -OC'lerin yapılan XRD analizleri ile elde edilen spektrumlarının verildiği Şekil 4.1 incelendiğinde; PP için Tablo 4.4'te belirtilen saçılma açlarındaki kristalin piklerin deneysel olarak da gözlemlendiği görülmektedir. α -OC'ler için ise tümünün belirgin amorf pik verdiği; EBCQ, EOCW ve EOCZ'nin granül yüzeylerinin birbirlerine yapışmasının önlenmesi amacıyla çok düşük miktarda talk ile kaplı olmasından dolayı talka ait kristalin piklerin de spektrumlarda belirgin olduğu görülmektedir ($2\theta = 9$ ve 28°). PP- α OC harmanlarına ait XRD spektrumları üzerinde, deneysel olarak belirlenen karakteristik kristalin piklerin 2θ değerleri belirtilerek Şekil 4.2-4.6'da verilmektedir.



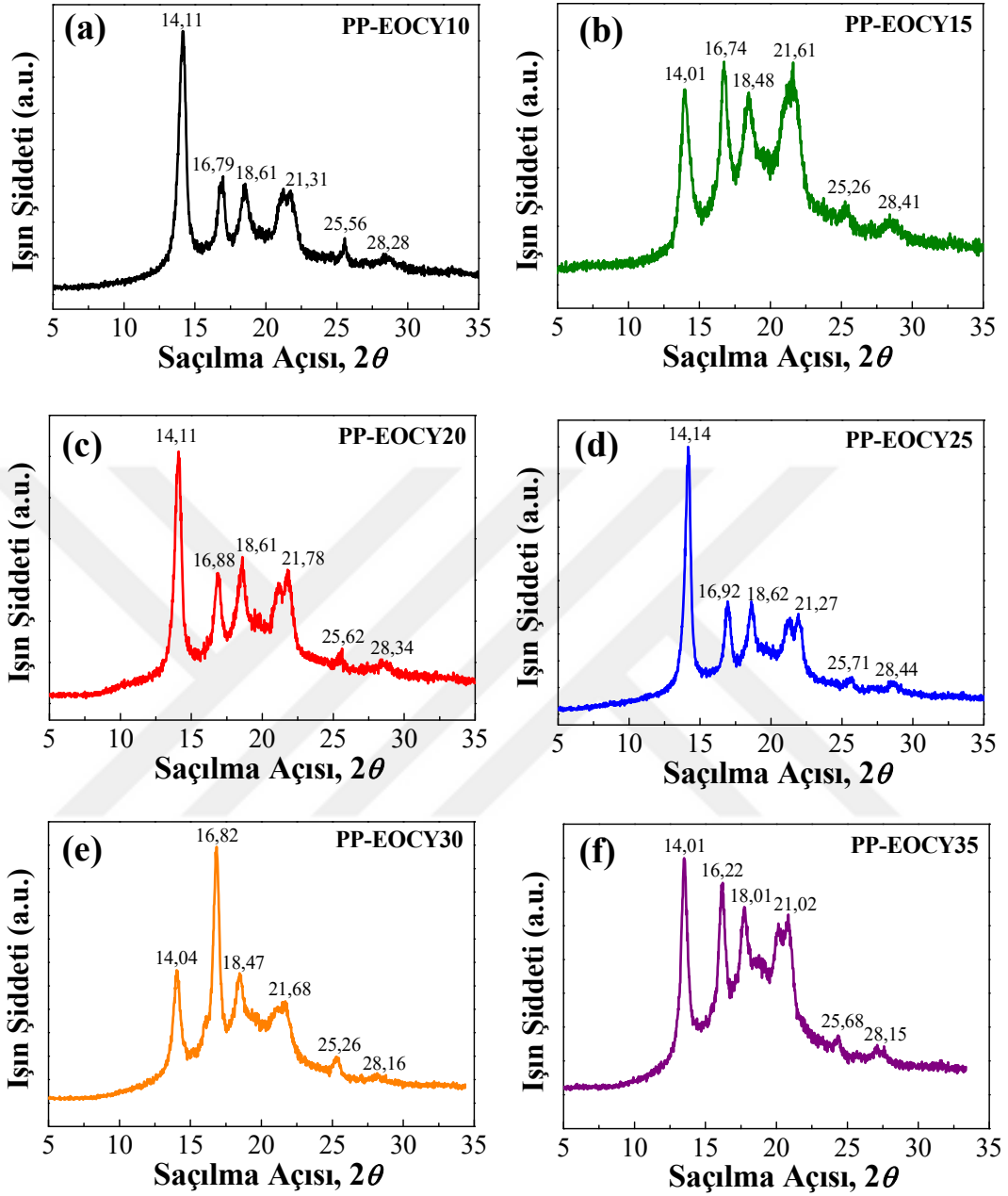
Şekil 4.2: PP-EBCQ harmanlarının XRD spektrumları (a) PP-EBCQ10, (b) PP-EBCQ15, (c) PP-EBCQ20, (d) PP-EBCQ25, (e) PP-EBCQ30, (f) PP-EBCQ35



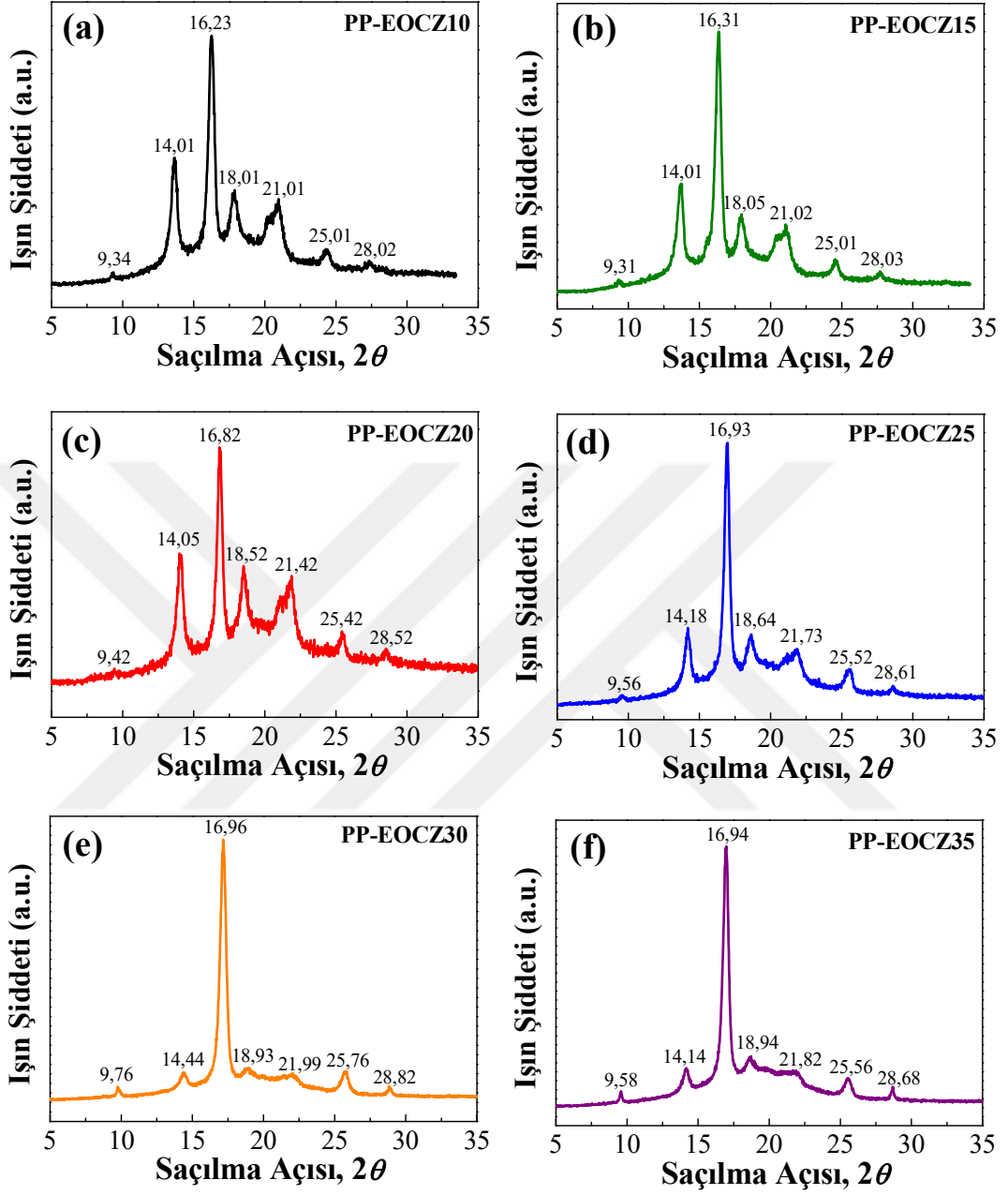
Şekil 4.3: PP-EOCW harmanlarının XRD spektrumları (a) PP- EOCW10, (b) PP-EOCW15, (c) PP-EOCW20, (d) PP-EOCW25, (e) PP- EOCW30, (f) PP-EOCW35



Şekil 4.4: PP-EOCX harmanlarının XRD spektrumları (a) PP-EOCX10, (b) PP-EOCX15, (c) PP-EOCX20, (d) PP-EOCX25, (e) PP-EOCX30, (f) PP-EOCX35



Şekil 4.5: PP-EOCY harmanlarının XRD spektrumları (a) PP- EOCY10, (b) PP-EOCY15, (c) PP-EOCY20, (d) PP-EOCY25, (e) PP- EOCY30, (f) PP-EOCY35



Şekil 4.6: PP-EOCZ harmanlarının XRD spektrumları (a) PP- EOCZ10, (b) PP-EOCZ15, (c) PP-EOCZ20, (d) PP-EOCZ25, (e) PP- EOCZ30, (f) PP-EOCZ35

XRD analizi ile elde edilen spektrumlardan kristallenme oranı (X_c); kristal piklerin alanlarının toplamının, kristal ve amorf piklerin alanlarının toplamına bölünmesi ile,

$$X_c = \frac{\sum A_{kristalin}}{\sum A_{kristalin} + \sum A_{amorf}} \quad (4.1)$$

denklemleri ile hesaplanmaktadır (Chen ve diğ., 2019). Şekil 4.2-4.6’da verilen PP- α OC’lere ait spektrumlarda görülen PP’ye ait kristalin piklerin alanları OriginPro 8.5 programı “Multiple Peak Fit” ile hesaplanmış ve spektrumun toplam alanı ise kristalin ve amorf piklerin toplam alanı olarak kabul edilerek; kristalin piklerin alanı toplam spektrum alanına bölünerek kristallenme yüzdeleri hesaplanmıştır (Tablo 4.3).

Tablo 4.3: PP- α OC harmanlarının XRD analiz çıktıları ile hesaplanan kristallenme yüzdeleri

α -olefin Kopolimer Konsantrasyonu (%)	EBCQ	EOCW	EOCX	EOCY	EOCZ
0 (PP)	53,51	53,51	53,51	53,51	53,51
10	51,52	50,43	47,23	45,95	51,49
15	50,21	49,48	44,99	44,93	50,42
20	47,35	46,97	44,63	40,11	49,06
25	46,93	46,31	42,73	36,15	47,71
30	43,36	43,48	41,88	34,74	45,98
35	41,72	41,25	41,42	33,61	43,34

Tablo 4.3’te PP- α OC harmanları için hesaplanan kristallenme yüzdeleri değerlendirildiğinde; harman içerisindeki α -OC konsantrasyonu arttıkça kristallenme yüzdesinin düştüğü görülmektedir. Harman içerisinde elastomer fazı olarak yer alan α -OC’ler amorf bileşimi daha baskın olan kristalin bileşimi düşük olan yarı kristalin yapılardır. Bu nedenle α -OC konsantrasyonu arttıkça kristallenme yüzdesinin düşmesi beklenen bir bulgudur.

Silva ve diğ (2018); yapmış oldukları çalışmada PP ile çeşitli EOC konsantrasyonlarında hazırlamış oldukları filmlerin XRD analizlerini değerlendirmişler ve EOC konsantrasyonu arttıkça kristallenme oranının düşüş gösterdiğini belirtmişlerdir. Zhou ve diğ. (2013); PP-EOC harmanlarının kristallenme davranışını detaylı olarak incelediği çalışmada benzer şekilde EOC konsantrasyonu arttıkça kristallenme eğiliminin azaldığını raporlamışlardır. Benzer bir bulgu ise He ve diğ. (2016(a,b)) tarafından yapılan PP-EOC katmanlı filmlerinin XRD analiz çıktıları ile değerlendirilmiştir. PP-EOC tabakalı filmlerinin kristallenme yüzdesininin, PP tek tabaka filme göre düşüş gösterdiğini belirtmişlerdir.

Ying ve diğ. (2008); çeşitli EOC konsantrasyonlarında hazırladıkları PP-EOC harmanlarının kristalin davranışlarını DSC, XRD ve POM ile incelemişler, PP matrisi içerisine EOC eklendikçe PP küremsi kristallerinin bozulmaya başladığını ve kristallenme davranışının etkilendiğini belirtmişlerdir. Düşük EOC konsantrasyonlarında, EOC’nin heterojen çekirdekletirici ajan etkisi göstermesi nedeniyle PP kristallerinin kusursuz bir şekilde

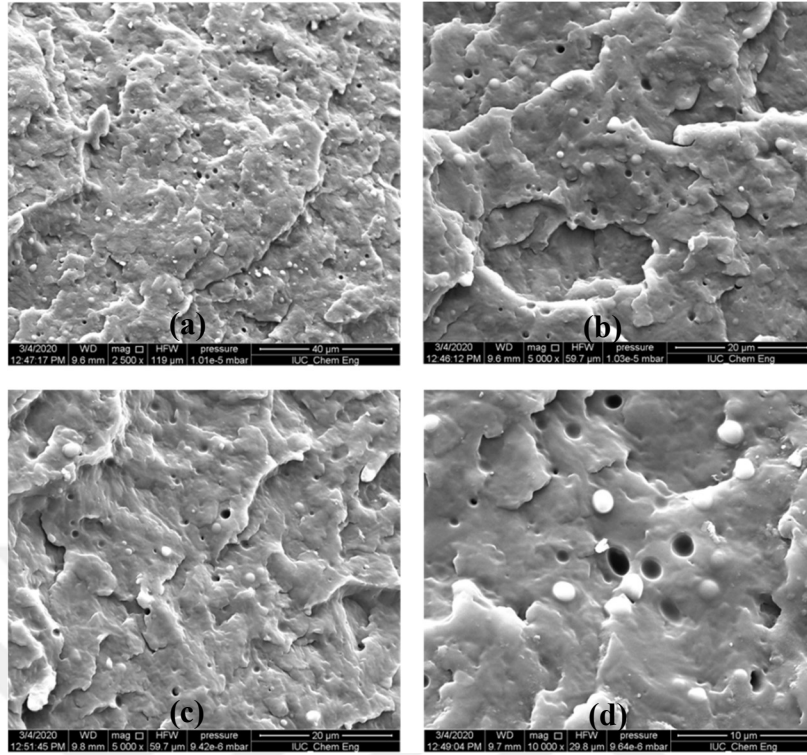
oluşturduğunu, ancak inkübasyon zamanı ve toplam kristallenme zamanının arttığını bulgulayan yazarlar, yüksek EOC konsantrasyonlarında, EOC moleküllerinin kuvvetli moleküllerarası etkileşimi ve zincir dallanmalarından dolayı PP zincirlerinin hareketliliğini kısıtladıklarını, böylece PP'nin kristallenme miktarını düşürdüğünü raporlamışlardır.

XRD çıktıları ile hesaplanan kristallenme yüzdelerinde α -OC konsantrasyonunun artışı ile gözlemlenen düşüş literatür ile uyum göstermektedir. Hesaplanan bu değerlerin, ileriki bölümlerde verilecek olan DSC çıktıları ile hesaplanan kristallenme yüzde değerleri ile karşılaştırılması yapılacaktır.

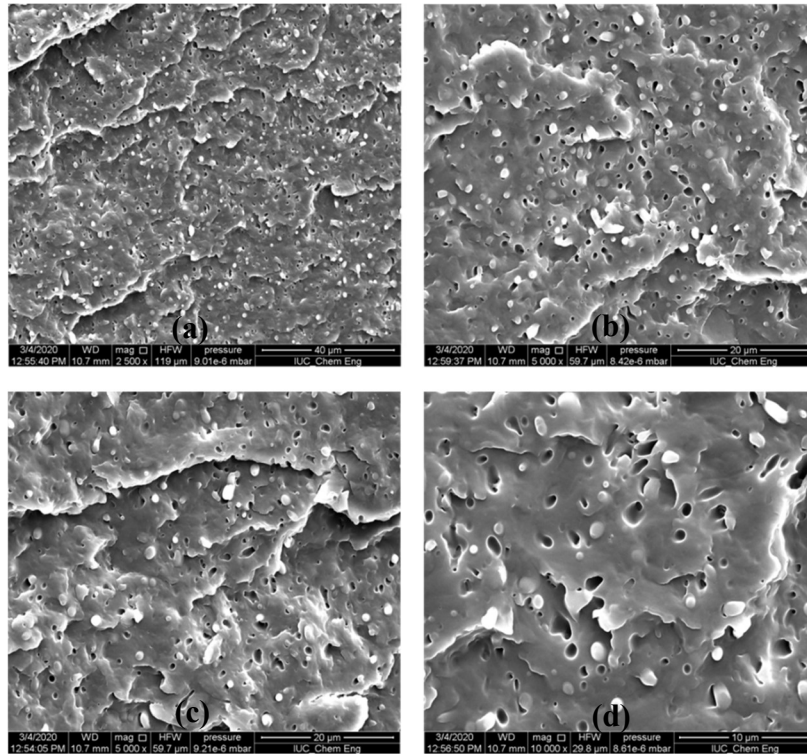
4.1.3. SEM Görüntüleri

PP- α OC harmanlarının enjeksiyon kalıplama ile hazırlanan ve sıvı azotta bekletilerek kırılan kesitlerinden alınan SEM görüntüleri Şekil 4.7-4.11'de verilmektedir. Farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri ile polimer matriks (PP) içerisinde elastomer fazının (α -OC) ne derece etkin dağıtıldığı ve birbirleri ile uyumu değerlendirilmektedir (Jin ve diğ., 2011; Maani ve diğ., 2011; Liu ve diğ., 2012).

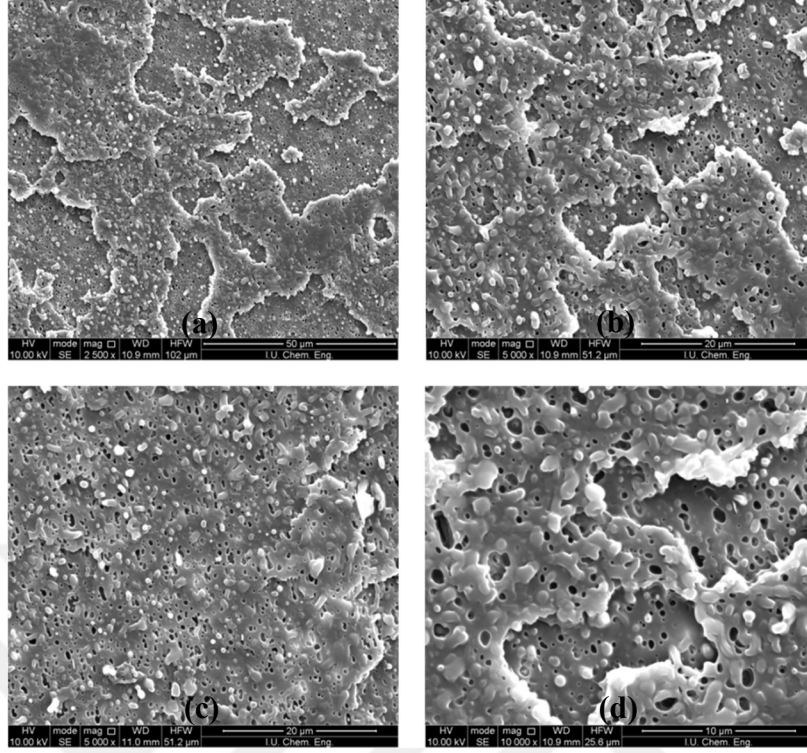
%10, %20 ve %30 α -OC konsantrasyonları için SEM görüntüleri ile belirlenen PP- α OC harmanlarının morfolojisi, ileriki bölümlerde verilecek olan reolojik, termal ve mekanik sonuçlar ile ilişkilendirilecektir.



Şekil 4.7: PP-EBCQ10 harmanı için (a) 2500x, (b, c) 5000x, (d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri



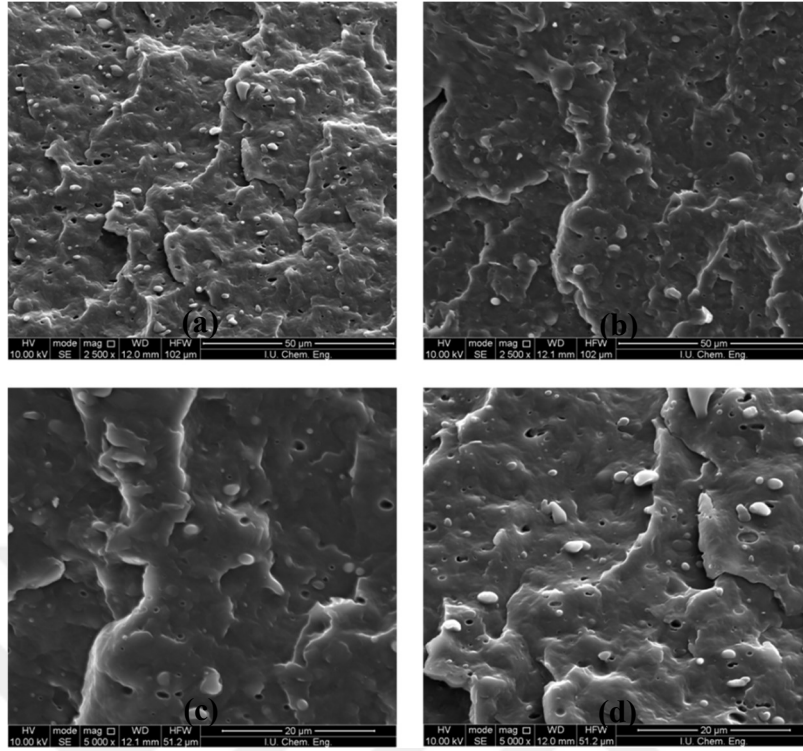
Şekil 4.8: PP-EBCQ20 harmanı için (a) 2500x, (b, c) 5000x, (d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri



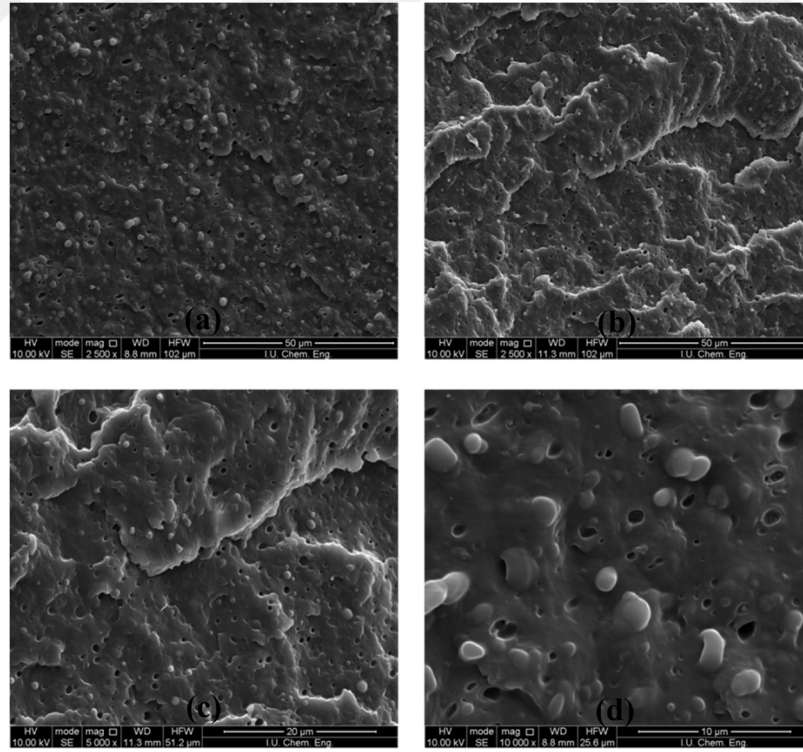
Şekil 4.9: PP-EBCQ30 harmanı için (a) 2500x, (b, c) 5000x, (d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri

EBCQ ile %10, %20 ve %30 konsantrasyonlarda hazırlanan harmanların SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.7-4.9’da verilmektedir. Farklı büyütme oranlarında çekilen bu fotoğraflar incelendiğinde; tüm konsantrasyonlar için damlacık-matriks (droplet-matrix) morfolojisi gözlenmektedir. Bu gözlem, birbiri ile uyumlu olmayan PP/EOC harmanları için literatürde de gözlenen bir sonuçtur (Zhu ve diğ., 2013; Li ve diğ., 2006(a); Kontopoulou ve diğ., 2003).

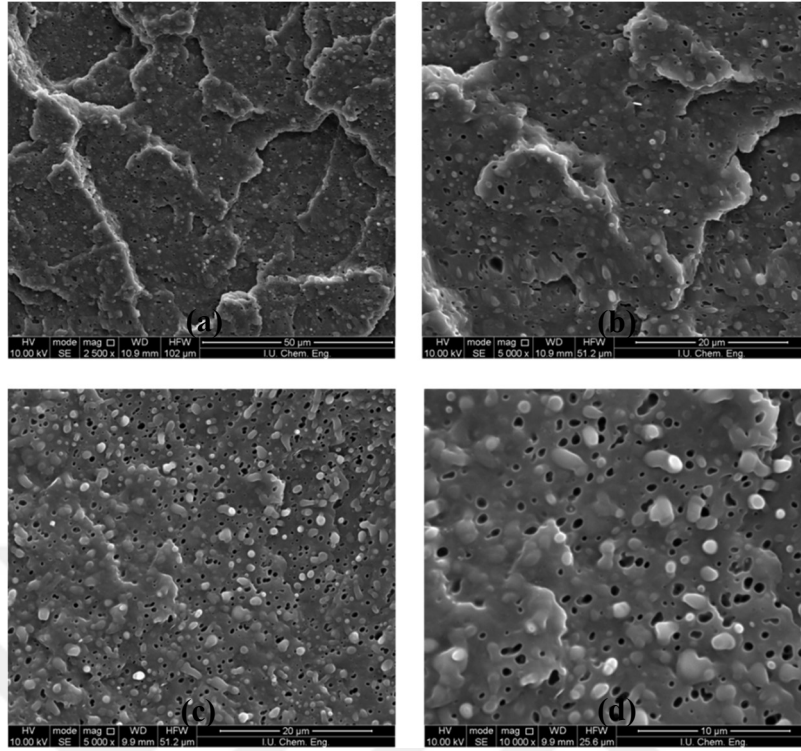
Enjeksiyon kalıplama ile şekil verilen izotaktik polipropilen ara katmanlı çekirdek yüzey (skin-core) morfolojisi göstermektedir. Kalıp yüzeyine yakın olan yüzey tabakası; akım yönünde konumlanmış lifli yapı oluştururken çekirdek tabaka ise belirli bir yönlenelemeye sahip olmayan küresel (spherulite) kristallerden oluşmaktadır (Vychopnova ve diğ., 2007). Damlacık-matriks morfolojisi gözlemlenen harmanların SEM görüntülerinde; PP matriksinin çekirdek-yüzey morfolojisi gösterdiği, EOC’lerin ise bu matriks üzerinde damlacık şeklinde dağıldığı izlenmektedir. SEM görüntülerinde izlenen EBCQ damlacıklarının ortalama boyutu 814 ± 77 nm olarak hesaplanmıştır. EBCQ konsantrasyonu arttıkça damlacıkların yoğunluğunun da arttığı SEM fotoğraflarında görülmektedir. %30 EBCQ konsantrasyonu için alınan SEM görüntülerinde (Şekil 4.9) morfolojinin damlacık-matriks morfolojisinden eş-sürekli (co-continuous) morfolojiye doğru kısmen geçişi izlenmektedir.



Şekil 4.10: PP-EOCW10 harmanı için (a, b) 2500x, (c, d) 5000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri

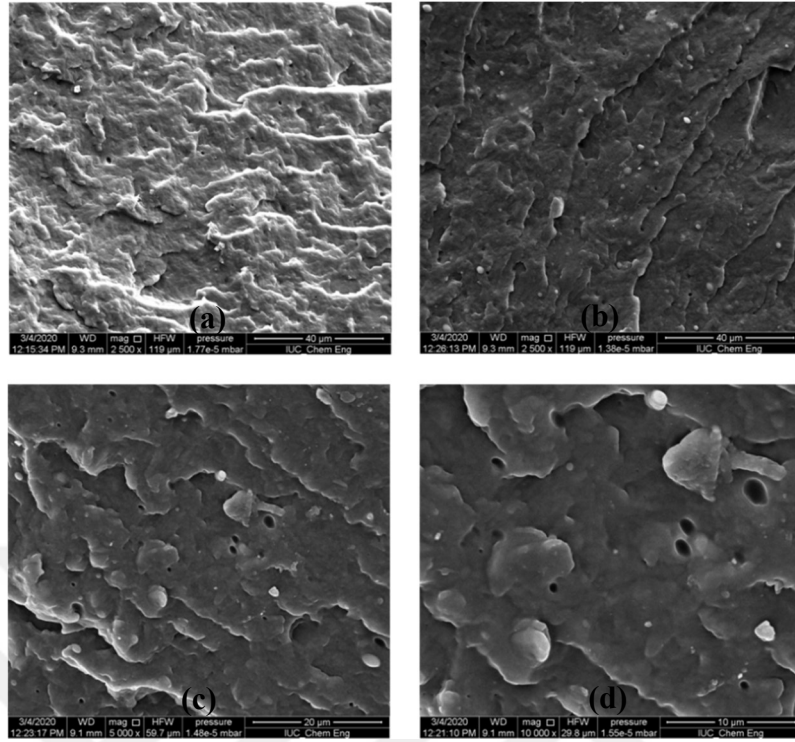


Şekil 4.11: PP-EOCW20 harmanı için (a, b) 2500x, (c) 5000x, (d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri

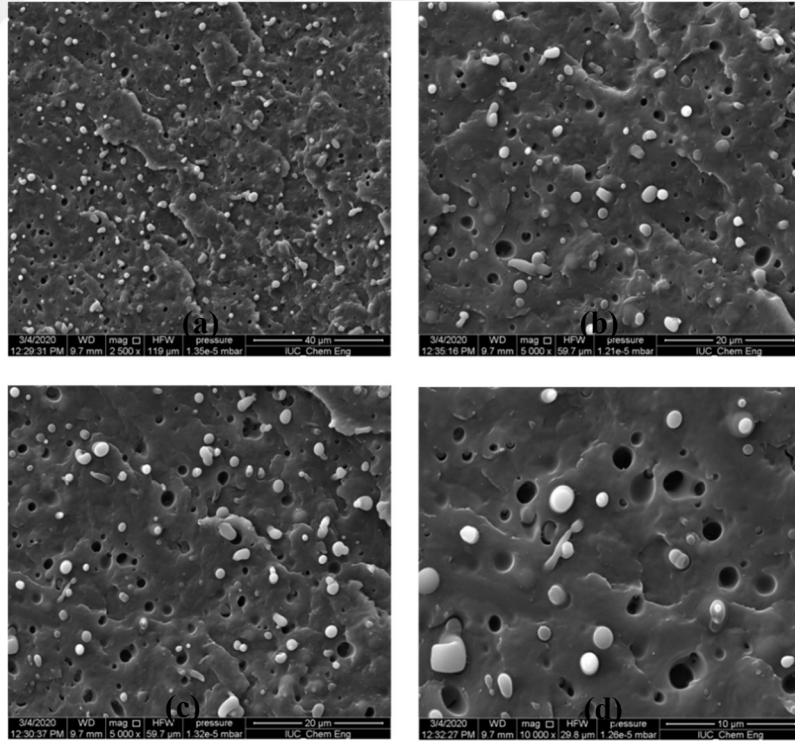


Şekil 4.12: PP-EOCW30 harmanı için (a) 2500x, (b, c) 5000x, (d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri

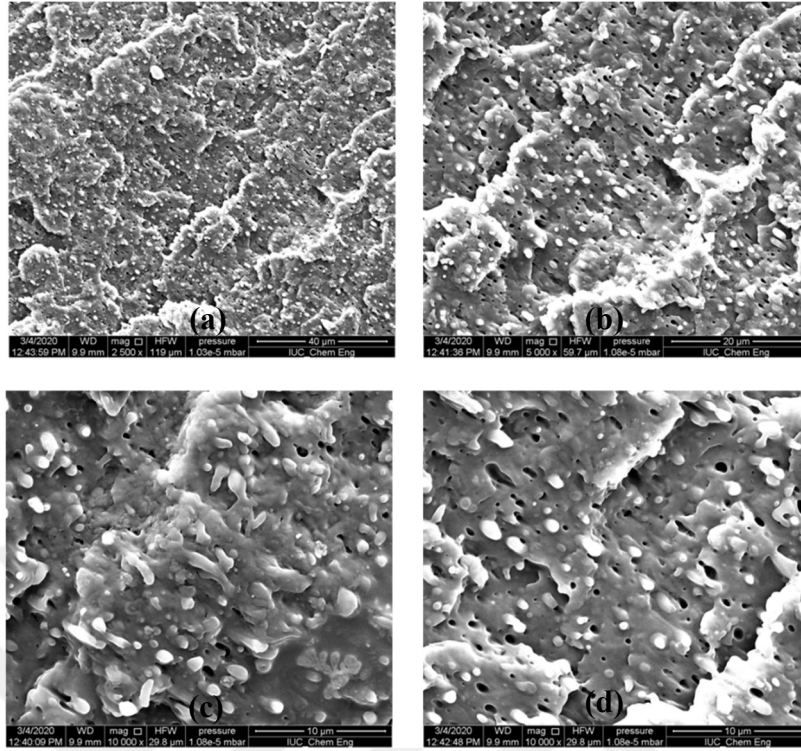
EOCW ile %10, %20 ve %30 konsantrasyonlarda hazırlanan harmanların SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.10-4.12’de verilmektedir. Farklı büyütme oranlarında çekilen bu fotoğraflar incelendiğinde; tüm konsantrasyonlar için damlacık-matriks (droplet-matrix) morfolojisi gözlenmektedir. %30 konsantrasyondan itibaren damlacık-matriks morfolojisinden kısmen eş-sürekli morfolojiye geçiş izlenmektedir. SEM görüntülerinde izlenen EOCW damlacıklarının ortalama boyutu 602 ± 29 nm olarak hesaplanmıştır. EOCW konsantrasyonu arttıkça damlacıkların yoğunluğunun da arttığı SEM fotoğrafları ile izlenmiştir. Literatürde PP ve EOC’lerin karışımı ile ilgili farklı görüşler olmakla birlikte, çoğunlukla bu harmanların termodinamik olarak karışabilir olmadığı bulguları hakimdir. Etilen-büten ve etilen-hekzen kopolimerlerinin izotaktik PP’nin amorf kısmı ile karışabilir olduğu bulguları ile birlikte etilen-okten kopolimerlerinin %10 altı konsantrasyonlarda PP ile kısmen karıştığı belirtilmektedir (Ren ve diğ., 2016; Kontopoulou ve diğ., 2003; McNally ve diğ., 2002; Yamaguchi ve diğ., 1999). Şekil 4.8-4.10’da verilen EBCQ etilen-büten kopolimeri için bahsedilen kısmen karışma durumu gözlenmekte iken Şekil 4.10-4.11 EOCW etilen-okten kopolimeri için %10 ve üzeri konsantrasyonlarda çalışıldığı için kısmen karışma durumu gözlenmemektedir. Bu bulgular literatür ile örtüşmektedir.



Şekil 4.13: PP-EOCX10 harmanı için (a, b) 2500x, (c) 5000x, (d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri



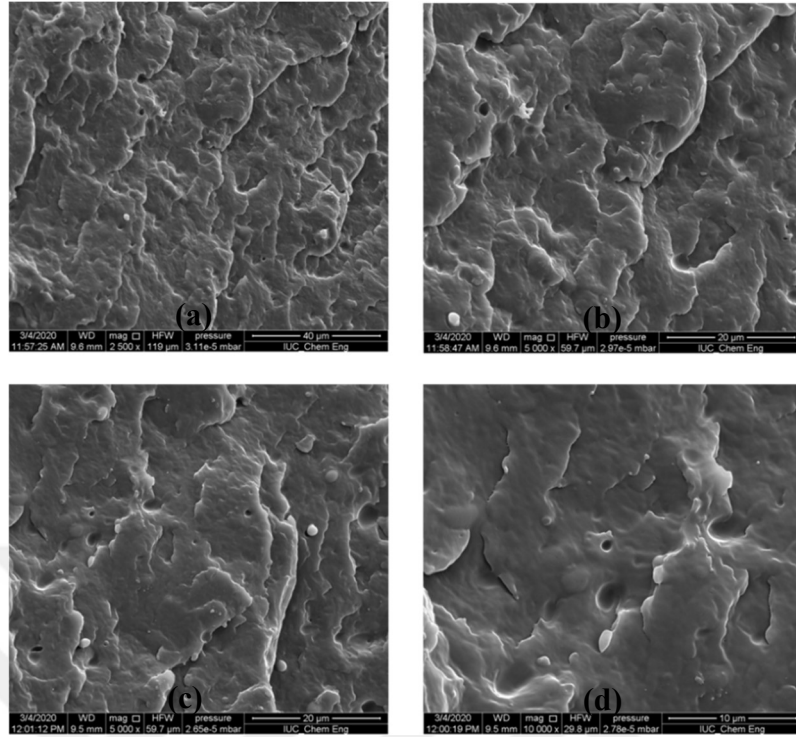
Şekil 4.14: PP-EOCX20 harmanı için (a) 2500x, (b, c) 5000x, (d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri



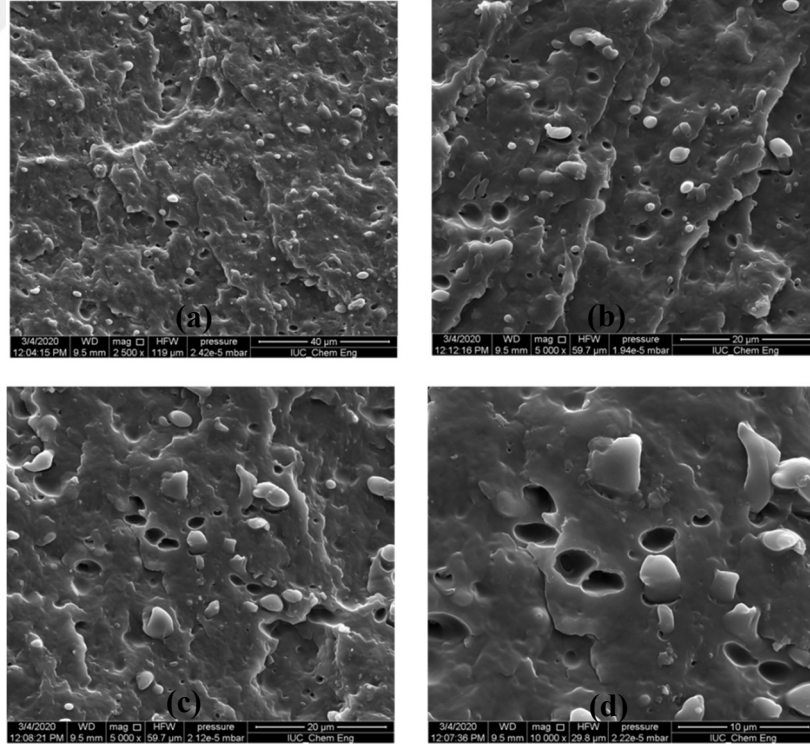
Şekil 4.15: PP-EOCX30 harmanı için (a) 2500x, (b) 5000x, (c, d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri

EOCX ile %10, %20 ve %30 konsantrasyonlarda hazırlanan harmanların SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.13-4.15'te verilmektedir. Farklı büyütme oranlarında çekilen bu fotoğraflar incelendiğinde; tüm konsantrasyonlar için damlacık-matriks morfolojisi gözlenmektedir. SEM görüntülerinde izlenen EOCX damlacıklarının ortalama boyutu 1521 ± 271 nm olarak hesaplanmıştır. EOCX konsantrasyonu arttıkça damlacıkların yoğunluğunun da arttığı SEM fotoğraflarında gözlenirken, %30 konsantrasyondan itibaren EOCW'de olduğu gibi damlacık-matriks morfolojisinden kısmen eş-sürekli morfolojiye geçiş izlenmektedir.

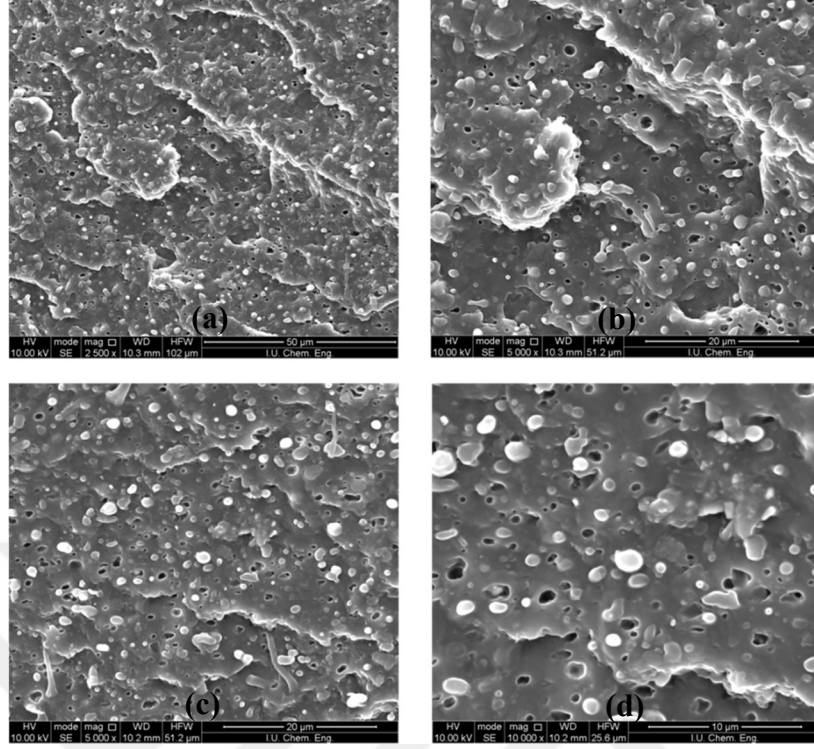
Ying ve diğ. (2018); PP-EOC harmanları ile yaptıkları çalışmada EOCX ile aynı komonomer (okten) bileşiminde ve reolojik özelliklerde bir EOC kullanarak %25 EOC konsantrasyonunda aldıkları SEM fotoğraflarında bu tez çalışmasındaki PP-EOCX harmanları gibi damlacık-matriks morfolojisini gözlemlemiş ve PP matriks içerisinde dağıtılan EOC damlacıklarının boyutlarını yaklaşık 1500 nm olarak hesaplamışlardır.



Şekil 4.16: PP-EOCY10 harmanı için (a) 2500x, (b, c) 5000x, (d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri

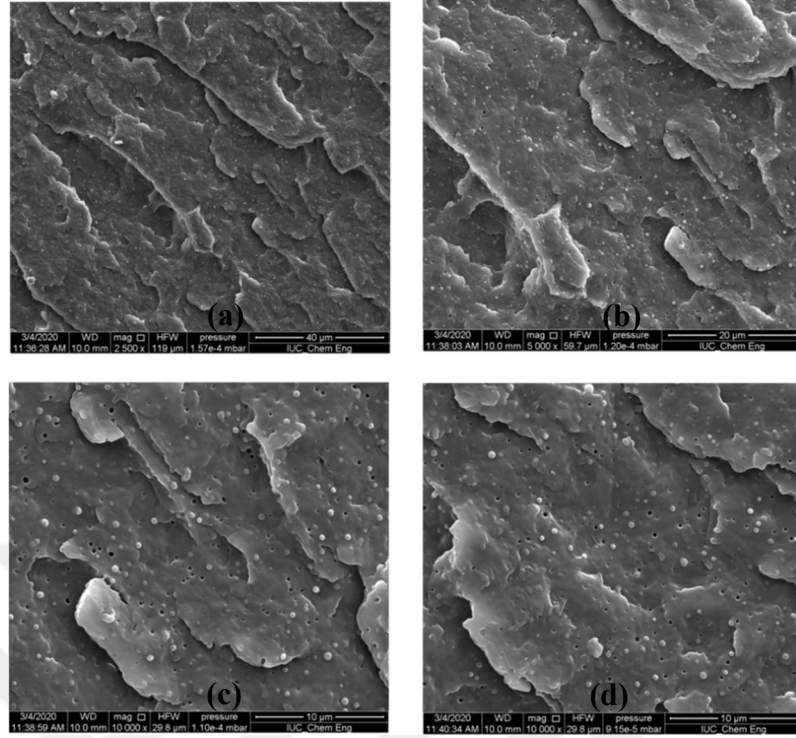


Şekil 4.17: PP-EOCY20 harmanı için (a) 2500x, (b, c) 5000x, (d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri

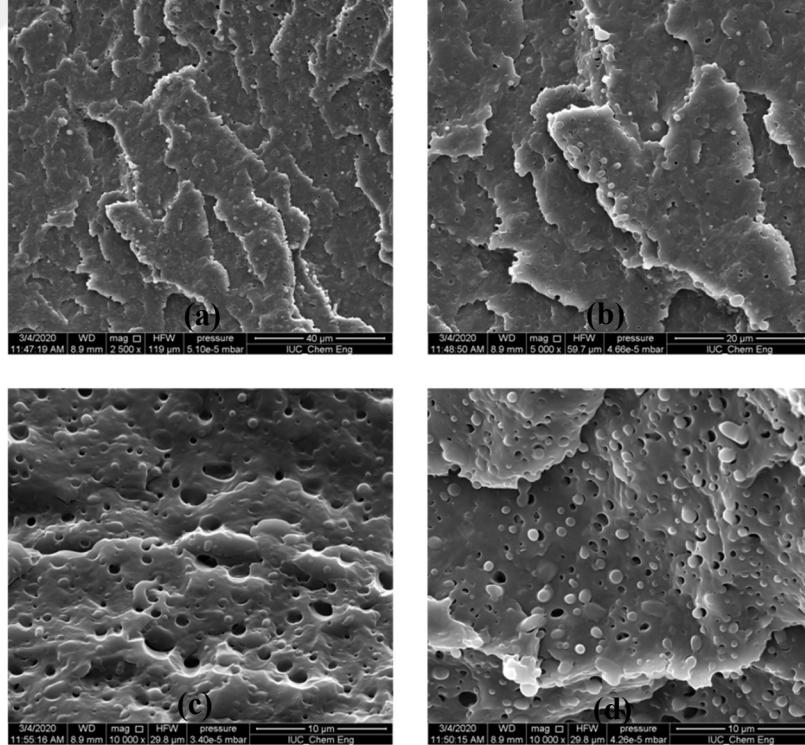


Şekil 4.18: PP-EOCY30 harmanı için (a) 2500x, (b, c) 5000x, (d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri

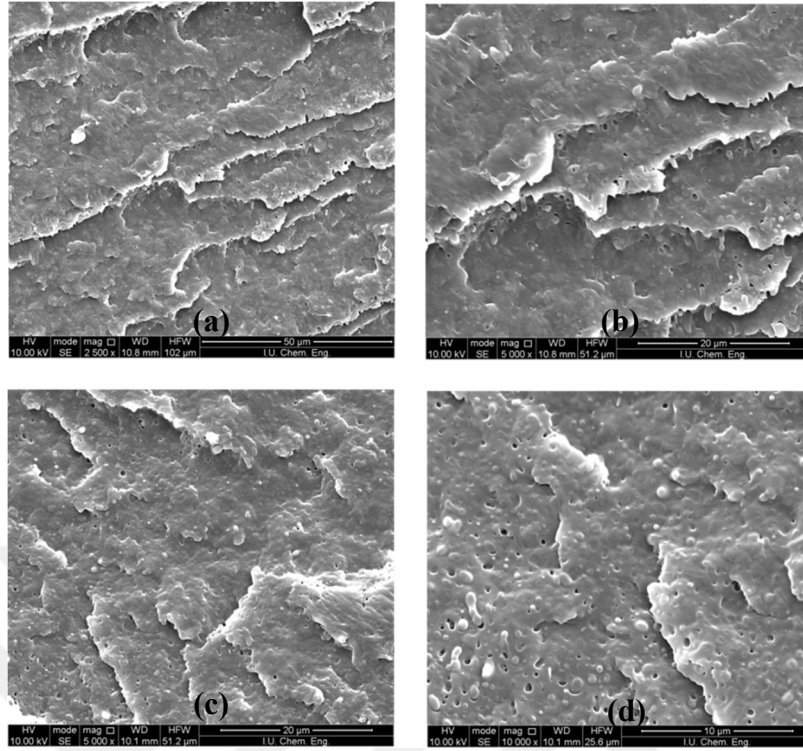
EOCY ile %10, %20 ve %30 konsantrasyonlarda hazırlanan harmanların SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.16-4.18’de verilmektedir. Farklı büyütme oranlarında çekilen bu fotoğraflara bakıldığında; tüm konsantrasyonlar için damlacık-matriks morfolojisi gözlenmektedir. SEM görüntülerinde izlenen EOY damlacıklarının ortalama boyutu 2059 ± 404 nm olarak hesaplanmıştır. EOY konsantrasyonu arttıkça damlacıkların yoğunluğunun da arttığı SEM fotoğraflarında gözlenirken, EOCW ve EOCX’te olduğu gibi damlacık-matriks morfolojisinden kısmen eş-sürekli morfolojiye geçiş gözlenmemiştir. Zhang ve diğ. (2017); PP-EOC harmanları ile yaptıkları çalışmada EOY ile aynı komonomer (okten) bileşiminde ve reolojik özelliklerde bir EOC kullanarak %20, %40 ve %60 EOC konsantrasyonu için aldıkları SEM fotoğraflarında; %60 EOC konsantrasyonuna kadar damlacık-matriks morfolojisi gözlemlerken, eş-sürekli yapıya geçişi %60 EOC konsantrasyonunda bulgulamışlardır. Zhang ve diğ. (2017)’nin bulguları bu tez çalışmasındaki EOY için yapılan morfolojik gözlemler ile uyum göstermektedir.



Şekil 4.19: PP-EOCZ10 harmanı için (a) 2500x, (b) 5000x, (c, d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri



Şekil 4.20: PP-EOCZ20 harmanı için (a) 2500x, (b) 5000x, (c, d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri



Şekil 4.21: PP-EOCZ30 harmanı için (a) 2500x, (b, c) 5000x, (d) 10000x büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri

EOCZ ile %10, %20 ve %30 konsantrasyonlarda hazırlanan harmanların SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.19-4.21’de verilmektedir. Farklı büyütme oranlarında çekilen bu fotoğraflara bakıldığında; damlacık-matriks morfolojisi gözlenmekle birlikte diğer α -OC’lerde olduğu kadar yoğun olmadığı gözlenmektedir. Diğer α -OC’ler ile aynı oranlarda katılarak PP matriks içerisinde dağıtılan EOCZ’nin diğer α -OC’lere göre PP ile daha uyumlu bir harman oluşturduğu SEM görüntülerinde izlenmektedir. EOCZ damlacıklarının ortalama boyutu 729 ± 109 nm olarak hesaplanmıştır. EOCZ konsantrasyonu arttıkça damlacıkların yoğunluğunun artması ile ilgili bir bulgu saptanmamıştır.

Tarashi ve diğ. (2019); EOC ile hazırladıkları PP harmanlarında; EOC’lerin uzun zincir dallanmalarından kaynaklı PP ile arayüzey etkileşimini ve bu etkileşimin harmanların morfolojileri üzerine etkilerini incelemişlerdir. Bu harmanlarda EOC damlacık ara bağlantısalılığının (interconnectivity) uzun zincir dallanmalı EOC molekülleri ve bu moleküller ile PP molekülleri arasındaki moleküller arası dolaşıklık (entanglement) ile yaratıldığını belirtmişlerdir. Bu tez çalışmasında kullanılan α -OC’ler içerisinde uzun zincir dallanması en düşük olan EOCZ’dır. Tüm SEM fotoğrafları incelendiğinde de morfolojilerde PP ile en çok uyum gösteren, diğer α -OC’lere göre daha düşük uzun zincir dallanması göstermesi nedeniyle

EOCZ olmuştur. α -OC damlacık ara bağlantısalılığının elastik tepkiler ve viskozite gibi reolojik özelliklere etkileri ileriki kısımlarda morfolojik ve diğer yapısal karakterizasyon ile ilişkilendirilecektir. Ayrıca bu bölümde SEM görüntüleri ile belirlenen morfolojik özellikler ile değerlendirilen PP ile α -OC uyum ve uzun zincir dallanmalarının termal ve mekanik özelliklere etkileri de ileriki kısımlarda değerlendirilecektir.

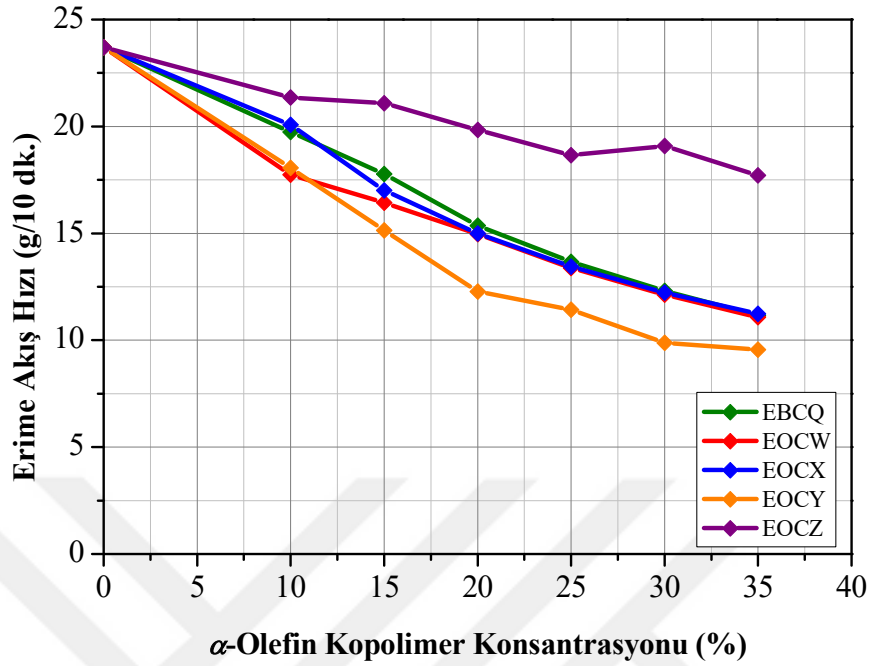
4.2. REOLOJİK BULGULAR

Reoloji analizleri; her biri farklı amaca yönelik değerlendirilmek üzere, erime akış hızı cihazı, rotasyonel reometre ve kapiler reometre olmak üzere üç farklı sistemde gerçekleştirilmiştir. Dağıtıcı ve ayrık karıştırma prensipleri göz önünde bulundurularak oluşturulan vida tasarımı ve ekstrüzyon prosesi ile çift vidalı ekstrüderde işlenen PP- α OC harmanlarının farklı α -OC tür ve konsantrasyonlarına bağlı olarak hazırlanması ilk olarak basit ve yaygın olarak kullanılan endüstriyel bir yöntem olan erime akış hızı ölçümleri ile takip edilmiştir. Elde edilen deneysel bulgular, katılma kuralına göre hesaplanan sonuçlar ile de kıyaslanarak PP ve α -OC bileşenlerinin ekstrüzyon prosesi ile eriyik halde karışımı değerlendirilmiştir.

Rotasyonel reometrede gerçekleştirilen dinamik reolojik analiz bulguları malzemenin mikro yapıdaki davranışını aydınlatmaya yönelik olup, PP ve α -OC'lerin zincir dallanması, termodinamik karışım değerlendirmesi ile birbirleri uyumu gibi mikroyapısal özelliklerinin morfolojik özelliklerle birlikte yorumlanması için kullanılan bir gösterge (probe) iken kapiler reometrede elde edilen bulgular ise hazırlanan bu PP- α OC harman malzemelerinin nihai plastik şekillendirme uygulamaları esnasında (ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, şişirme ile kalıplama, film ekstrüzyonu vb.) reolojik davranışlarını ele almaktadır.

4.2.1. Erime Akış Hızı (MFR) Test Sonuçları

PP ve PP ile farklı konsantrasyon ve türlerde hazırlanan α -OC'lerin erime akış hızı test sonuçları Şekil 4.22'de, her bir numune için yapılan 5 tekrar testin standart sapmalarını da içeren sonuçları ise Tablo 4.4'te verilmektedir.



Şekil 4.22: Farklı α-OC tür ve konsantrasyonlarında hazırlanan harmanların MFR test sonuçları

Tablo 4.4: PP ve α-olefin kopolimer harmanlarının MFR test sonuçları (g/10 dk.)

α-olefin Kopolimer Konsantrasyonu (%)	EBCQ	EOCW	EOCX	EOCY	EOCZ
0 (PP)	23,70 ± 0,17	23,70 ± 0,17	23,70 ± 0,17	23,70 ± 0,17	23,70 ± 0,17
10	19,74 ± 0,17	17,74 ± 0,28	20,08 ± 0,14	18,07 ± 0,08	21,36 ± 0,03
15	17,78 ± 0,31	16,43 ± 0,10	17,00 ± 0,31	15,13 ± 0,13	21,08 ± 0,07
20	15,36 ± 0,19	14,96 ± 0,09	15,00 ± 0,13	12,28 ± 0,06	19,84 ± 0,03
25	13,66 ± 0,19	13,37 ± 0,15	13,44 ± 0,13	11,43 ± 0,15	18,65 ± 0,83
30	12,31 ± 0,11	12,13 ± 0,06	12,22 ± 0,17	9,88 ± 0,13	19,08 ± 0,12
35	11,15 ± 0,12	11,08 ± 0,07	11,24 ± 0,17	9,56 ± 0,30	17,72 ± 0,18

PP- αOC harmanlarının katılma kuralına göre MFR değerleri;

$$MFR_{PP-\alpha OC} = (1 - \varphi)MFR_{PP} + \varphi MFR_{\alpha OC} \quad (4.2)$$

ile hesaplanmış (φ : α-OC konsantrasyonu) ve Tablo 4.5'te verilmektedir.

Tablo 4.5: PP ve α -olefin kopolimer harmanlarının katılma kuralına göre hesaplanan MFR değerleri (g/10 dk.)

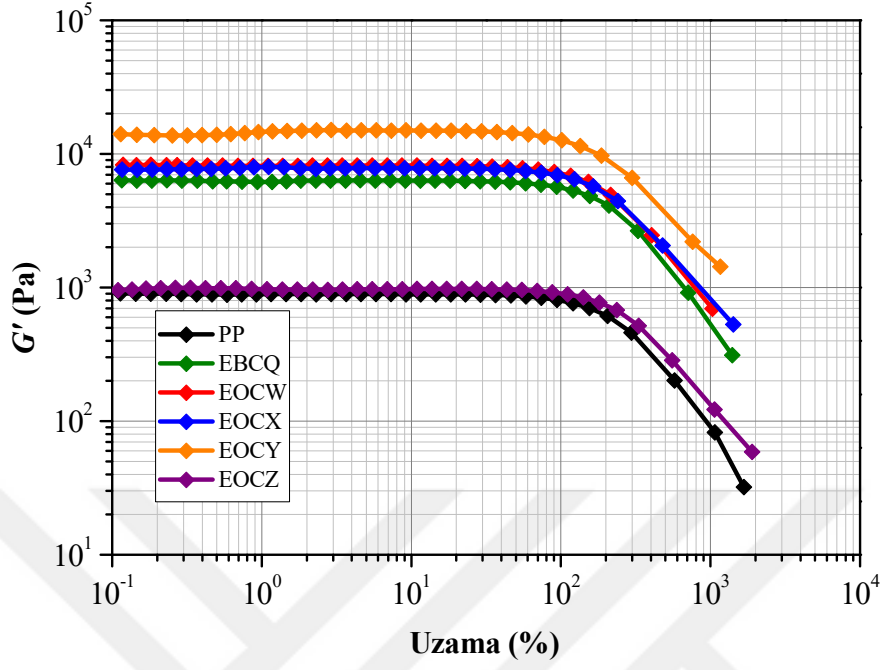
α -olefin Kopolimer Konsantrasyonu (%)	EBCQ	EOCW	EOCX	EOCY	EOCZ
0 (PP)	23,70	23,70	23,70	23,70	23,70
10	21,45	21,43	21,43	21,38	21,83
15	20,33	20,30	20,30	20,22	20,90
20	19,20	19,16	19,16	21,43	19,96
25	18,08	18,03	18,03	17,90	19,03
30	16,95	16,89	16,89	16,74	18,09
35	15,83	15,76	15,76	15,58	17,16
100	1,20	1,00	1,00	0,50	5,00

Şekil 4.22 ve Tablo 4.4'te verilen MFR analiz sonuçlarına bakıldığında, her bir harman için α -OC konsantrasyonu arttıkça MFR değerlerinin düşüş gösterdiği görülmektedir. Ancak EBCQ, EOCW, EOCX ve EOCY ile hazırlanan PP- α OC harmanları için, deneysel olarak bulunan MFR sonuçlarının katılma kuralı ile hesaplanan MFR değerlerine (Tablo 4.5) göre daha düşük çıktığı gözlenirken, EOCZ ile hazırlanan harmanlar için her iki değer de birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin; EOCZ'nin PP ile uyumunun daha iyi olmasından, başka bir deyişle EOCZ'nin gösterdiği dallanmanın daha az olması nedeniyle PP matriks içerisine daha etkin karışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bahsedilen bu durum, SEM görüntülerindeki bulgular ile desteklenmektedir.

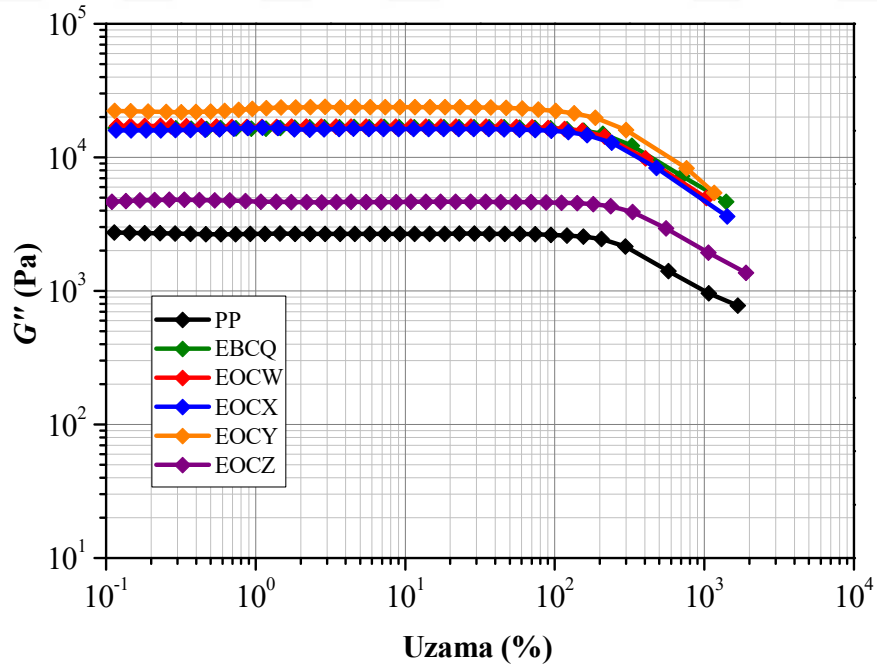
4.2.2. Rotasyonel Reometre ile Elde Edilen Bulgular

4.2.2.1. Uzama Değişim Testi Sonuçları

PP ve α -OC'ler için dinamik (osilasyonlu) koşullarda uzama değişim (strain sweep) test bulguları elastik ve viskoz modüllerinin (G' , G'') uzamaya karşı değişimi sırasıyla Şekil 4.23 ve 4.24'te verilmektedir. PP ve tüm α -OC'ler lineer viskoelastik plato davranışı göstermektedir. Elastik ve viskoz modüllerinde α -OC'ler için zincir dallanması ve komonomer tür oranlarına bağlı olarak değişimler gözlenmiştir.



Şekil 4.23: PP ve α -OC'lerin elastik modüllerinin uzama ile değişimi

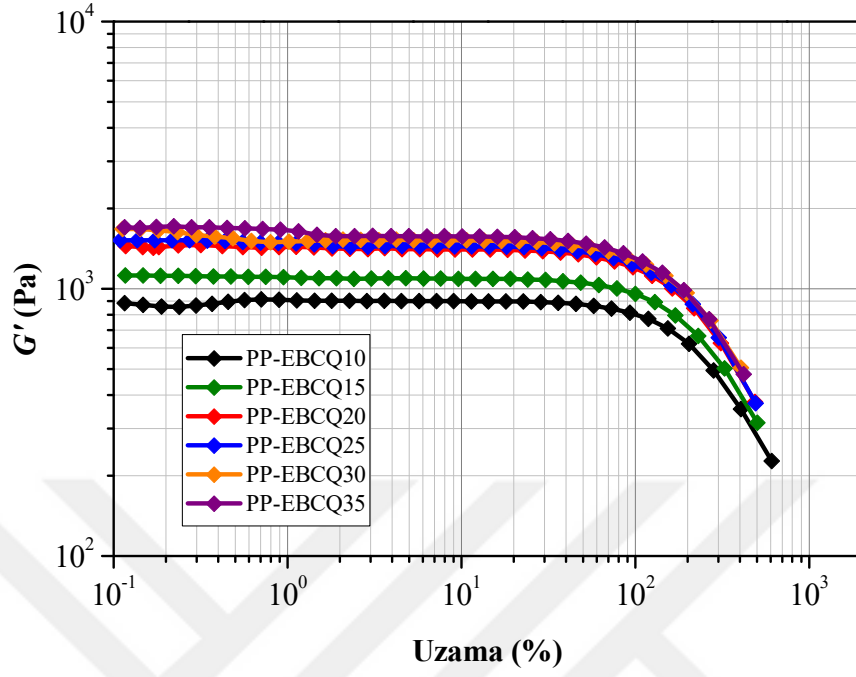


Şekil 4.24: PP ve α -OC'lerin viskoz modüllerinin uzama ile değişimi

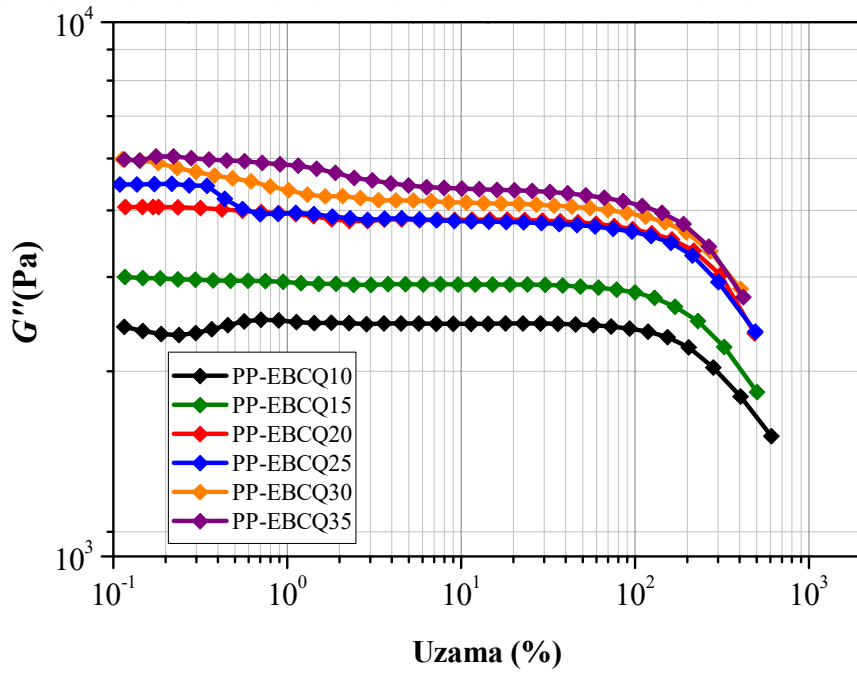
Şekil 4.23'te elastik modülünün uzama ile değişimi incelendiğinde EOCY'nin en yüksek plato modülü (lineer viskoelastik modülü) gösterdiği görülmektedir. Çalışılan α -OC'ler içerisinde uzun zincir dallanması (LCB) ve molekül ağırlığı en yüksek olan EOCY olduğu için bu beklenen bir bulgudur (Goodwin ve Hughes, 2008; Kontopoulou, 2012). Bununla birlikte molekül ağırlığı EOCY'ye göre daha düşük ancak kısa zincir dallanması (SCB) daha yüksek olan EOCW, EOCY'den hemen sonra en yüksek plato elastik modülünü göstermektedir. EOCW'nin daha fazla kısa zincir dallanması göstermesinin nedeni çalışılan α -OC'ler içerisinde komonomer oranı en yüksek (% 41,2 ağırlık) olmasıdır. EOCX ile aynı erime akış hızına sahip olan, başka bir deyişle yaklaşık aynı molekül ağırlığına sahip olan EOCW; komonomer oranı EOCX'e göre daha yüksek olduğu için daha yüksek lineer elastik modülü göstermektedir. Bu bulgu Garcia-Franco ve diğ. (2005)'in çeşitli okten yüzdesine sahip EOC'ler ile yapmış oldukları PP harman çalışmasında elde ettikleri bulgular ile örtüşmektedir. EBCQ ile EOCX ise yaklaşık aynı erime akış hızı ve komonomer oranı olarak dikkate alınır; aralarında komonomer türü farklılığı açısından bir değerlendirme yapılacak olursa EBCQ'nun (komonomer: 1-büten), EOCX'e (komonomer: 1-okten) göre bir miktar düşük elastik modülü gösterdiği gözlenmektedir. Bu bulgudan elastik modülünün gelişiminde 1-okten'in 1-büten'e göre daha etkin olduğu yorumu yapılabilmektedir (Kontopoulou ve diğ., 2003; Starck ve diğ., 2002).

EOCZ ise zincir dallanmalarının en düşük olduğu α -OC türü olup, molekül ağırlığı olarak da çalışılan α -OC'ler içerisinde en düşük olanıdır. Bu nedenle en düşük lineer bölge elastik modülü (plato modülü) bu α -OC türünde gözlenmiştir. PP'ye oldukça yakın değerlerde elastik modülü-uzama değişimi vermiştir. PP ile oluşturduğu harmanlarda da SEM görüntülerinde PP ile en uyumlu morfolojik görüntüleri de EOCZ'nin vermesi bu α -OC'nin en düşük zincir dallanması gösterdiğini destekler niteliktedir. Literatürde bazı çalışmalarda daha düşük zincir dallanması gösteren α -OC'lerin PP ile arayüzey geriliminin daha düşük olduğu için daha uyumlu olduğu belirtilmektedir (Deng ve diğ., 2009(a); Chen ve Ye; 2011). Benzer eğilimler Şekil 4.24'te viskoz modülü-uzama değişim için de görülmektedir.

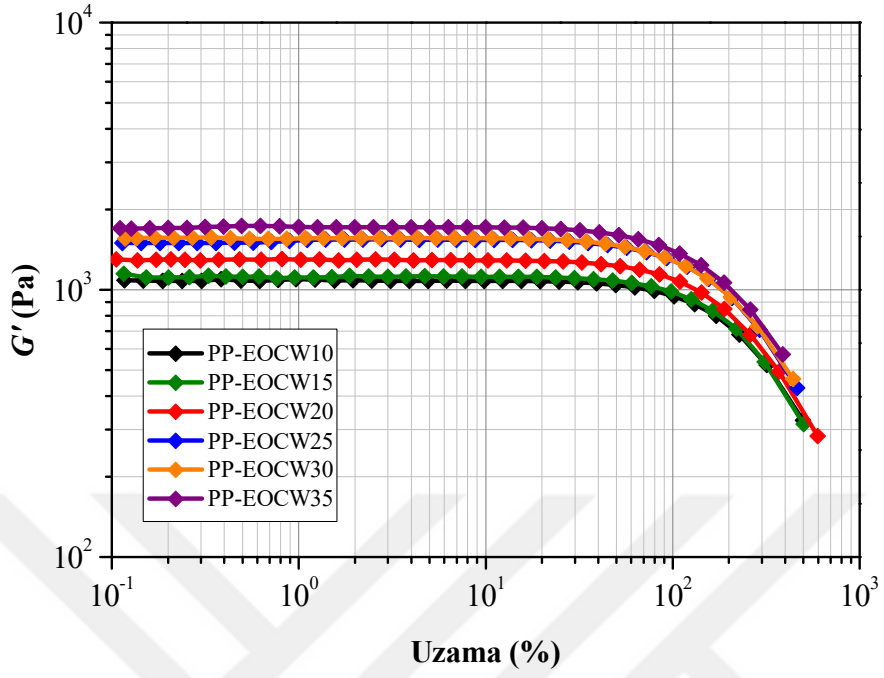
PP- α OC harmanları için gerinim tarama testleri ile belirlenen elastik ve viskoz modüllerinin uzama ile değişimi Şekil 4.25-4.34'te verilmektedir.



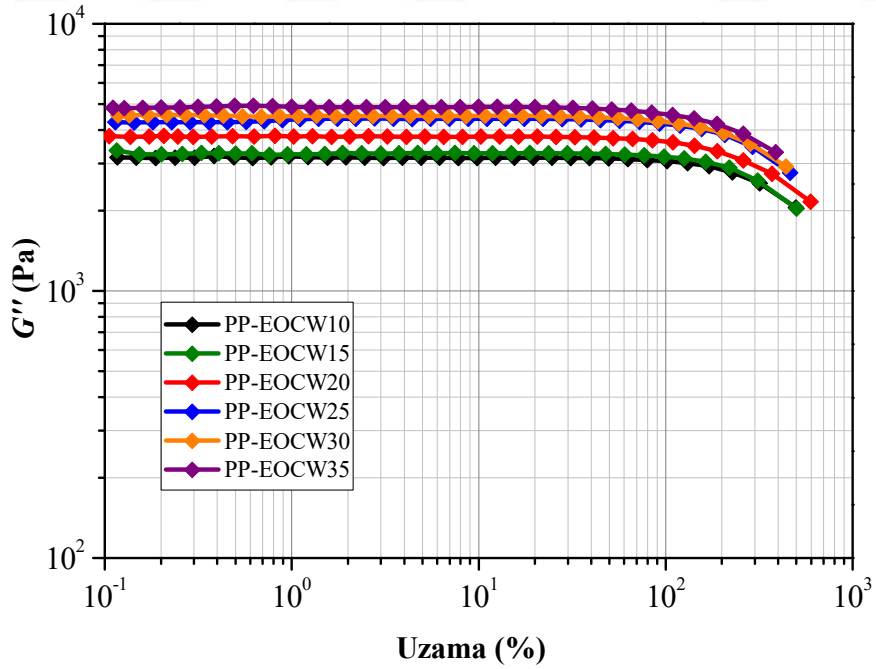
Şekil 4.25: PP-EBCQ harmanlarının elastik modüllerinin uzama ile değişimi



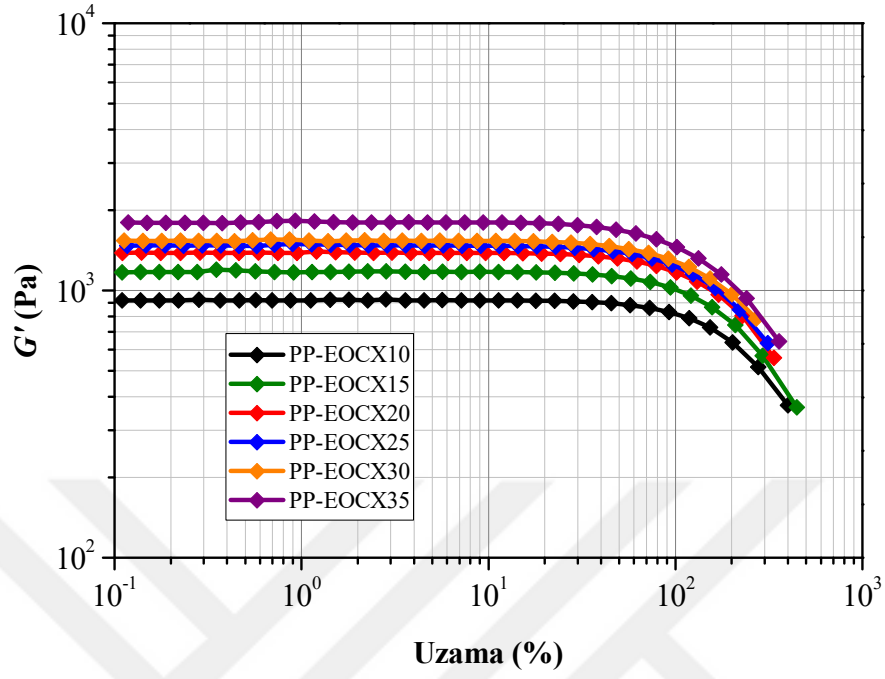
Şekil 4.26: PP-EBCQ harmanlarının viskoz modüllerinin uzama ile değişimi



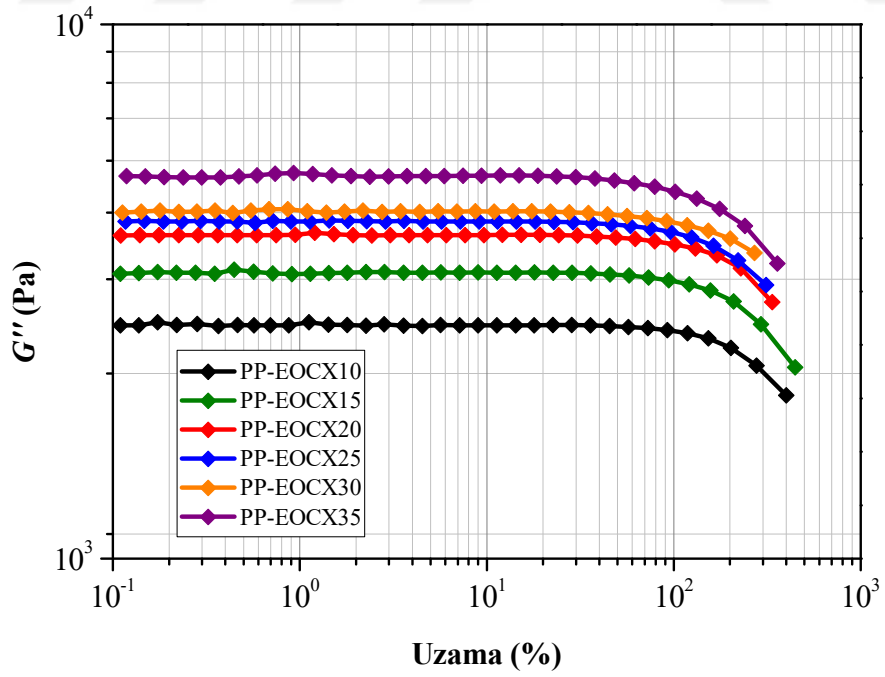
Şekil 4.27: PP-EOCW harmanlarının elastik modüllerinin uzama ile değişimi



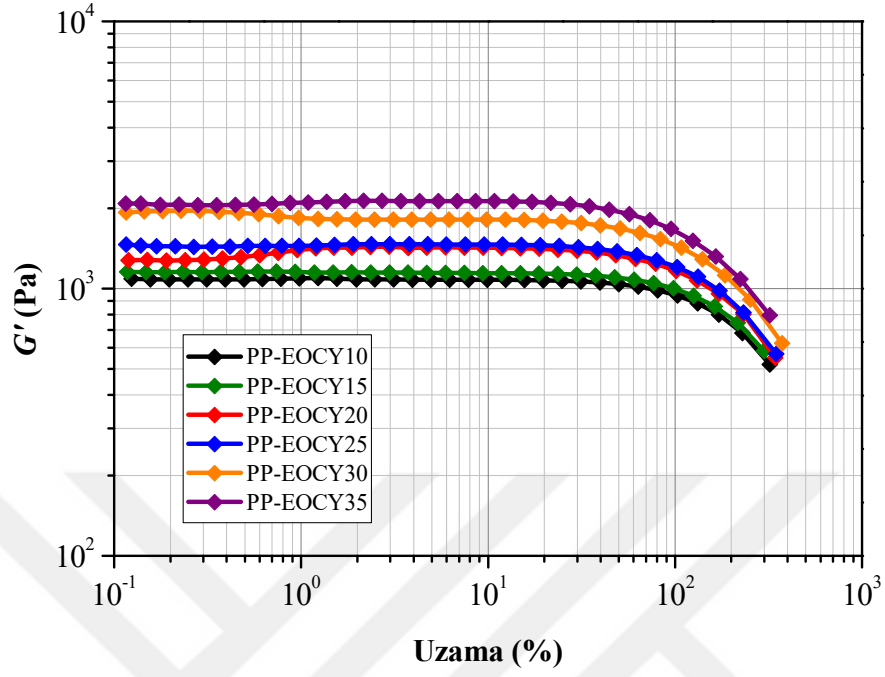
Şekil 4.28: PP-EOCW harmanlarının viskoz modüllerinin uzama ile değişimi



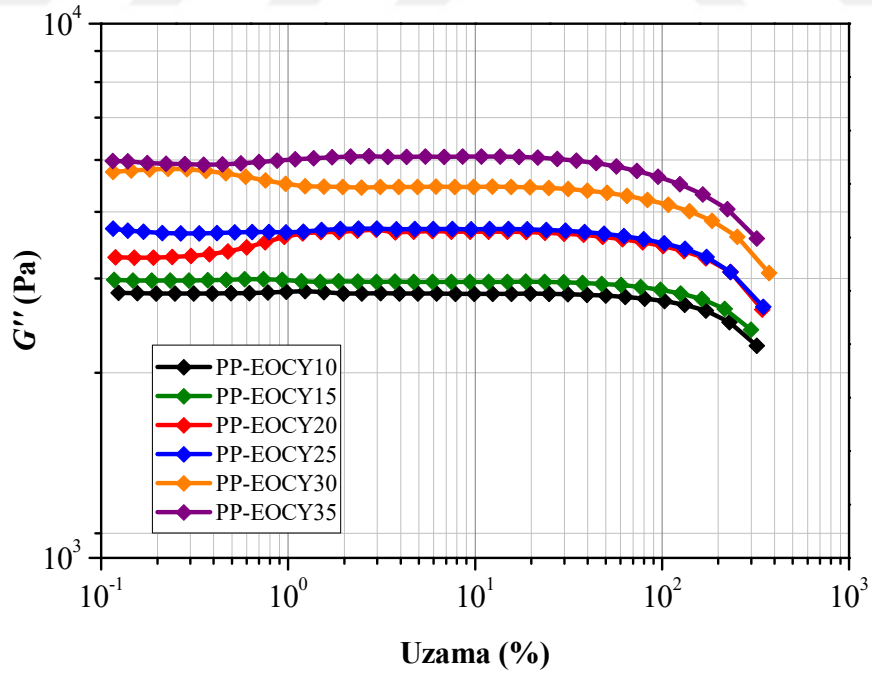
Şekil 4.29: PP-EOCX harmanlarının elastik modüllerinin uzama ile değişimi



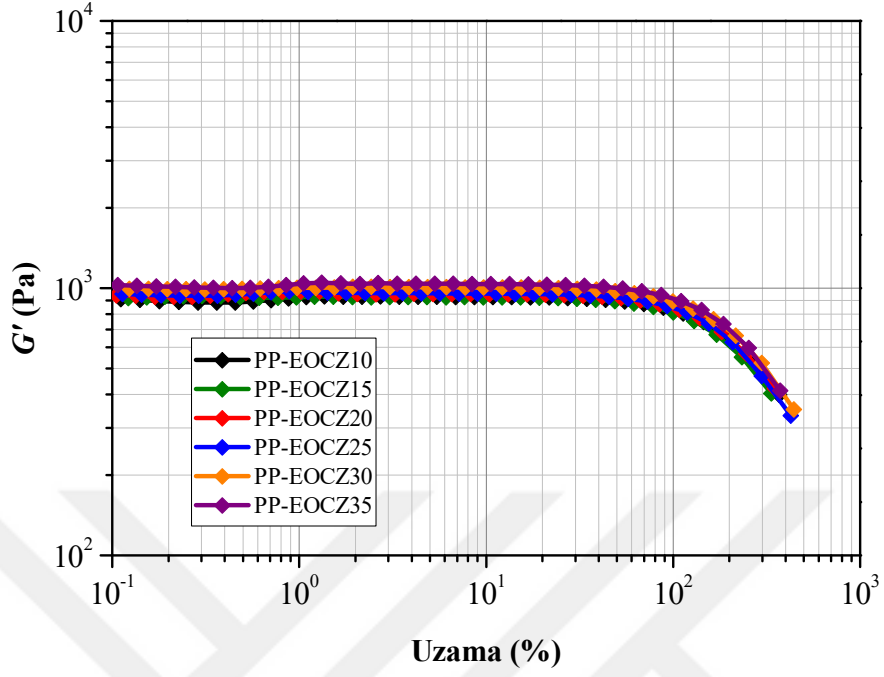
Şekil 4.30: PP-EOCX harmanlarının viskoz modüllerinin uzama ile değişimi



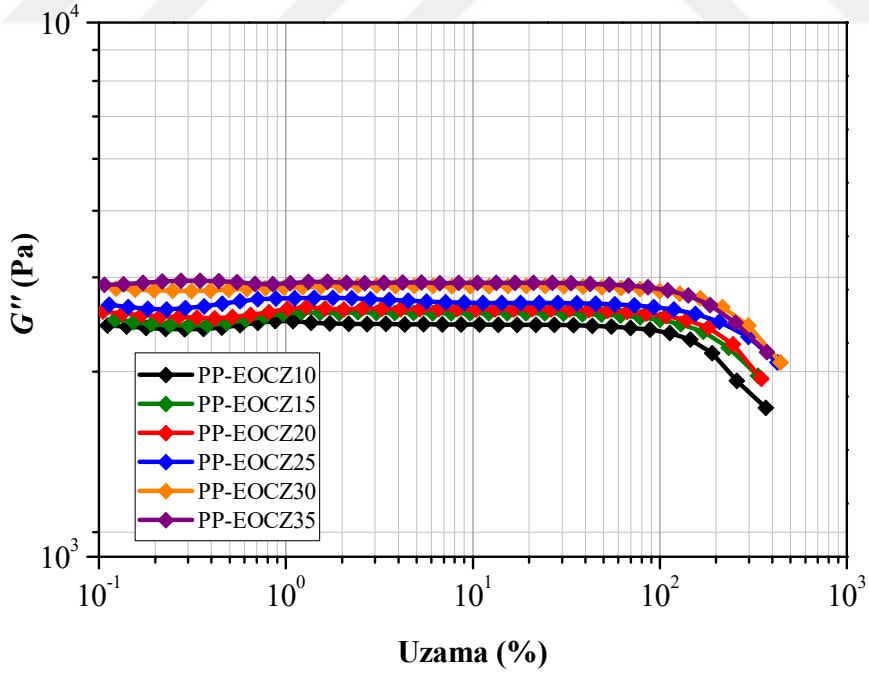
Şekil 4.31: PP-EOCY harmanlarının elastik modüllerinin uzama ile değişimi



Şekil 4.32: PP-EOCY harmanlarının viskoz modüllerinin uzama ile değişimi



Şekil 4.33: PP-EOCZ harmanlarının elastik modüllerinin uzama ile değişimi

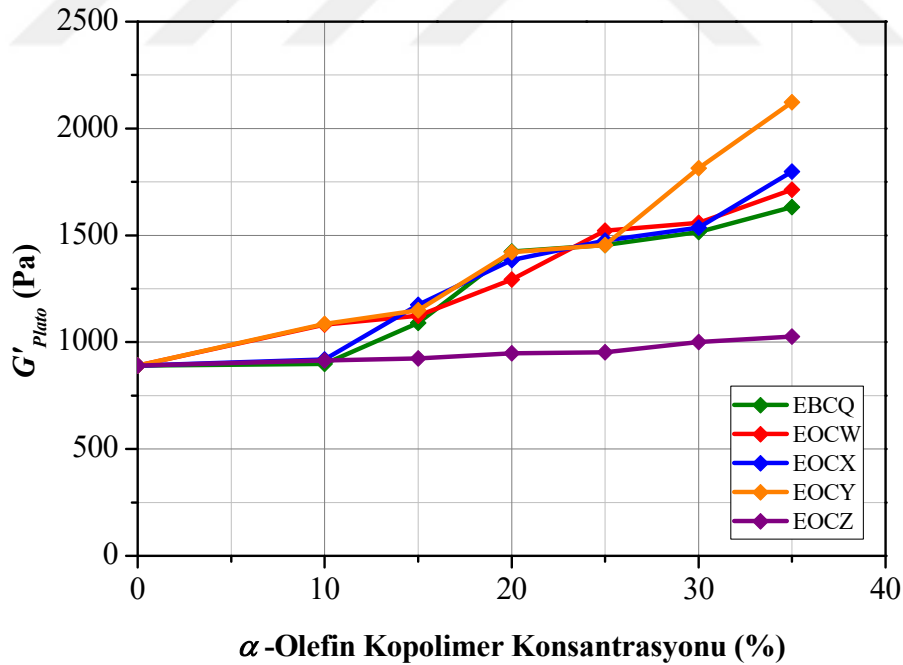


Şekil 4.34: PP-EOCZ harmanlarının viskoz modüllerinin uzama ile değişimi

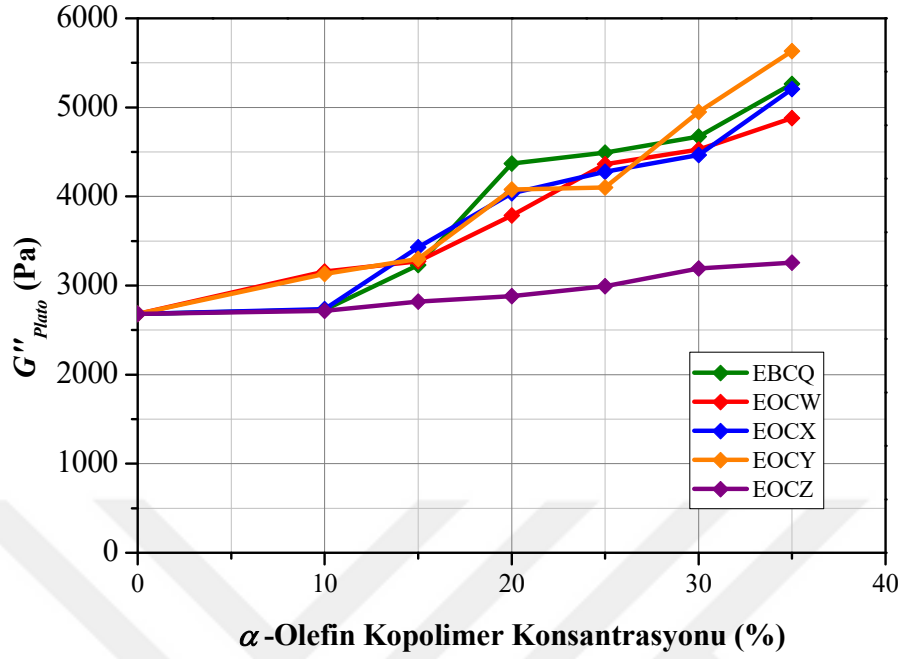
Şekil 4.23-4.34'te verilen PP, α -OC'ler ve harmanları için elastik ve viskoz modüllerinin uzama ile değişimi grafiklerinden her bir harman için belirlenen plato elastik ve plato viskoz modülleri; başka bir deyişle, elastik ve viskoz modüllerinin uzama ile değişmediği lineer bölgedeki değerleri Tablo 4.6'da ve Şekil 4.35-4.36'da verilmektedir. Plato elastik ve viskoz modülleri her bir harman için, lineer bölge içerisinde kalan %10 uzama değerinde okunmuştur.

Tablo 4.6: PP ve α -olefin kopolimer harmanlarının gerinim tarama test çıktılarından bulunan plato elastik ve plato viskoz modül değerleri (Pa)

α -olefin Kopolimer Konsantrasyonu (%)	EBCQ		EOCW		EOCX		EOCY		EOCZ	
	G'	G''	G'	G''	G'	G''	G'	G''	G'	G''
0 (PP)	891	2680	891	2680	891	2680	891	2680	891	2680
10	898	2729	1082	3156	919	2736	1085	3132	914	2716
15	1090	3230	1123	3272	1175	3429	1150	3300	924	2818
20	1425	4370	1293	3785	1385	4037	1421	4079	948	2880
25	1455	4492	1521	4360	1476	4279	1454	4101	953	2994
30	1515	4674	1558	4526	1536	4467	1815	4950	1001	3192
35	1632	5265	1714	4879	1798	5206	2123	5632	1027	3258
100 (α -OC)	6302	16650	8201	17054	7773	18005	14660	23340	970	4660



Şekil 4.35: Plato elastik modülünün α -olefin kopolimer konsantrasyonu ile değişimi

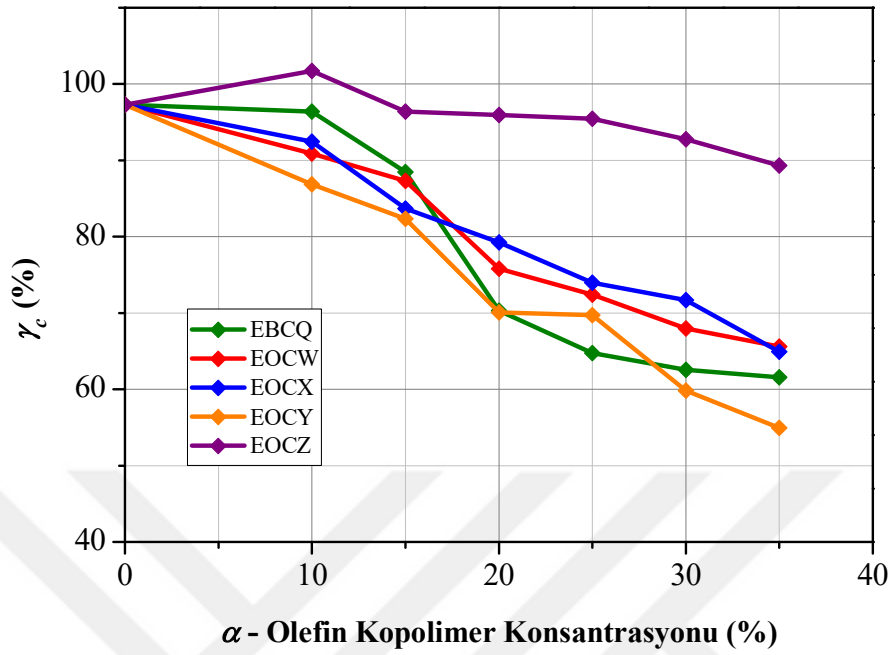


Şekil 4.36: Plato viskoz modülünün α -olefin kopolimer konsantrasyonu ile değişimi

Plato elastik modülü sayısal değerinin %90'ına karşılık gelen elastik modülü değerindeki uzama miktarı kritik uzama (γ_c) olarak tanımlanmaktadır (Mezger, 2015). Bu doğrultuda, Tablo 4.6'da verilen plato elastik modülleri 0,9 ile çarpılarak bulunan değerlerin karşılık geldiği uzama değerleri belirlenmiş ve kritik uzama miktarı olarak kaydedilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.7 ve Şekil 4.36'da verilmektedir.

Tablo 4.7: PP ve α -olefin kopolimer harmanlarının gerinim tarama test çıktılarından bulunan kritik uzama değerleri (%)

α -olefin Kopolimer Konsantrasyonu (%)	EBCQ	EOCW	EOCX	EOCY	EOCZ
0 (PP)	97,31	97,31	97,31	97,31	97,31
10	96,39	90,88	92,46	86,88	101,72
15	88,45	87,32	83,69	82,35	96,39
20	70,28	75,82	79,25	70,07	95,93
25	64,74	72,39	73,95	69,71	95,45
30	62,55	67,97	71,68	59,84	92,78
35	61,59	65,58	64,93	54,94	89,33
100 (α -OC)	93,36	85,23	85,97	83,96	121,06

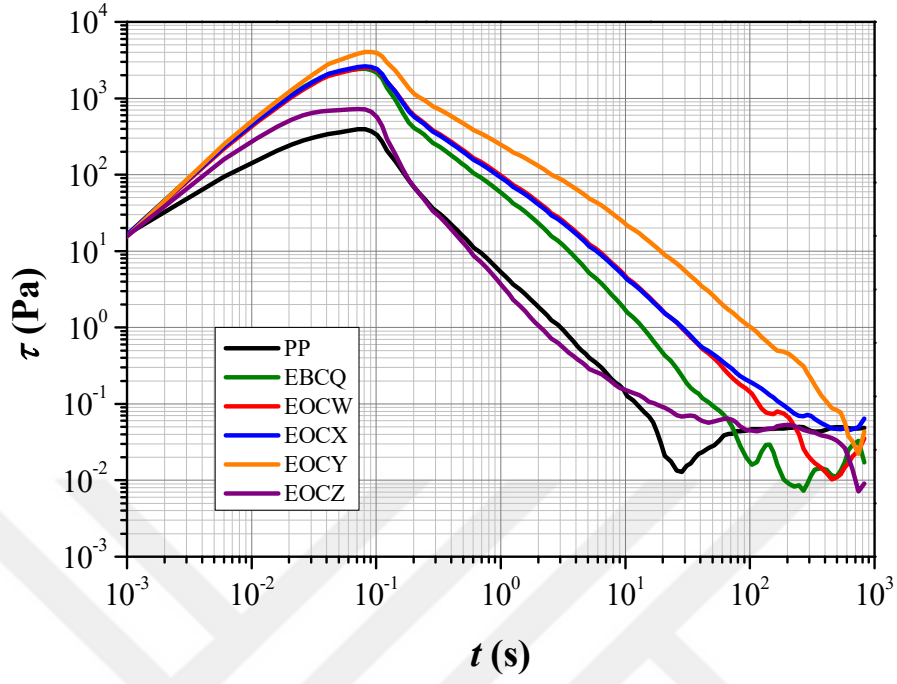


Şekil 4.37: Plato viskoz modülünün α -olefin kopolimer konsantrasyonu ile değişimi

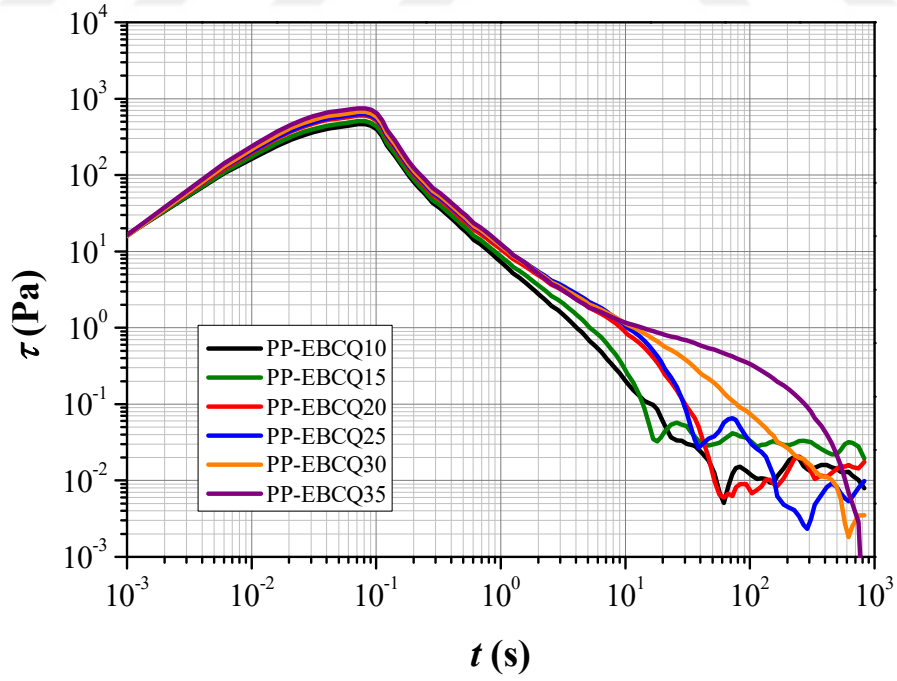
Tablo 4.7 ve Şekil 4.37 incelendiğinde kritik uzama miktarları molekül ağırlığı ve zincir dallanması arttıkça, diğer bir değerlendirme ile plato elastik modülü arttıkça düşüş göstermektedir. Molekül ağırlığı ve zincir dallanmaları arttıkça polimerler ve elastomer yapıda malzemelerin viskoelastik özellikleri katı davranışa doğru yaklaşmaktadır ve bu nedenle kritik uzama değeri daha düşük değerlerde gözlenmektedir (Eirich, 1969; Lenk, 1978). Şekil 4.37’de kritik uzama miktarı en yüksek ve PP’ye en yakın olanın EOCZ olduğu görülmektedir. Morfolojik özelliklerde ve mikro yapısal karakterizasyonda da değerlendirildiği gibi EOCZ zincir dallanması ve molekül ağırlığı olarak en düşük α -OC olduğu için EOCZ ve PP ile oluşturulan harmanlarının kritik uzamasının da çalışılan α -OC’ler içerisinde en yüksek olarak gözlenmesi, PP’ye en yakın ve uyum içinde olması beklenen bir bulgudur.

4.2.2.2. Gerilim Gevşeme Testi Sonuçları

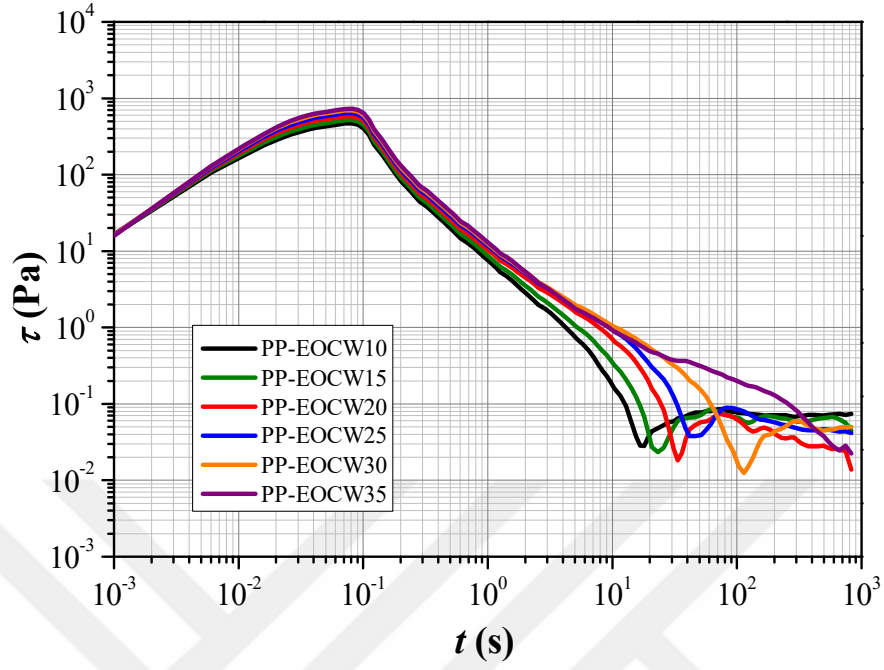
PP ve α -OC’ler için gerilim gevşeme (stress relaxation) test bulguları, kayma geriliminin zamana karşı değişimi olarak Şekil 4.38-4.43’te verilmektedir.



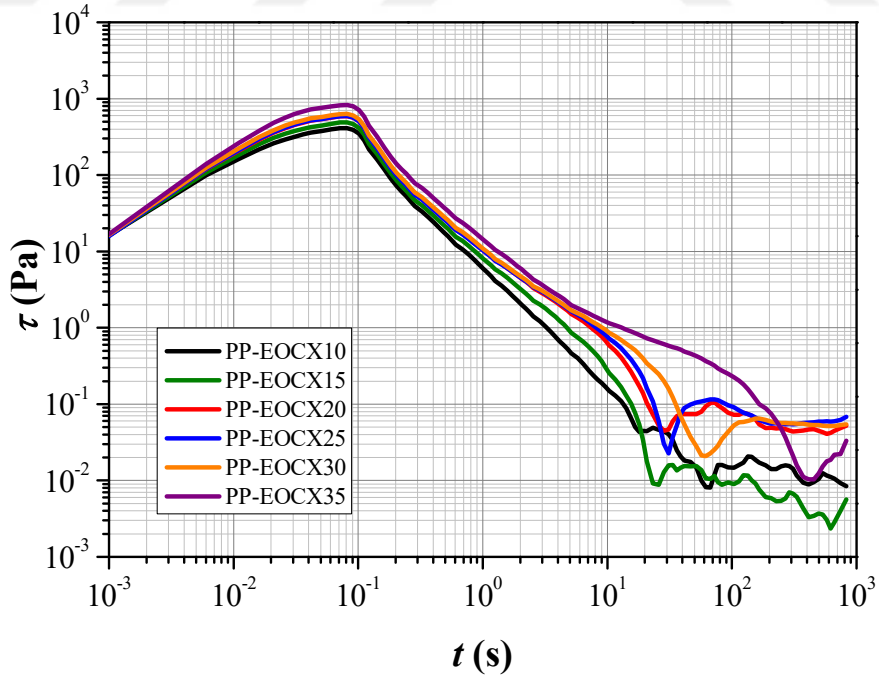
Şekil 4.38: PP ve α -OC'ler için gerilim gevşeme eğrileri



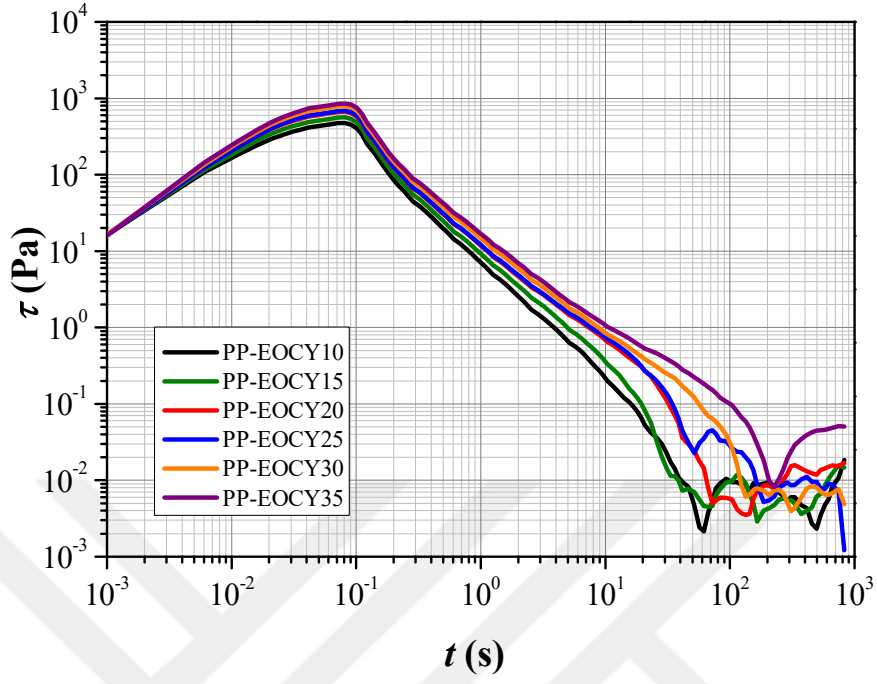
Şekil 4.39: PP-EBCQ harmanları için gerilim gevşeme eğrileri



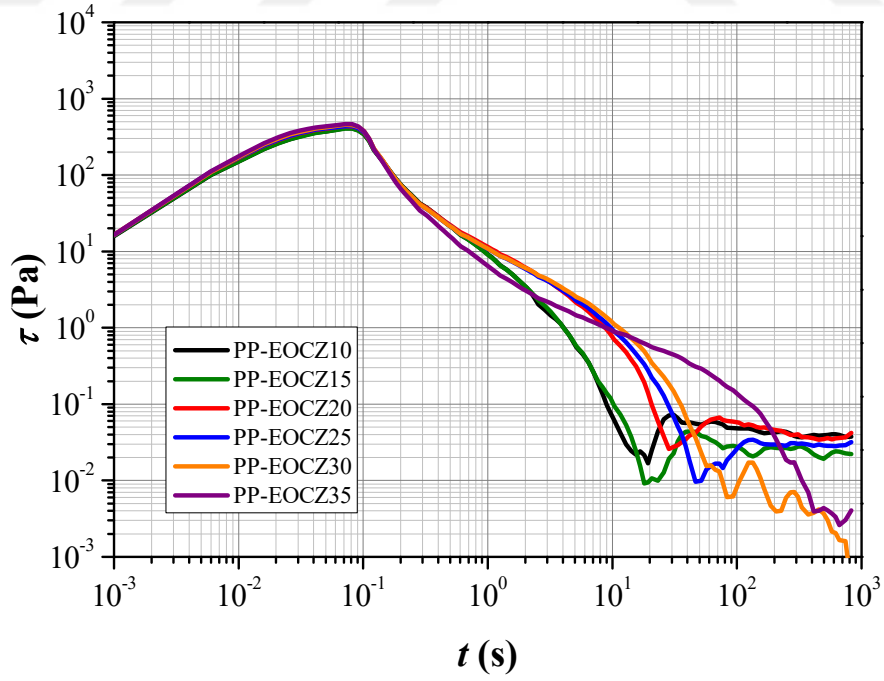
Şekil 4.40: PP-EOCW harmanları için gerilim gevşeme eğrileri



Şekil 4.41: PP-EOCX harmanları için gerilim gevşeme eğrileri



Şekil 4.42: PP-EOCY harmanları için gerilim gevşeme eğrileri

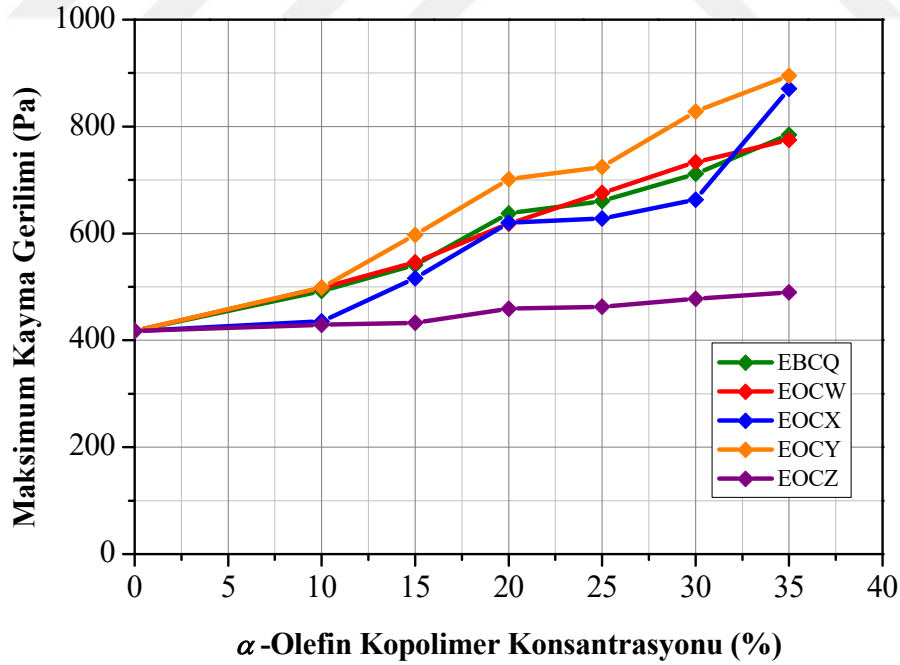


Şekil 4.43: PP-EOCZ harmanları için gerilim gevşeme eğrileri

Gerilim gevşeme zamanı (λ), gerilim gelişimi (stress development) tamamlandıktan sonra gözlenen maksimum gerilim değerinin %1'ine düşmesi için geçen zaman olarak tanımlanmaktadır (Osswald ve Rudolph, 2015). Maksimum kayma gerilim değerleri Tablo 4.8'de, α -OC tür ve konsantrasyonları ile değişimi ise Şekil 4.44'te verilmektedir. Molekül ağırlığı ve zincir dallanması arttıkça gözlemlenen maksimum kayma değerleri de artış göstermektedir.

Tablo 4.8: PP ve α -olefin kopolimer harmanlarının gerilim gevşeme testlerinde gözlemlenen maksimum kayma gerilimi değerleri (Pa)

α -olefin Kopolimer Konsantrasyonu (%)	EBCQ	EOCW	EOCX	EOCY	EOCZ
0 (PP)	417,7	417,7	417,7	417,7	417,7
10	492,6	497,9	435,3	499,0	428,9
15	541,1	546,2	516,1	597,2	433,1
20	637,4	618,6	620,3	701,7	458,9
25	660,5	676,0	627,8	727,4	462,6
30	711,6	733,4	663,0	828,3	477,7
35	784,6	775,2	870,6	894,9	489,8
100 (α -OC)	2487	2613	2712	4240	755,9



Şekil 4.44: Maksimum gerilimin α -OC tür ve konsantrasyonu ile değişimi

Hesaplanan gerilim gevşeme zamanı değerleri ise Tablo 4.9'da verilmektedir.

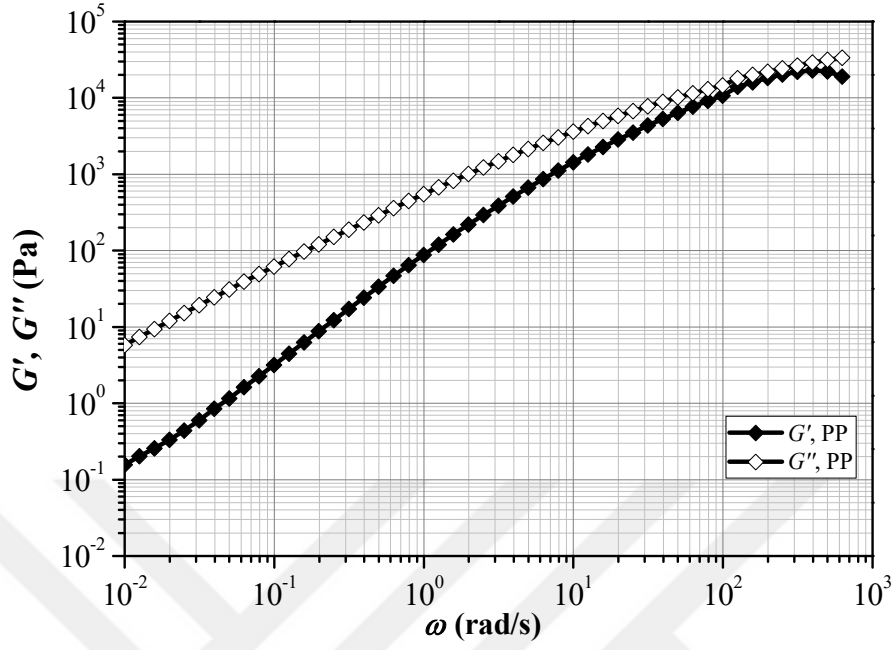
Tablo 4.9: PP ve α -olefin kopolimer harmanlarının gerilim gevşeme testlerinden hesaplanan gerilim gevşeme zamanı değerleri (s)

α -olefin Kopolimer Konsantrasyonu (%)	EBCQ	EOCW	EOCX	EOCY	EOCZ
0 (PP)	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18
10	1,32	1,36	1,23	1,27	1,73
15	1,47	1,42	1,41	1,37	1,74
20	1,56	1,53	1,53	1,47	2,69
25	1,67	1,58	1,52	1,46	2,68
30	1,53	1,53	1,50	1,54	2,66
35	1,42	1,50	1,48	1,64	1,28
100 (α -OC)	1,89	2,99	2,77	5,96	0,67

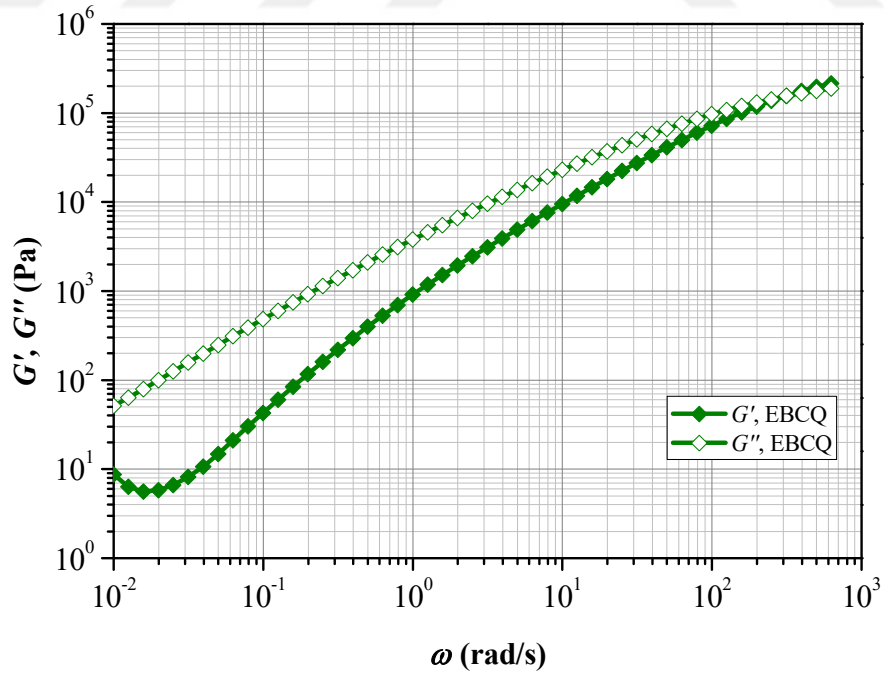
α -OC'ler için hesaplanan gerilim gevşeme zamanı değerleri karşılaştırıldığında; molekül ağırlığı en yüksek olan EOCY'nin en yüksek gerilim gevşeme zamanına sahip olduğu görülmektedir. Yaklaşık aynı molekül ağırlığında olduğu öngörülen EOCW ve EOCX arasında NMR analizleri ile belirlenen komonomer oranı farklılığı dikkate alındığında; komonomer (1-okten) oranı daha yüksek olan EOCW'nin daha yüksek gerilim gevşeme zamanı gösterdiği gözlenmektedir. Komonomer türü açısından EBCQ (1-büten) ve EOCX (1-okten) karşılaştırıldığında ise 1-okten dallanmasının 1-büten dallanmasına göre daha yüksek gerilim gevşeme zamanı gösterdiği gözlenmektedir.

4.2.2.3. Frekans Tarama Testi Sonuçları

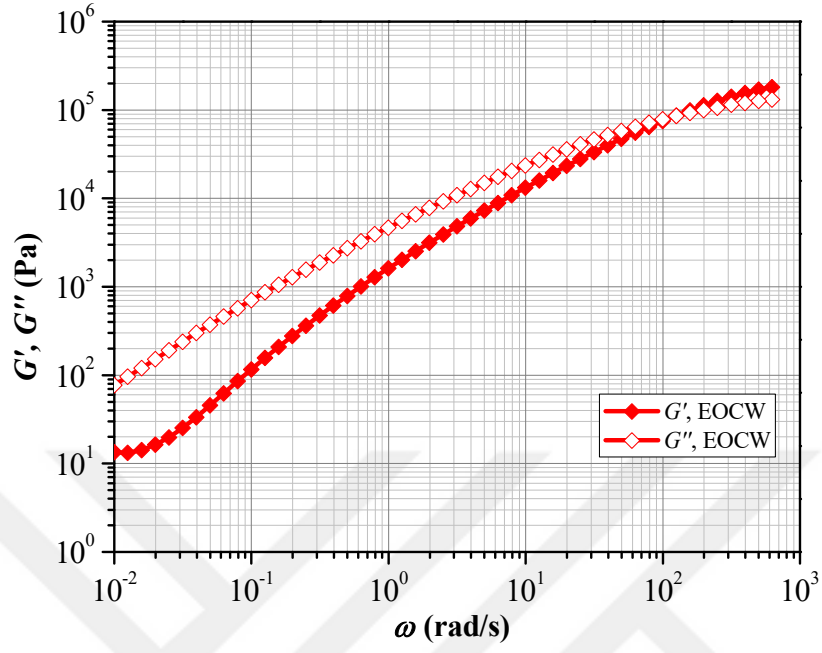
PP, α -OC'ler ve PP- α OC harmanları için dinamik (osilasyonlu) koşullarda yapılan frekans tarama (frequency sweep) testleri; elastik, viskoz, kompleks modüllerinin (G' , G'' , G^*) frekans (f) ya da açısal frekansa (ω) karşı değişimini vermesinin yanı sıra, kompleks viskozite (η^*) ile kompleks viskozitenin gerçek kısmı olan dinamik viskozite (η') ve sanal kısmı olan faz dışı viskozite (η'')'nin de frekans ile değişimini de vermektedir. Bu kısımda frekans testleri ile elde edilen ve yukarıda bahsedilen değişkenlerin frekans ile ilişkisi ve bu test çıktıları ile uygulanan teorik model sonuçları değerlendirilecektir.



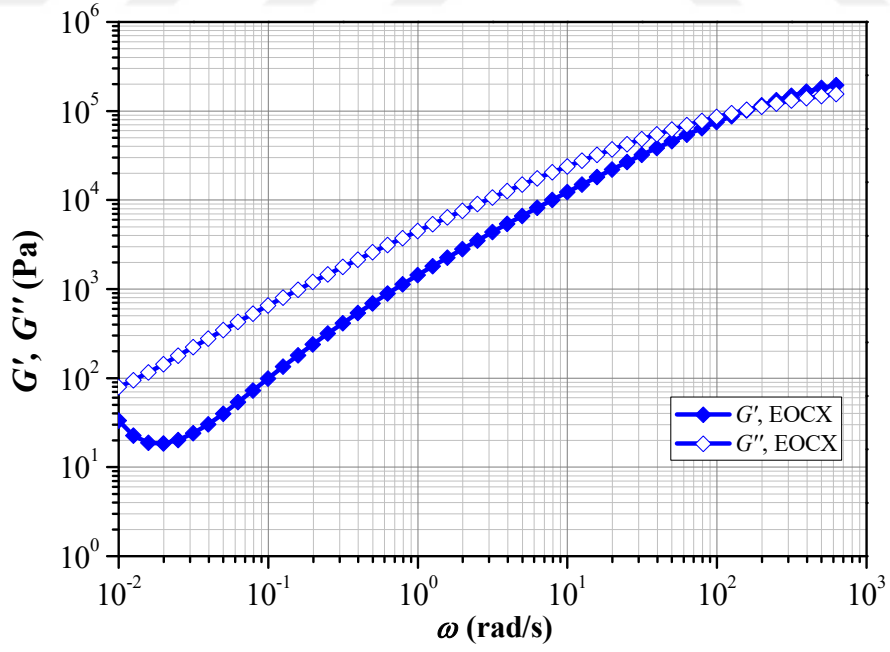
Şekil 4.45: PP'nin elastik ve viskoz modüllerinin açısal frekans ile değişimi



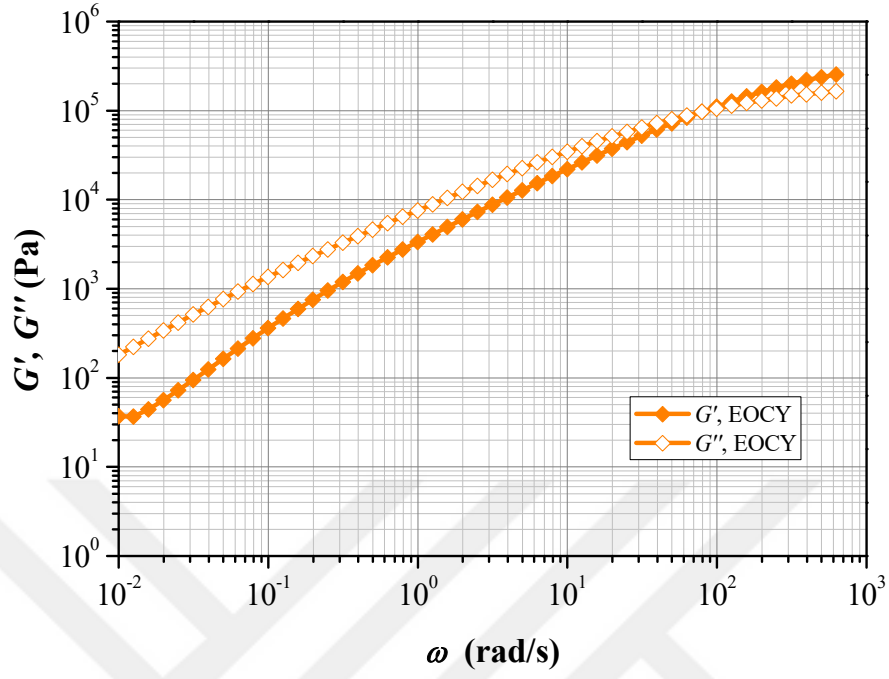
Şekil 4.46: EBCQ'nun elastik ve viskoz modüllerinin açısal frekans ile değişimi



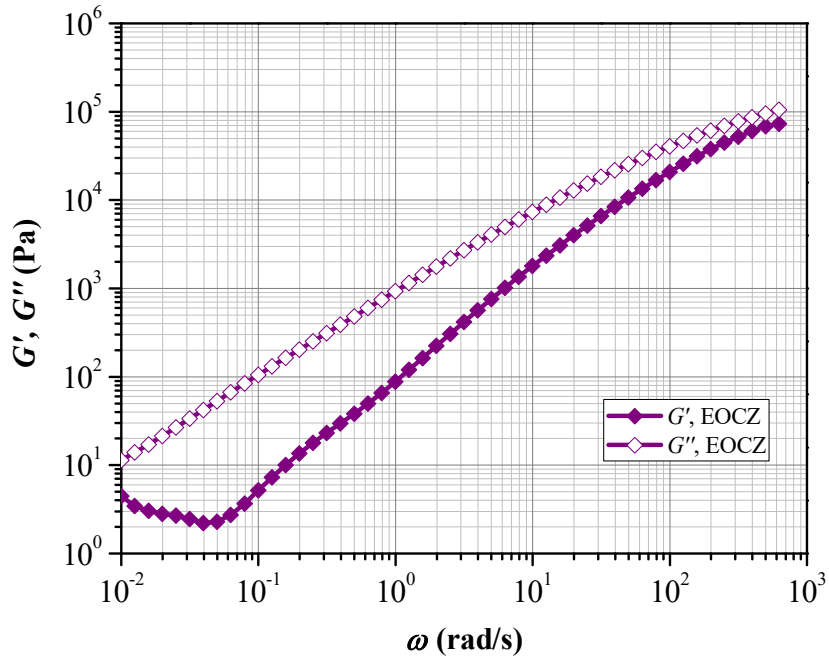
Şekil 4.47: EOCW'nun elastik ve viskoz modüllerinin açısal frekans ile değişimi



Şekil 4.48: EOCX'in elastik ve viskoz modüllerinin açısal frekans ile değişimi



Şekil 4.49: EOZY'nin elastik ve viskoz modüllerinin açısal frekans ile değişimi



Şekil 4.50: EOZ'nin elastik ve viskoz modüllerinin açısal frekans ile değişimi

PP ve α -OC'ler için dinamik (osilasyonlu) koşullarda gerçekleştirilen frekans tarama testleri ile belirlenen elastik ve viskoz modüllerinin uygulanan frekans, f ; diğer bir ifadeyle açısal frekans ($\omega = 2\pi f$) ile değişimi Şekil 4.45-4.50'de verilmektedir. Frekans tarama testleri ile belirlenen elastik ve viskoz modülünün birbirine eşit olduğu noktadaki frekans değeri; frekans kesişim noktası (cross-over frequency), f_c olarak adlandırılmaktadır (Mezger, 2006; Macosko 1994). Frekans testleri ile belirlenen gevşeme zamanı (relaxation time), λ ise;

$$\lambda = \frac{1}{f_c} \quad (4.3)$$

denklemleri ile hesaplanmaktadır. Tablo 4.10'da PP ve α -OC'ler için frekans kesişim noktaları, bu noktada birbirine eşit olan elastik ve viskoz modülleri ve Denklem 4.3 ile hesaplanan gevşeme zamanları verilmektedir.

Tablo 4.10: PP ve α -olefin kopolimerlerinin frekans kesişim noktaları, bu noktada birbirine eşit olan elastik ve viskoz modülleri ile gevşeme zamanları

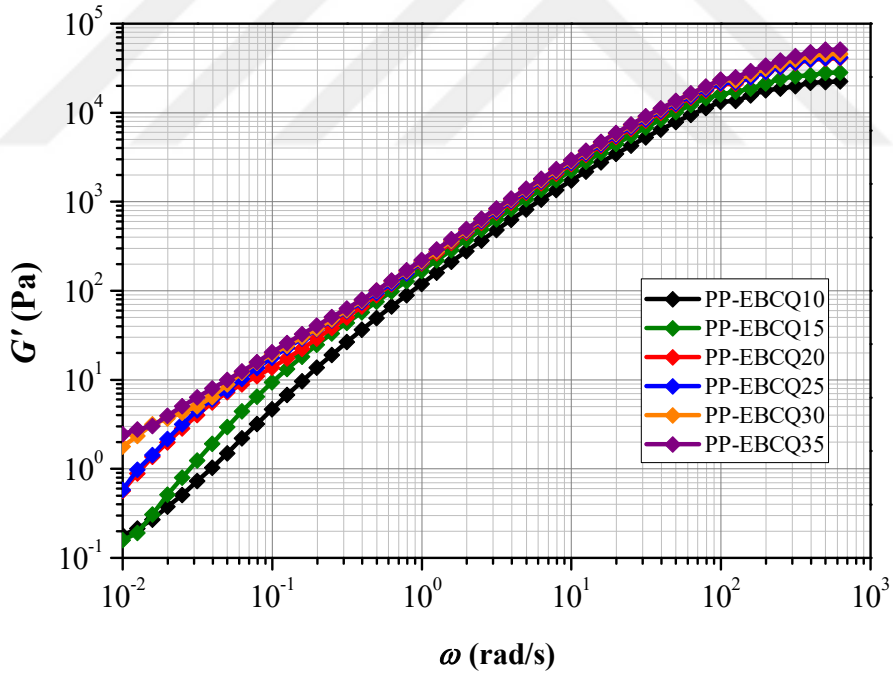
PP / α -OC	f_c (Hz)	G', G'' (Pa)	λ (s)
PP	-	-	-
EBCQ	51,70	15780	0,0193
EOCW	18,98	83920	0,0527
EOCX	27,19	10610	0,0368
EOCY	12,55	96640	0,0797
EOCZ	-	-	-

Elastik ve viskoz modüllerinin birbirine eşit olduğu frekans kesişme noktasında faz açısı (δ) 45°'dir. Bu noktada malzeme mükemmel viskoelastik özelliktedir (Lin, 2003). Şekil 4.45-4.50'de verilen grafikler incelendiğinde PP ve EOCZ'nin çalışılan frekans aralığında frekans kesişim noktası göstermediği görülmektedir. Bu nedenle bu iki malzemenin gevşeme zamanları hesaplanamamıştır. Tablo 4.10'da verilen diğer α -OC'ler için belirlenen frekans kesişim noktaları ve hesaplanan gevşeme zamanları değerlendirildiğinde; stres gevşeme testleri ile elde edilen sonuçlar ile farklı mertebede benzer eğilimler gözlenmiştir. Molekül ağırlığı en yüksek olan EOCY'nin en yüksek gevşeme zamanına sahip olduğu ve benzer molekül ağırlığında olan diğer EBCQ, EOCW ve EOCX ise komonomer türü ve miktarı açısından karşılaştırıldığında, 1-okten komonomerine sahip EOCW'nin yine aynı tür komonomere sahip EOCX'e göre daha yüksek oranda komonomer içermesinden dolayı daha yüksek zincir dallanması nedeniyle gevşeme zamanı daha yüksektir. Komonomer olarak 1-büten içeren EBCQ'nin ise yaklaşık benzer oranda 1-okten içeren EOCX'e göre daha düşük gevşeme zamanı vermesi, 1-büten

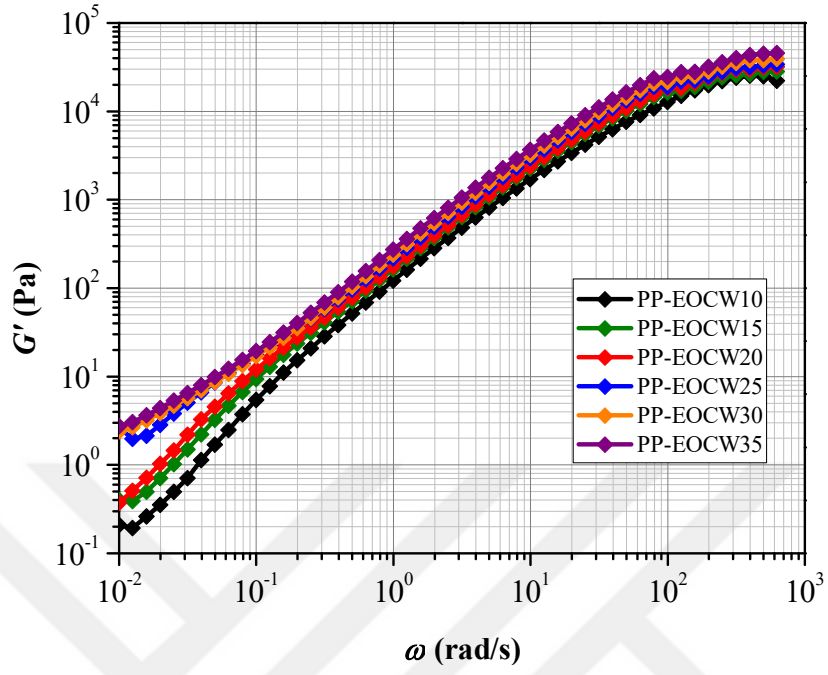
dallanmasının 1-okten dallanmasına göre daha kısa olduğunu göstermektedir (Liu ve diğ., 2012; Garcia-Franco ve diğ., 2015).

PP ve EOCZ'nin çalışılan frekans aralığında frekans kesişim noktası göstermemeleri, EOCZ'nin zincir dallanmasının ve molekül ağırlığının diğer α -OC'lere göre düşük olduğunu önceki kısımdaki bulgular gibi yinelerken, PP ile diğer α -OC'lere göre daha uyumlu olması noktasını da desteklemektedir.

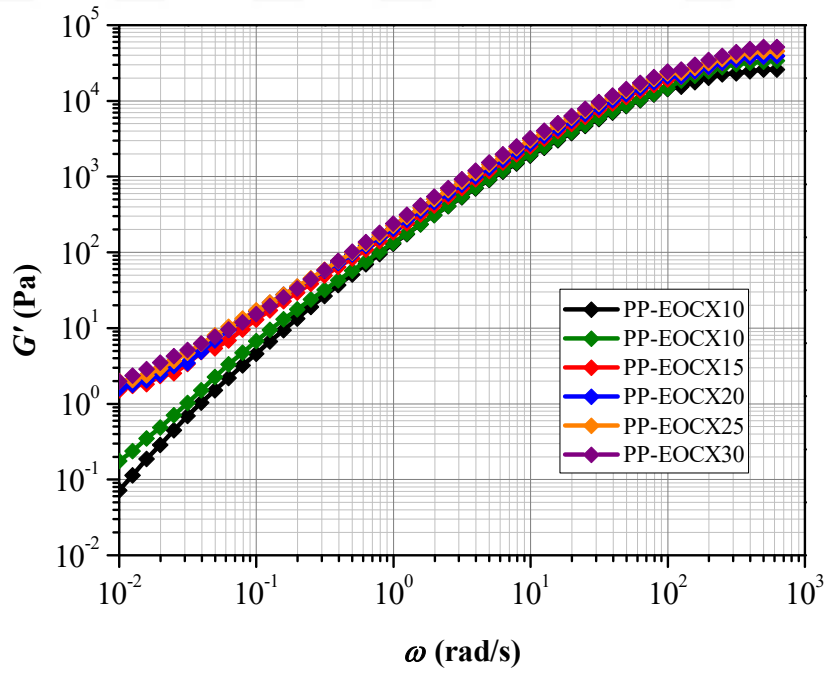
Hazırlanan PP- α OC harmanlarında PP-EOCY35 hariç hiçbir çalışılan frekans aralığında frekans kesişim noktası vermemiştir. PP-EOCY35 için ise belirlenen kesişim noktası $f_c = 54,7$ Hz ($G' = G'' = 45110$ Pa) ve gevşeme zamanı $\lambda = 0,018$ s olarak hesaplanmıştır. PP- α OC harmanları için elastik modüllerinin frekans/açısal hız ile değişimi Şekil 4.51-4.55 arasında, viskoz modüllerinin değişimi ise Şekil 4.56-4.60 arasında verilmektedir.



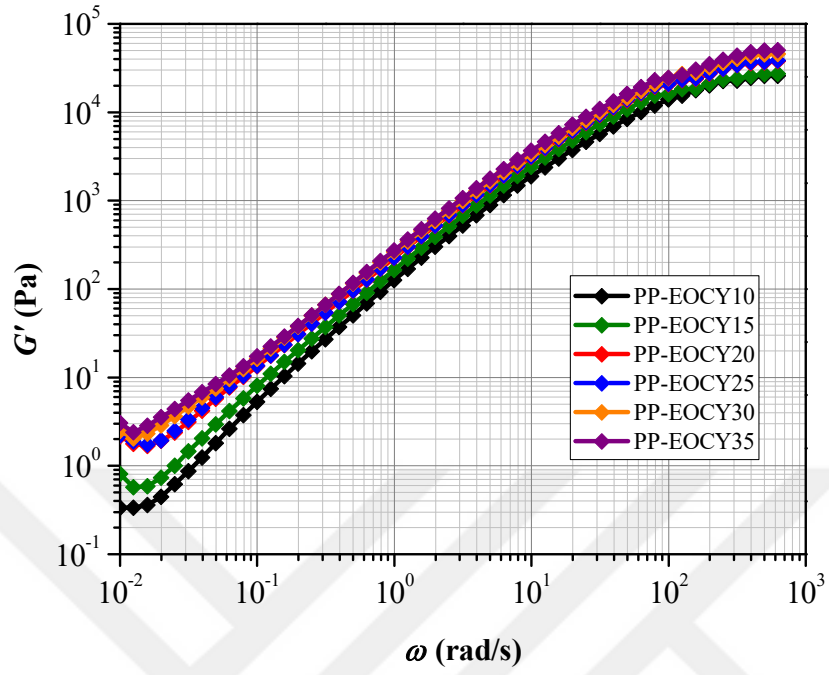
Şekil 4.51: PP-EBCQ harmanlarının elastik modüllerinin açısal frekans ile değişimi



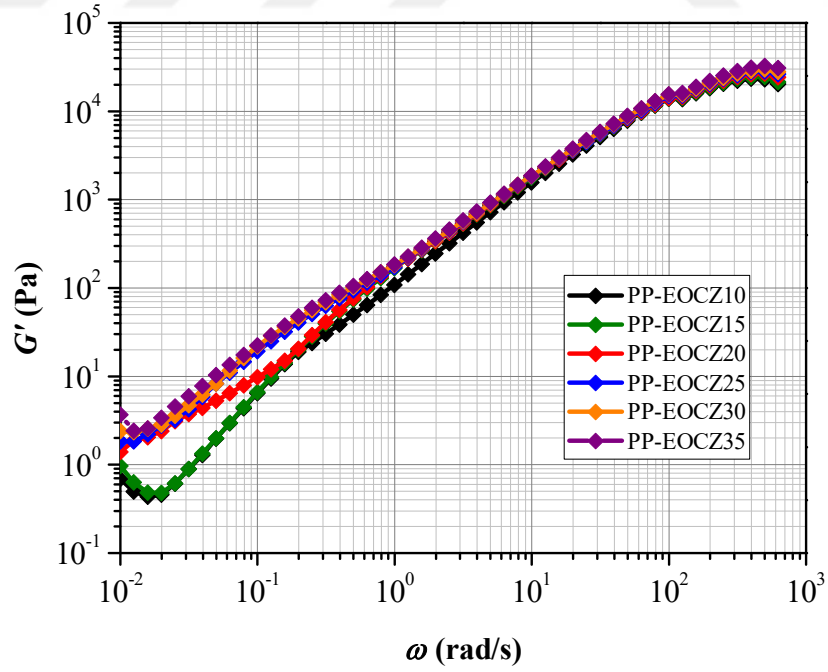
Şekil 4.52: PP-EOCW harmanlarının elastik modüllerinin açısal frekans ile değişimi



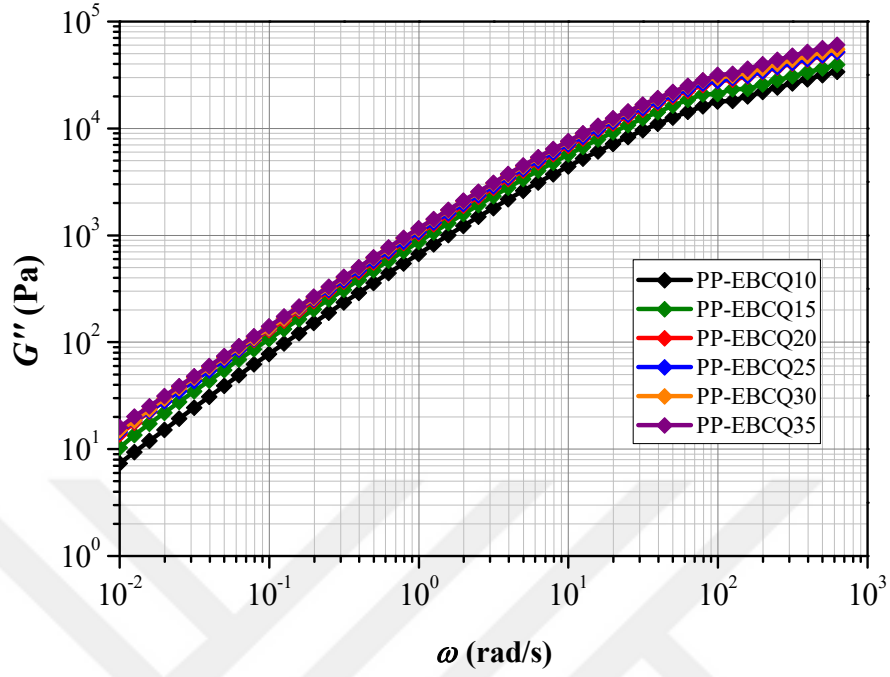
Şekil 4.53: PP-EOCX harmanlarının elastik modüllerinin açısal frekans ile değişimi



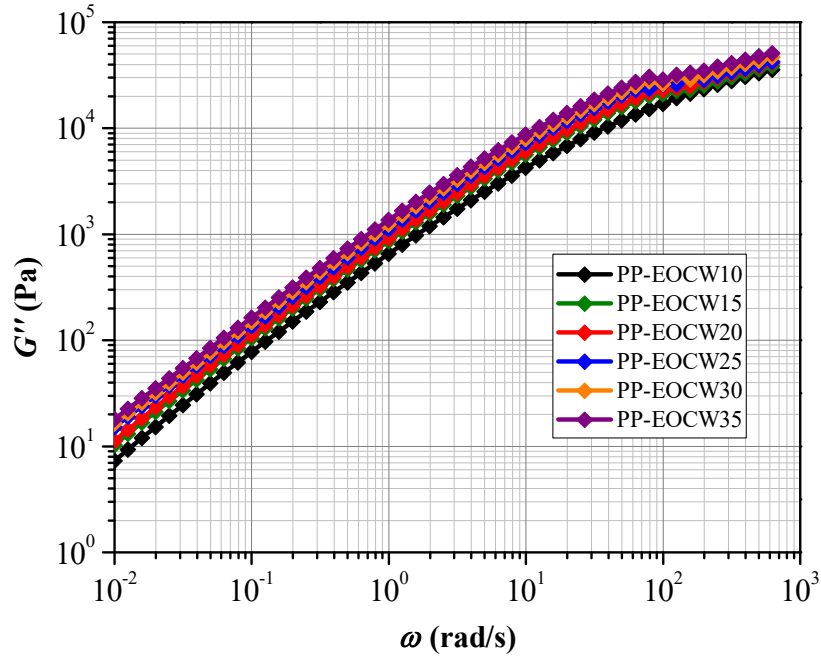
Şekil 4.54: PP-EOCY harmanlarının elastik modüllerinin açısal frekans ile değişimi



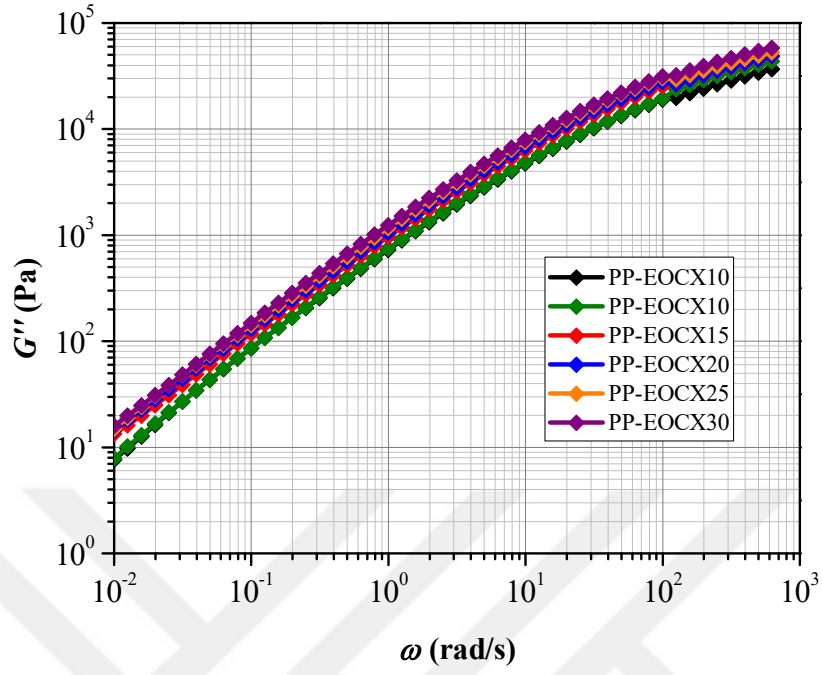
Şekil 4.55: PP-EOCZ harmanlarının elastik modüllerinin açısal frekans ile değişimi



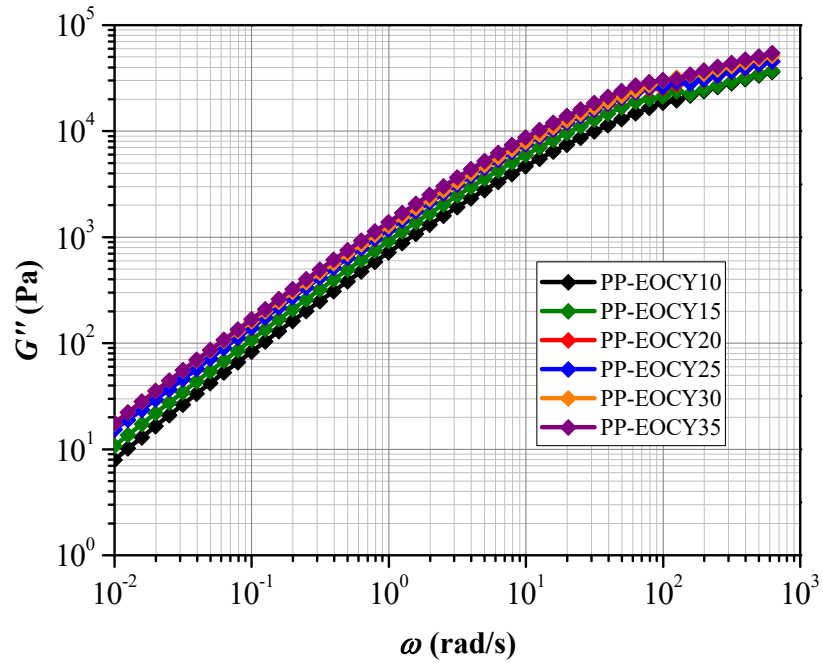
Şekil 4.56: PP-EBCQ harmanlarının viskoz modüllerinin açısal frekans ile değişimi



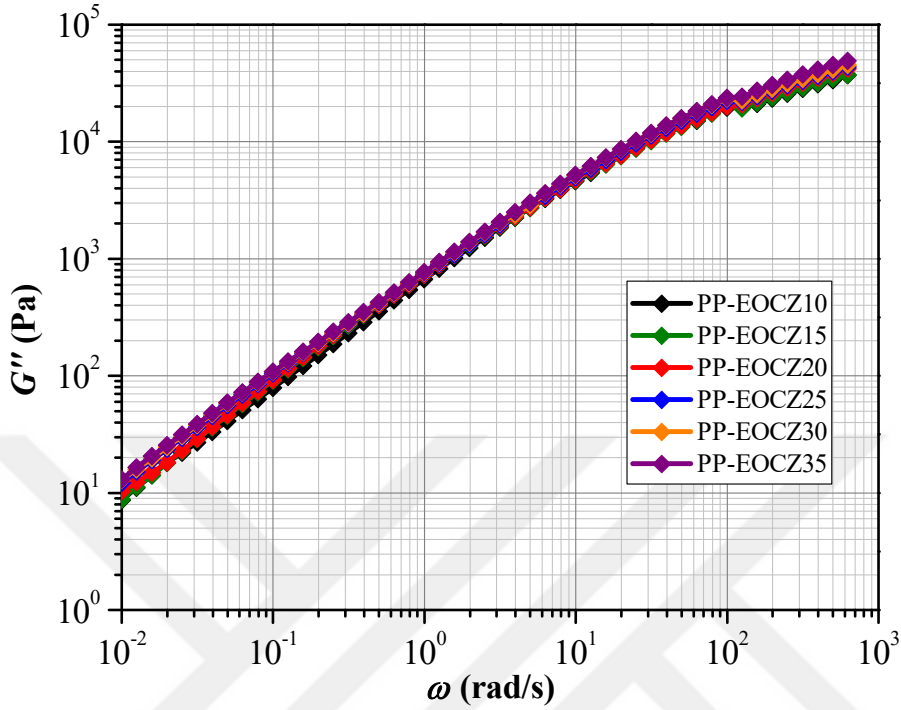
Şekil 4.57: PP-EOCW harmanlarının viskoz modüllerinin açısal frekans ile değişimi



Şekil 4.58: PP-EOCX harmanlarının viskoz modüllerinin açısal frekans ile değişimi



Şekil 4.59: PP-EOCY harmanlarının viskoz modüllerinin açısal frekans ile değişimi



Şekil 4.60: PP-EOCZ harmanlarının viskoz modüllerinin açısal frekans ile değişimi

PP- α OC harmanlarının elastik ve viskoz modüllerinin frekans ile değişim grafikleri incelendiğinde (Şekil 4.51-4.60); tüm harmanlar için ω : 100 rad/s ($\cong f$: 16 Hz) civarında hafif bir platonun ardından elastik ve viskoz modülünde azalış gözlenmektedir (frekans testleri yüksek frekanstan düşük frekansa doğru gerçekleştirildiği için eğriler sağdan sola doğru okunarak azalış olarak ifade edilmektedir). PP-EBCQ harmanları için bahsedilen plato bölgesi, diğer bir ifade ile eğri üzerindeki atlama çok hafif bir geçiş şeklinde görülmektedir. ω : 125 rad/s (f : 20 Hz) noktasında başlayan geçiş bölgesi ω : 100 rad/s (f : 16 Hz) noktasında son bulmakta ve bu noktadan sonra doğrusal bir azalış izlenmektedir. Düşük frekans bölgesinde ise %10 ve %15 EBCQ konsantrasyonu için düşüşler doğrusal ve keskin bir biçimde, %30 ve %35 EBCQ konsantrasyonları için bu düşüş daha yumuşak bir biçimde seyrederken %20 ve %25 EBCQ konsantrasyonları ise iki eğilimin arasında bir düşüş göstermektedir. Viskoz modüllerinde ise uygulanan frekans ile değişim tüm konsantrasyonlar için birbirine benzer eğilimde seyretmektedir.

PP-EOCW harmanları için ise bahsi geçen plato bölgesi diğer α -OC'ler ile hazırlanan harmanlara göre en geniş bandta seyretmektedir (Şekil 4.52). ω : 160 rad/s (f : 25 Hz) noktasında

başlayan plato bölgesi yaklaşık ω : 80 rad/s (f : 13 Hz) noktasında son bulmakta ve bu noktadan sonra düzenli azalışa geçmektedir. Düşük frekans bölgesinde %10-25 arası EOCW konsantrasyonları için elastik modülündeki azalış daha keskin iken, %30-35 konsantrasyonlar için ise bu azalış görece daha yavaş bir şekilde gerçekleşmektedir. Morfolojik olarak damlacık-matriks yapıdan eş-sürekli yapıya geçişin olduğu bu konsantrasyonlar için gözlenen bu bulgu, düşük frekanslarda daha çok matriksin (PP) özelliklerinin etkin, yüksek frekanslarda da matriks içerisinde dağıtılan elastomer yapıdaki malzemenin özelliklerinin etkin olması nedeniyle beklenen ve literatürde de harmanlar için belirtilen bulgularla örtüşen bir sonuçtur (Kontopoulou ve diğ., 2003; Song ve diğ., 2008).

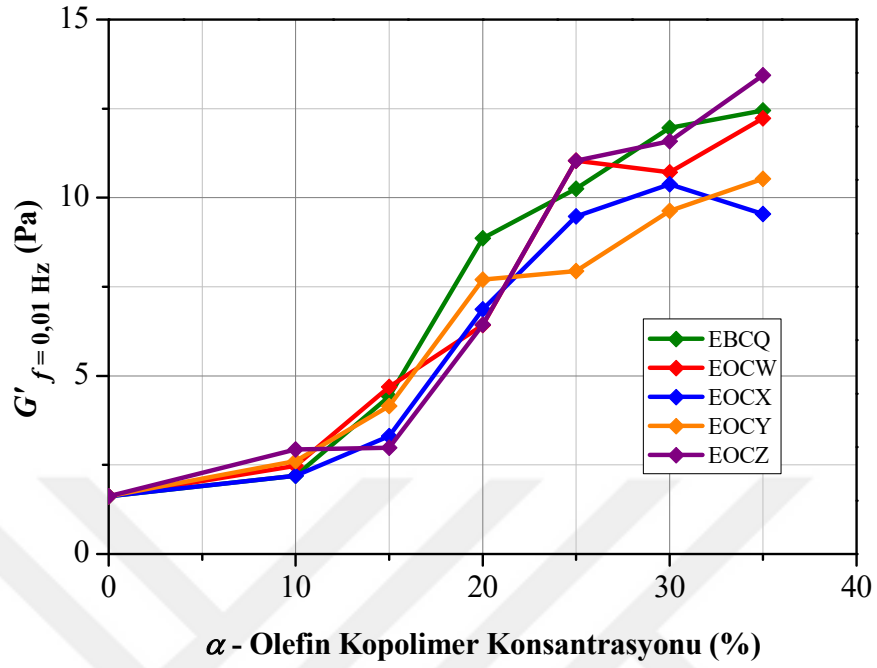
Yukarıda da bahsedildiği üzere, PP- α OC harmanlarında yüksek frekans bölgesi α -OC'lerin özelliklerinin ön plana çıktığı bölge olup bu bölgede gözlenen plato geçiş bölgesinin EOCW için diğer α -OC'lere göre daha geniş bir aralıkta seyretmesi EOCW'nin diğer α -OC'lerden daha yüksek miktarda komonomer (1-okten) içermesi, başka bir deyişle kısa zincir dallanmasının daha yüksek olmasından dolayıdır. Viskoz modüllerinin frekans ile değişiminde de gözlemlenen plato geçiş bölgesi özellikle %25 EOCW konsantrasyonundan sonra daha belirgin gözlemlenmektedir.

PP-EOCX harmanları için ise; plato geçiş bölgesi şeklindeki atlama eğilimi PP-EBCQ harmanlarına benzer şekilde çok kısa bir aralıkta belli belirsiz gözlenmiştir (Şekil 4.53). ω : 125 rad/s (f : 20 Hz) noktasında başlayan geçiş bölgesi ω : 100 rad/s (f : 16 Hz) noktasında son bulmakta ve bu noktadan itibaren doğrusal bir azalış izlenmektedir. Düşük frekans bölgesinde ise %10 ve %15 EOCX konsantrasyonu için düşüşler doğrusal ve keskin bir biçimde, %25 ve üzeri EOCX konsantrasyonları için bu düşüş daha yumuşak bir biçimde gerçekleşmiştir. EOCX ve EBCQ önceki kısımlarda da değerlendirildiği üzere yaklaşık aynı molekül ağırlığı ve komonomer oranında α -OC'ler olup farklılıkları komonomer türünden ileri gelmektedir. Yaklaşık aynı komonomer oranı ve molekül ağırlığından dolayı benzer zincir dallanması davranışı gösterdiklerinden frekans atlama (plato geçiş bölgesi) aralıkları aynı bandta seyretmektedir. Komonomer tür farklılığı ise, elastik ve viskoz modülünün nicel değerinde farklılığa sebep olmaktadır. 1-okten komonomer içerikli PP-EOCX harmanları benzer konsantrasyonlarda 1-büten içerikli PP-EBCQ harmanlarına göre aynı frekans değerlerinde 500-1000 Pa aralığında daha yüksek elastik ve viskoz modülü vermektedir (Şekil 4.51, 4.53,

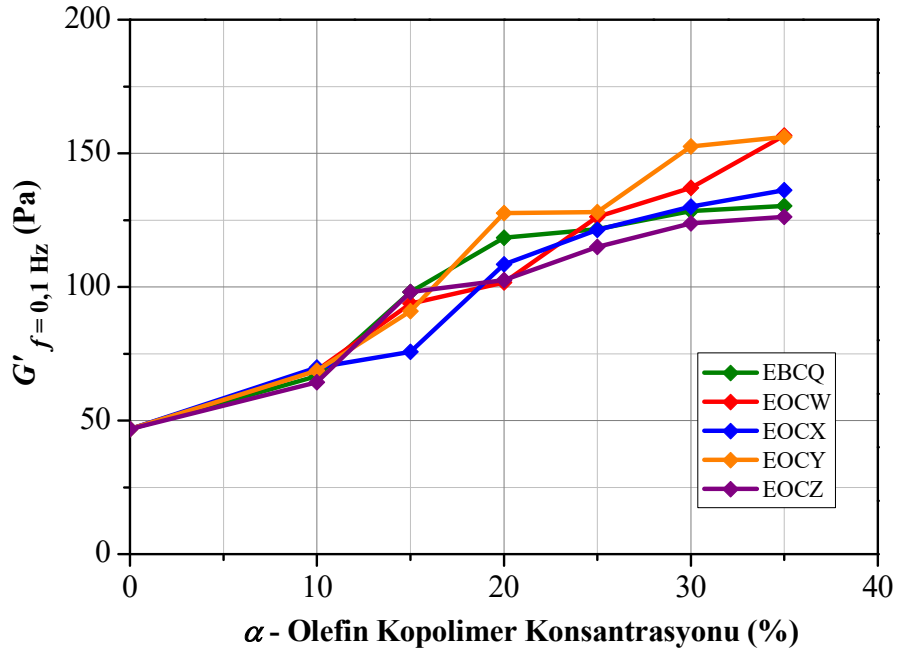
4.56 ve 4.58). Bu aralık düşük α -OC konsantrasyonlarında daha geniş iken, yüksek konsantrasyonlara doğru daralmaktadır.

PP-EOCY harmanlarının elastik-viskoz modüllerinin frekans ile değişim grafiklerine bakıldığında ise ω : 125 rad/s (f : 20 Hz) noktasında başlayan plato bölgesi ω : 80 rad/s (f : 13 Hz) noktasında sonlanmakta ve bu noktadan sonra düzenli azalışa geçmektedir (Şekil 4.54 ve 4.59). Modüllerin frekans ile değişimi %25 EOCY konsantrasyonundan itibaren daha yumuşak bir biçimde azalırken, bu değerin altındaki konsantrasyonlar için ise bir miktar daha keskin düşüş göstermektedir. PP-EOCZ harmanlarının sadece ω : 125 rad/s (f : 20 Hz) noktasında ihmal edilebilecek düzeyde bir plato geçişi gösterdiği gözlenmektedir (Şekil 4.55 ve 4.60). Bunun nedeni zincir dallanmasının ve molekül ağırlığının en düşük α -OC olması ve PP ile oluşturduğu harmanlarda uyumluluğunun en yüksek α -OC olmasından kaynaklanması olarak değerlendirilmektedir.

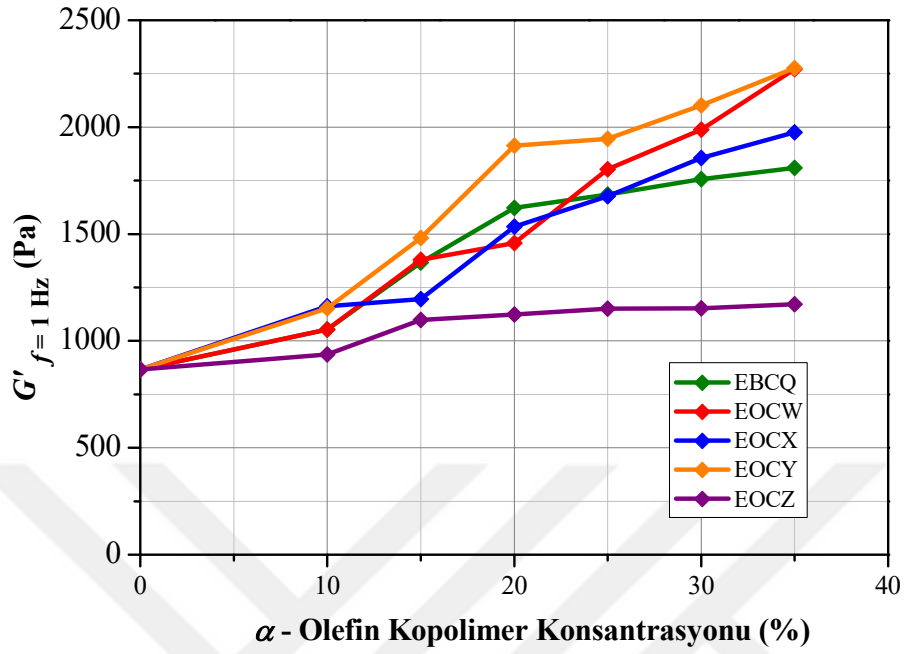
Gerçekleştirilen frekans taraması testlerinde; $f = 0,01; 0,1; 1; 10$ ve 100 Hz değerlerindeki G' ve G'' değerlerinin α -olefin kopolimer konsantrasyonlarına karşı değişimi Şekil 4.61-4.70'te izlenmektedir.



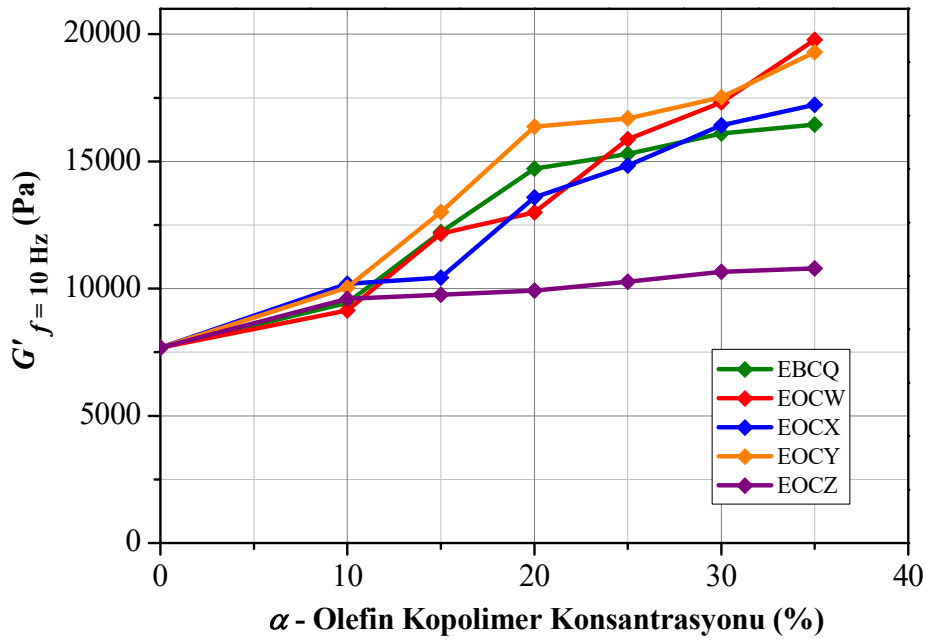
Şekil 4.61: $f = 0,01$ Hz'de PP- α OC harmanlarının elastik modüllerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimi



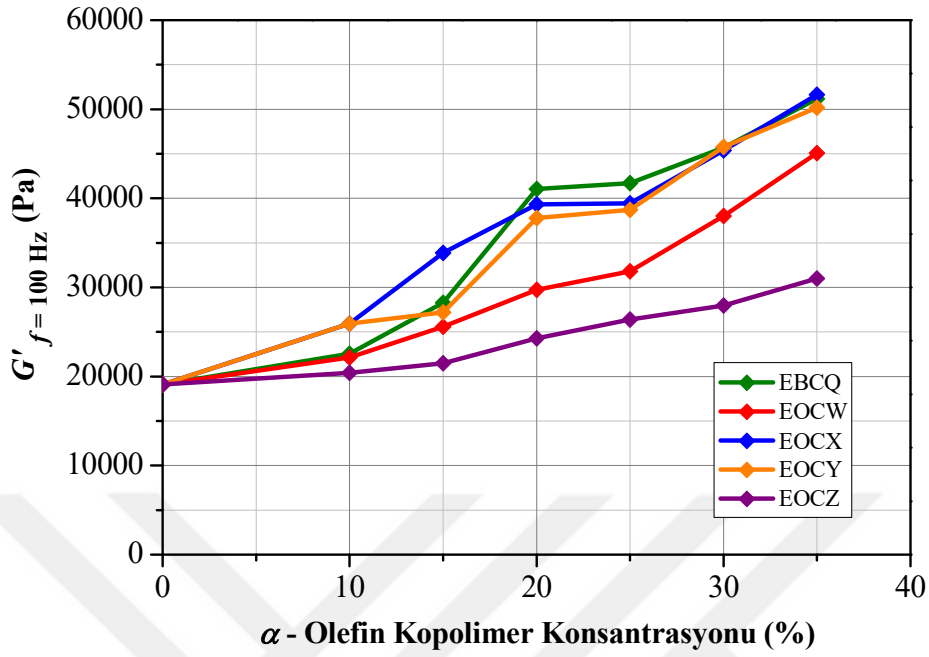
Şekil 4.62: $f = 0, 1$ Hz'de PP- α OC harmanlarının elastik modüllerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimi



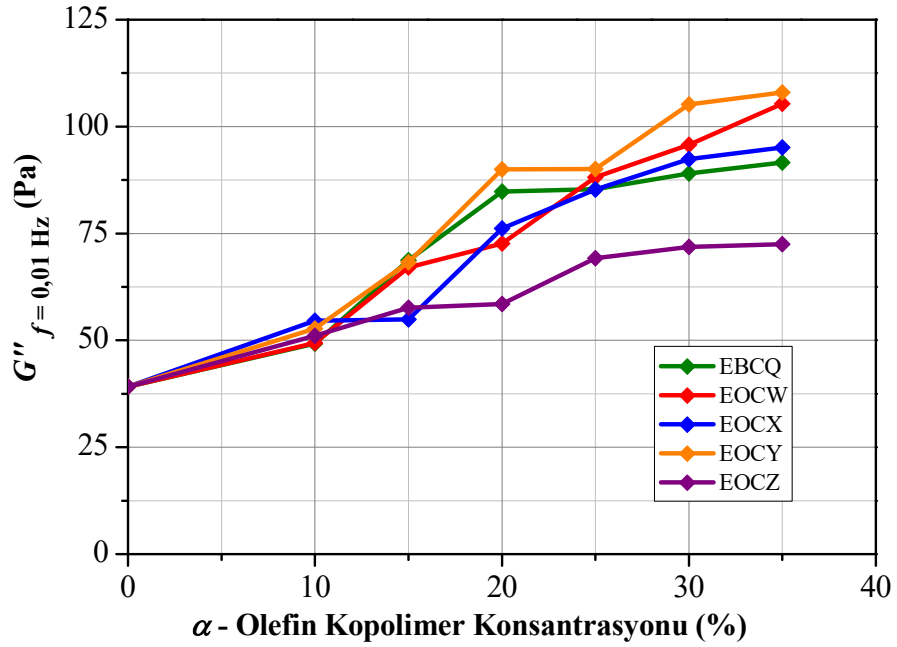
Şekil 4.63: $f = 1$ Hz'de PP- α OC harmanlarının elastik modüllerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimi



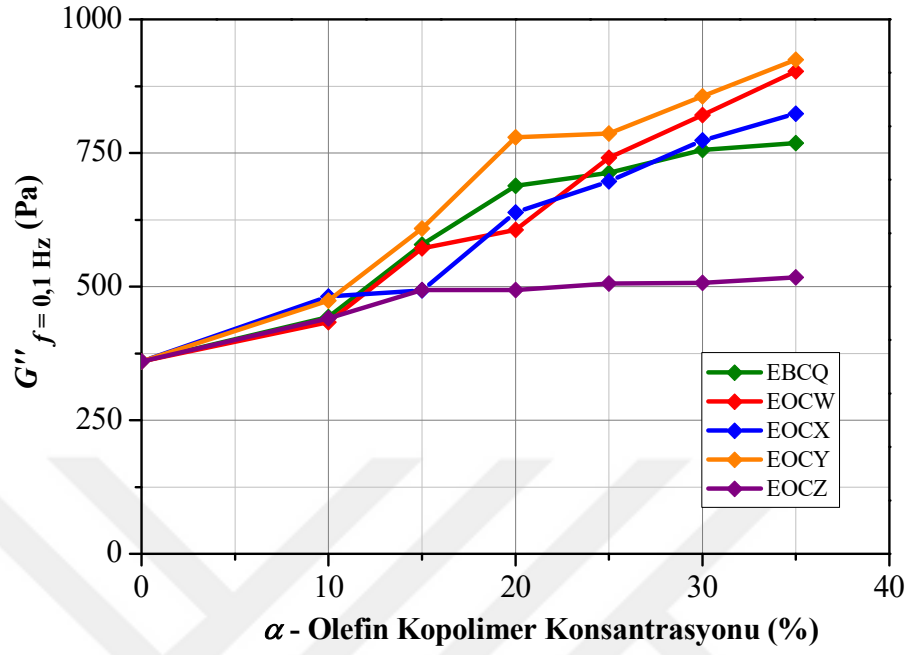
Şekil 4.64: $f = 10$ Hz'de PP- α OC harmanlarının elastik modüllerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimi



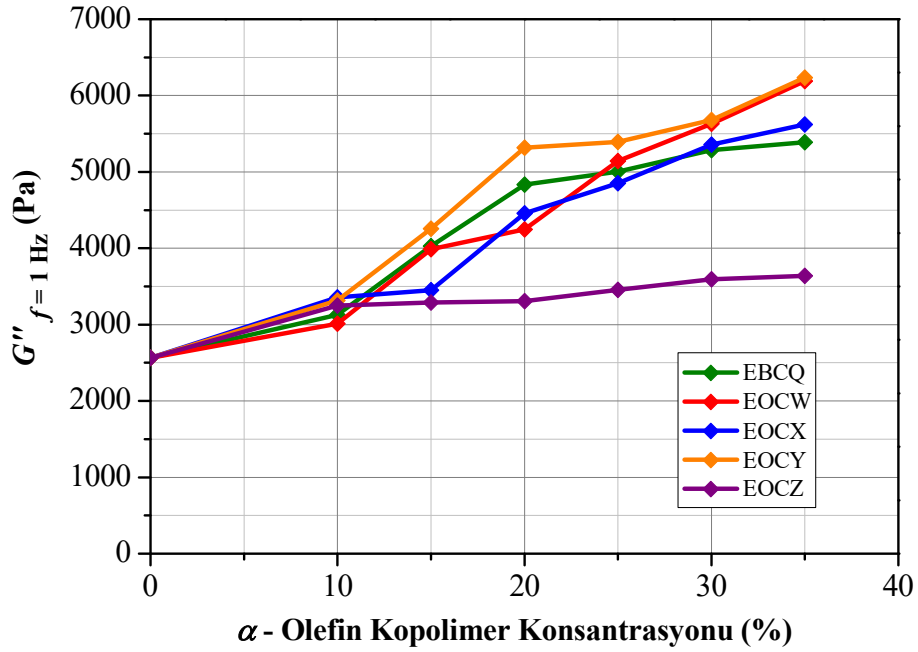
Şekil 4.65: $f = 100$ Hz'de PP- α OC harmanlarının elastik modüllerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimi



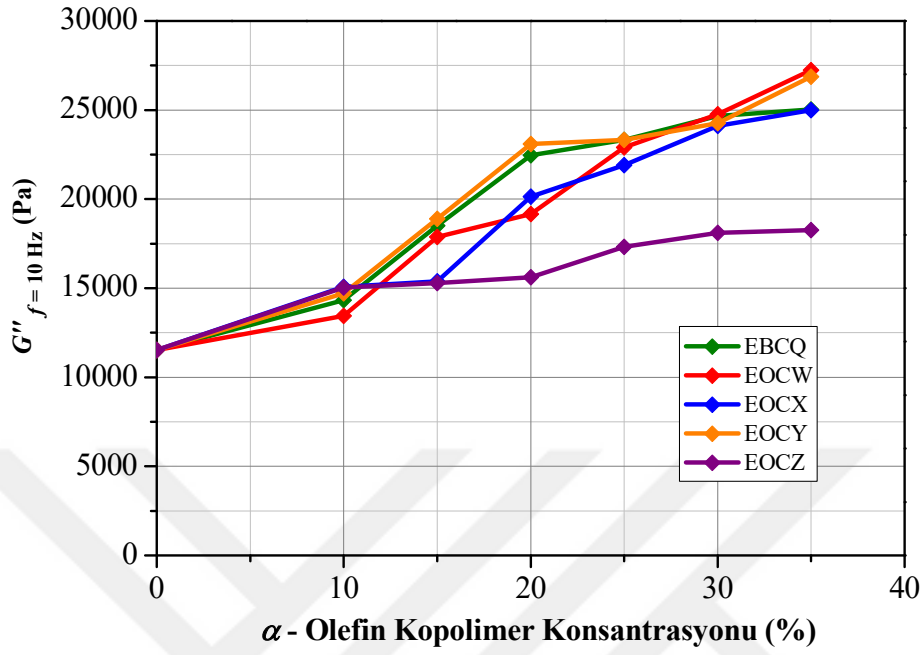
Şekil 4.66: $f = 0,01$ Hz'de PP- α OC harmanlarının viskoz modüllerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimi



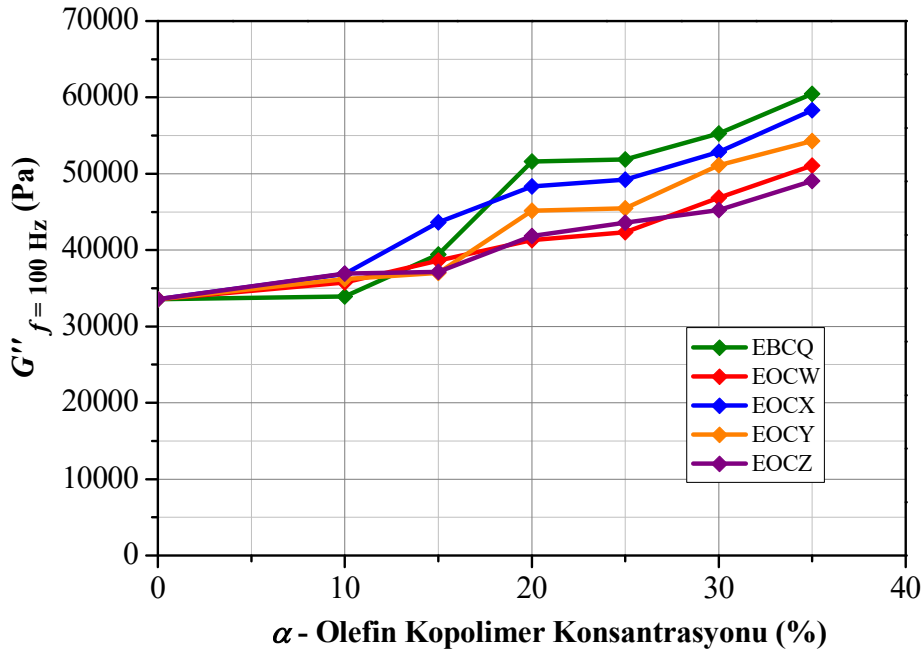
Şekil 4.67: $f = 0,1$ Hz'de PP- α OC harmanlarının viskoz modüllerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimi



Şekil 4.68: $f = 1$ Hz'de PP- α OC harmanlarının viskoz modüllerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimi



Şekil 4.69: $f = 10$ Hz'de PP- α OC harmanlarının viskoz modüllerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimi



Şekil 4.70: $f = 100$ Hz'de PP- α OC harmanlarının viskoz modüllerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimi

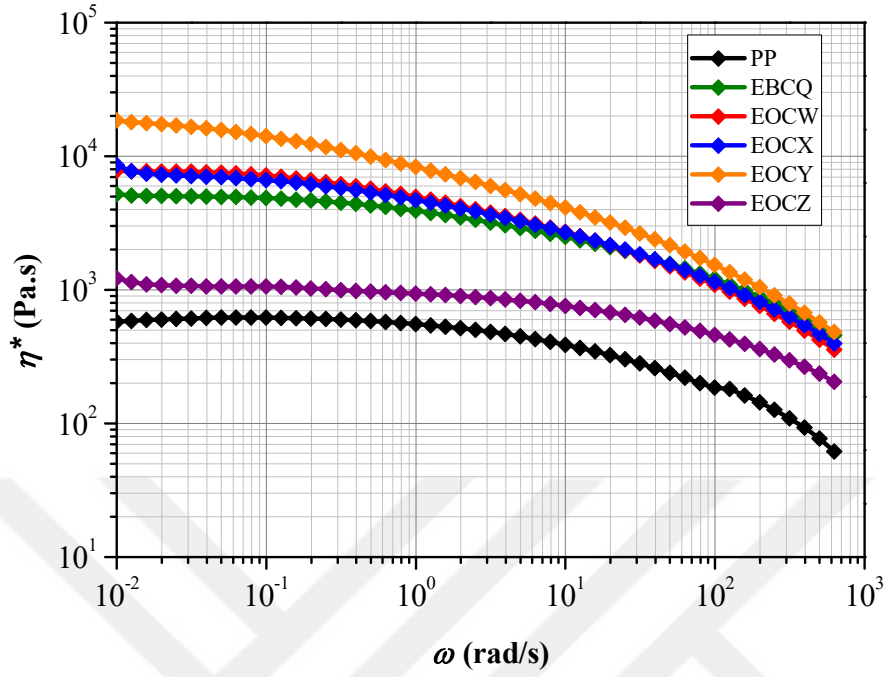
PP ve α -OC'ler için $f = 0,01; 0,1; 1; 10$ ve 100 Hz değerlerindeki G' ve G'' değerleri ise Tablo 4.11'de verilmektedir.

Tablo 4.11: PP ve α -olefin kopolimerlerinin frekans taraması test çıktılarında atanan farklı frekans değerlerindeki elastik ve viskoz modül değerleri (Pa)

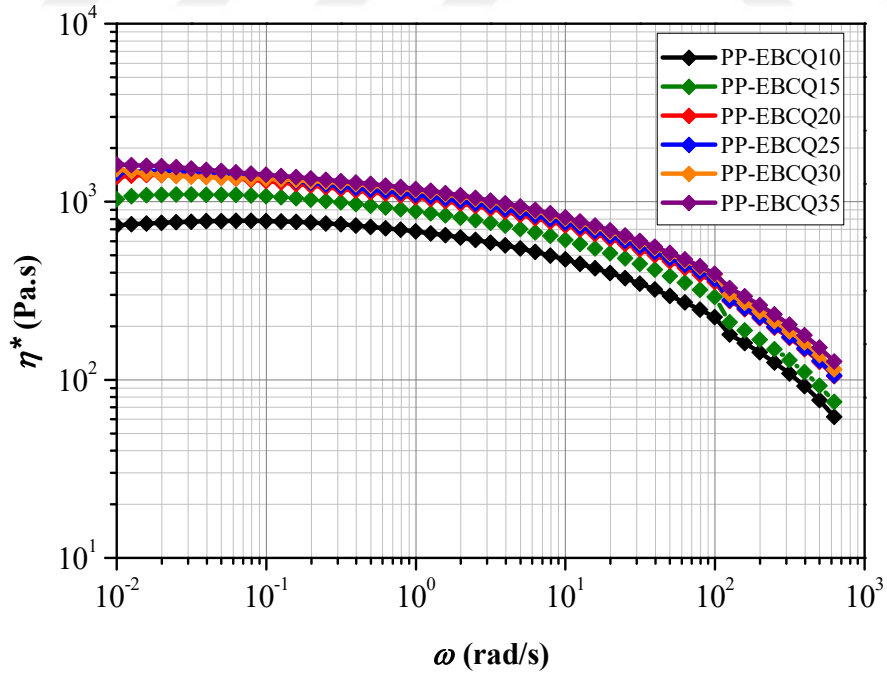
PP / α -OC	$f = 0,01$ Hz		$f = 0,1$ Hz		$f = 1$ Hz		$f = 10$ Hz		$f = 100$ Hz	
	G'	G''	G'	G''	G'	G''	G'	G''	G'	G''
PP	1,6230	39,18	46,75	360,1	866,1	2566	7683	11520	19090	33560
EBCQ	21,050	310,3	530,0	2567	6100	16280	49820	75950	215700	188300
EOCW	62,26	463,0	1008	3280	8890	17530	55270	64640	180300	131800
EOCX	53,65	428,3	888,1	3112	8172	17470	54410	69400	194800	154400
EOCY	213,3	931,8	2256	5451	15310	26170	83710	88410	253900	164300
EOCZ	2,7300	66,73	49,78	599,9	1021	4968	13440	30070	73290	105200

Şekil 4.61-4.70 ve Tablo 4.11 incelendiğinde; düşük frekanslarda PP ve EOCZ'nin birbirine hemen hemen aynı değerlerde olduğu ve daha önceki kısımlarda tartışıldığı üzere uyumlarının yüksek olması nedeniyle harmanları ise EOCZ konsantrasyonu ile kayda değer bir değişim göstermeden tek bir matriks gibi davranmaktadır. Çok düşük frekansların matriks özelliklerini sembolize ettiği aralıkta, PP-EOCZ harmanlarının elastik modülünün diğer PP- α OC harmanlarına göre yüksek olması PP ile uyumluluğunun bir diğer göstergesi olarak değerlendirilmektedir. Yüksek frekanslarda ise α -OC karakteristiklerinin ön plana çıkması nedeniyle, molekül ağırlığı ve zincir dallanmalarına bağlı yukarıdaki kısımlarda tartışıldığı gibi benzer eğilimler gözlenmektedir.

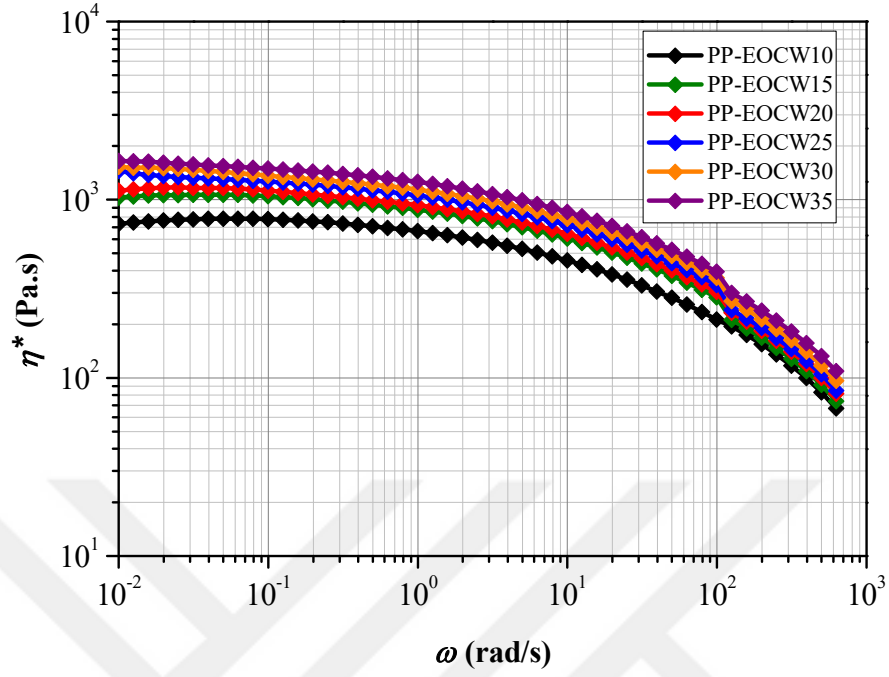
Frekans test çıktıları ile hesaplanan kompleks viskozitenin açısal frekans ile değişimleri Şekil 4.71-4.76'da verilmektedir.



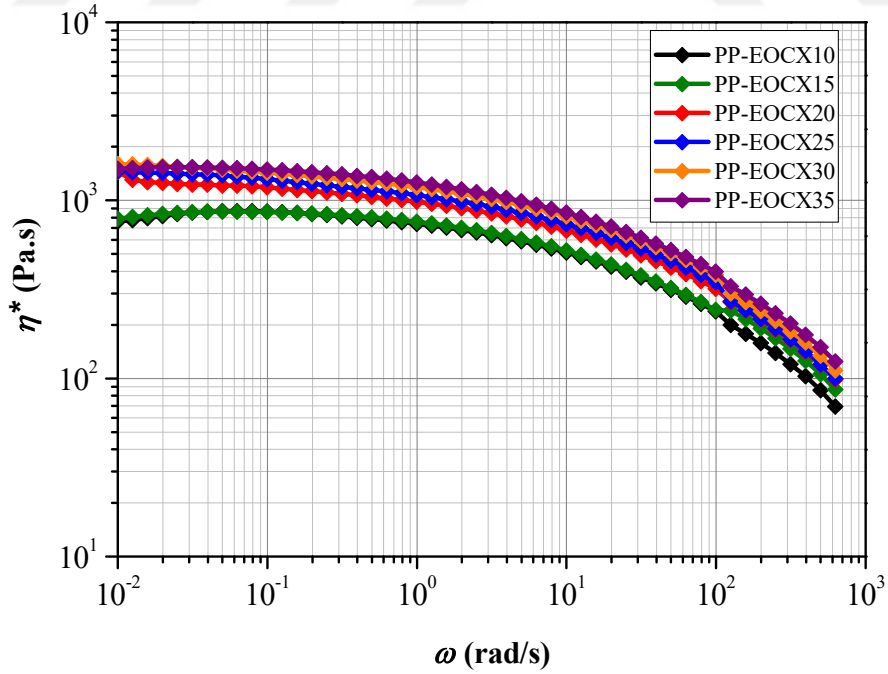
Şekil 4.71: PP ve α -OC'lerin kompleks viskozitelerinin açısal frekans ile değişimi



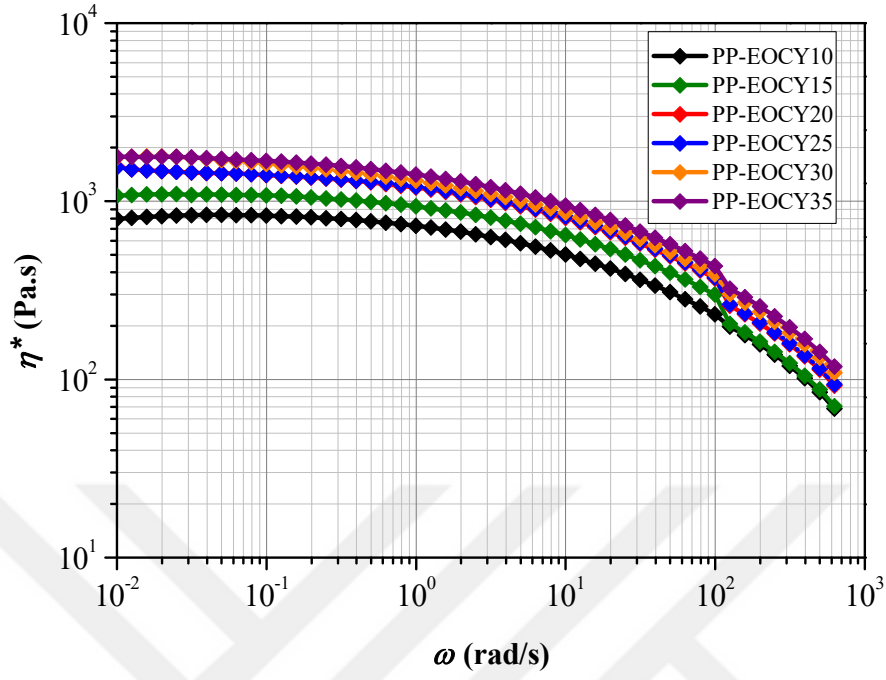
Şekil 4.72: PP-EBCQ harmanlarının kompleks viskozitelerinin açısal frekans ile değişimi



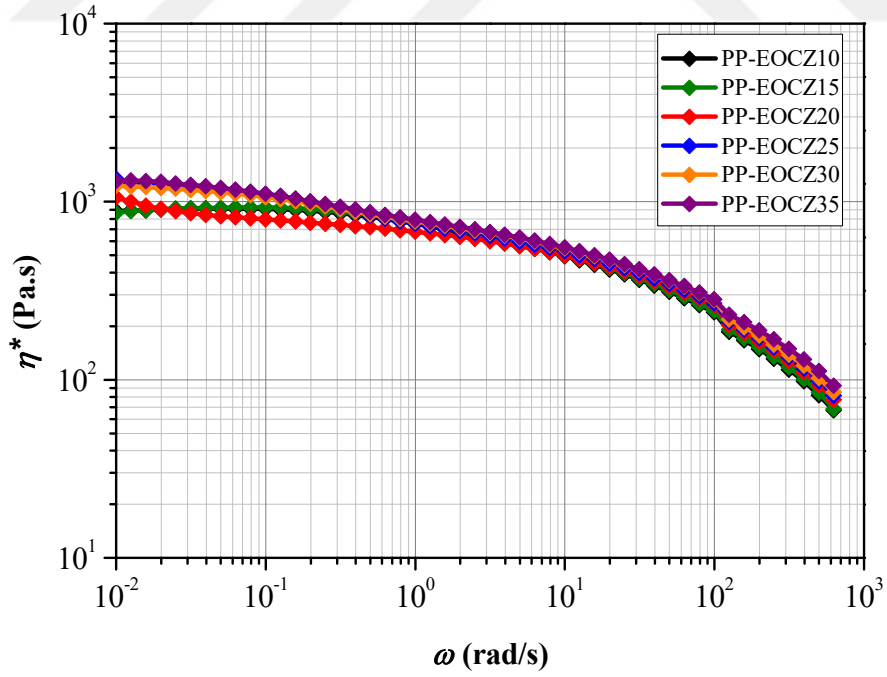
Şekil 4.73: PP-EOCW harmanlarının kompleks viskozitelerinin açısal frekans ile değişimi



Şekil 4.74: PP-EOCX harmanlarının kompleks viskozitelerinin açısal frekans ile değişimi



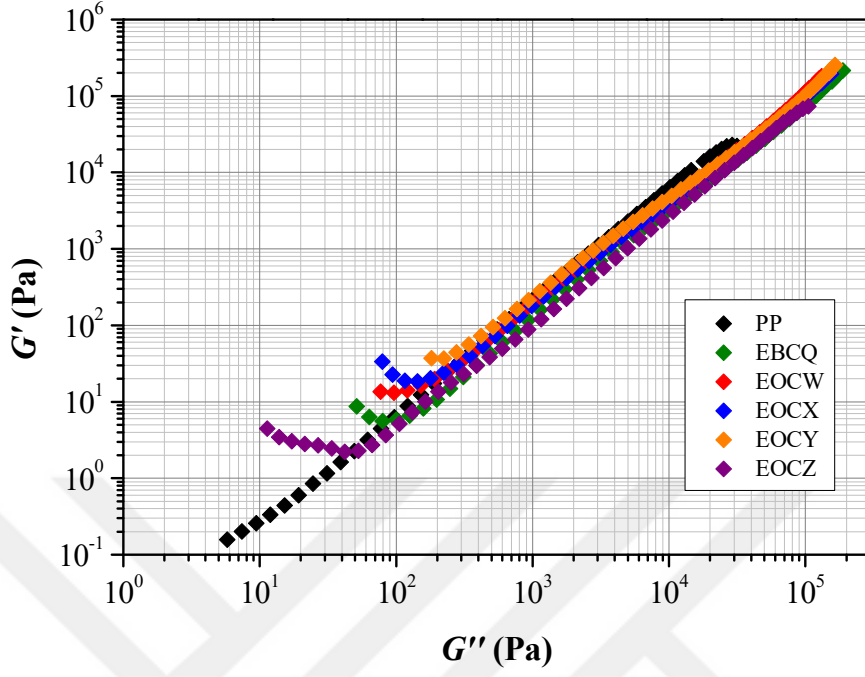
Şekil 4.75: PP-EOCY harmanlarının kompleks viskozitelerinin açısal frekans ile değişimi



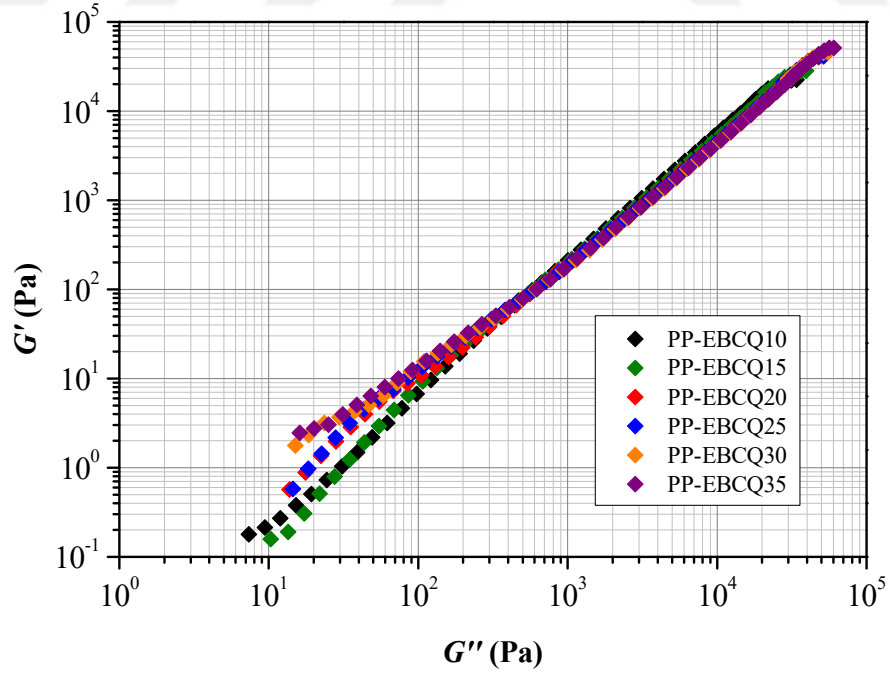
Şekil 4.76: PP-EOCZ harmanlarının kompleks viskozitelerinin açısal frekans ile değişimi

Şekil 4.71-4.76'ya bakıldığında kompleks viskozitenin hem α -OC'ler hem de PP ile oluşturulan harmanları için, α -OC miktarı arttıkça kompleks viskozitelerin de frekans ile artış gösterdiği gözlenmektedir. Kompleks viskozitelerin nicel olarak değerleri de, daha önceki kısımlarda yapılan değerlendirmelere paralel bir şekilde molekül ağırlığı ve zincir dallanma yoğunluğu (entanglement density) arttıkça artış göstermiş ve komonomer türüne bağlı olarak da benzer komonomer oranında 1-okten komonomeri, 1-büten komonomerine göre daha yüksek viskozite değeri göstermiştir. Cox-merz kuralı göz önünde bulundurularak, non-Newtonian sıfır kayma hızı viskozite bölgesine benzer şekilde plato bölgeleri kompleks viskozitenin açılal frekans ile değişimi eğrilerinde de gözlenmektedir. Bahsedilen bu bölgelerin genişliği de α -OC türlerine göre değişim göstermektedir. Molekül ağırlığı en yüksek olan EOCY için bu bölge en dar, en düşük olan EOCZ için ise en geniş olarak gözlenmiştir. PP ve EOCZ için bu bölgenin genişliği hemen hemen aynıdır. Yaklaşık olarak aynı molekül ağırlıklarında olan fakat farklı komonomer tür ve oranları ile birbirlerinden ayrılan EBCQ, EOCW ve EOCX için ise bu bölgenin genişliği aynı olarak gözlenmektedir. Dinamik koşullarda belirlenen ve Cox-Merz analogisi kurulan non-Newtonian sıfır kayma hızı viskozite bölgesine benzer şekilde plato bölgelerinin tüm PP- α OC harmanları için, α -OC konsantrasyonu arttıkça daraldığı dikkati çekmektedir. Bu gözlemlere paralel şekilde; Manaure ve diğ. (1997), etilen α -olefin kopolimerleri ve PP ile hazırladıkları harmanların kompleks viskozitelerinde α -OC miktarı ile orantılı artışlar gözlerken; Junior ve diğ. (2012) yaptıkları çalışmada farklı etilen okten ve etilen bütün kopolimerlerinin PP ile oluşturdukları harmanlarda 1-okten içeren kopolimer ile hazırlanan harmanların kompleks viskozitelerinin 1-bütün içeren kopolimer ile hazırlanan harmanlara göre daha yüksek değerler verdiğini rapor etmişlerdir.

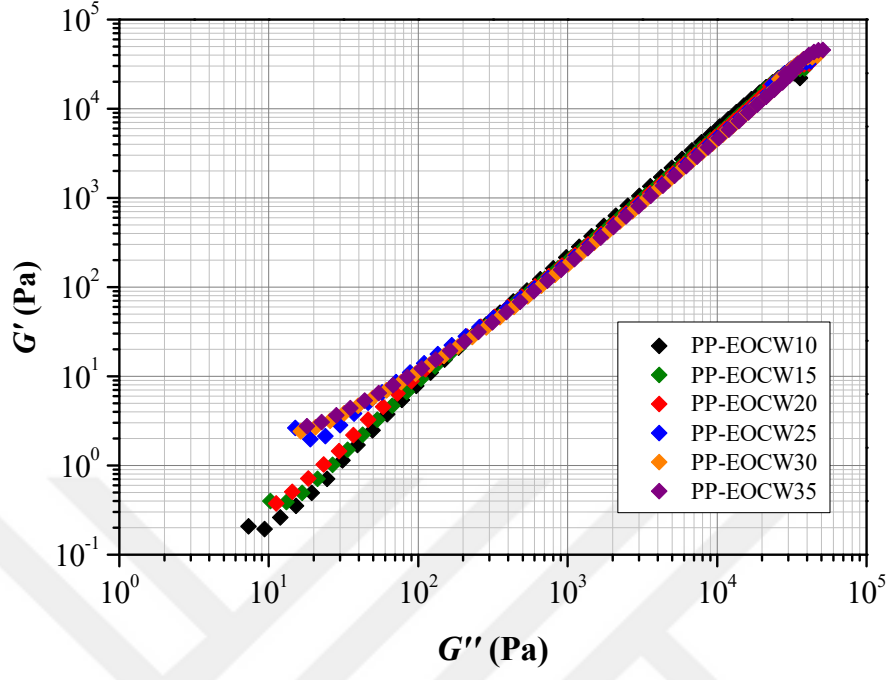
Yapılan frekans taraması test çıktıları ile elde edilen veriler ile viskoz modülüne karşılık elastik modülünün değişimini (G'' vs. G') veren Han grafikleri; dinamik viskoziteye karşılık faz dışı viskozitenin değişimini (η' vs. η'') veren cole-cole grafikleri ve kompleks modülünün faz açısına karşılık değişimini (G^* vs. δ) veren Van-Gurp Palmen grafikleri Şekil 4.77- 4.93'te verilmektedir. Bu grafikler, lineer viskoelastik davranışa ait verileri kullanarak çok bileşenli polimer sistemlerin uyumlulukları ve fazlar arası etkileşimler ile ilgili yorum yapılabilmesini sağlamaktadır (Chen ve diğ., 2013; Hoesini ve diğ., 2017).



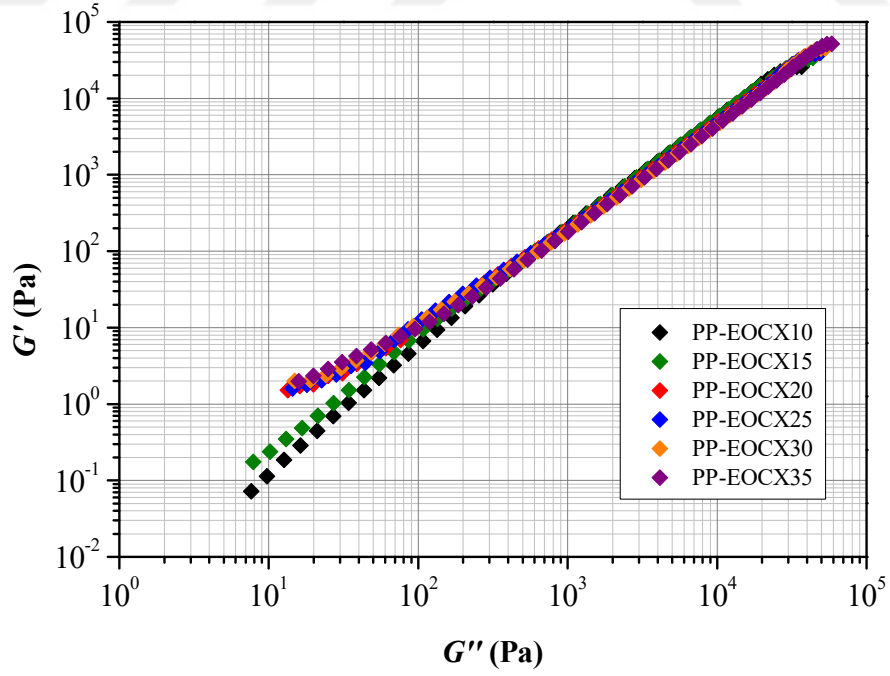
Şekil 4.77: PP ve α -OC'ler için Han çizimleri



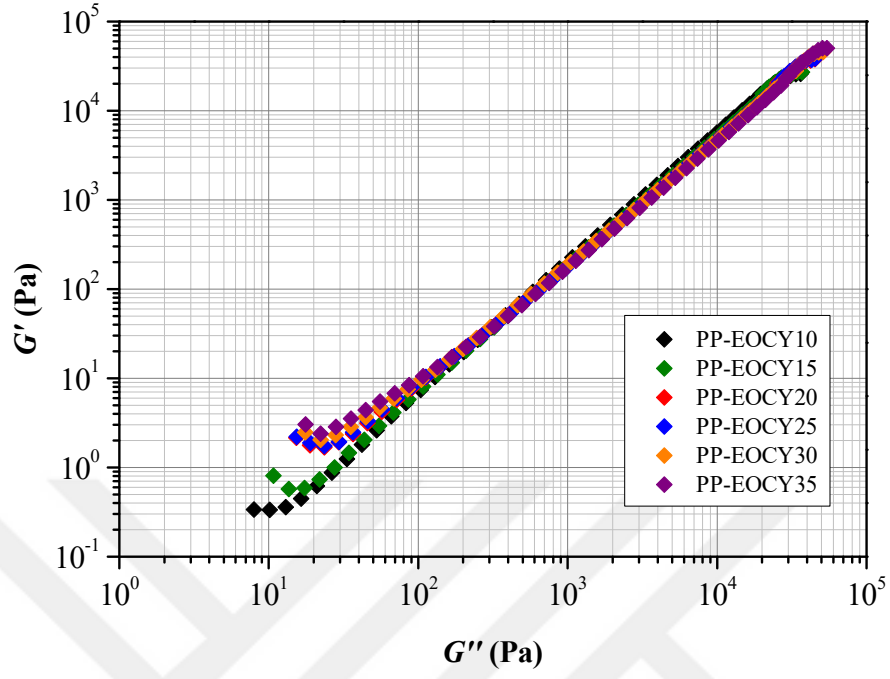
Şekil 4.78: PP-EBCQ harmanları için Han çizimleri



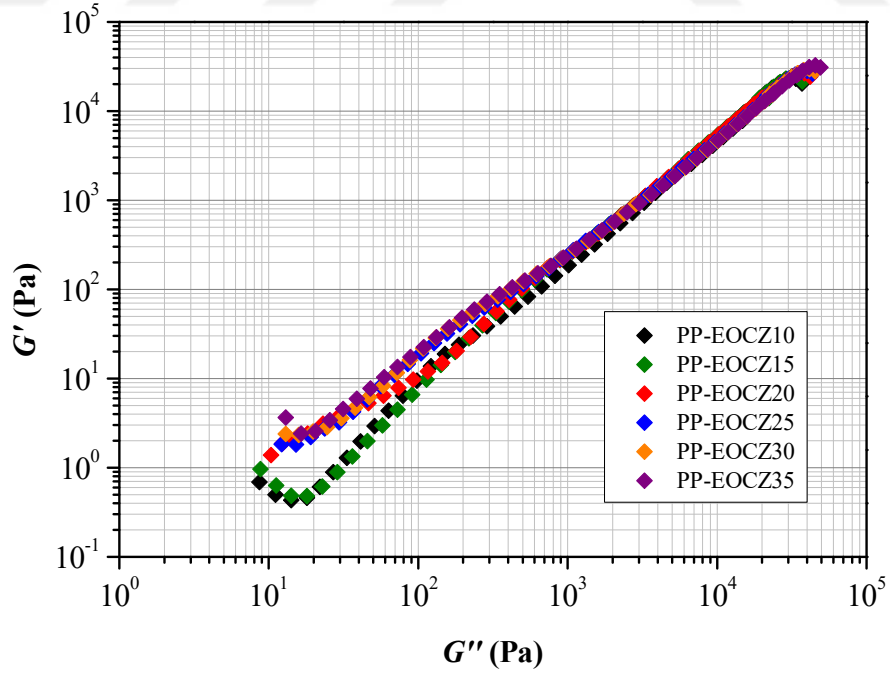
Şekil 4.79: PP-EOCW harmanları için Han çizimleri



Şekil 4.80: PP-EOCX harmanları için Han çizimleri



Şekil 4.81: PP-EOCY harmanları için Han çizimleri



Şekil 4.82: PP-EOCZ harmanları için Han çizimleri

Han çizimleri polimer harmanlarının reolojik özelliklerini baz alarak birbirleri ile karışır olup olmadığını değerlendirmek için kullanılan bir araçtır. Logaritmik eksenlerde viskoz modülüne karşılık elastik modülünün çizildiği bu grafiklerin eğimi değerlendirilmektedir. Karışabilir harmanlarda konsantrasyondan bağımsız olarak tüm eğrilerin eğimlerinin benzer olması gerekmektedir. Aksi durumda farklı iki polimerin birbiri ile tam karışmadığı varsayılmaktadır (Han ve diğ., 1983(a); Han ve diğ., 1983(b); Han ve Chuang, 1985; Han ve diğ., 1989). Homojen bir polimer sistemi için Han eğrileri sıcağıktan bağımsız olarak lineerdir. Yüksek frekanslardaki reolojik özellikler zincir segmentlerinin gevşemesi ile ilişkili olup, Han eğrilerindeki yüksek frekanslardaki geçişler yüksek gevşeme zamanı gösteren ve yüksek konsantrasyondaki zincir segmentlerinin bir göstergesidir. Bu frekanslarda zincir segmentleri matriks olarak tanımlanan polimere difüzlenmeye çalışmaktadır (Hoseini ve diğ., 2017).

Bu doğrultuda Şekil 4.77 incelendiğinde; PP'nin eğimine kıyasla en yakın eğim EOCZ için gözlenmektedir. EOCZ'yi sırasıyla EBCQ ve EOCX yaklaşık benzer eğimlerle izlemekte ve PP'ye eğim olarak en farklı olanlar ise EOCW ve EOCY'dir. Bu bağlamda PP'ye karışma eğilimi $EOCZ > EBCQ \cong EOCX > EOCW \cong EOCY$ şeklinde yorumlanabilmektedir. Bu değerlendirme, daha önceki reolojik ve morfolojik gözlemler ile değerlendirilen bulgular ile örtüşmektedir.

PP- α OC harmanları için oluşturulan Han çizimlerinde ise (Şekil 4.78-4.82); α -OC konsantrasyonu arttıkça eğimin azaldığı ve matriks polimer olan PP'nin Şekil 4.77'de gözlenen eğiminden giderek farklılaştığı gözlenmektedir. Düşük α -OC konsantrasyonlarında eğim PP'ye yakın değerlerdedir. Düşük konsantrasyonlarda α -OC'lerin PP ile kısmen karışım gösterdiği söylenebileceği gibi bu konsantrasyonlar α -OC türüne bağlı olarak değişim göstermektedir. Yukarıda bahsedildiği üzere harmanı oluşturan iki polimer sisteminin tam olarak karışabilir olduğundan bahsedebilmek için matriks içerisinde dağıtılan ikinci polimer/elastomer fazının konsantrasyonundan bağımsız olarak tüm eğimlerin aynı gözlenmesi gerekirdi. PP- α OC harmanları için belirli bir konsantrasyondan sonra böyle bir durum gözlenmediği için PP- α OC harmanlarının birbirleri ile tam bir karışım oluşturmadığı (uyumlu olmadığı) söylenebilmektedir. Çalışılan α -OC türleri bazında harmanlar için bu değerlendirme yapıldığında ise; PP-EBCQ harmanları için %10 ve %15 konsantrasyonlar için eğim PP'ye benzer şekilde, %20 ve %25 konsantrasyonlarda eğimde sapma başlarken %30 ve %35 konsantrasyonlarda eğimde farklılık belirgin bir biçimde gözlenmektedir. PP-EBCQ

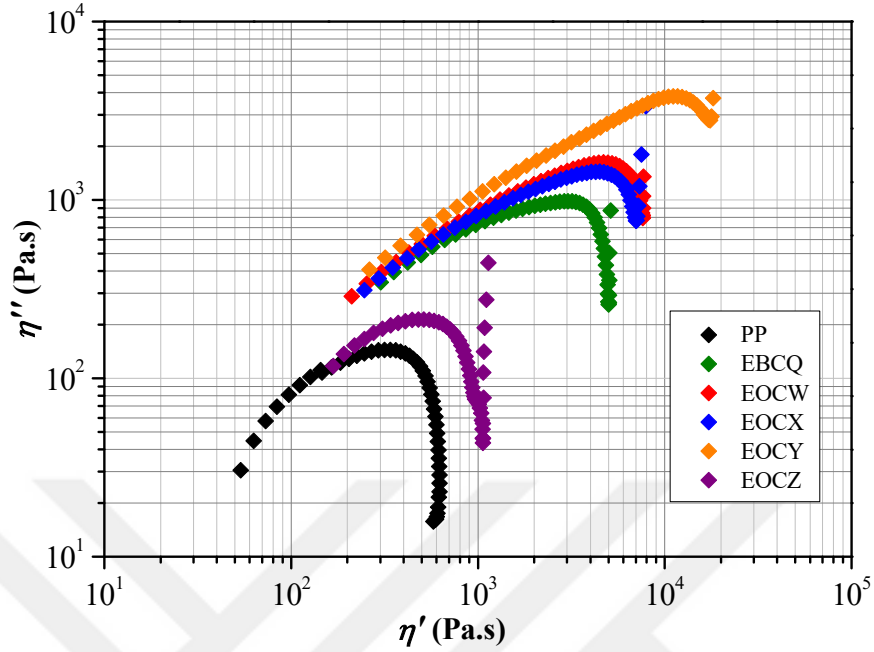
harmanlarının belirli bir konsantrasyona kadar PP ile kısmen uyumlu sonrasında ise uyumsuz olduğu söylenebilir.

PP-EOCW harmanlarında ise %10, 15 ve 20 EOCW konsantrasyonu için eğim benzer biçimde, %25 konsantrasyondan itibaren ise belirgin bir sapma gösterdiği görülmektedir. PP-EOCX ve PP-EOCY harmanları için %10-15 EOCX/EOCY konsantrasyonları için eğim benzer şekilde, %20 konsantrasyondan itibaren sapmalar belirginleşmektedir. EOCZ ile hazırlanan harmanlarda belirgin bir eğilim gözlenmemektedir. Eğimlerin her konsantrasyon için PP'ye en yakın olduğu gözlenmektedir. Diğer harmanların PP'ye göre eğimleri kıyaslandığında en büyük sapmaların EOCW ve EOCY ile hazırlanan harmanlarda olduğu söylenebilmektedir. SCB ve LCB en yüksek olan bu iki α -OC türünün bu şekilde bir reolojik çıktı vermesi PP matriks ile uyumlarının en az olması değerlendirmesini desteklemektedir.

Faz dışı viskozitenin, başka bir deyiş ile kompleks viskozitenin sanal kısmının (η''), dinamik viskoziteye karşı (kompleks viskozitenin gerçek kısmı, η') çizilerek oluşturulan Cole-Cole çizimleri, iki fazlı polimer sistemlerinin kısmi karışabilirliğini ve birbirleri ile uyumunu yorumlamak için başvuru reolojik yöntemlerden birisidir.

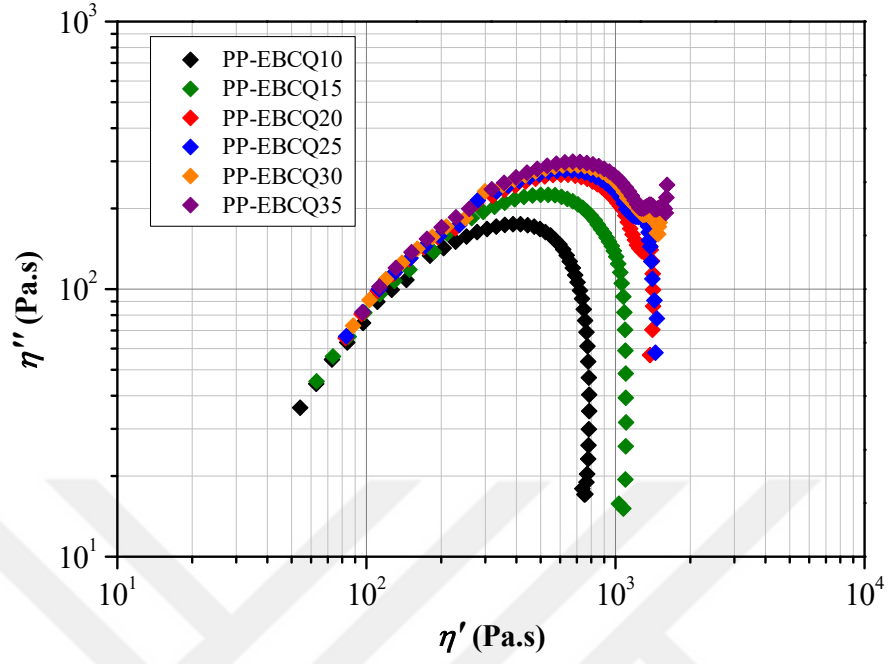
Bu çizimlere dayanarak, düzgün yarı daire şeklinde bir eğri polimer harmanlarının eriyik halde bileşenleri arasında iyi bir uyum olduğunu ve homojen bir sistem oluşturduğunu göstermektedir. Bu durumdan sapmalar gözleendiği takdirde; faz heterojenliği ve bileşenlerin birbiri ile karışmaması (immiscibility) olarak değerlendirilmektedir (Ren ve diğ., 2016).

PP, α -OC'ler ve PP- α OC harmanları için oluşturulan Cole-Cole çizimleri Şekil 4.83-4.88'de verilmektedir.

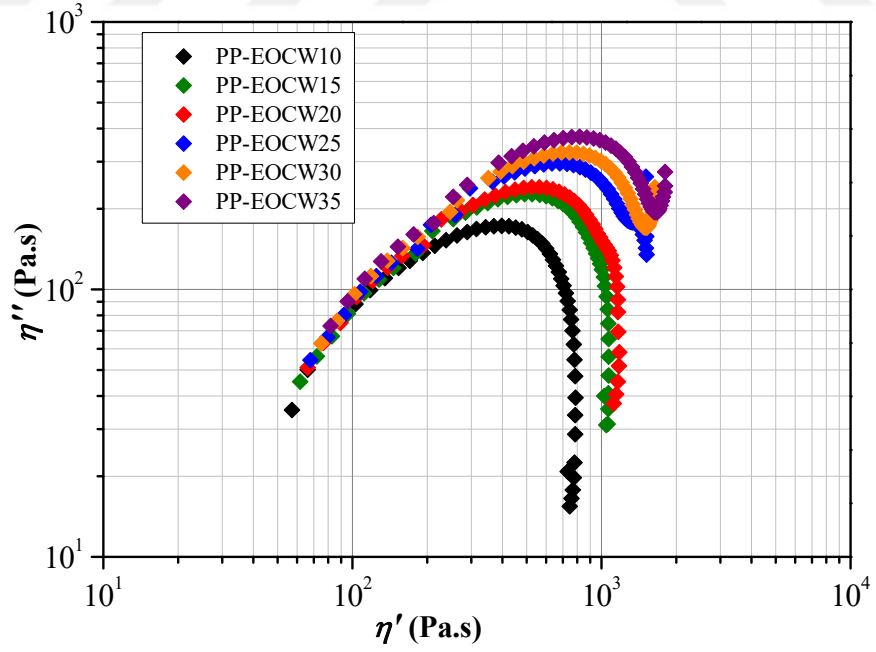


Şekil 4.83: PP ve α -OC'ler için Cole-Cole çizimleri

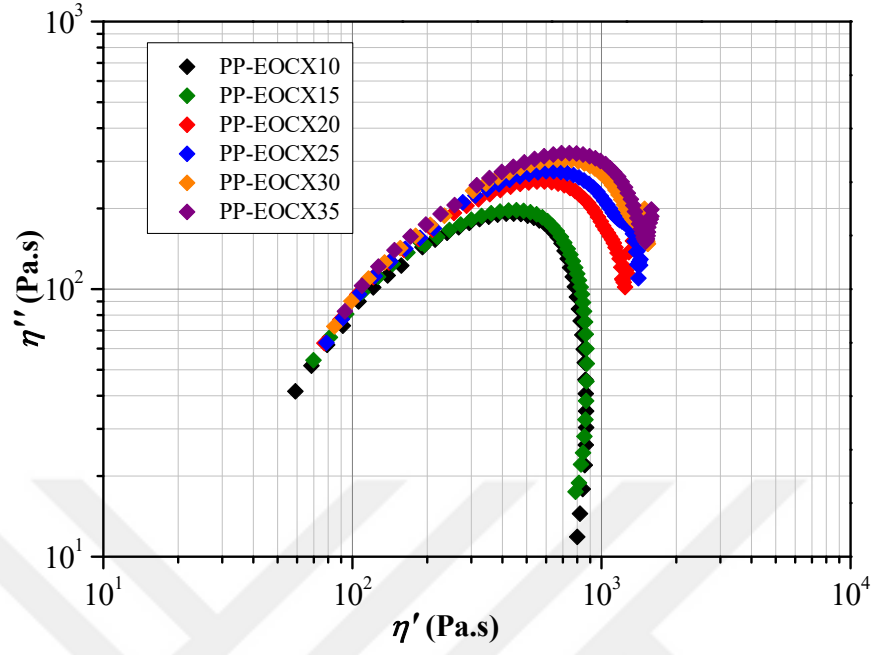
Şekil 4.83'e bakıldığında Cole-Cole çizimlerinin tipik yarı dairesel şekline en uyum gösterenin PP olduğu görülmektedir. PP'nin göstermiş olduğu yarı dairesel şeklin çapına en yakın EOCZ'de rastlanmaktadır. 1-büten içeren EBCQ de yarı dairesel şekil göstermekle birlikte daha yüksek çapa sahiptir. 1-okten içeren EOC'ler kendi içinde karşılaştırıldığında ise kononomer oranı ve zincir dallanma yoğunluğu arttıkça yarı dairesel şekilden sapmalar başlamakta ve yarı dairesel şeklin çapı artmaktadır. Chen ve diğ. (2012); de farklı zincir dallanma yoğunluğu gösteren alçak yoğunluklu polietilen (LDPE), lineer alçak yoğunluklu polietilen (LLDPE) ve ultra yüksek molekül ağırlıklı yoğunluklu polietilen (UHMWPE) ile hazırladıkları çeşitli harmanlarda; zincir dallanma yoğunluğu ve molekül ağırlığı arttıkça yarı dairesel Cole-Cole eğrilerinin çaplarının arttığını gözlemlemişlerdir.



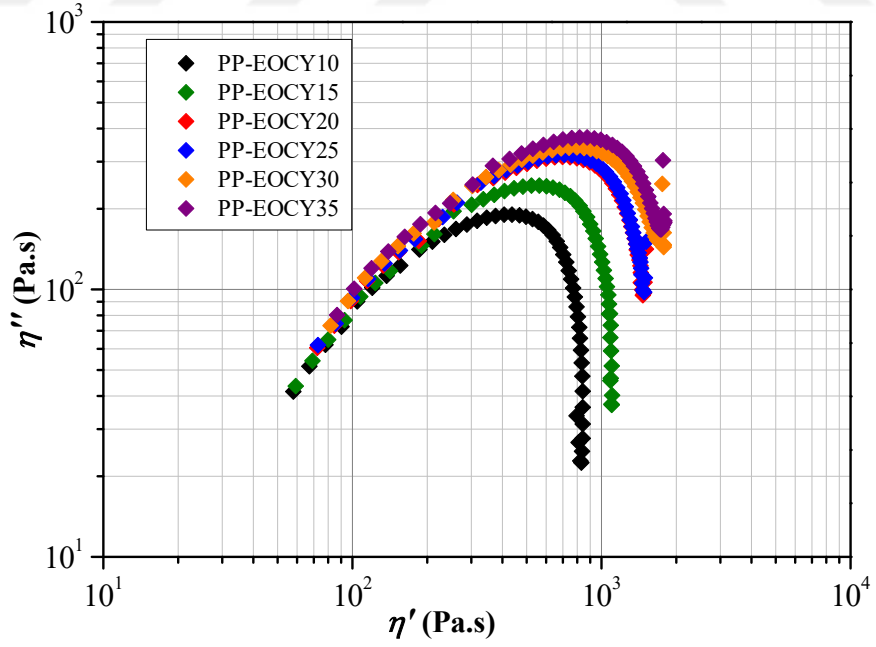
Şekil 4.84: PP-EBCQ harmanları için Cole-Cole çizimleri



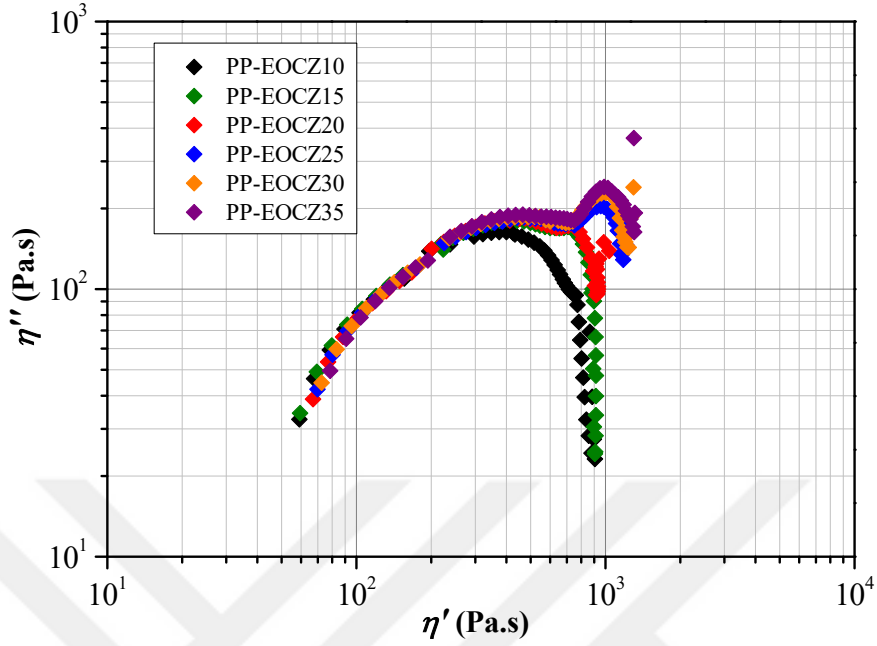
Şekil 4.85: PP-EOCW harmanları için Cole-Cole çizimleri



Şekil 4.86: PP-EOCX harmanları için Cole-Cole çizimleri



Şekil 4.87: PP-EOCY harmanları için Cole-Cole çizimleri



Şekil 4.88: PP-EOCZ harmanları için Cole-Cole çizimleri

Şekil 4.84'te Cole-Cole çizimleri verilen PP-EBCQ harmanlarına bakıldığında; EBCQ konsantrasyonu arttıkça yarı dairesel çapın arttığı, %20 konsantrasyondan itibaren ise ikinci bir pik şeklinde beliren kısımların olduğu, %30 konsantrasyondan itibaren ise kuyruk (tail) oluştuğu görülmektedir. Yukarıda yapılan yorumlarda ve atıf yapılan literatürde belirtildiği gibi yarı dairesel şeklin çapının arttıkça harmanı oluşturan bileşenlerin birbiri ile uyumunun azaldığı görülmektedir. Yüksek dinamik viskozite değerlerinde gözlemlenen ikinci pik şeklindeki oluşumlar ise matriks (PP) içerisinde dağılan damlacıkların (α -OC) gevşemesi ile ilgili bir çıktıdır (Lopez-Barron ve Macosko, 2014). Farklı gevşeme zamanlarına göre yarı dairesel şekil üzerindeki ikinci pikler farklı dinamik viskozite değerlerinde kendini göstermektedir. α -OC bileşeninin gevşeme zamanı PP'ye göre daha yüksek olduğu için, α -OC konsantrasyonu arttıkça ikinci pikin gözlemlendiği dinamik viskozite değeri de artış göstererek sağa doğru kaymaktadır.

PP-EOCW harmanları için oluşturulan Cole-Cole çizimleri incelendiğinde (Şekil 4.85); %25 EOCW konsantrasyonundan itibaren yarı dairesel şekillerde ikinci pik ve %30 EOCW konsantrasyonundan itibaren de belirgin kuyruk oluşumu gözlenmektedir. EOCW konsantrasyonu arttıkça da yarı dairesel şeklin çapı giderek artmaktadır. %25 konsantrasyondan itibaren ise yarı dairesel şekilden sapma, PP ile EOCW'nin uyumsuzluğunun bu noktadan

itibaren daha belirgin bir biçimde gözlemlenmesini sağlamaktadır. EBCQ'ye kıyasla yarı dairesel şekilden sapmaların daha düşük konsantrasyonda gerçekleştiği görülmektedir. Cole-Cole çizimlerinde, yüksek dinamik viskozite değerlerinde gözlemlenen kuyruk şeklindeki çıktı literatürde damlacık-matriks morfolojisinden eş-sürekli morfolojiye geçişin başlaması ve bu kuyruk uzunluğu geniş bir bantta arttıkça da tamamen eş-sürekli morfoloji gözlemlendiği rapor edilmiştir (Lopez-Barron ve Macosko, 2014; Lopez-Barron ve Macosko, 2012; Lopez-Barron ve Macosko, 2010, Li ve diğ., 2006(a)).

PP-EOCX harmanları için oluşturulan Cole-Cole çizimlerinde (Şekil 4.86), %20 EOCX konsantrasyonundan itibaren yarı dairesel şeklin çapının arttığı ve %30 konsantrasyondan sonra kuyruk oluşumunun daha belirgin olduğu gözlemlenmektedir. PP-EOCY harmanları için ise diğer α -OC'lerde gözlemlendiği gibi EOCY konsantrasyonu arttıkça yarı dairesel şeklin çapının arttığı ve yarı dairesel şekilden sapmaların başladığı (Şekil 4.87), %25 konsantrasyondan itibaren kuyruk oluşumunun hafifçe gözlemlendiği; %30 ve %35 konsantrasyonlarda belirginleştiği söylenebilmektedir.

Şekil 4.88'de verilen PP-EOCZ harmanları için Cole-Cole çizimlerinde yarı dairesel şekillerin çaplarının tüm konsantrasyonlar için yaklaşık aynı olduğu, %25 EOCZ konsantrasyonundan itibaren ikinci bir pik oluşumunun oldukça belirgin bir biçimde ortaya çıktığı görülmektedir. Belirgin ikincil piklerin, EOCZ'nin diğer α -OC'lere göre PP'ye daha uyumlu bir şekilde karışması ve karışım oluşan harman içerisinde yüksek dinamik viskozite değerlerinde gevşeme göstermesi olarak yorumlanmaktadır. Benzer bulgu ve değerlendirmeler Lopez-Barron ve Macosko (2014)'ün polistiren ve polistiren- β -polimetil metakrilat diblok kopolimer harmanları için oluşturdukları Cole-Cole çizimlerinde de elde edilmiştir.

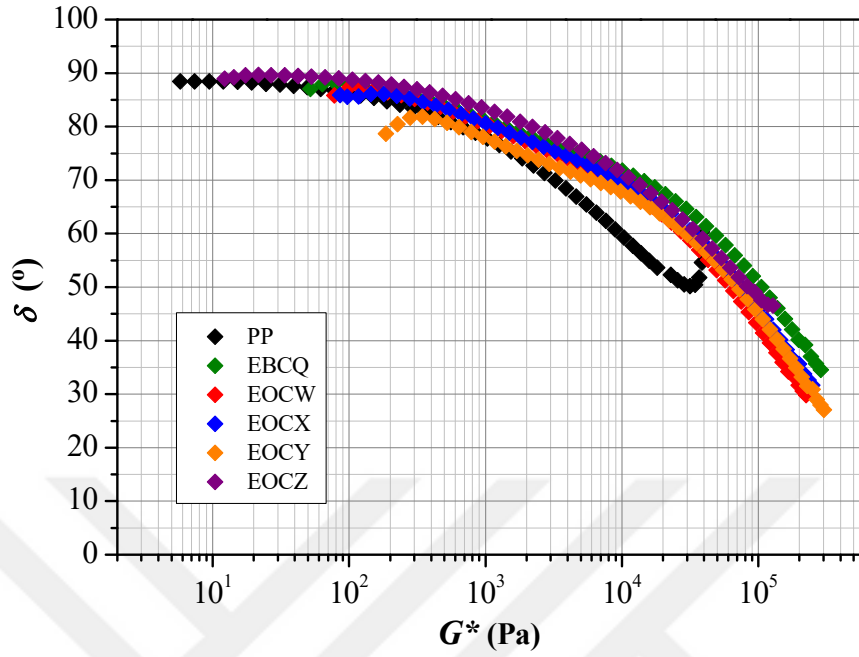
PP-EOCW, PP-EOCX ve PP-EOCY harmanları için Cole-Cole çizimlerinde %30 konsantrasyon ve sonrasında belirgin ve düzenli bir biçimde gözlemlenen kuyruk oluşumu yukarıda da belirtilen literatür bulgularına paralel şekilde (Lopez-Barron ve Macosko, 2010, Li ve diğ., 2006(a)), SEM fotoğraflarında da değerlendirildiği üzere damlacık-matriks morfolojisinden yavaş yavaş eş sürekli morfolojiye geçişin olduğu konsantrasyonlardır.

Kompleks elastik modülünün (G^*), faz açısı (δ) ile değişimini ifade eden van Gurp-Palmen çizimleri literatürde ilk olarak zaman sıcaklık üstdüşüm (time temperature superposition) prensibinin validasyonu için uygulanan bir analiz olarak yer almakta iken sonraki çalışmalarda

birbiri ile tam karışmayan polimer harman bileşenlerinin birbiri ile uyumunun yorumlanması için de başvurulan bir yöntem olmuştur (van Gurp ve Palmen, 1998; Macabucas ve Demarquette, 2002; Li ve diğ., 2006(a)). van Gurp-Palmen çizimleri lineer polimerlerin polidispersitesi ve uzun zincir dallanmalarının aydınlatılmasında da birçok çalışmada yer almıştır (Schulze ve diğ., 2005; Trinkle ve diğ., 2002; Trinkle ve Friedrich, 2001; Malmberg ve diğ., 2002; Hatzikirakos, 2000).

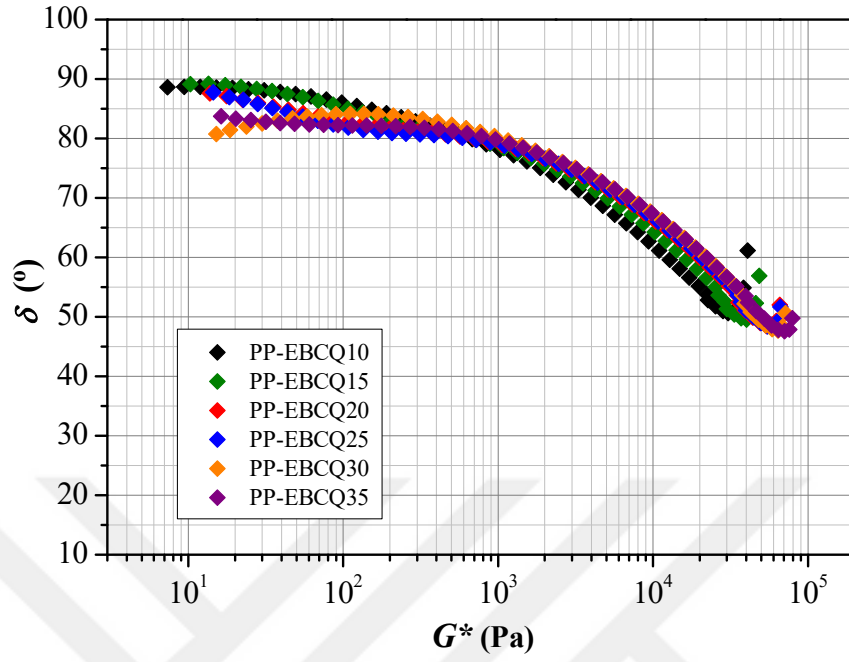
Li ve diğ. (2006(b)); polimetil metakrilat (PMMA) ve polistiren-ko-maleik anhidrit (PSMA) harmanlarının damlacık-matriks ve eş sürekli morfolojileri ile reolojik özellikleri arasındaki ilişkiyi kurdukları çalışmalarında ayrı iki faz şeklinde davranış gösteren polimer harman sistemlerinin uzun zincir dallanması gösteren polimerler ile benzer doğrultuda reolojik çıktılar verdiğini ve van-Gurp Palmen çizimlerinde karakteristik şekilleri olduğunu belirtmişlerdir. Homojen lineer yapıdaki polimerler için yüksek G^* değerlerinden düşük G^* değerlerine doğru $\delta = 90^\circ$ 'ye doğru bir plato gözlenmektedir. İki fazlı polimer sistemleri için ise düşük G^* bölgesinde farklı şekiller gözlenebilmektedir. Faz ayrımı ya da faz uyumsuzluğu gözlemlenen sistemler için benzer biçimde; van Gurp-Palmen eğrisi düşük G^* bölgesinde düşük faz açılarına doğru kaymaktadır. Bu durum düşük frekans bölgelerinde artan elastikliğin bir göstegesidir. İki fazlı sistemlerde damlacık-matriks morfolojisi için düşük G^* bölgesinde hafif vadi şekli gözlemlenirken, eş-sürekli morfoloji için ise eğri bir maksimumdan geçerek artan G^* ile azalmaktadır (Hoesini ve diğ., 2017; Lopez-Barron ve Macosko, 2014; Li ve diğ., 2006(a)).

PP ve α -OC'ler ile PP- α OC harmanları için oluşturulan van Gurp-Palmen çizimleri Şekil 4.89-4.94'te verilmektedir.

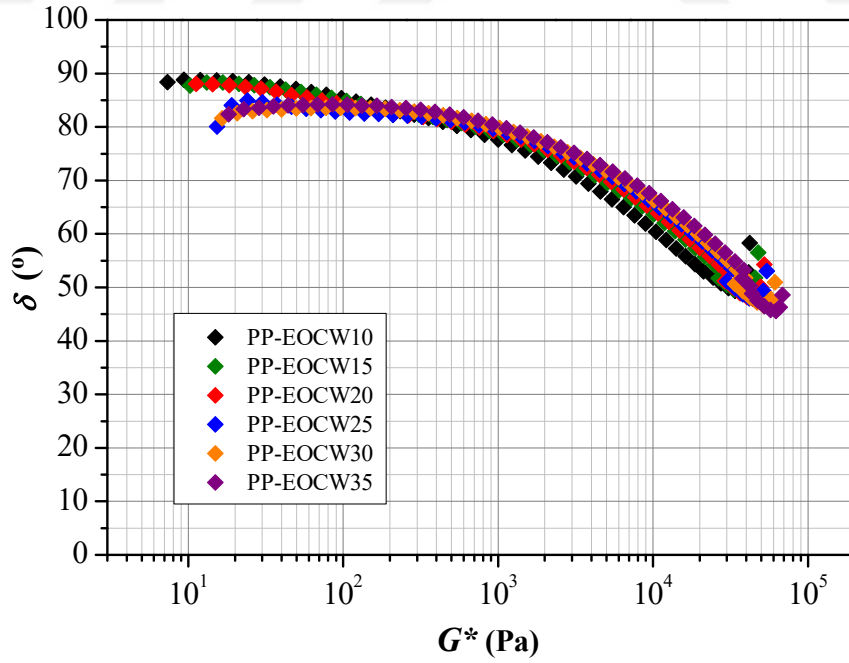


Şekil 4.89: PP ve α -OC'ler için van Gurp-Palmen çizimleri

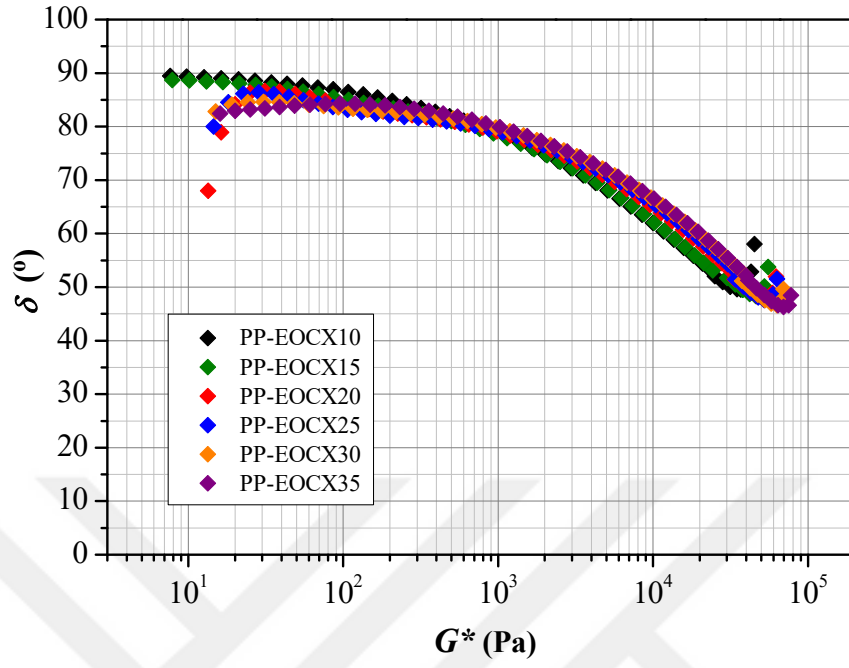
Garcia-Franco ve diğ. (2005) farklı okten oranlarındaki etilen okten kopolimerlerinin reolojik özelliklerini inceledikleri çalışmalarında oluşturdukları van Gurp-Palmen çizimlerinde δ 'nın komonomer oranına (1-okten) oldukça bağlı değişim gösterdiğini belirtmişlerdir. Komonomer oranı arttıkça δ 'nın düştüğünü gözlemlemişlerdir. Şekil 4.86'ya bakıldığında, yaklaşık aynı molekül ağırlığında olan α -OC'ler (EOCX ve EOCW) için komonomer oranı arttıkça bu düşüşün gözlendiği söylenebilmektedir ancak bu çalışmada molekül ağırlığının etkisi van Gurp-Palmen çizimlerinde daha belirgin gözlemlenmektedir. Molekül ağırlığı arttıkça δ düşmüş ve G^* sağa kaymıştır. Ayrıca molekül ağırlığı arttıkça plato oluşumu giderek azalmış ve en yüksek molekül ağırlığına sahip EOCY'de tamamen kaybolmuştur. En düşük molekül ağırlığına sahip olan EOCZ ise en geniş platoyu göstermekte ve PP ile benzer eğilimi izlemektedir.



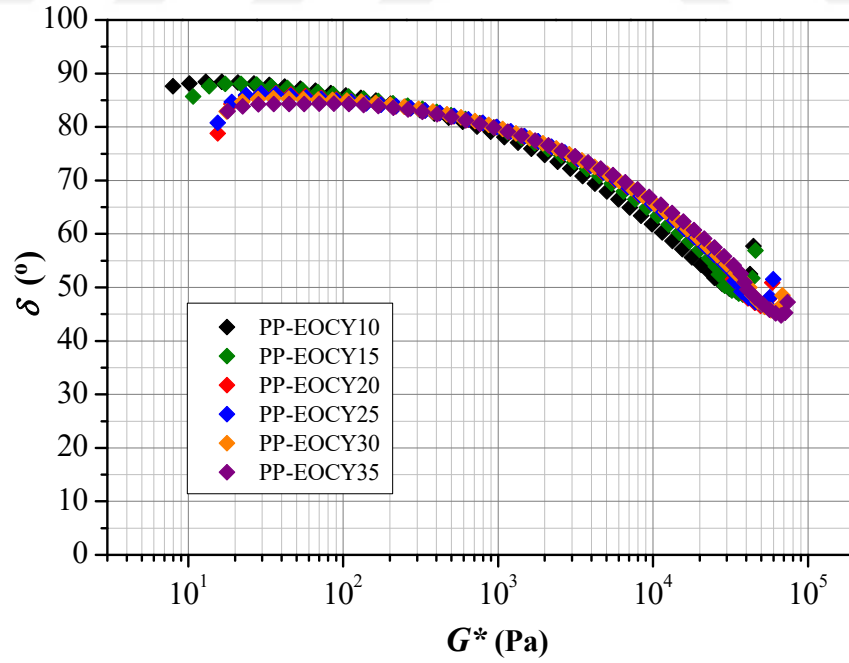
Şekil 4.90: PP-EBCQ harmanları için van Gurp-Palmen çizimleri



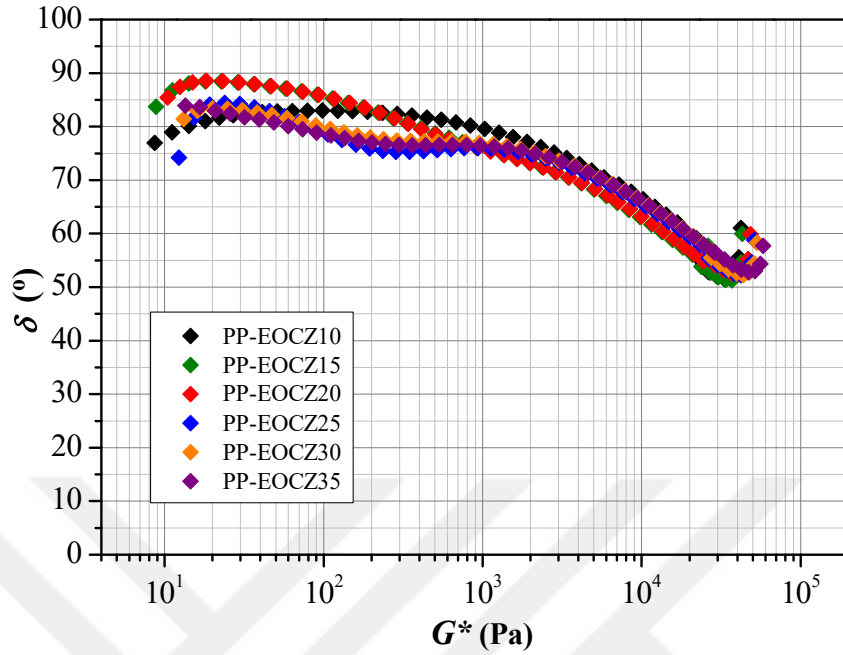
Şekil 4.91: PP-EOCW harmanları için van Gurp-Palmen çizimleri



Şekil 4.92: PP-EOCX harmanları için van Gurp-Palmen çizimleri



Şekil 4.93: PP-EOCY harmanları için van Gurp-Palmen çizimleri



Şekil 4.94: PP-EOCZ harmanları için van Gurp-Palmen çizimleri

PP- α OC harmanlarının van Gurp-Palmen çizimlerine bakıldığında, PP-EBCQ harmanları için (Şekil 4.90); %10-15 konsantrasyonlarında plato oluşumu, %20-25 konsantrasyonlarda hafifçe vadi oluşumuna benzer bir eğilim ve %30-35 konsantrasyonlarda maksimumdan geçen sonrasında düşük G^* bölgesinde azalma eğilimine geçen bir eğri verdiği görülmektedir. Şekil 4.91’de verilen PP-EOCW harmanları için ise %10-20 konsantrasyonlar arası plato oluşumu gözlemlendiği ancak EOCW konsantrasyonu arttıkça plato bantlarının daralarak bir düşük konsantrasyona göre daha yüksek G^* bölgesinde sonlandığı, %25-35 konsantrasyonlar için maksimum tepe noktası vererek azalış eğilimine geçtiği, gözlenen maksimum tepe noktasının konsantrasyon arttıkça arttığı gözlenmektedir. Yukarıda verilen açıklamalarda ve referanslarda maksimum tepe noktası oluşumu gözlenip faz açısının düşük G^* bölgelerinde düşmesi eş-şürekli morfolojiye ait karakteristik iken, vadi şeklinde oluşumlar damlacık matriks morfolojisine ait karakteristikler olarak belirtilmektedir. Bu çalışmada gözlemlenen durumda ise, her iki karakteristiğe de rastlanmaktadır. PP matriks ile en uyumlu α -OC olan EOCZ’nin PP ile oluşturduğu harmanların van Gulp-Parmen çizimlerine bakıldığında (Şekil 4.94), %15 ve sonrası tüm konsantrasyonlar için vadi oluşumu gözlemlendiği, diğer bir ifade ile tüm konsantrasyonlarda PP ile uyumlu bir biçimde damlacık-matriks morfolojisini sürdürdüğü gözlemlenmektedir.

Şekil 4.92’de verilen PP-EOCX harmanları için ise %10-15 EOCX konsantrasyonlarında plato oluşumu ve %20-35 konsantrasyonları için ise bir maksimumdan geçerek δ ’nın azalışa geçişi gözlenmektedir. PP-EOCY harmanlarının van Gurp-Palmen çizimlerine bakıldığında (Şekil 4.93), sadece %10 EOCY konsantrasyonunda plato oluşumu gözlemlendiği, %15-35 konsantrasyonlarında ise maksimumdan geçerek düşük G^* bölgelerinde δ ’nın azalışa geçişi görülmektedir. EOCY konsantrasyonu arttıkça δ azalmakta ve G^* artarak eğri üzerinde sağa kaymaktadır. Uzun zincir dallanması arttıkça gözlenen bu durum Vicente-Alique ve diğ. (2015)’in LLDPE/LDPE harmanları için farklı zincir dallanmalarının reolojik özelliklere etkisini gözlemlemek üzere oluşturdukları van Gurp-Palmen çizimleri ile elde ettikleri sonuçlar ile paraleldir.

Bahsi geçen maksimumdan geçip azalışa geçen eğriler literatürde eş-sürekli yapı morfolojisi için yer alan ve maksimum tepe noktasından geçip faz açısının keskin bir düşüş gösterdiği eğriler ile birebir aynı eğilimi göstermemektedir. Faz açısı düşüş göstermekte ancak bu düşüş keskin bir biçimde değildir. SEM fotoğraflarında da değerlendirildiği gibi PP-EBCQ, PP-EOCW, PP-EOCX ve PP-EOCY harmanları için %30 konsantrasyondan itibaren damlacık-matriks morfolojisinden eş sürekli yapıya hafifçe kısmen bir geçiş gözlenmektedir. Bu nedenle bu harmanlar için van Gurp-Palmen çizimlerinde de her iki karakteristiğin etkisi görülmektedir. PP-EOCZ harmanları için ise tüm konsantrasyonlarda damlacık-matriks morfolojisi PP ile EOCZ’nin tam uyumu ile gözlenmektedir. Yukarıda da bahsedildiği üzere van Gurp-Palmen çizimlerindeki vadi şeklindeki eğilim ile morfoloji ilişkisi örtüşmektedir.

Literatürde, polimer matriks içerisinde dağıtılan elastomerlerin uzun zincir dallanmasından kaynaklı arayüzey etkileşimi ve bu etkinin morfolojinin gelişimindeki etkisinin, başka bir deyişle matriks elastomer uyumunun değerlendirilmesi amacıyla polimer elastomer harmanları için kullanılan reolojik modellerden en kapsamlı olanı Palierne modelidir (Graebling ve diğ., 1993(a,b); Tarashi ve diğ., 2019). Palierne modeli matriks (PP) içerisindeki damlacıkların (α -OC) arayüzey etkileşiminden kaynaklı elastik tepkileri ile ilgili bilgi vermektedir. Birbiri ile karışmayan harmanlar için Palierne modeli kompleks modülünü (G^*) ω ’nın fonksiyonu olarak;

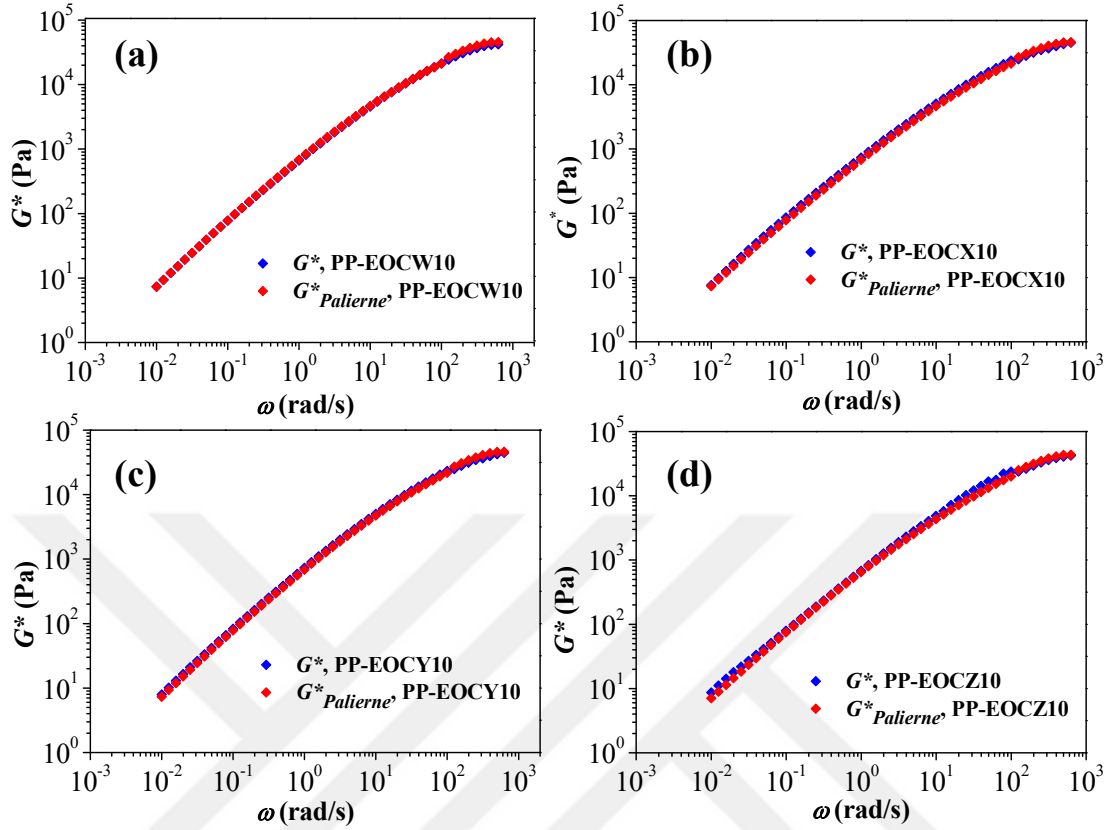
$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \frac{1 + 3\varphi_d H^*(\omega)}{1 - 2\varphi_d H^*(\omega)} \quad (4.4)$$

şeklinde ifade etmektedir. Bu denklemdeki $H^*(\omega)$ ise;

$$H^*(\omega) = \frac{4 \left(\frac{\alpha}{R} \right) [2G_m^*(\omega) + 5G_d^*(\omega)] + [G_d^*(\omega) - G_m^*(\omega)][16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)]}{40 \left(\frac{\alpha}{R} \right) [G_m^*(\omega) + G_d^*(\omega)] + [2G_d^*(\omega) + 3G_m^*(\omega)][16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)]} \quad (4.5)$$

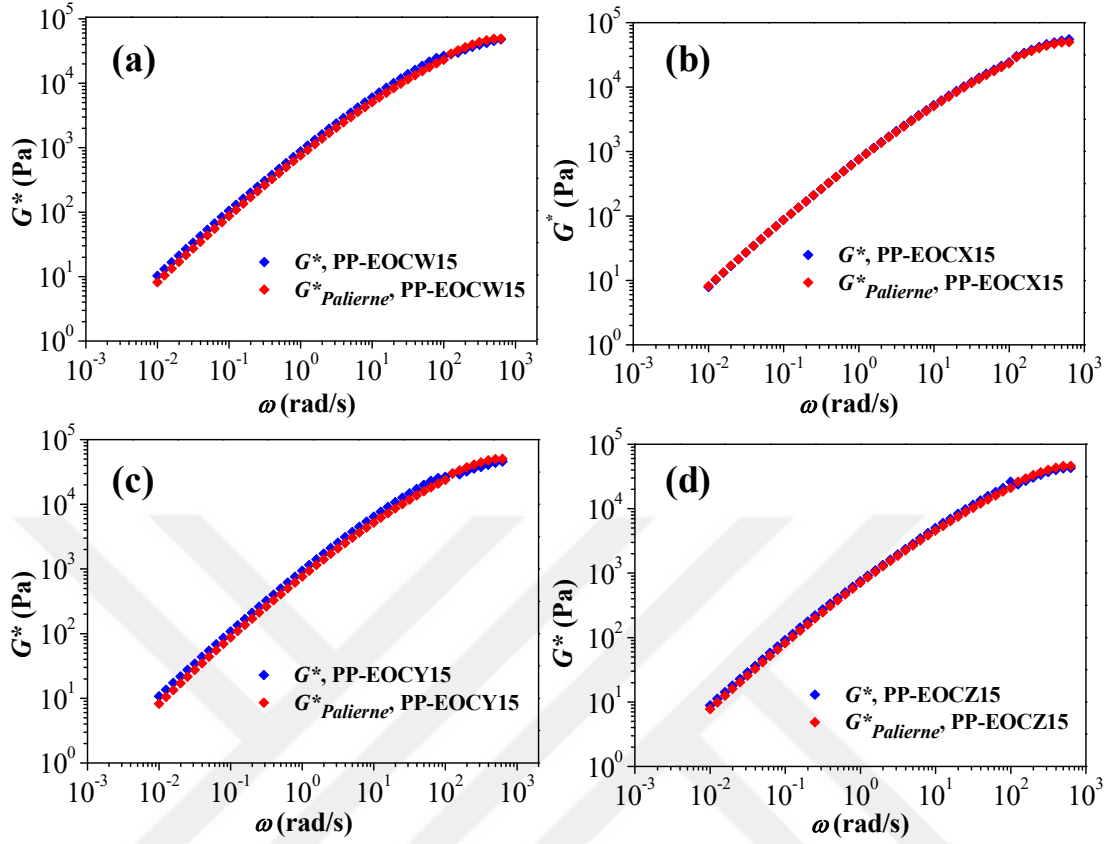
olarak verilmektedir. Bu denklemlerde; “*m*” ve “*d*” alt indisleri sırasıyla matriks ve matriks içerisinde dağıtılan fazı simgelemektedir. α ve R ’ye bağlı olarak hesaplanmış katsayılar; α arayüzey gerilimini, R ise matriks içerisinde dağıtılan damlacıkların hacimsel ortalama çapını ifade etmektedir. ϕ_d ise matriks içerisinde dağıtılan fazın hacimsel kesri olarak tanımlanmaktadır.

Yukarıdaki formüller kullanılarak PP- α OC harmanlarına Palierne modeli uygulanmış ve bu modelden hesaplanan G^* değerleri ile deneysel olarak bulunan G^* değerleri aynı grafikte çizilerek iki eğri arasındaki ilişkiden harmanların matriks ve elastomer (α -OC) bileşenlerinin birbirleri ile uyumu değerlendirilmiştir. EOC ile hazırlanan tüm harmanlar için Palierne modeli ile hesaplanan kompleks modülü ($G^*_{Palierne}$) ve deneysel olarak bulunan kompleks modülünün (G^*) açısal hıza karşı (ω) çizildiği grafikler Şekil 4.95-4.100’de verilmektedir.



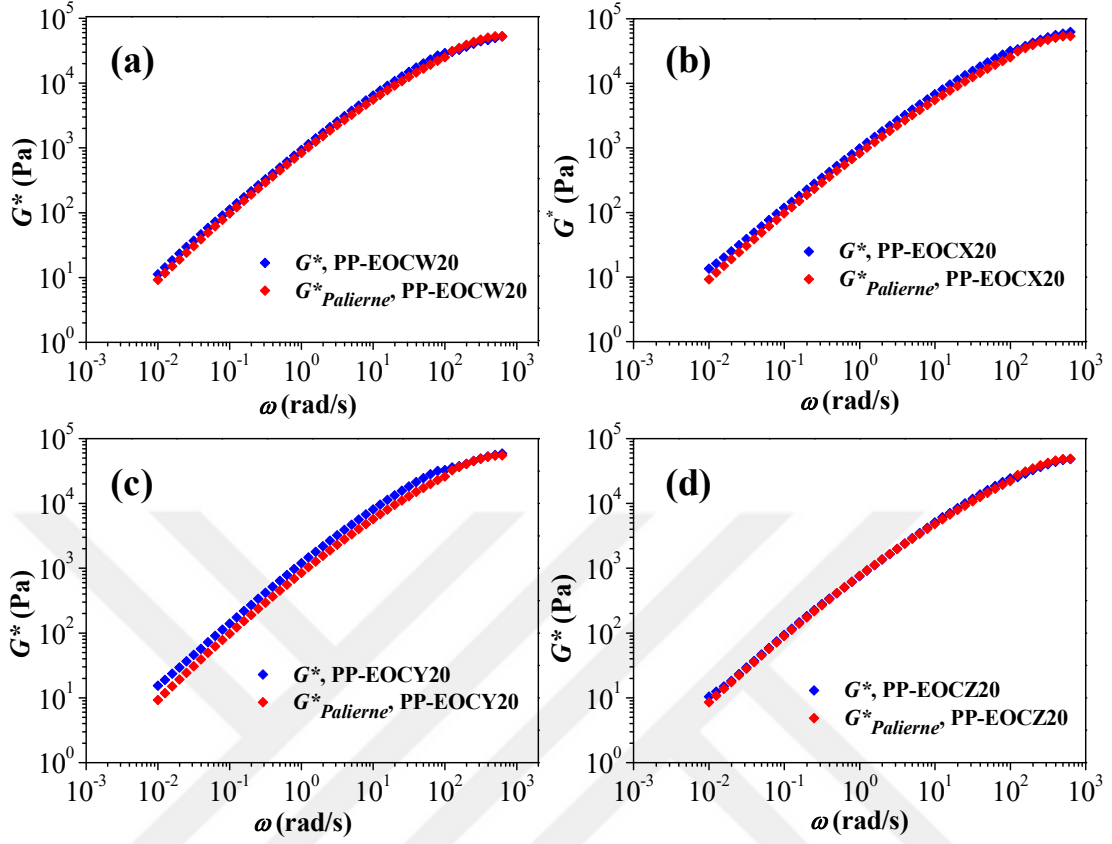
Şekil 4.95: PP- α OC harmanları için G^* - ω ve $G^*_{Palierne}$ - ω değişimi (a) PP-EOCW10, (b) PP-EOCX10, (c) PP-EOCY10 ve (d) PP-EOCZ10

Palierne modelinin uygulandığı grafikler incelendiğinde; %10 α -OC konsantrasyonu için (Şekil 4.95); PP-EOCW, PP-EOCX ve PP-EOCY harmanlarının tüm frekans aralığında model ile uyumlu, PP-EOCZ harmanını için ise ω : 0,01 - 0,1 rad/s ve ω : 10-100 rad/s aralığında modelden pozitif yönde az bir sapma gözlemlenirken bu aralıklar haricinde model ile uyumlu olduğu gözlemlenmektedir.



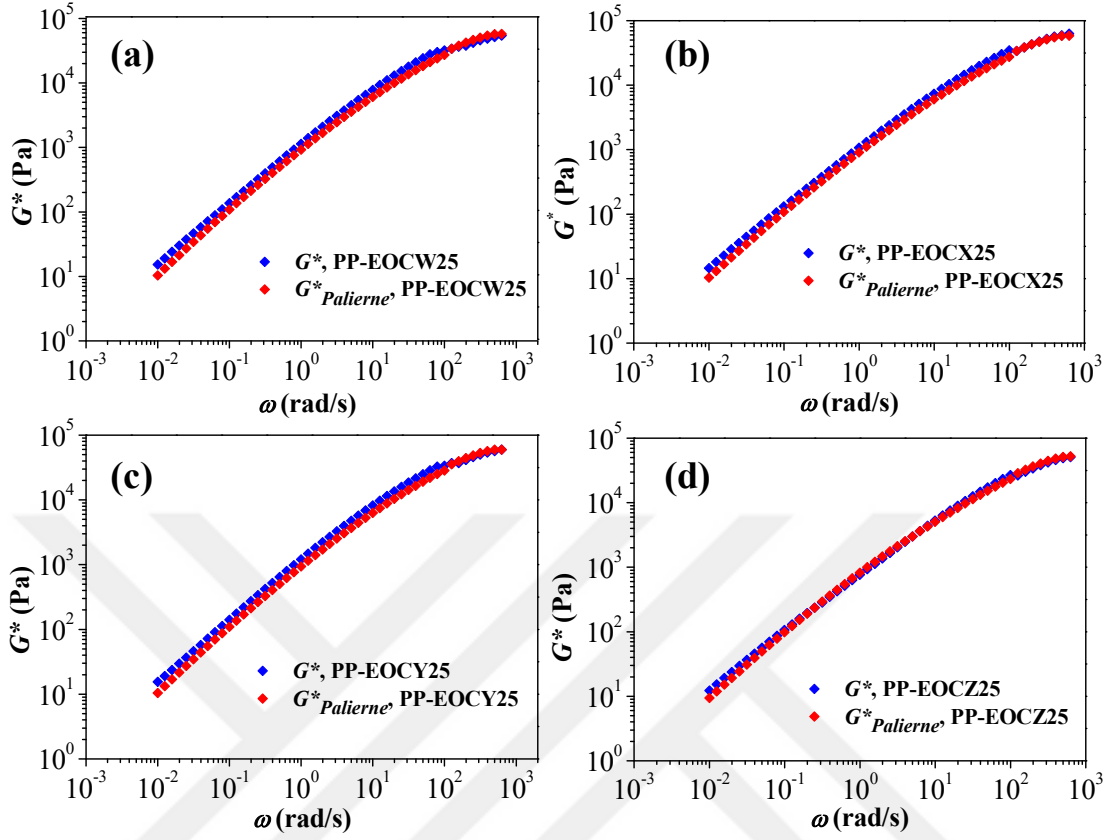
Şekil 4.96: PP- α OC harmanları için G^* - ω ve $G^*_{Palierne}$ - ω değişimi (a) PP-EOCW15, (b) PP-EOCX15, (c) PP-EOCY15 ve (d) PP-EOCZ15

Şekil 4.96’da %15 α -OC konsantrasyonu için sonuçlar karşılaştırıldığında ise; PP-EOCW ve PP-EOCY harmanları için ω : 100 rad/s’e kadar pozitif yönde modelden bir miktar sapma görülürken bu değerden sonra model ile uyum gözlemlenmektedir. PP-EOCX ve PP-EOCZ harmanları ise bu konsantrasyon değerinde model ile tüm frekans aralığında uyumlu olarak değerlendirilmiştir.



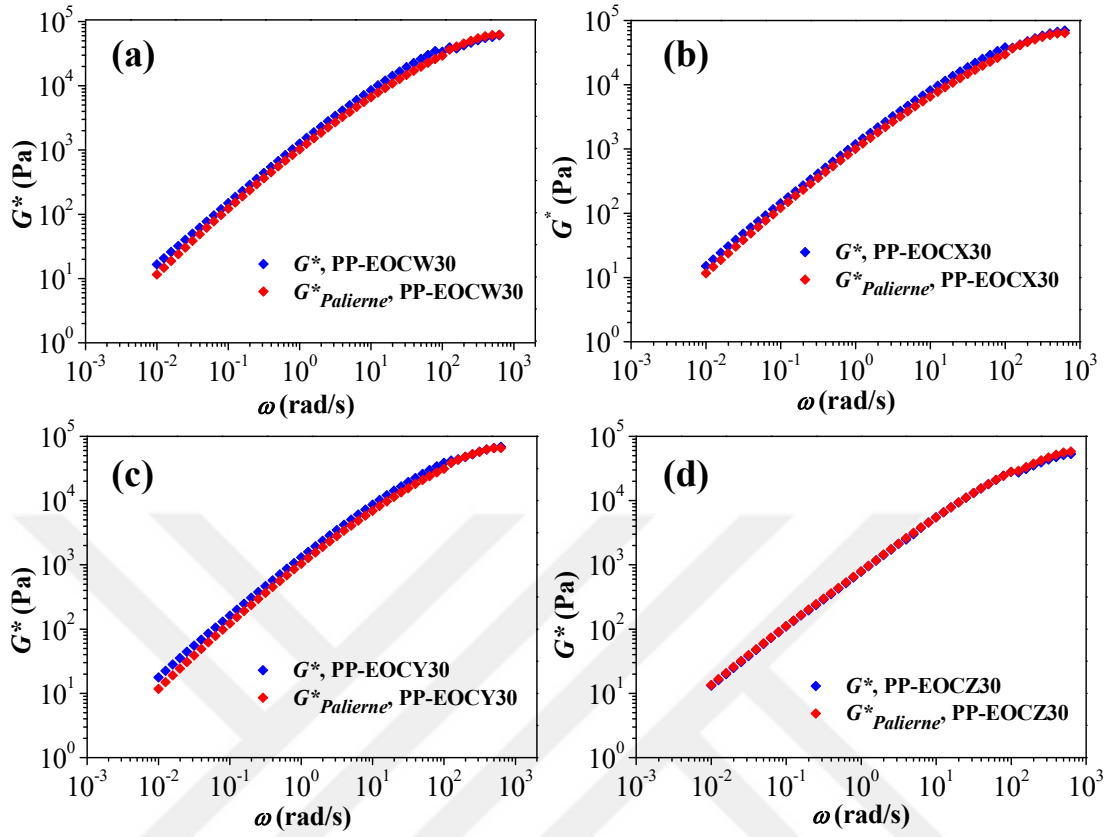
Şekil 4.97: PP- α OC harmanları için G^* - ω ve $G^*_{Palierne}$ - ω değişimi (a) PP-EOCW20, (b) PP-EOCX20, (c) PP-EOCY20 ve (d) PP-EOCZ20

%20 α -OC konsantrasyonu değerinde (Şekil 4.97), PP-EOCW, PP-EOCX ve PP-EOCY harmanları ω : 100 -200 rad/s arası modele uyum gösterirken öncesinde pozitif yönde sapmalar göstermiştir. Modelden sapma derecesi en yüksek PP-EOCY harmanında izlenmektedir. PP-EOCZ harmanı tüm frekans aralığında modele uyum göstermektedir.



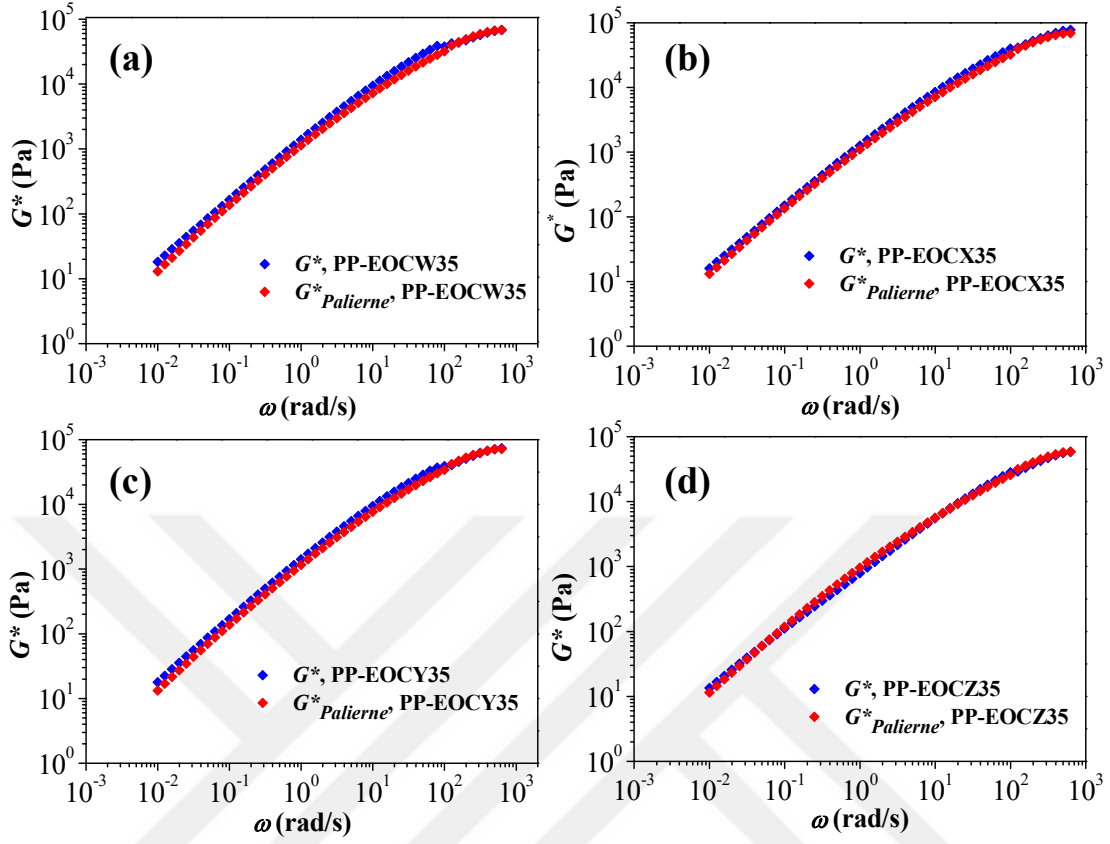
Şekil 4.98: PP- α OC harmanları için G^* - ω ve $G^*_{Palierne}$ - ω değişimi (a) PP-EOCW25, (b) PP-EOCX25, (c) PP-EOCY25 ve (d) PP-EOCZ25

Şekil 4.98’de verilen %25 α -OC konsantrasyonu için grafiklere bakıldığında ise; PP-EOCW, PP-EOCX ve PP-EOCY harmanları için ω : 100 rad/s’e kadar pozitif yönde sapma, bu değerden sonra ise modele uyum gösterdikleri görülürken, PP-EOCZ harmanı için düşük frekans aralığında modelden az miktarda pozitif yönde sapmanın ardından ω : 0,1 rad/s değerinden başlayarak modele uyum gösterdiği söylenebilmektedir.



Şekil 4.99: PP- α OC harmanları için G^* - ω ve $G^*_{Palierne}$ - ω değişimi (a) PP-EOCW30, (b) PP-EOCX30, (c) PP-EOCY30 ve (d) PP-EOCZ30

%30 ve %35 α -OC konsantrasyonlarının Palierne modeli ile değerlendirildiği Şekil 4.99 ve 4.100'e bakıldığında; PP-EOCW, PP-EOCX ve PP-EOCY harmanları için ω : 100 - 200 rad/s'e kadar pozitif yönde sapma ve bu değerden sonra modelden kısmen negatif yönde sapmalar gözlenmektedir. Bu 3 harmanın modelden sapma dereceleri kıyaslandığında en çok sapmanın PP-EOCY harmanlarında, sonrasında ise PP-EOCW harmanlarında olduğu söylenebilmektedir. PP-EOCZ harmanlarının ise tüm konsantrasyonlar için tüm frekans aralığında modele birebir uyum gösterdiği gözlenmektedir.



Şekil 4.100: PP- α OC harmanları için G^* - ω ve $G^*_{Palierne}$ - ω değişimi (a) PP-EOCW35, (b) PP-EOCX35, (c) PP-EOCY35 ve (d) PP-EOCZ35

Tarashi ve diğ. (2019); yapmış oldukları çalışmada polipropilen ve etilen okten kopolimeri ile çeşitli konsantrasyonlarda harmanlar hazırlamışlar, bu harmanların reolojik özelliklerini inceleyerek Palierne modelini uygulamışlar ve etilen okten kopolimerinin uzun zincir dallanma etkisinden kaynaklı PP matriks ile arayüzey ilişkisini reolojik çıktılarla yorumlayarak morfoloji ile ilişkilendirmeye çalışmışlardır. Düşük frekans bölgelerinde elde ettikleri deneysel sonuçların, Palierne modeli ile hesaplanan değerlere göre pozitif yönde sapmalar gösterdiği bulgusunu rapor eden yazarlar bu durumu harman içerisinde etilen okten kopolimeri damlacıklarının PP matriks ile oluşturduğu zincir dallanmasının artmasından kaynaklı dolaşıklık (entanglement) yarattığı ve birbirleri ile ara bağlantısallık oluşturması (interconnectivity) ile açıklamışlardır. Eriyik harmanlama esnasında termomekanik olarak uyarılmış PP makroradikallerinin arayüzeyde daha stabil olan ve daha uzun zincirli etilen okten makroradikallerine aşılması ile istenilen dolaşıklık yaratarak etilen okten kopolimer damlacık iletkenliğinin sağlandığı ile de bu harmanların hazırlanma gerekçesini belirtmişlerdir.

Choi ve diğ. (2000) polimetil metakrilat (PMMA) ve polibütül akrilat (PBA) harmanlarının reolojik özelliklerini Palierne modeli ile incelediklerinde düşük frekans aralıklarında benzer pozitif sapmalara rastlamışlar ve yüksek arayüzey etkileşimi ve ek gerilmeden kaynaklandığını düşünmüşlerdir. PP / PET / SEBS harmanlarının reolojik özelliklerini çalışan Mostofi ve diğ. (2009) Palierne modelini uygulamış olduğu sonuçlarında düşük frekans bölgelerinde gözlemledikleri pozitif yöndeki sapmaları, SEBS'in yüksek elastik yapısından dolayı PP matriks içerisinde kümeleşme oluşturarak ek elastik tepkiler oluşturması ile açıklamışlardır. Düşük frekans bölgesinde Palierne modelinden pozitif yönde sapmanın rapor edildiği bir diğer çalışma ise Bousmina ve Muller (1993) tarafından PMMA / kauçuk harmanları ile ilgili olup, sapmaların kauçuk damlacıklarının ara bağlantısalılığı ve kümeleşmesinden ileri geldiği sürülmüştür.

Bu çalışmada da, Palierne modeline göre hesaplanan kompleks modülünün frekans ile değişimi, deneysel olarak elde edilen kompleks modülünün frekans ile değişimi ile kıyaslandığında; PP-EOCZ harmanlarının modele en uyum gösteren α -OC harmanı olduğu görülmektedir. Dolaşıklık derecesi'nin (entanglement density) en yüksek olduğu PP-EOCY harmanları ve yine komonomer oranının (1-okten) en yüksek olan PP-EOCW harmanlarının modelden özellikle düşük frekans bölgelerinde en çok sapma gösterdiği görülmektedir. Bunun sebebi yukarıda verilen literatür bulgularına da benzer şekilde, uzun zincir ve kısa zincir dallanması kaynaklı dolaşıklığın bu iki α -OC türünde daha yüksek olması nedeniyle damlacık-damlacık ara bağlantısalılığın daha yoğun olması, başka bir deyişle arayüzey etkileşiminin daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Zincir dallanmasının artması ve arayüzeyde makroradikallerin birbirleri ile etkileşiminin daha etkin olması PP matriks içerisinde bu α -OC'lerin ara bağlantısalılığını arttıran ve ileriki kısımlarda tartışılacak olan harmanın mekanik özelliklerinde olumlu yönde iyileştirmeler sağlamaktadır. Ara bağlantısalılığı kuvvetli olan α -OC'ler birbirleri ile arayüzey etkileşimi etkin sağlayarak bağlantı kümeleri oluşturmaktadır. Mekanik özelliklerdeki bir takım değişimleri bu kümeler üzerinden yürütmektedirler.

Ancak burada karıştırılmaması gereken nokta; α -OC makroradikallerinin birbirleri ile ara bağlantısalılığın (droplet-droplet interconnectivity) başka bir deyişle arayüzey etkileşimlerinin yüksek olması bu α -OC'lerin PP matriks ile uyumlu bir karışım oluşturması anlamına gelmemektedir. Aksine, zincir dallanmasının en düşük olduğu EOCZ kopolimeri, damlacıklar arası bağlantısalılık diğer α -OC'lere göre daha düşük olduğu için ile PP matriks en çok uyumu

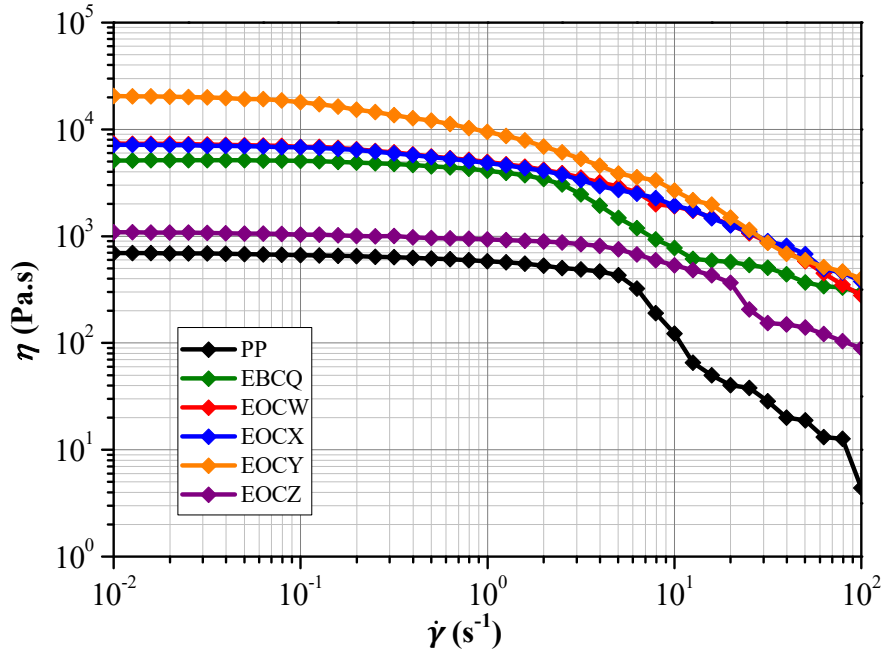
göstermektedir. Yoğun zincir dallanması ve dolaşıklık derecesi gösteren α -OC'lerin damlacık damlacık etkileşimleri daha kuvvetli olduğu için ve birbirleri ile bu etkileşim sayesinde daha etkin bir kümelenme kurdukları için PP matriks ile karışım sağlamamakta ve uyumlu bir karışım oluşturmamaktadır.

Palierne modelinden sapma derecesine göre sırasıyla PP-EOCY, PP-EOCW ve PP-EOCX harmanları ; SEM görüntüleri ile de örtüşen bulguları vermiştir. PP-EOCZ harmanı ise; polimer harman sistemlerinde matriks damlacık etkileşimini reolojik olarak ifade eden Palierne modeline en çok uyum göstermesi ile, PP ile en uyumlu α -OC'nin EOCZ olduğunu SEM analizlerinde de yorumlandığı üzere doğrulamıştır.

4.2.2.4. Yatışkın Hal Akış Davranışları (Viskozite – Kayma Hızı İlişkisi) Test

Sonuçları

PP, α -OC'ler ve PP- α OC harmanlarının yatışkın haldeki akış davranışlarının belirlendiği test sonuçları, viskozitenin kayma hızı ile değişiminin gözlemlendiği grafiklerde Şekil 4.101-4.106'da verilmektedir.



Şekil 4.101: PP ve α -OC'ler için yatışkın hal viskozite kayma hızı ilişkisi

Şekil 4.101’de PP ve farklı komonomer tür, oran ve molekül ağırlığındaki α -OC’ler için yatışkın haldeki akış özelliklerinin belirlendiği viskozite kayma hızı ilişkileri görülmektedir. PP ve tüm α -OC’lerin düşük kayma hızı aralığında sıfır kayma hızı viskozitesi (zero shear rate viscosity) gösterdikleri görülmektedir.

Wood-Adams ve diğ. (2000) etilen okten ve etilen bütün kopolimerlerinin uzun zincir ve kısa zincir dallanmalarının reolojik özelliklere etkilerini inceledikleri çalışmalarında sıfır kayma hızı viskozitesinin molekül ağırlığı ve komonomer oranı ile değişimini gözlemlemişlerdir. Yapmış oldukları çalışmada; lineer polimerler için geçerli olan sıfır kayma hızı viskozitesinin (η_0) ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ile ilişkisini;

$$\eta_0(Pa.s) = 3,4 \times 10^{-1} (M_w)^{3,6} \quad (4.6)$$

denkleminden hesaplamışlar ve jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile ölçtükleri deneysel sonuçlar ile kıyaslamışlardır. Etilen alfa olefin kopolimerleri için uzun zincir dallanması arttıkça, sıfır kayma hızı viskozitesinin arttığını ve plato genişliğinin daraldığını bulgulamışlardır. Bu tez çalışmasında kullanılan PP ve α -OC’ler için Şekil 4.101’den okunan sıfır kayma viskozitesi değerleri ve Denklem 4.6 kullanılarak hesaplanan diğer bir deyişle teorik olarak öngörüle bulunan ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı değerleri Tablo 4.12’de verilmektedir.

Tablo 4.12: PP ve α -olefin kopolimerlerinin sıfır kayma viskoziteleri ile hesaplanan ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı değerleri

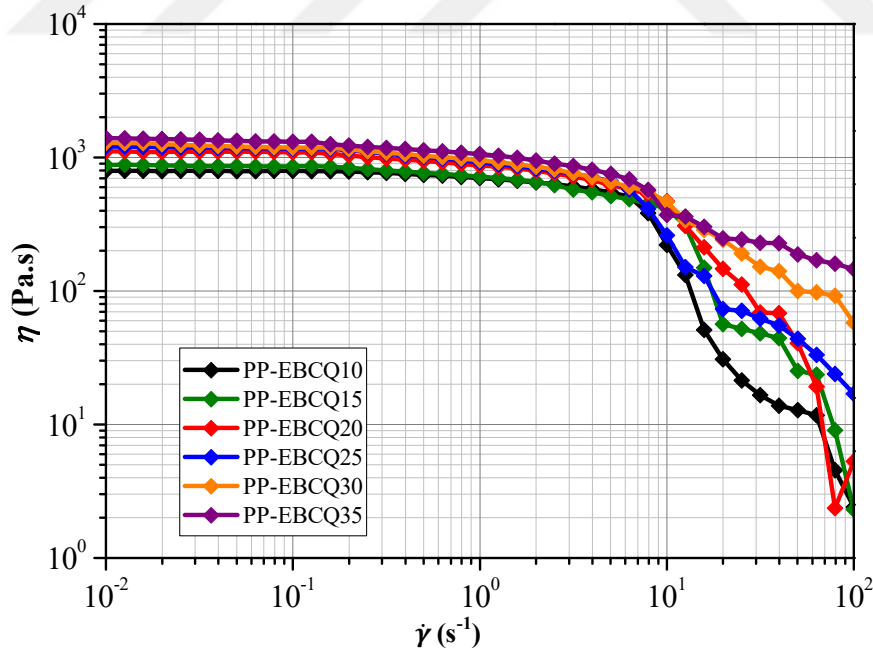
PP / α -OC	η_0 (Pa.s)	M_w (g/mol)
PP	695	64339
EBCQ	5114	112007
EOCW	7378	124011
EOCX	7191	123130
EOCY	20500	164719
EOCZ	1091	72925

Önceki kısımlarda verilen MFR sonuçlarının molekül ağırlığının endüstriyel amaçlı kullanılan basit bir indikatif göstergesi olduğu belirtilmişti. MFR sonuçlarının ve Tablo 4.12’de verilmiş olan teorik yaklaşım ile hesaplanan molekül ağırlığı sonuçlarının birbiri ile tutarlı olduğu görülmektedir. Sıfır kayma hızı viskoziteleri kullanılarak hesaplanan bu sonuçlara göre de bir kez daha; uzun zincir dallanmasının (LCB) en yüksek EOCY kopolimerinde olduğu en düşük ise EOCZ kopolimerinde olduğu söylenebilmektedir. EBCQ, EOCW ve EOCX kopolimerlerinin uzun zincir dallanmaları ise yaklaşık aynıdır. Bu kopolimerler birbirlerinden

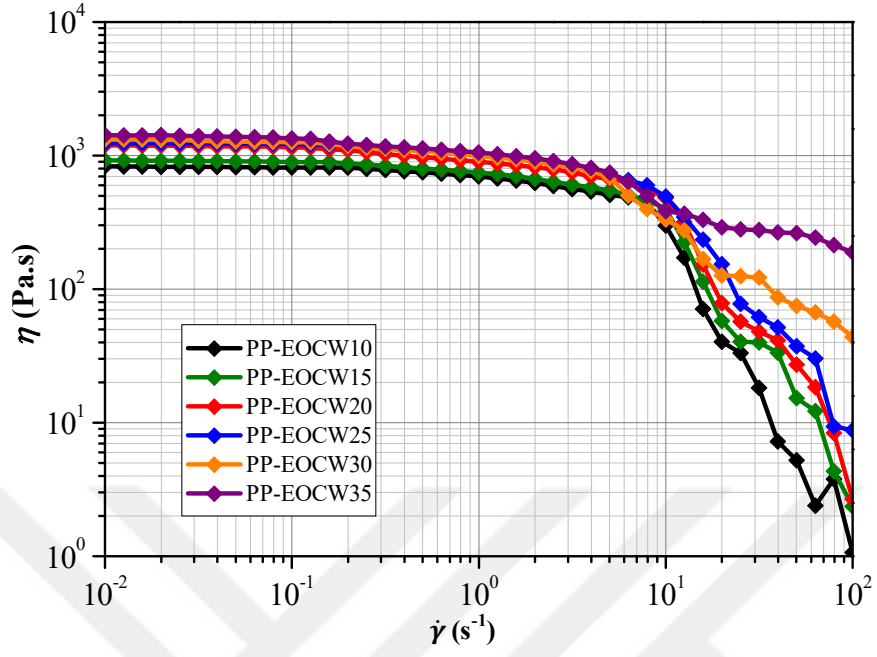
kısa zincir dallanması (SCB) ve kısa zincir dallanmasını yaratan komonomer türleri ile birbirlerinden ayrılmaktadır. NMR sonuçlarında da verildiği üzere, SCB en yüksek olan kopolimer EOCW'dir. EOCX ve EBCQ ise yaklaşık aynı LCB ve komonomer oranına sahip olup aralarındaki farklılık, EOCX'in komonomerinin 1-okten, EBCQ'nun ise komonomerinin 1-büten olmasından ileri gelmektedir. Bu nedenle EOCX'in SCB miktarı EBCQ'ye göre daha yüksek olmaktadır.

Şekil 4.101'de verilen viskozite kayma hızı ilişkileri ile belirlenen sıfır kayma hızı değerlerinin LCB ve SCB ile artması ve plato bölgelerinin genişliğinin LCB ile daralması Wood-Adams ve diğ. (2000) bulguları ile örtüşmektedir. Bu bulgu birçok poliolefin ve alfa olefin kopolimerler için reoloji kitaplarında da örneklenmektedir (Kontopoulou, 2003; Shaw, 2012; Goodwin ve Hughes, 2008).

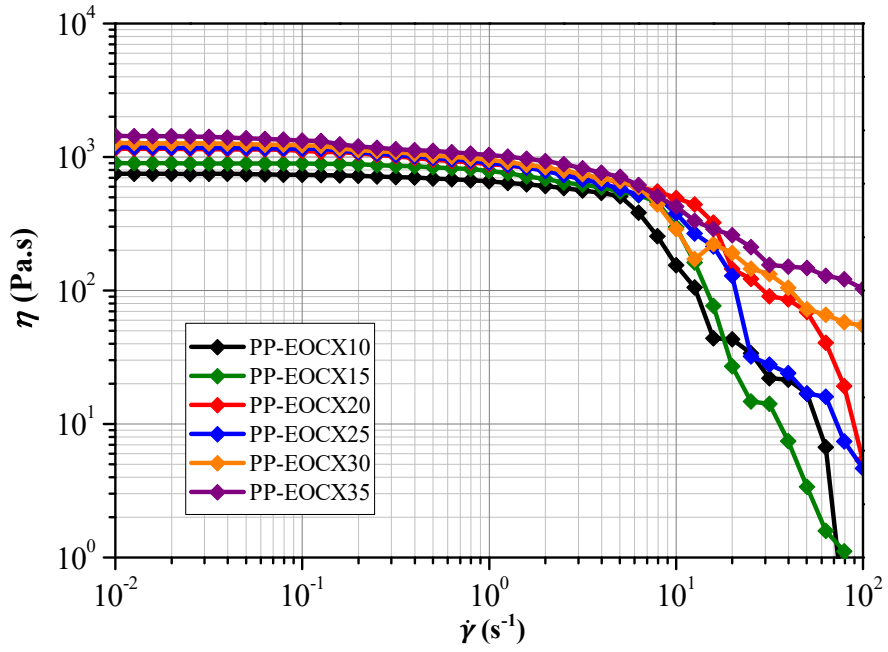
PP- α OC harmanlarının yatışkın hal viskozite kayma hızı ilişkileri Şekil 4.102-4.106'da verilmektedir.



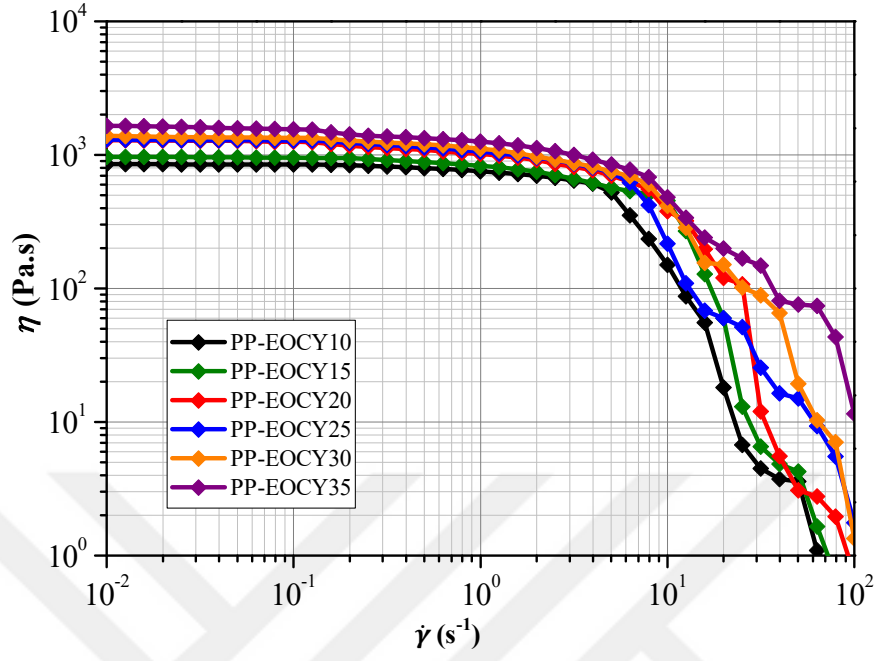
Şekil 4.102: PP-EBCQ harmanları için yatışkın hal viskozite kayma hızı ilişkisi



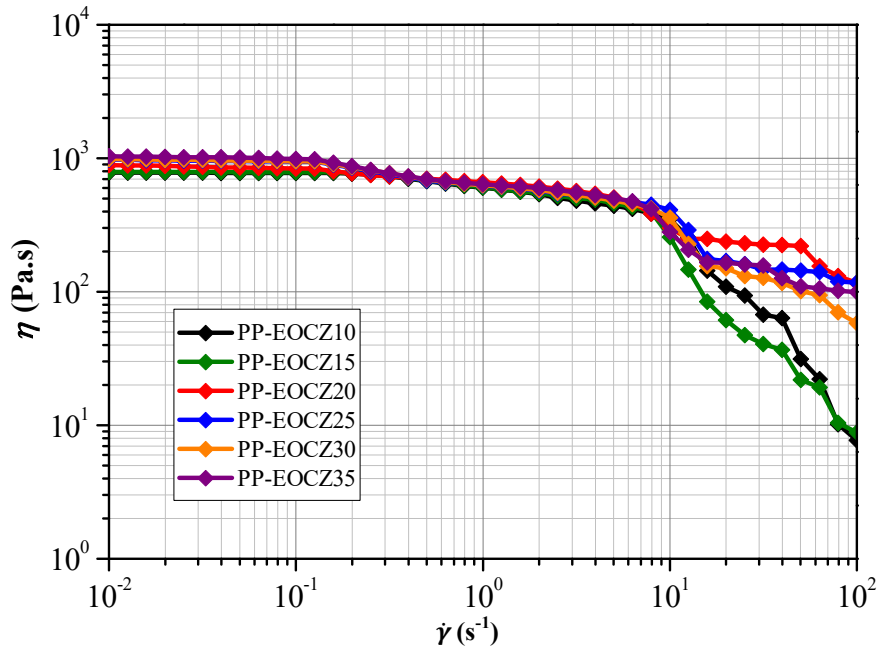
Şekil 4.103: PP-EOCW harmanları için yatışkın hal viskozite kayma hızı ilişkisi



Şekil 4.104: PP-EOCX harmanları için yatışkın hal viskozite kayma hızı ilişkisi



Şekil 4.105: PP-EOCY harmanları için yatışkın hal viskozite kayma hızı ilişkisi

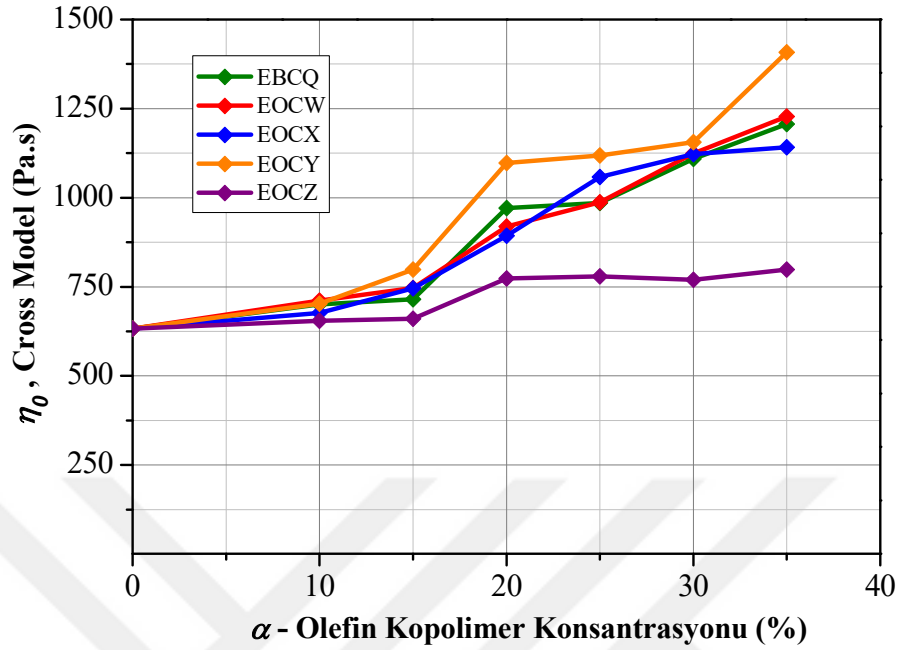


Şekil 4.106: PP-EOCZ harmanları için yatışkın hal viskozite kayma hızı ilişkisi

PP- α OC harmanlarının yatışkın hal viskozite kayma hızı ilişkileri incelendiğinde (Şekil 4.102-4.106); tüm α -OC türleri için α -OC konsantrasyonu arttıkça PP- α OC harmanlarının sıfır kayma hızı viskozitelerinin de artış gösterdiği görülmektedir. LCB en yüksek olan EOCY ile hazırlanan PP-EOCY harmanlarının (Şekil 4.105) en yüksek, LCB en düşük olan EOCZ ile hazırlanan PP-EOCZ harmanlarının ise (Şekil 4.106) en düşük harman viskozitelerini verdiği gözlenmektedir. PP-EOCZ harmanlarının viskozitelerinin neredeyse matriks (PP) viskozitesi ile aynı mertebede olduğu, artan EOCZ konsantrasyonu ile çok az artış gösterdiği görülmektedir. Bu durum dinamik koşullarda gerçekleştirilen ossilasyonlu testlerde de belirtildiği üzere matriks ile en uyumlu termomekanik karışım özelliğini gösteren ve en düşük LCB gösteren PP-EOCZ harmanları için beklenen bir bulgudur. Benzer LCB mertebelerinde olan EOCW, EOCX ve EBCQ kopolimerleri ile oluşturulan harmanların viskozite kayma gerilimi ilişkileri de beklendiği üzere SCB en yüksek olan PP-EOCW harmanları için PP-EOCX harmanlarına göre az bir miktar yüksek, PP-EBCQ harmanlarının da PP-EOCX harmanlarına göre komonomer tür farklılığı nedeniyle bir miktar aşağıda olduğu şeklinde bulgulanmıştır. PP-EOCY ve PP-EOCW harmanları arasındaki yapısal farklılık, PP-EOCY'nin LCB'sinin PP-EOCW'ye göre daha yüksek, PP-EOCW'nin ise SCB'sinin PP-EOCY'ye göre daha yüksek olmasıdır.

Yatışkın hal viskoziteleri ve ossilasyonlu testler ile tesbit edilen diğer reolojik bulgularda da gözlemlenen önemli sonuçlardan birisi, reolojik özelliklerde LCB'in SCB'ye göre daha etkili bir parametre olmasıdır. Ancak benzer LCB'deki harman ve α -OC'lerde de kısmen de olsa SCB'nin de reolojik özelliklerde belirgin farklılıklara yol açtığı gözlemlenmiştir.

Bölüm 2'de verilen Cross, Carreau ve Williamson reolojik eşitlikleri (constitutive equations) ile viskozite-kayma hızı eğrilerinin plato bölgelerinde belirlenen sıfır kayma hızı viskoziteleri (η_0) ve platonun bitim noktasından sonra başlayan üstel kural bölgesinde (Power-Law region) üstel kural eşitliği ile belirlenen Power-Law viskozitesi (K) ile akış davranış indeksi'nin (n) α -OC tür ve konsantrasyona bağlı değişim grafikleri Şekil 4.107-4.111 ve Tablo 4.13-4.17'de verilmektedir.



Şekil 4.107: Cross modeli ile hesaplanan sıfır kayma hızı viskozitelerinin α -OC tür ve konsantrasyonu ile değişimi

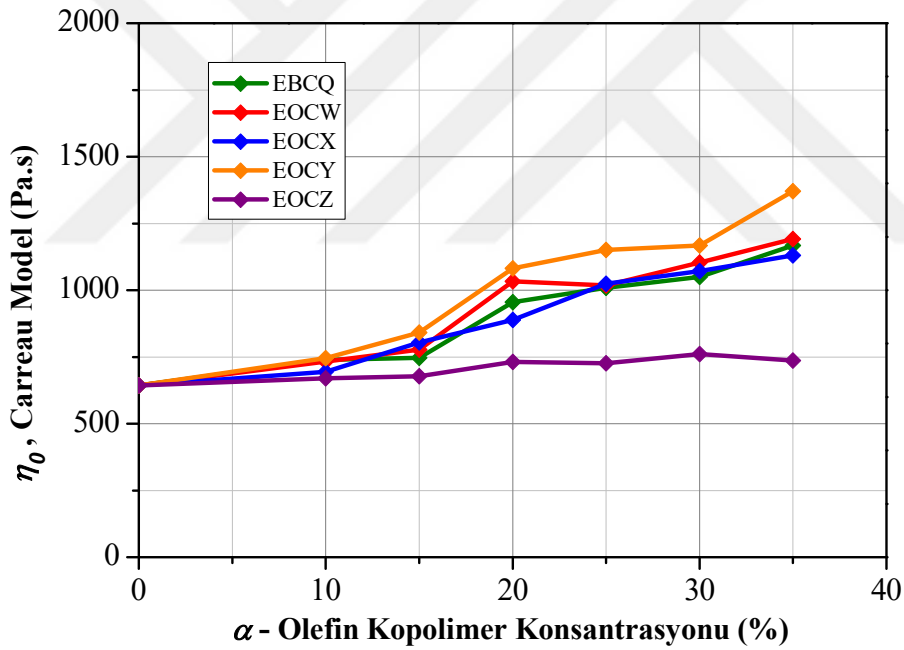
Tablo 4.13: PP ve α -olefin kopolimer harmanlarının Cross modeli ile hesaplanan sıfır kayma hızı viskozite değerleri (Pa.s)

α -olefin Kopolimer Konsantrasyonu (%)	EBCQ	EOCW	EOCX	EOCY	EOCZ
0 (PP)	632,3	632,3	632,3	632,3	632,3
10	700,6	710,8	676,8	702,2	654,6
15	715,2	746,7	745,8	798,0	660,7
20	971,3	919,3	893,1	1097	773,3
25	985,4	987,5	1058	1119	778,9
30	1109	1124	1122	1156	769,5
35	1207	1228	1142	1408	798,7
100 (α -OC)	5084	7116	7156	20430	987,6

Şekil 4.107 ve Tablo 4.13'e bakıldığında EBCQ, EOCW, EOCX ve EOCY ile hazırlanan harmanların Cross modeli ile hesaplanan sıfır kayma hızı viskozitelerinin α -OC konsantrasyonu ile arttığı, EOCZ ile hazırlanan harmanların ise tüm konsantrasyonlar için yaklaşık aynı kaldığı gözlemlenmektedir. α -OC'lerin Cross modeli ile hesaplanan sıfır kayma hızı viskoziteleri ise daha önceki bulgulara paralel olarak LCB'nin en yüksek olduğu EOCY için en yüksek, LCB'nin en düşük olduğu EOCZ için ise en düşük olarak gözlenmiştir.

LCB'nin etkisi hazırlanan harmanlarda da görülmektedir. Benzer LCB'de komonomer oranı nedeniyle daha yüksek SCB gösteren PP-EOCW harmanlarının Cross modeli ile hesaplanan sıfır kayma hızı viskozitelerinin PP-EBCQ ve PP-EOCX harmanlarına göre bir miktar daha yüksek olduğu görülmektedir.

Yaklaşık aynı komonomer oranında olmalarına rağmen komonomer türü nedeniyle (1-büten) PP-EOCX harmanlarına göre (komonomer: 1-okten) daha düşük SCB gösteren PP-EBCQ harmanlarının ise daha düşük sıfır kayma hızı viskozitesi gösterdiği görülmektedir. Modelin bazı konsantrasyonlarda genel eğilimden saptığı görülmektedir. Bunun nedeninin ise uygulanan model sonuçlarının o konsantrasyonlardaki deneysel verilere uyumunda standart sapmanın bir miktar daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

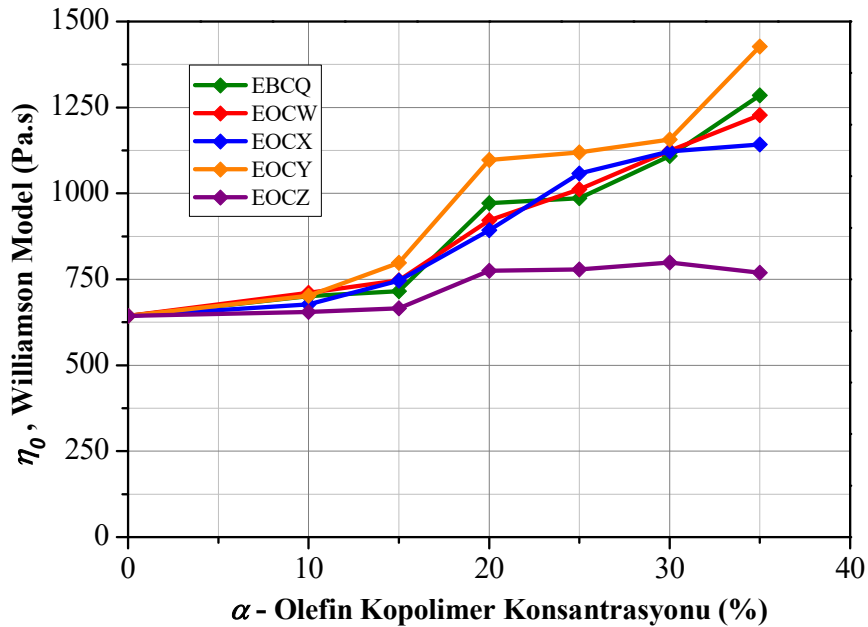


Şekil 4.108: Carreau modeli ile hesaplanan sıfır kayma hızı viskozitelerinin α -OC tür ve konsantrasyonu ile değişimi

Tablo 4.14: PP ve α -olefin kopolimer harmanlarının Carreau modeli ile hesaplanan sıfır kayma hızı viskozite değerleri (Pa.s)

α -olefin Kopolimer Konsantrasyonu (%)	EBCQ	EOCW	EOCX	EOCY	EOCZ
0 (PP)	643,4	643,4	643,4	643,4	643,4
10	739,7	732,2	693,8	745,6	669,6
15	747,1	777,0	804,4	840,9	677,3
20	955,3	1033	888,3	1082	731,7
25	1009	1018	1024	1151	726,1
30	1050	1104	1072	1167	761,0
35	1167	1192	1130	1371	736,3
100 (α -OC)	5812	7116	6598	20440	987,6

Carreau modeli ile hesaplanan ve Şekil 4.108 ve Tablo 4.14'te verilen sıfır kayma hızı viskoziteleri için de deneysel veriler ile belirlenen ve Cross modeli hesaplanan eğilime benzer şekilde LCB arttıkça sıfır kayma hızı viskozitesinin arttığı ve benzer LCB'de SCB'si yüksek olan α -OC ve PP ile oluşturduğu harmanının sıfır kayma hızı viskozitesinin daha yüksek olduğu yine bu model ile de PP-EOCZ harmanları için konsantrasyon ile çok bir değişim gözlenmediği, bunun nedeninin de LCB'sinin düşük olması ve bu nedenle PP ile arayüzey geriliminin düşük olması ile uyumlu bir şekilde harman oluşturması olarak düşünülmektedir.

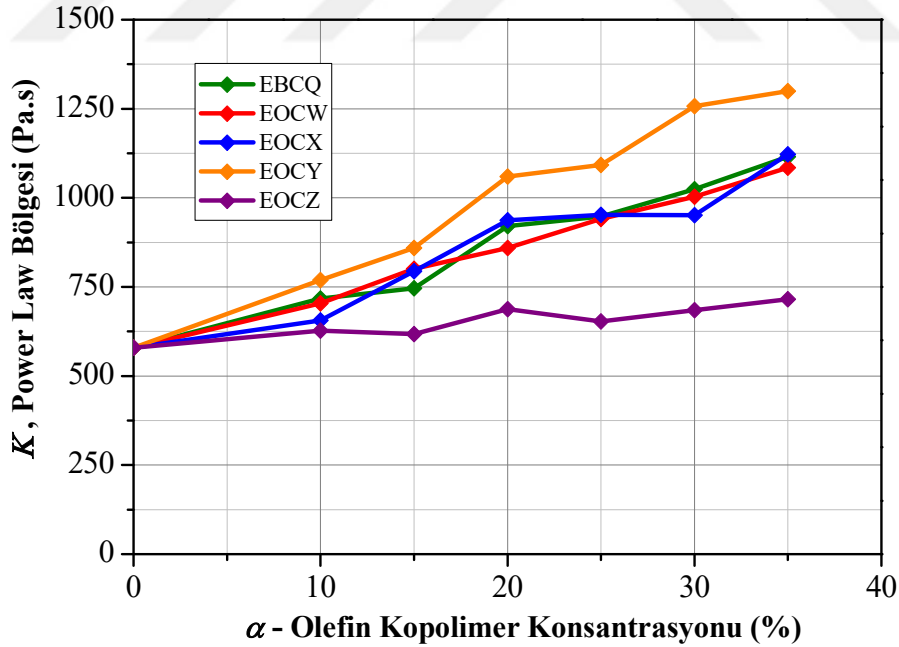


Şekil 4.109: Williamson modeli ile hesaplanan sıfır kayma hızı viskozitelerinin α -EOC tür ve konsantrasyonu ile değişimi

Tablo 4.15: PP ve α -olefin kopolimer harmanlarının Williamson modeli ile hesaplanan sıfır kayma hızı viskozite değerleri (Pa.s)

α -olefin Kopolimer Konsantrasyonu (%)	EBCQ	EOCW	EOCX	EOCY	EOCZ
0 (PP)	643,9	643,9	643,9	643,9	643,9
10	700,7	710,8	676,9	702,4	654,6
15	715,2	746,7	745,8	798,2	665,8
20	971,5	922,1	893,0	1097	775,2
25	985,5	1012	1058	1119	778,7
30	1109	1124	1122	1157	798,7
35	1285	1228	1142	1427	769,5
100 (α -OC)	5011	6632	7157	18210	976,2

Williamson modeli ile hesaplanan ve Şekil 4.109 ve Tablo 4.15'te verilen sıfır kayma hızı viskozitesi değerlerine bakıldığında; Cross ve Carreau modeli ile hesaplanan değerler ile benzer eğilimlerin gözlemlendiği söylenebilmektedir. Düz zincirli poliolefinlerin akış davranışlarının modellenmesinde bu üç model sıkça kullanılmaktadır (Goodwin ve Hughes, 2008; Kontopoulou, 2003; Shaw, 2012).

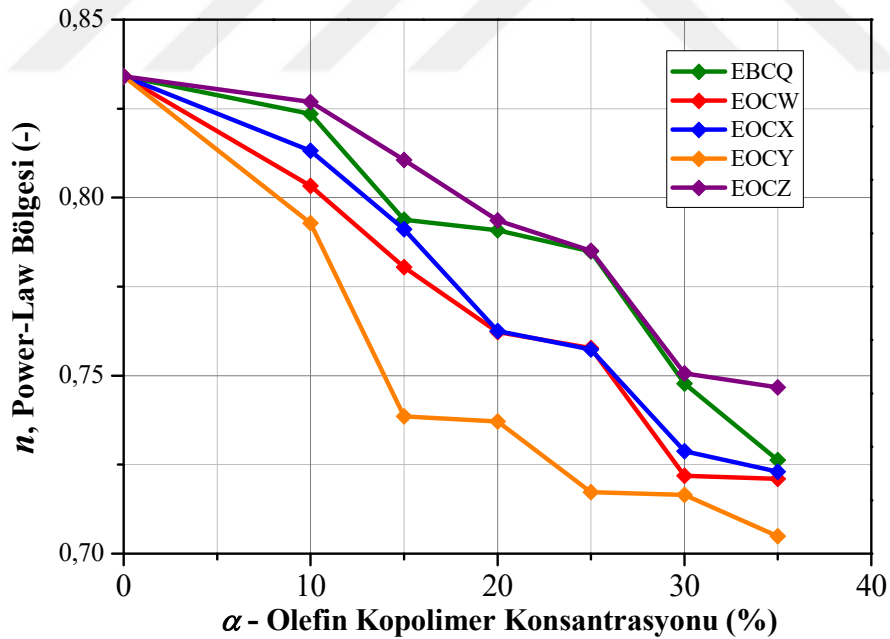


Şekil 4.110: Power-Law (üstel yasa) modeli ile hesaplanan Power-Law bölgesi viskozitelerinin (K) α -OC tür ve konsantrasyonu ile değişimi

Tablo 4.16: PP ve α -olefin kopolimer harmanlarının Power-Law (üstel yasa) modeli ile hesaplanan Power-Law bölgesi viskozitesi (K) değerleri (Pa.s)

α -olefin Kopolimer Konsantrasyonu (%)	EBCQ	EOCW	EOCX	EOCY	EOCZ
0 (PP)	579,1	579,1	579,1	579,1	579,1
10	717,3	703,7	656,0	769,2	627,5
15	746,4	800,9	794,1	859,1	617,6
20	920,7	859,5	936,8	1060	687,7
25	947,7	940,9	952,3	1092	652,7
30	1024	1003	951,7	1257	685,2
35	1115	1085	1122	1300	715,3
100 (α -OC)	3918	4876	4752	8927	1129

Power-Law modeli ile deneysel verilerin Power-Law bölgesinde hesaplanan, başka bir deyişle sıfır kayma hızı viskozite plato bölgesinin sonlanmaya başladığı ve artan kayma hızı ile azalışa geçtiği bölgede hesaplanan Power-Law viskozitesi ve akış davranış indeksinin α -OC tür ve konsantrasyonu ile değişimi ve Şekil 4.110-4.111 ve Tablo 4.16-4.17’de verilmektedir.



Şekil 4.111: Power-Law (üstel yasa) modeli ile hesaplanan Power-Law bölgesi akış davranış indeksinin (n) α -OC tür ve konsantrasyonu ile değişimi

Tablo 4.17: PP ve α -olefin kopolimer harmanlarının Power-Law (üstel yasa) modeli ile hesaplanan Power-Law bölgesi akış davranış indeksi (n) değerleri (Pa.s)

α -olefin Kopolimer Konsantrasyonu (%)	EBCQ	EOCW	EOCX	EOCY	EOCZ
0 (PP)	0,8341	0,8341	0,8341	0,8341	0,8341
10	0,8235	0,8033	0,8132	0,7928	0,8269
15	0,7938	0,7805	0,7911	0,7386	0,8106
20	0,7908	0,7622	0,7625	0,7371	0,7936
25	0,7849	0,7577	0,7574	0,7173	0,7851
30	0,7478	0,7219	0,7288	0,7165	0,7506
35	0,7263	0,7210	0,7230	0,7049	0,7467
100 (α -OC)	0,6829	0,6582	0,6720	0,4877	0,6925

Power-Law modeli ile deneysel verilerin Power-Law bölgesinde hesaplanan akış davranış indeksleri değerlerine bakıldığında (Şekil 4.111 ve Tablo 4.17); LCB arttıkça akış davranış indeksinin azaldığı görülmektedir. SCB'nin akış davranış indeksine belirgin bir etkisi ise gözlenmemektedir. Bölüm 2'de de bahsedildiği üzere viskoelastik özelliklerin artması ile akış davranış indeksinin azalması beklenen bir bulgudur.

4.2.3. Kapiler Reometre ile Elde Edilen Bulgular

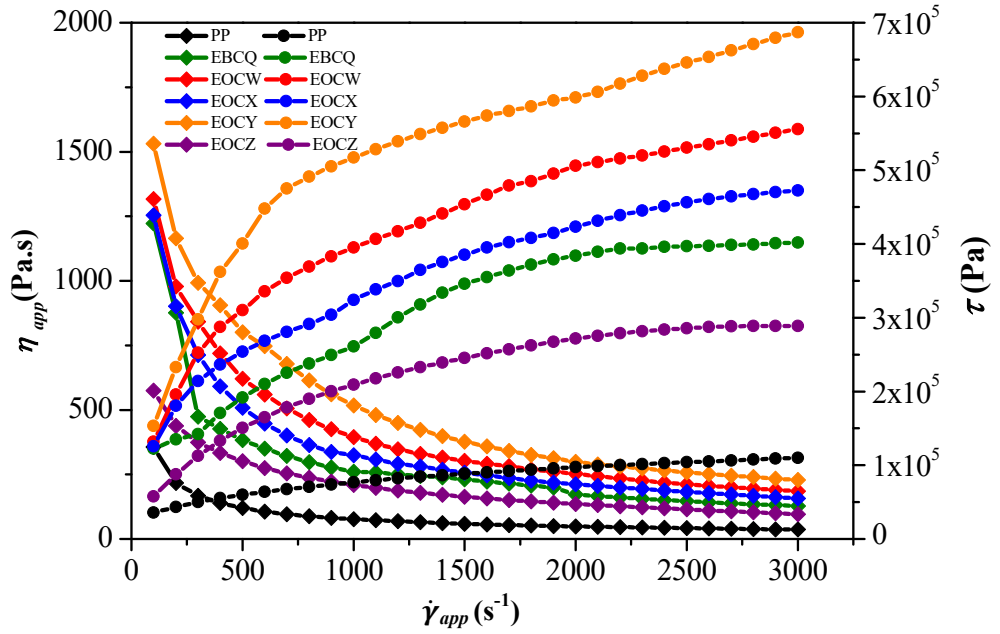
PP- α OC harmanları, endüstride son kullanım alanına bağlı olarak çeşitli plastik işleme uygulamaları ile nihai şekillerine getirilmektedirler. Plastik işleme prosesine bağlı olarak PP- α OC harmanlarının maruz kaldıkları deformasyonlar da uygulanan kayma hızına bağlı olarak değişim göstermektedir. Örneğin, tek vidalı ekstrüzyon proseslerinde kayma hızı ekstrüder kovanı duvarlarına yakın bölgelerde 200 s^{-1} civarına kadar çıkarken, vida elemanları civarında biraz daha bu değer yükselmekte ve ekstrüder kafasında 1000 s^{-1} seviyelerine ulaşmaktadır. Çift vidalı ekstrüzyon proseslerinde vida tasarımına bağlı olarak vida boyunca ve kafa çıkışında kayma hızı $200\text{-}2500 \text{ s}^{-1}$ aralığında değişebilmektedir. Enjeksiyon kalıplama prosesinde ise, kalıbın polimer ile doldurulması esnasında kayma hızı 10000 s^{-1} 'e kadar çıkabilmektedir. Kablo kaplama gibi özel proseslerde görülen kayma hızı 100000 s^{-1} 'e kadar çok yüksek değerlere ulaşabilirken bunun aksine döndürme ile kalıplama proseslerinde ise 1 s^{-1} gibi çok düşük kayma hızları söz konusu olabilmektedir (Kontopoulou, 2003; Pötsch ve Michaeli, 2007; Rauwendaal, 2014).

Bu tez çalışmasında hazırlanan PP- α OC harmanları ekstrüzyon prosesi ile önce inorganik dolgu (CaCO_3 , talk vb.) eklenerek kompaund haline getirilebilmekte ve sonrasında enjeksiyon kalıplama prosesi ile otomobil tamponları başta olmak üzere çeşitli otomotiv parçaları ve beyaz

eşya parçalarının üretiminde kullanım alanı bulabilmektedir. Bu nedenle kapiler reometre çalışmaları bahsi geçen plastik işleme prosesleri dikkate alınarak; PP- α OC harmanlarının çift vidalı ekstrüder ile kompaund üretimi esnasındaki reolojik davranışlarını gözlemlemek adına 100-3000 s^{-1} arasında ve son kullanım alanı için enjeksiyon kalıplama prosesinde şekillendirilirkenki reolojik davranışlarını gözlemlemek için ise 1000-10000 s^{-1} arasında olmak üzere iki ayrı test aralığında gerçekleştirilmiştir.

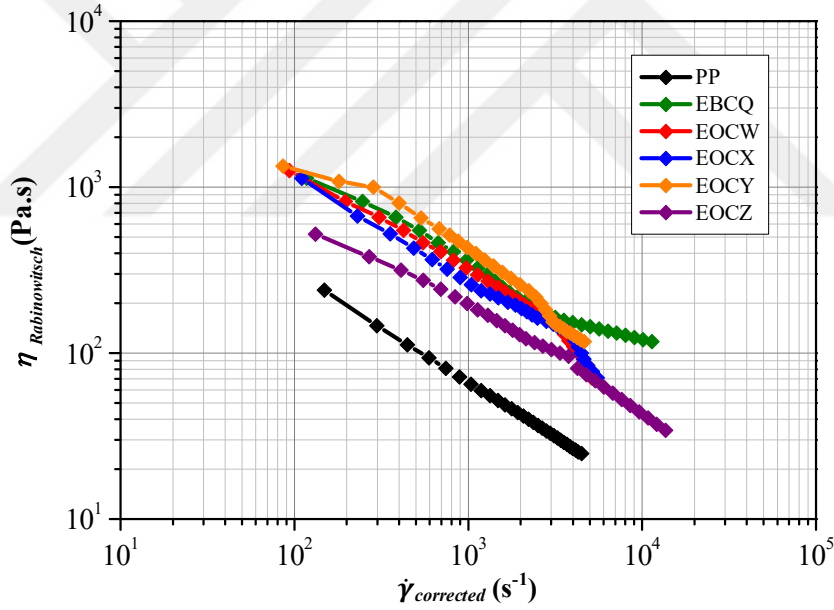
4.2.3.1. Kayma Hızı Aralığı: 100 – 3000 s^{-1} Test Sonuçları

PP, α -OC'ler ve PP- α OC harmanlarının 100-3000 s^{-1} deformasyon hızı aralığında belirlenen viskozite – kayma gerilimi – kayma hızı ilişkisi; PP ve α -OC'ler, PP-EBCQ, PP-EOCW, PP-EOCX, PP-EOCY ve PP-EOCZ harmanları için sırasıyla Şekil 4.112, 4.114, 4.116, 4.118, 4.120 ve 4.122'de uygulanan görünür kayma hızına ($\dot{\gamma}_{app}$) karşılık belirlenen görünür viskozite (η_{app}) ve kayma gerilimi (τ) olarak verilmektedir. L/D oranı 30 olan (L : 30 mm; D :1 mm) kapiler ile yapılan deneylerde bu parametrelere bağlı olarak yapılan Bölüm 2'de açıklanan Rabinowitsch düzeltmesi ile elde edilen kayma hızı ($\dot{\gamma}_{corrected}$) ve Rabinowitsch viskozitesi ($\eta_{Rabinowitsch}$) ilişkisi ise yine aynı sırayla Şekil 4.113, 4.115, 4.117, 4.119, 4.121 ve 4.123'te verilmektedir.



Şekil 4.112: PP ve α -OC'lerin 100-3000 s^{-1} aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisi

PP ve α -OC'ler için görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisinin verildiği Şekil 4.112'ye bakıldığında; PP ve tüm α -OC'ler için uygulanan kayma hızı arttıkça viskozitenin azaldığı, kayma geriliminin arttığı gözlenmektedir. LCB arttıkça viskozitenin ve kayma geriliminin arttığı, aynı zamanda SCB arttıkça da viskozite ve kayma geriliminin artış gösterdiği rahatlıkla söylenebilmektedir. Viskozite ve kayma geriliminin artışında LCB'nin SCB'ye göre daha etkin olduğu da diğer bir gözlem olarak belirtilebilmektedir. Bu doğrultuda LCB'si en yüksek olan EOCY en yüksek viskozite ve kayma gerilimini gösterirken, en düşük olan EOCZ ise en düşük viskozite ve kayma gerilimini göstermiştir. PP ise beklendiği üzere tüm α -OC'lerin altında kalmıştır. Benzer LCB'de ancak farklı SCB'lerde olan EBCQ, EOCW ve EOCX ise SCB derecelerine göre (EOCW > EOCX > EBCQ) aynı doğrultuda viskozite ve kayma gerilimi değerlerini göstermişlerdir.



Şekil 4.113: PP ve α -OC'lerin 100-3000 s⁻¹ aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi

Ancak uygulanan görünür kayma hızı değerleri;

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (4.7)$$

ile hesaplanan (Q : akış hızı, R : kapilerin yarıçapı) ve kapiler duvarındaki kayma etkileri ihmal edilmiş olan kayma hızıdır. Bu nedenle duvardaki kayma hızı Rabinowitsch düzeltilmesi ile;

$$\dot{\gamma}_{corrected} = \dot{\gamma}_{app} \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{d \ln Q}{d \ln \tau} \right) \quad (4.8)$$

denklemleri ile hesaplanarak, Rabinowitsch düzeltmesi yapılmış viskozite ise;

$$\eta_{Rabinowitsch} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_{corrected}} \quad (4.9)$$

ile hesaplanmış ve Şekil 4.113'te ve sonraki grafiklerde Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite ve kayma hızı değişimleri verilmiştir. Ancak burada belirtilmesi gereken nokta; gerçek viskozite değerinin;

$$\eta_{true} = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_{corrected}} \quad (4.10)$$

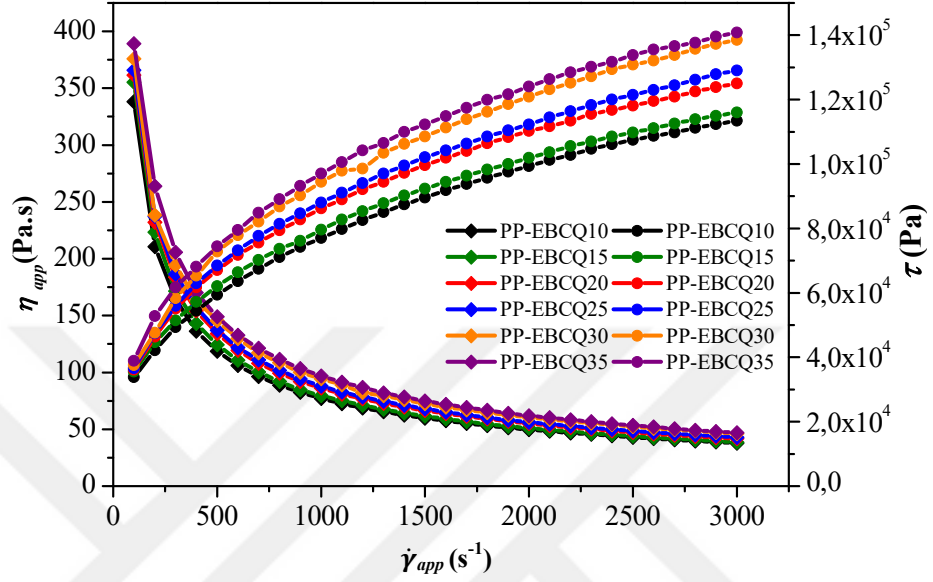
formülü ile hesaplanıyor olmasıdır. Bu formülde duvardaki kayma gerilimini belirten τ_w ise kapilere girişte oluşan aşırı basınç kaybını (ΔP_e) dikkate alan Bagley düzeltmesi ile;

$$\tau_w = \frac{\Delta P - \Delta P_e}{2 L/R} \quad (4.11)$$

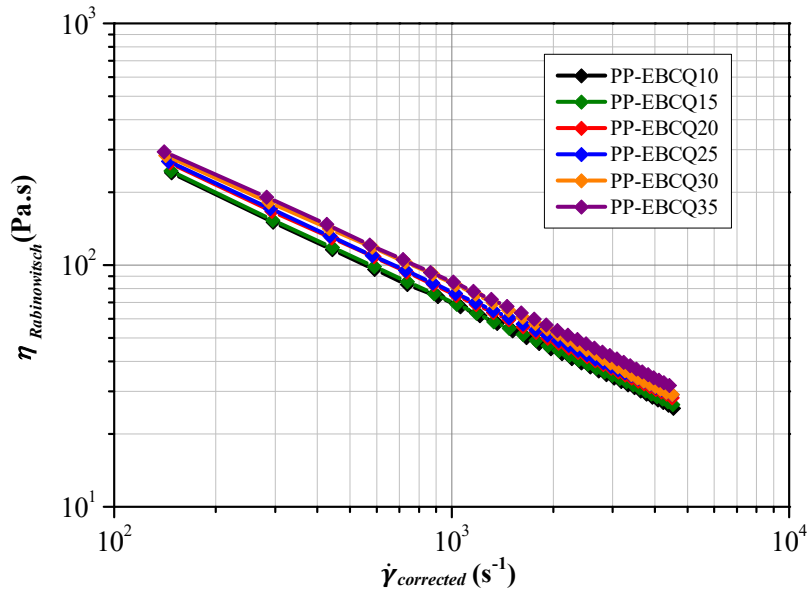
hesaplanmaktadır. Bagley düzeltmesinde kullanılan ΔP_e çift kapilerli reometreler ile hesaplanabilmektedir. Bu tez çalışmasında kullanılan reometre tek kapilere sahip olduğu için sadece Rabinowitsch düzeltmesi yapılabilmiş ve bu nedenle gerçek viskozite yerine Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite değerleri verilmiştir.

Şekil 4.113'te PP ve α -OC'lerin 100-3000 s⁻¹ aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi verilmektedir. LCB arttıkça; α -OC moleküllerinin dolaşıklığı artmakta, başka bir deyişle gevşeme zamanları arttığı için moleküllerin esnemesi daha zor gerçekleşmekte, böylece duvardaki kayma etkileri daha az gözlenmektedir. LCB azaldıkça ise duvardaki kayma etkisi daha çok olmaktadır. Benzer gözlem SCB için de geçerlidir. Bu doğrultuda kayma hızlarında en düşük Rabinowitsch düzeltme faktörü LCB en yüksek olan EOCY için, en yüksek ise EOCZ için gözlenmektedir. Yine benzer biçimde; yaklaşık aynı LCB gösteren EBCQ, EOCW ve EOCX için ise SCB en düşük olan EBCQ için Rabinowitsch düzeltme faktörü en yüksek olarak gözlemlenmiştir. PP- α OC harmanları için 100-3000 s⁻¹ görünür kayma hızı aralığında görünür viskozite – kayma gerilimi – görünür kayma hızı

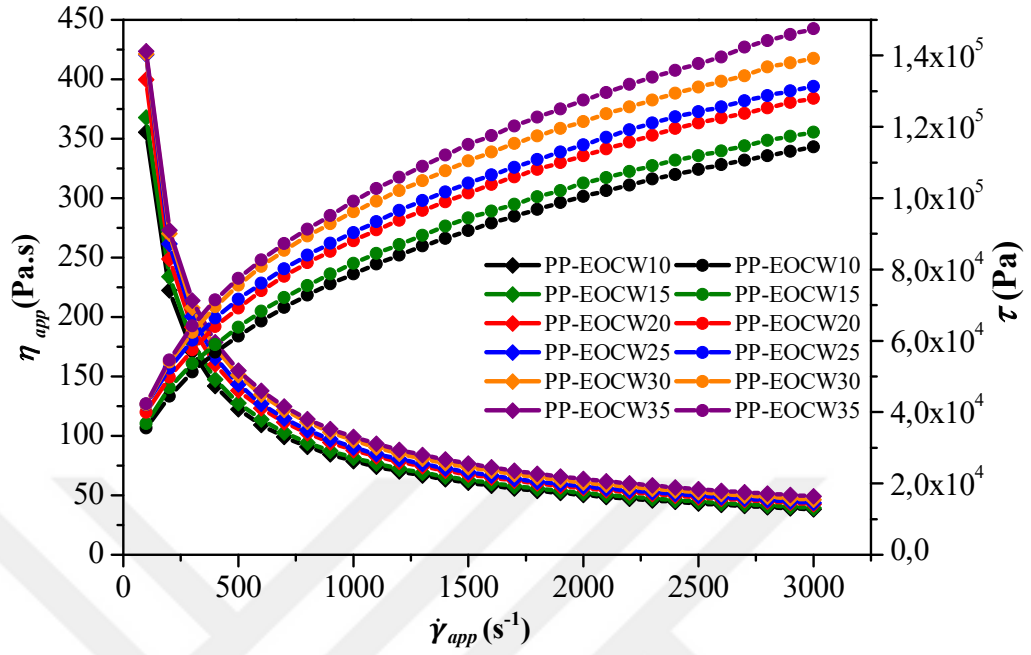
ilişkileri ile Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış kayma hızı ve düzeltilmiş kayma hızı ile hesaplanmış olan Rabinowitsch viskozitesi ilişkileri Şekil 4.114-4.123'te verilmektedir.



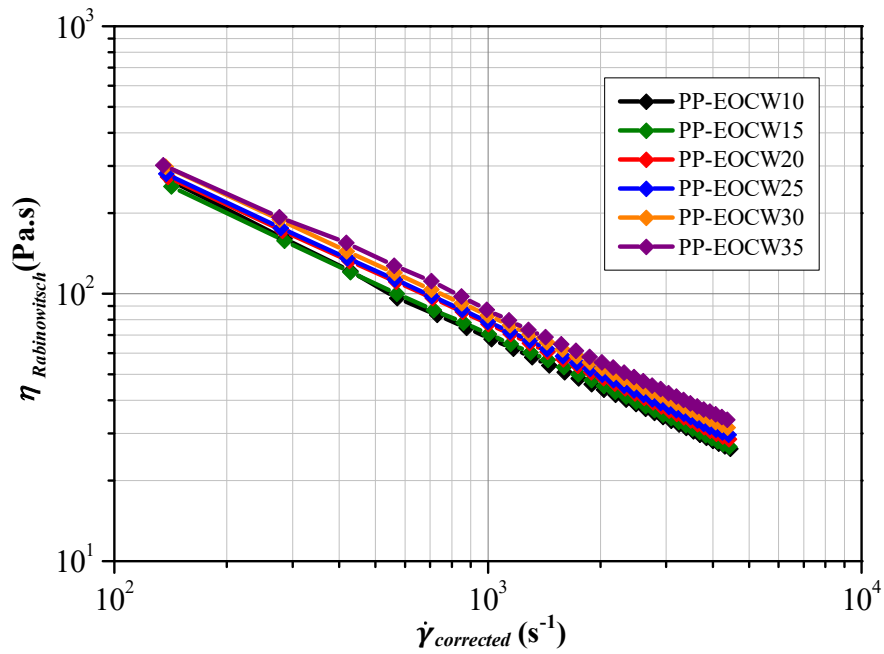
Şekil 4.114: PP-EBCQ harmanlarının 100-3000 s⁻¹ aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisi



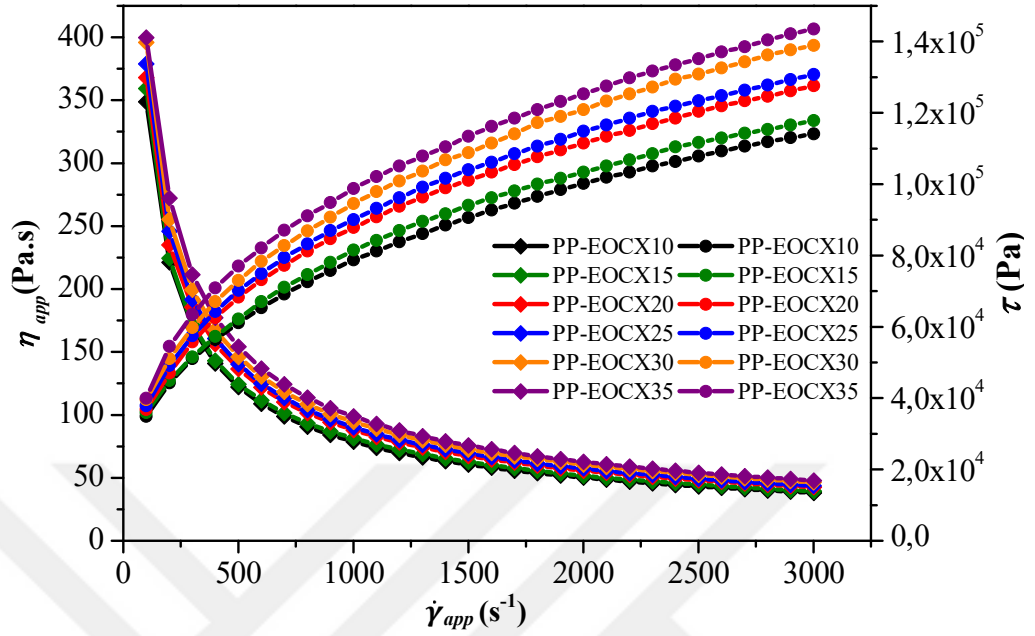
Şekil 4.115: PP-EBCQ harmanlarının 100-3000 s⁻¹ aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi



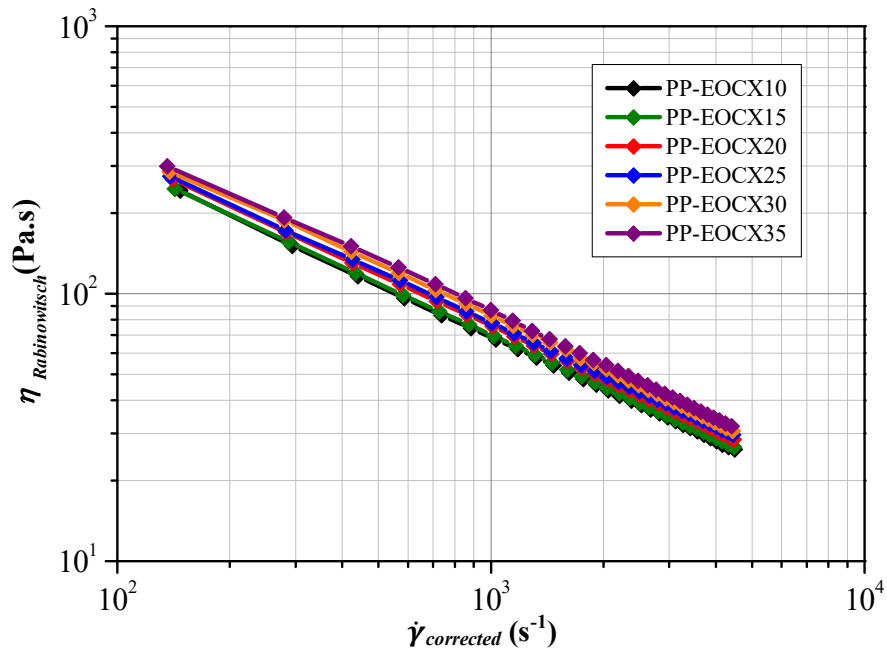
Şekil 4.116: PP-EOCW harmanlarının 100-3000 s^{-1} aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisi



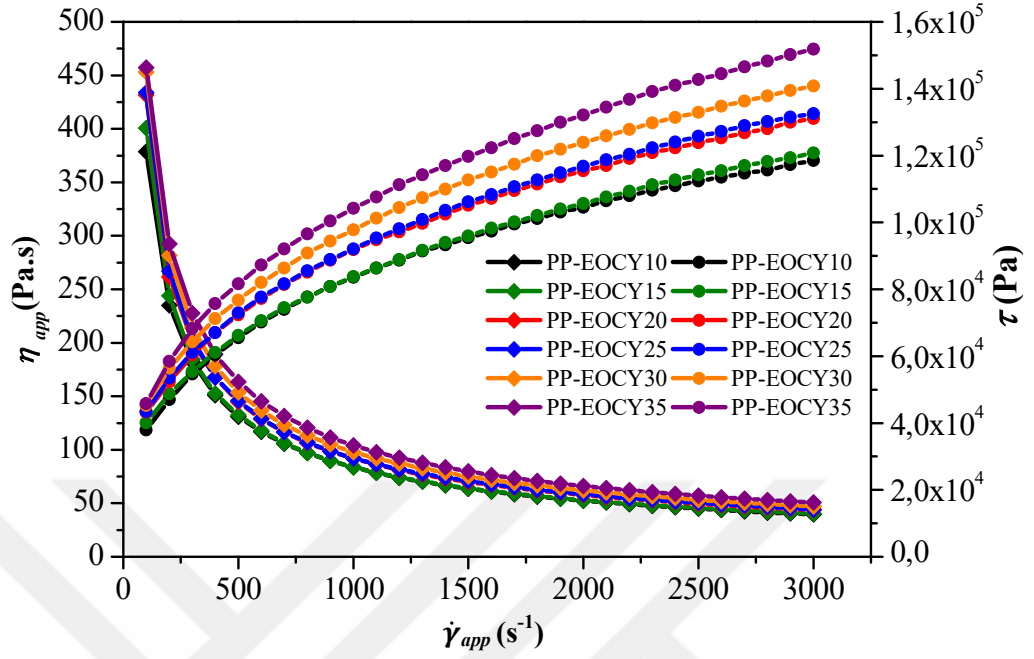
Şekil 4.117: PP-EOCW harmanlarının 100-3000 s^{-1} aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi



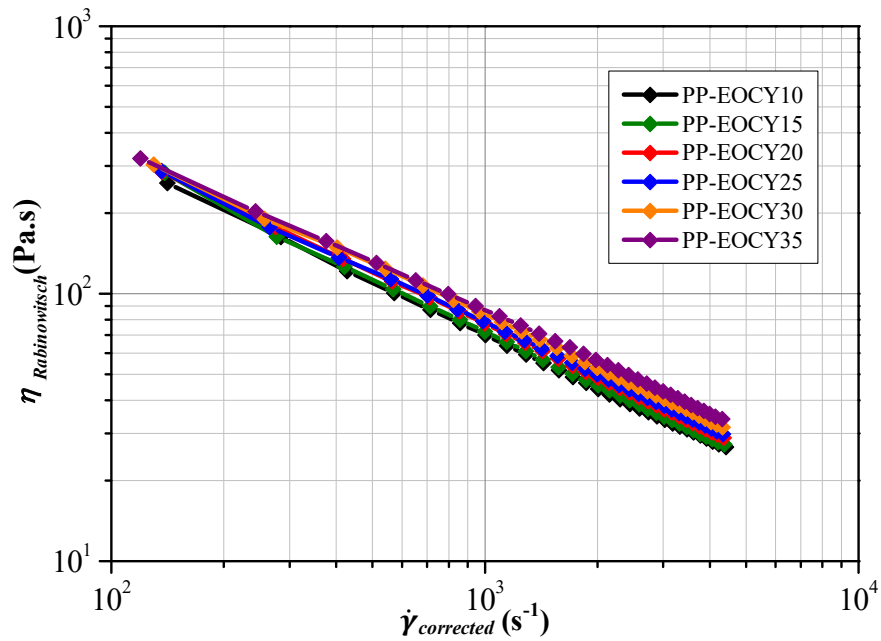
Şekil 4.118: PP-EOCX harmanlarının 100-3000 s⁻¹ aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisi



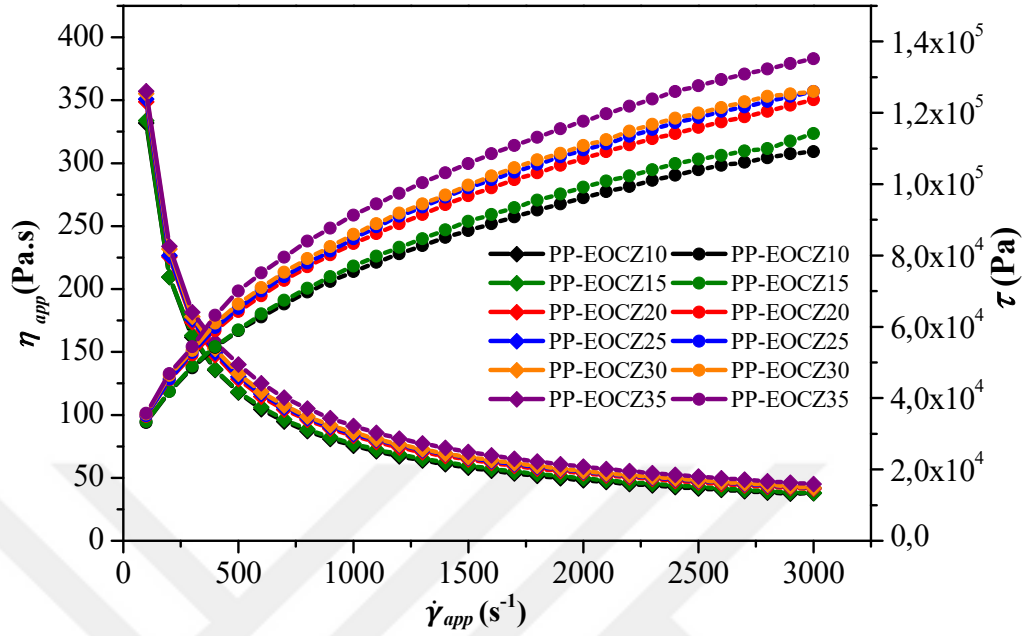
Şekil 4.119: PP-EOCX harmanlarının 100-3000 s⁻¹ aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi



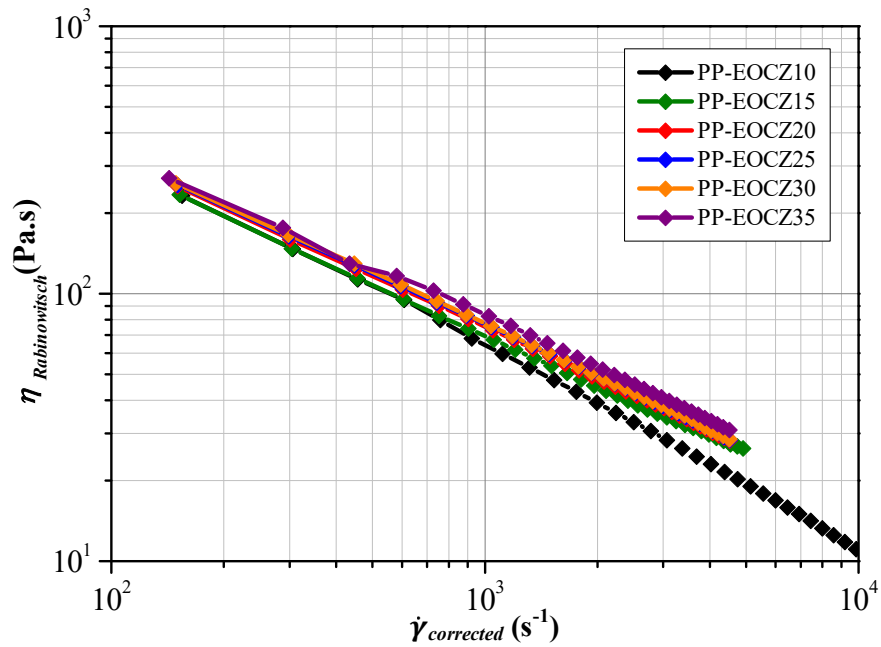
Şekil 4.120: PP-EOCY harmanlarının 100-3000 s⁻¹ aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisi



Şekil 4.121: PP-EOCY harmanlarının 100-3000 s⁻¹ aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi



Şekil 4.122: PP-EOCZ harmanlarının 100-3000 s^{-1} aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisi



Şekil 4.123: PP-EOCZ harmanlarının 100-3000 s^{-1} aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi

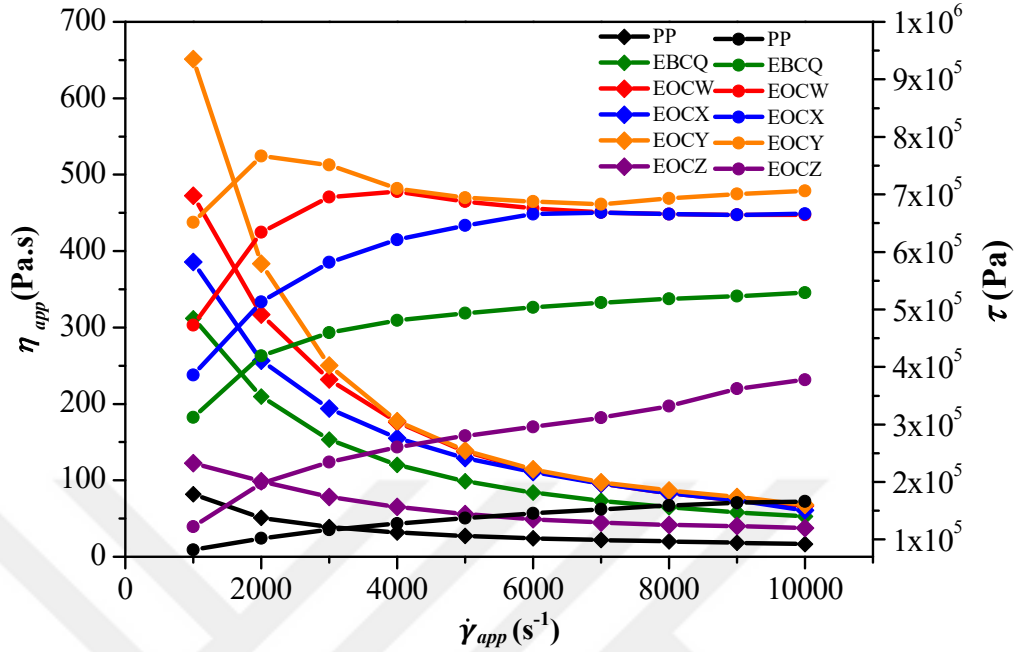
Şekil 4.114-4.123'te verilen PP- α OC harmanları için görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkileri ile Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış kayma hızı ve düzeltilmiş kayma hızı ile hesaplanmış olan Rabinowitsch viskozitesi ilişkileri incelendiğinde; PP- α OC harmanları içerisinde α -OC konsantrasyonu arttıkça kayma gerilimi ve viskozitenin artış gösterdiği gözlenmektedir.

α -OC konsantrasyonu arttıkça, PP- α OC harmanının dolaşıklık derecesi arttığı için yukarıda bahsedilen sebeplerden dolayı duvardaki kayma hızı etkisi azalış göstermektedir. Bu nedenle α -OC konsantrasyonu arttıkça Rabinowitsch düzeltme faktörü azalmaktadır.

LCB'si daha düşük olan α -OC ile hazırlanmış harmanlarda (PP-EOCZ) duvarda kayma etkilerinin daha yüksek olması nedeniyle diğer harmanlara göre daha yüksek Rabinowitsch düzeltme faktörü dikkati çekmektedir. Harmanlar içerisinde benzer LCB'de ancak SCB'si daha yüksek olan α -OC ile hazırlanmış olan harmanların (PP-EOCW) da Rabinowitsch düzeltme faktörü diğer harmanlara göre daha düşük olarak gözlenmektedir.

4.2.3.2. Kayma Hızı Aralığı: 1000 – 10000 s⁻¹ Test Sonuçları

PP, α -OC'ler ve PP- α OC harmanlarının 1000-10000 s⁻¹ deformasyon hızı aralığında belirlenen viskozite – kayma gerilimi – kayma hızı ilişkisi; PP ve α -OC'ler, PP-EBCQ, PP-EOCW, PP-EOCX, PP-EOCY ve PP-EOCZ harmanları için sırasıyla Şekil 4.124, 4.126, 4.128, 4.130, 4.132 ve 4.134'ta uygulanan görünür kayma hızına ($\dot{\gamma}_{app}$) karşılık belirlenen görünür viskozite (η_{app}) ve kayma gerilimi (τ) olarak verilmektedir. L/D oranı 30 olan (L : 30 mm; D :1 mm) kapiler ile yapılan deneylerde bu parametrelere bağlı olarak yapılan Bölüm 2'de açıklanan Rabinowitsch düzeltilmesi ile elde edilen kayma hızı ($\dot{\gamma}_{corrected}$) ve Rabinowitsch viskozitesi ($\eta_{Rabinowitsch}$) ilişkisi ise yine aynı sırayla Şekil 4.125, 4.127, 4.129, 4.131, 4.133 ve 4.135'te verilmektedir.

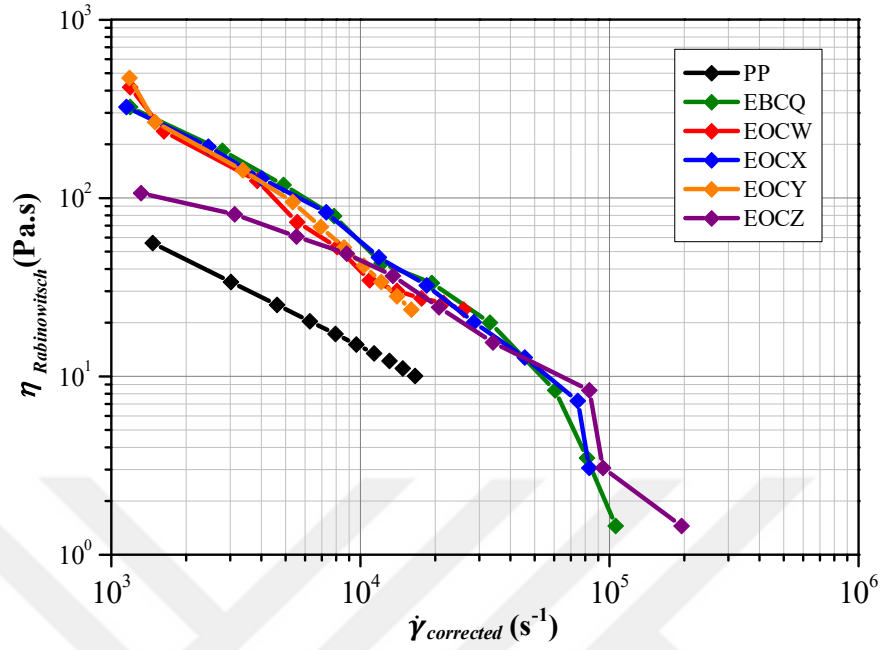


Şekil 4.124: PP ve α -OC'ler için 1000- 10000 s^{-1} aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisi

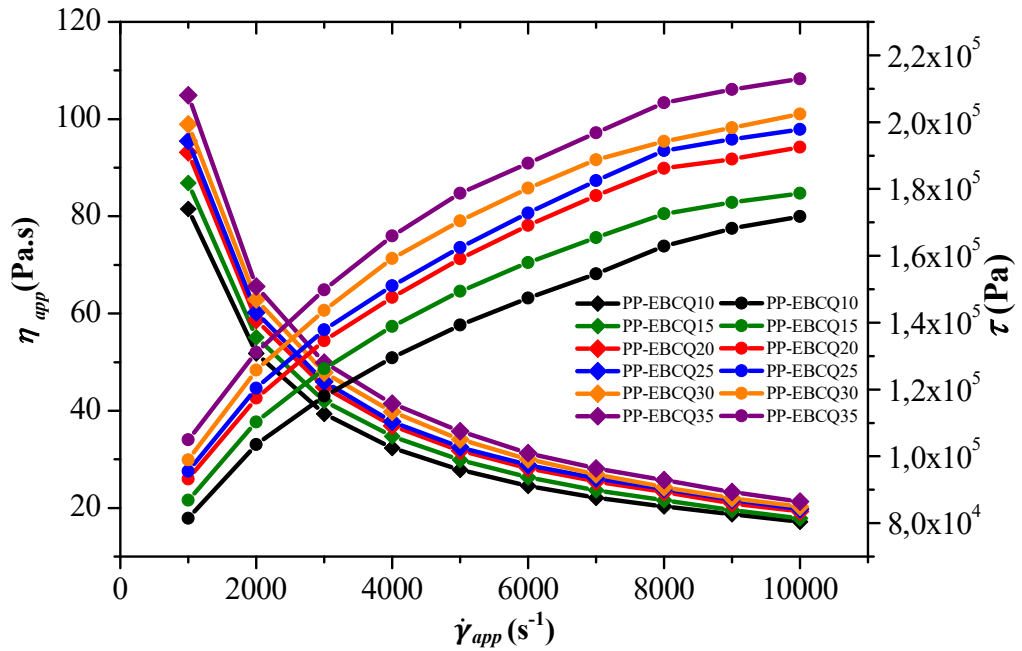
PP ve α -OC'lerin yüksek görünür kayma hızı aralığındaki (1000-10000 s^{-1}) görünür viskozite ve kayma gerilimi değerleri incelendiğinde (Şekil 4.124); bir önceki bölümde değerlendirilen 100-3000 s^{-1} kayma hızı aralığındaki bulgular ile aynı eğilimde sonuçlar gözlenmektedir. LCB ve SCB arttıkça görünür viskozite ve kayma gerilimi de artış göstermektedir. Uygulanan kayma hızı arttıkça beklendiği üzere viskozite değerleri düşmektedir.

Rabinowitsch düzeltilmesi yapılan Şekil 4.125'te; çok yüksek kayma hızlarında düşük SCB ve LCB'li α -OC'ler için düzeltilmiş kayma hızlarının diğer α -OC'lere göre çok daha yüksek seviyelere çıktığı görülmektedir. Daha önceki bölümdeki bulgulara benzer şekilde LCB ve SCB ile Rabinowitsch düzeltme faktörü ters orantılı bir şekilde değişim göstermektedir.

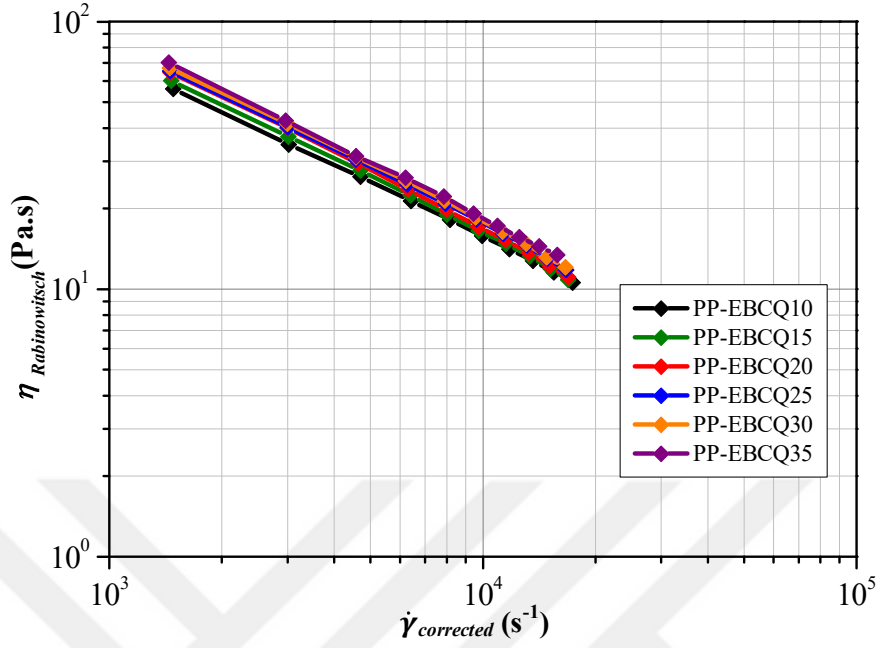
PP- α OC harmanları için görünür kayma hızı - görünür viskozite - kayma gerilimi ilişkisi ile Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış kayma hızı ve bu kayma hızı ile hesaplanmış olan viskozite ilişkileri Şekil 4.126-4.135'te verilmektedir.



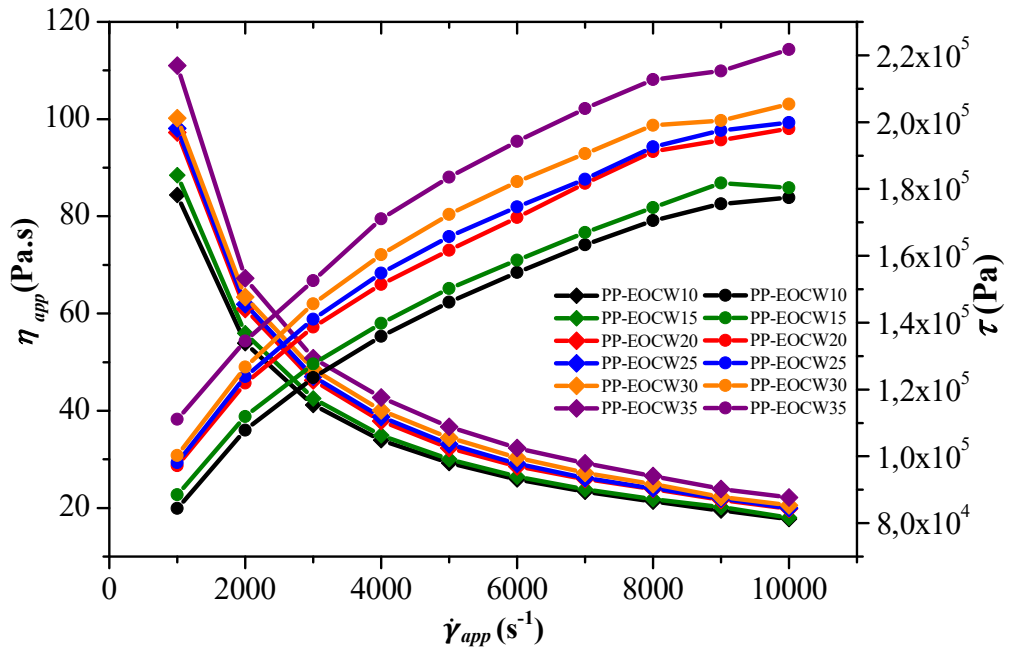
Şekil 4.125: PP ve α -OC'ler için 1000-10000 s^{-1} aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi



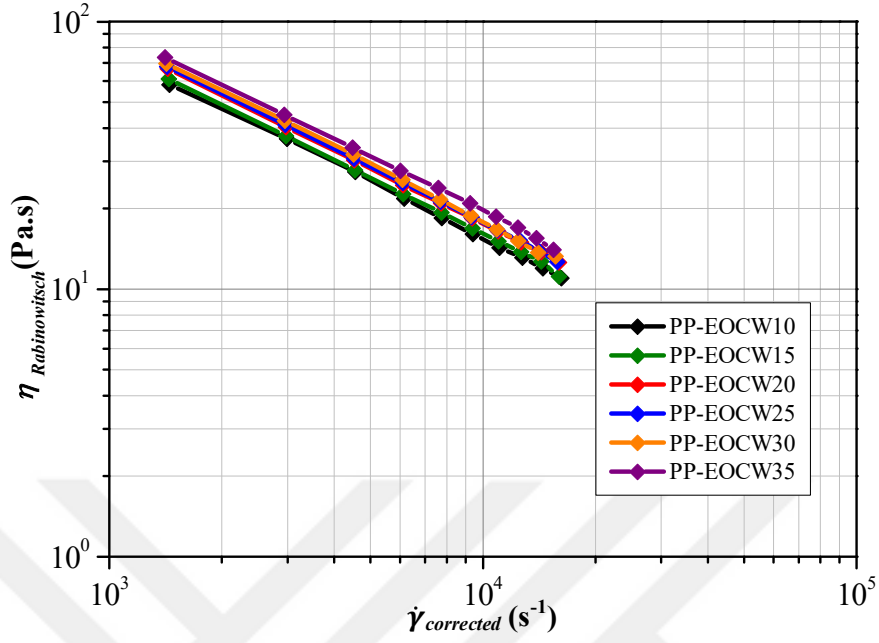
Şekil 4.126: PP-EBCQ harmanlarının 1000-10000 s^{-1} aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisi



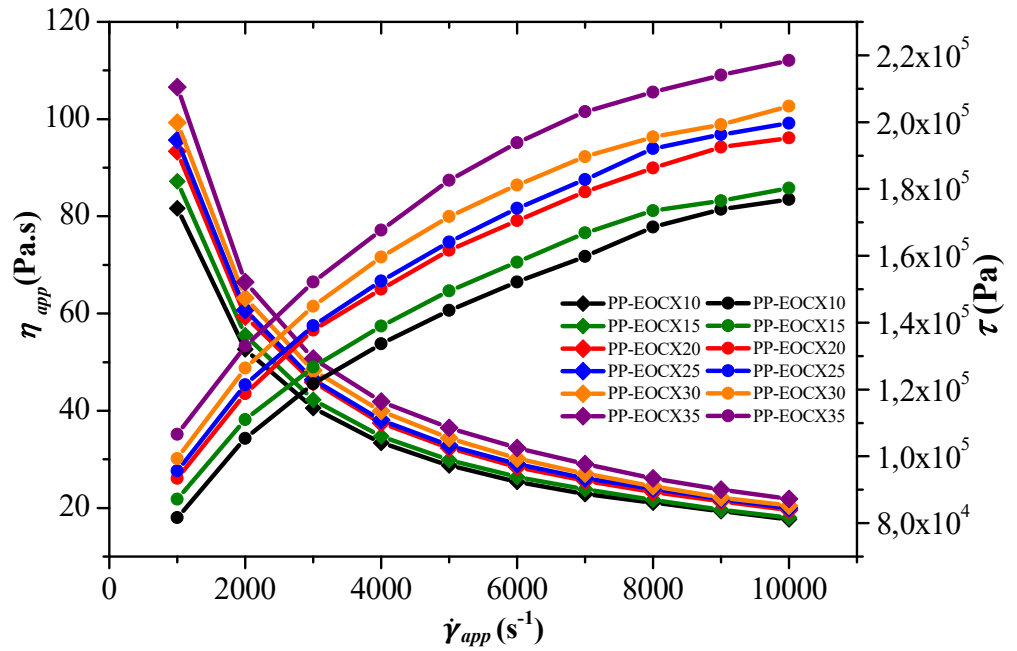
Şekil 4.127: PP-EBCQ harmanlarının 1000-10000 s^{-1} aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi



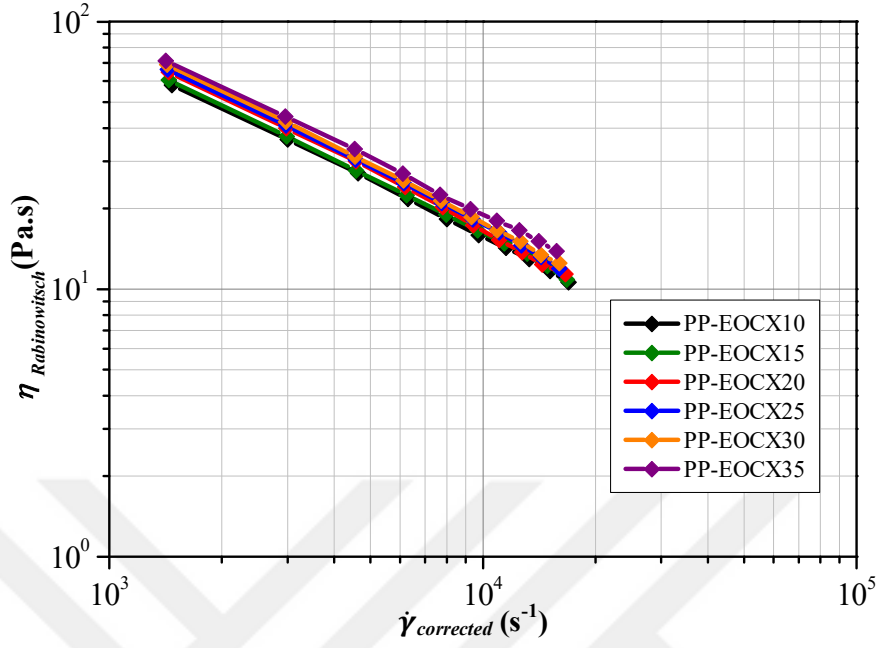
Şekil 4.128: PP-EOCW harmanlarının 1000-10000 s^{-1} aralığında görünür viskozite – kayma gerilimi – görünür kayma hızı ilişkisi



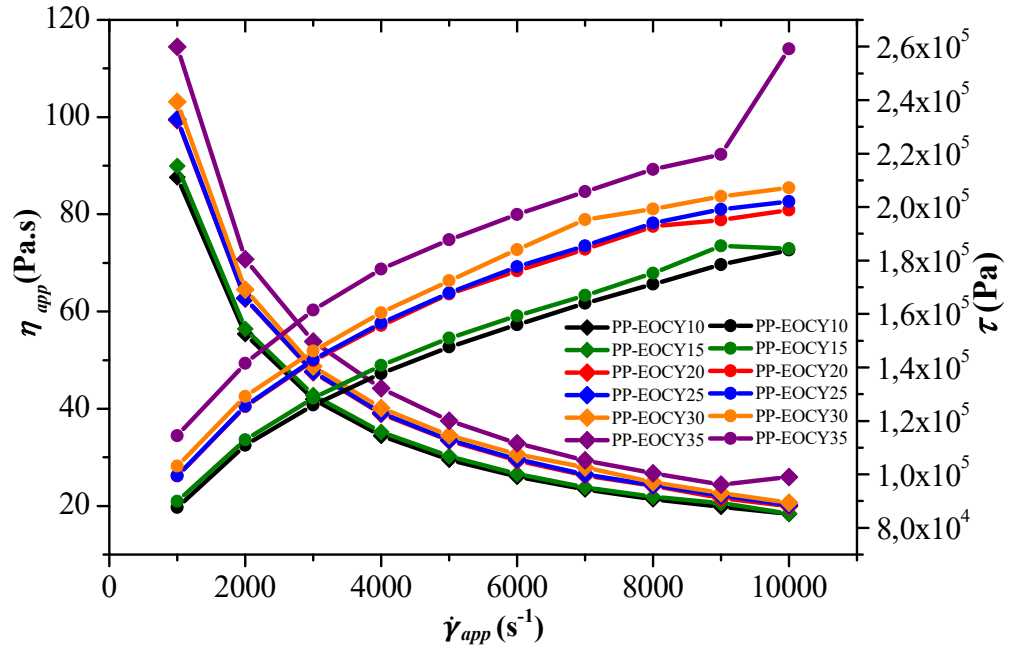
Şekil 4.129: PP-EOCW harmanlarının 1000-10000 s⁻¹ aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi



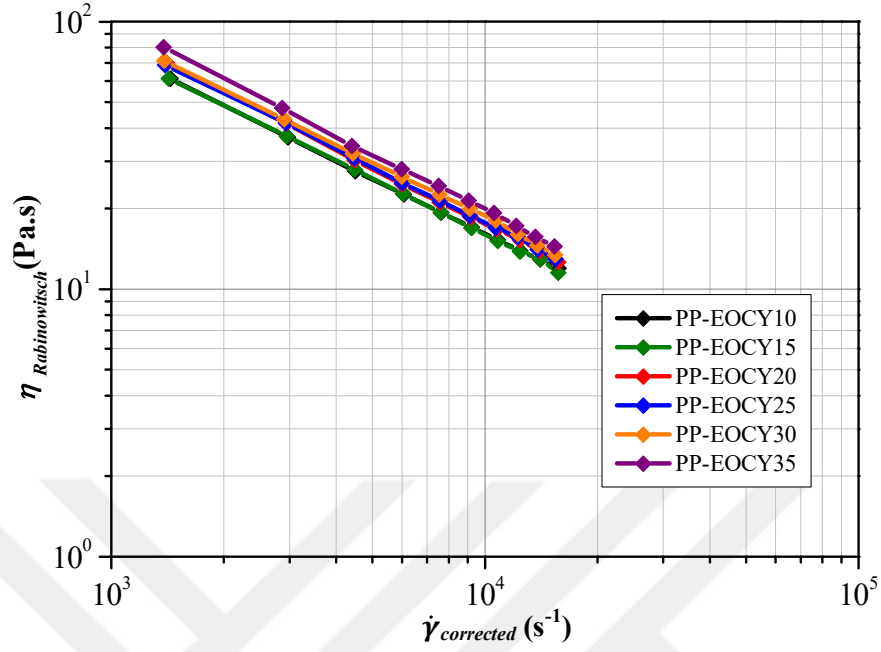
Şekil 4.130: PP-EOCX harmanlarının 1000-10000 s⁻¹ aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisi



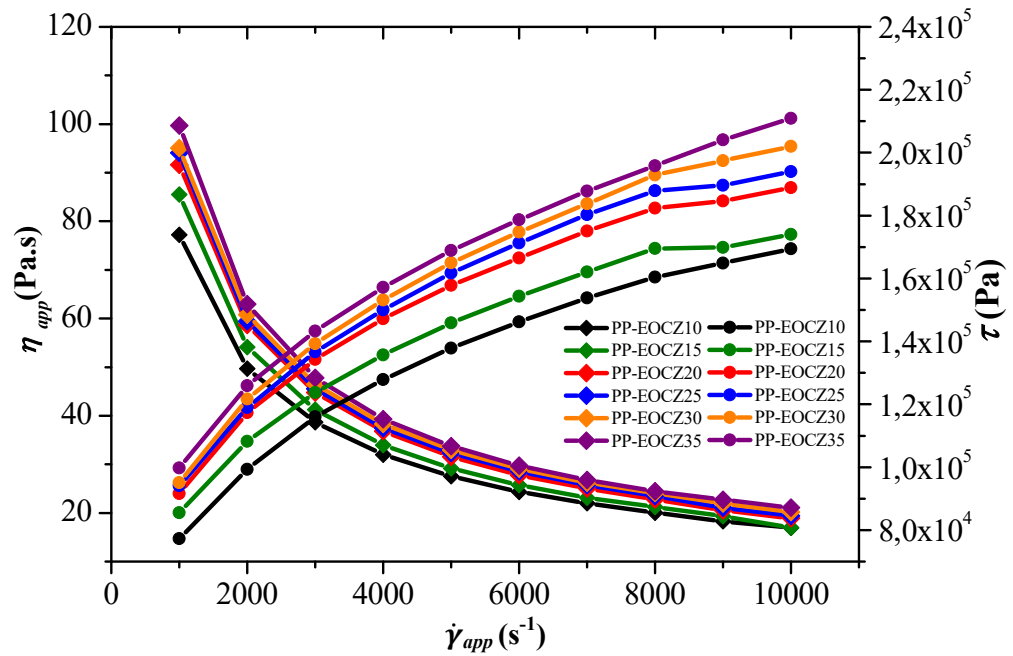
Şekil 4.131: PP-EOCX harmanlarının 1000-10000 s^{-1} aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi



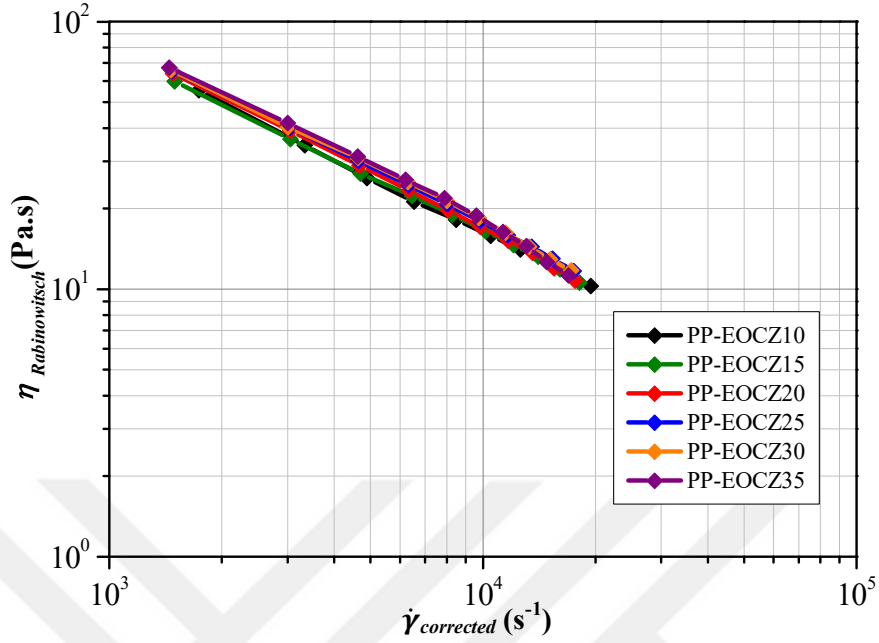
Şekil 4.132: PP-EOCY harmanlarının 1000-10000 s^{-1} aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisi



Şekil 4.133: PP-EOCY harmanlarının 1000-10000 s^{-1} aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi



Şekil 4.134: PP-EOCZ harmanlarının 1000-10000 s^{-1} aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi - görünür kayma hızı ilişkisi



Şekil 4.135: PP-EOCZ harmanlarının 1000-10000 s⁻¹ aralığında Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış viskozite kayma hızı ilişkisi

PP- α OC harmanları için 1000-10000 s⁻¹ görünür kayma hızı aralığında görünür viskozite - kayma gerilimi değerleri ve Rabinowitsch düzeltilmesi yapılmış kayma hızı, düzeltilmiş kayma hızı ile hesaplanmış olan Rabinowitsch viskozitesi ilişkileri incelendiğinde (Şekil 4.126-4.135); PP- α OC harmanları içerisinde bir önceki bölümde gözlemlenen bulgular ile aynı eğilimde, α -OC konsantrasyonu arttıkça kayma gerilimi ve viskozitenin artış gösterdiği söylenebilmektedir. α -OC konsantrasyonu arttıkça; PP- α OC harmanının duvardaki kayma hızı etkisi azalış göstermekte, Rabinowitsch düzeltme faktörü azalmaktadır.

Yine bir önceki bölümde gözlemlendiği gibi, LCB'si yüksek olan α -OC ile hazırlanan harmanlarda görünür viskozite ve kayma gerilimi daha yüksek olarak kaydedilmekte ve Rabinowitsch düzeltme faktörü duvardaki kayma etkisinin daha az olması nedeniyle daha düşük gözlemlenmektedir. Benzer sonuçlar SCB'nin etkisi için de söylenebilmektedir. Benzer LCB gösterip SCB'si daha yüksek olan EOC ile hazırlanmış harmanların da görünür viskozite ve kayma gerilimi değerleri SCB'si daha düşük olan harmanlara göre daha yüksek değerlerde gözlenmekte ve Rabinowitsch düzeltme faktörleri daha düşük olmaktadır.

4.3. TERMAL KARAKTERİZASYON BULGULARI

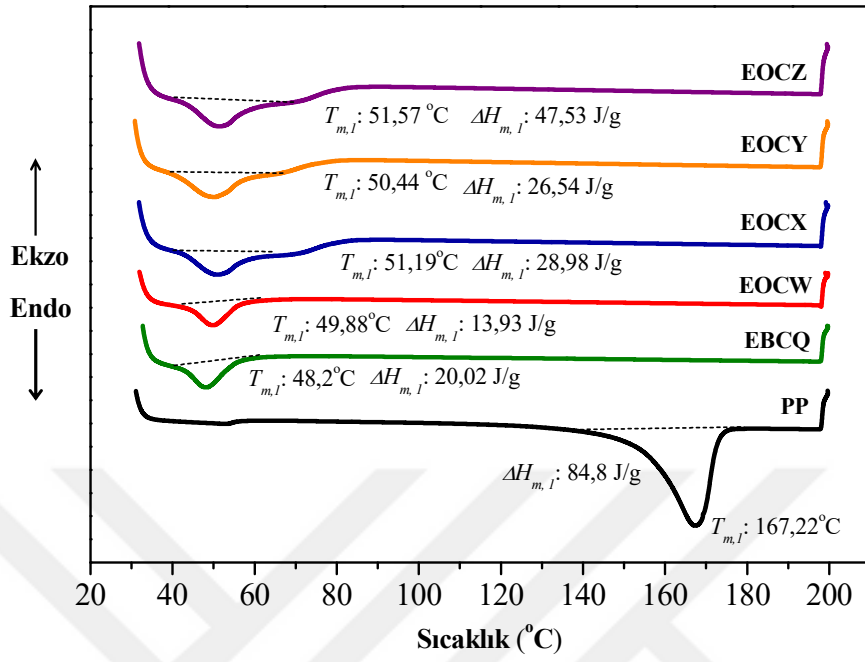
Bu kısımda; PP, α -OC'ler ve hazırlanan PP- α OC harmanlarının erime, kristallenme davranışı, kristallenme yüzdeleri ve camsı geçiş gibi termal davranışları belirlenerek α -OC tür ve konsantrasyonu, mikroyapı gibi parametrelerin PP- α OC harmanlarının termal özelliklerine etkileri değerlendirilmiştir.

4.3.1. DSC Bulguları

PP, α -OC'ler ve PP- α OC harmanlarının termal özellikleri; kanatlı hava soğutma sistemi (FACS) ve sıvı azot ile soğutma sistemi (LNCS) kullanılarak iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. FACS ile gerçekleştirilen deneylerde ortam sıcaklığının altına inilemediği için camsı geçiş sıcaklıkları bu yöntem ile belirlenememiş, birinci ısıtma, soğuma ve ikinci ısıtma test çıktıları ile erime noktaları, erime entalpileri, kristallenme noktaları, kristallenme entalpileri ve yüzde kristallenmeler değerlendirilmiştir. LNCS ile bu özelliklere ek olarak, sıvı azot yardımı ile sıfırın altında sıcaklıklara inilebildiği için camsı geçiş sıcaklıkları da belirlenmiş olup, iki farklı soğutma yönteminin kristallenme davranışı ve kristallenme yüzdelerine etkileri karşılaştırılmıştır.

4.3.1.1. Kanatlı Hava Soğutma Sistemi (FACS) ile Yapılan DSC Test Sonuçları

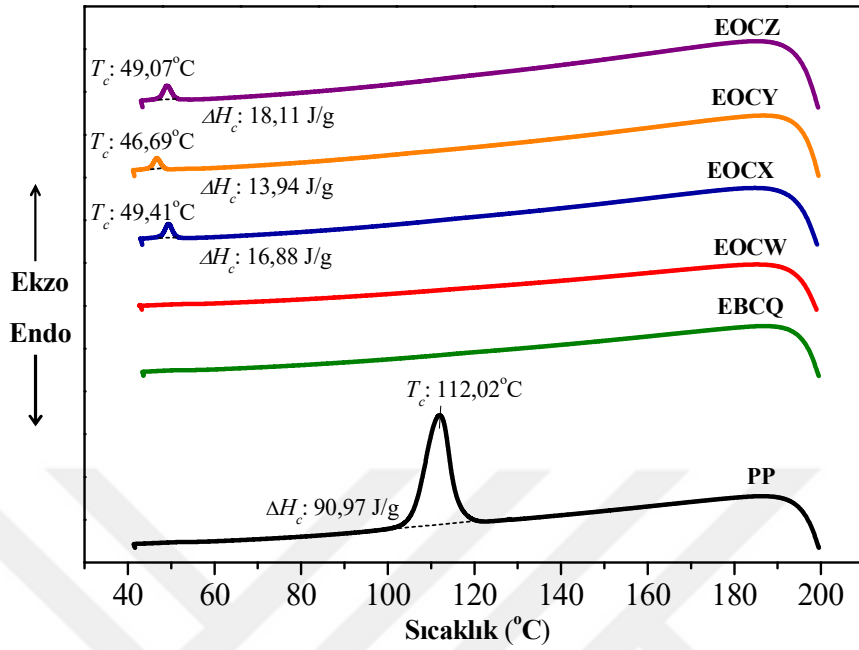
FACS yöntemi ile gerçekleştirilen DSC analizlerine ait test çıktıları birinci ısıtma, soğuma ve ikinci ısıtma olmak üzere ayrı grafik ve tablolarda gösterilmiş olup, PP ve α -OC'ler için bu sonuçlar Şekil 4.136-4.138 ve Tablo 4.18-4.20'de gösterilmektedir.



Şekil 4.136: PP ve α -OC'lerin DSC (FACS) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları

Tablo 4.18: PP ve α -OC'lerin DSC (FACS) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m,i}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{m,i \text{ onset}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta H_{m,i}$ (J/g)
PP	10,16	167,22	155,88	84,80
EBCQ	10,80	48,20	47,07	20,02
EOCW	10,40	49,88	48,57	13,93
EOCX	10,20	51,19	48,15	28,98
EOCY	10,20	50,44	47,52	26,54
EOCZ	10,40	51,57	44,00	47,53

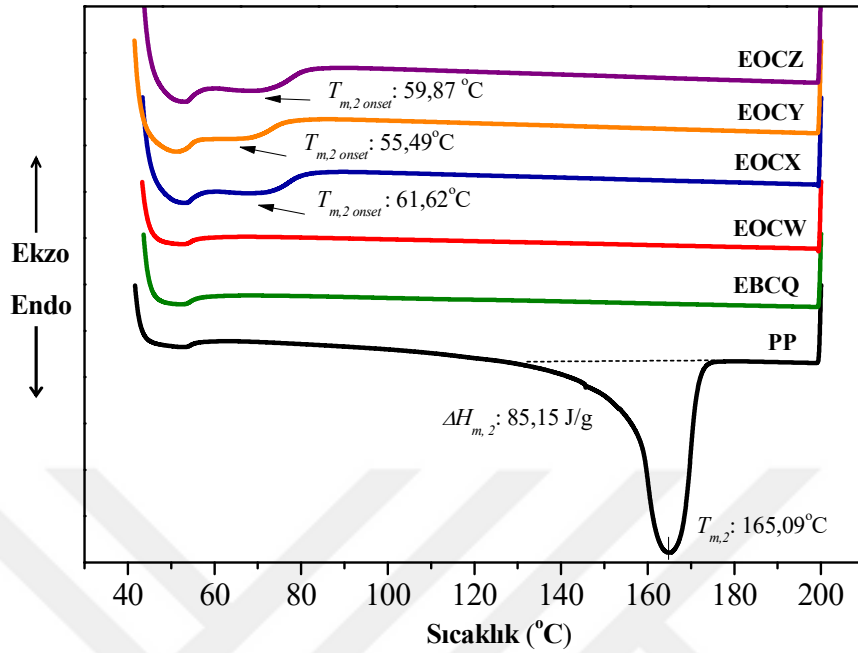


Şekil 4.137: PP ve α -OC'lerin DSC (FACS) ile elde edilen soğutma termogramları

Tablo 4.19: PP ve α -OC'lerin DSC (FACS) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	T_c (°C)	$T_{c, onset}$ (°C)	ΔH_c (J/g)
PP	10,16	112,02	116,25	90,97
EBCQ	10,80	-	-	-
EOCW	10,40	-	-	-
EOCX	10,20	49,41	51,05	16,88
EOCY	10,20	46,69	48,37	13,94
EOCZ	10,40	49,07	50,87	18,11

Şekil 4.137'de verilen soğutma termogramları incelendiğinde FACS yöntemi ile EBCQ ve EOCW α -OC'leri için kristallenme noktaları belirlenememiştir. Soğutma piklerinden; LCB en yüksek olan, başka bir deyişle dolaşıklık yoğunluğu en yüksek olan EOCY için kristallenme noktası en düşük olarak hesaplanmıştır.



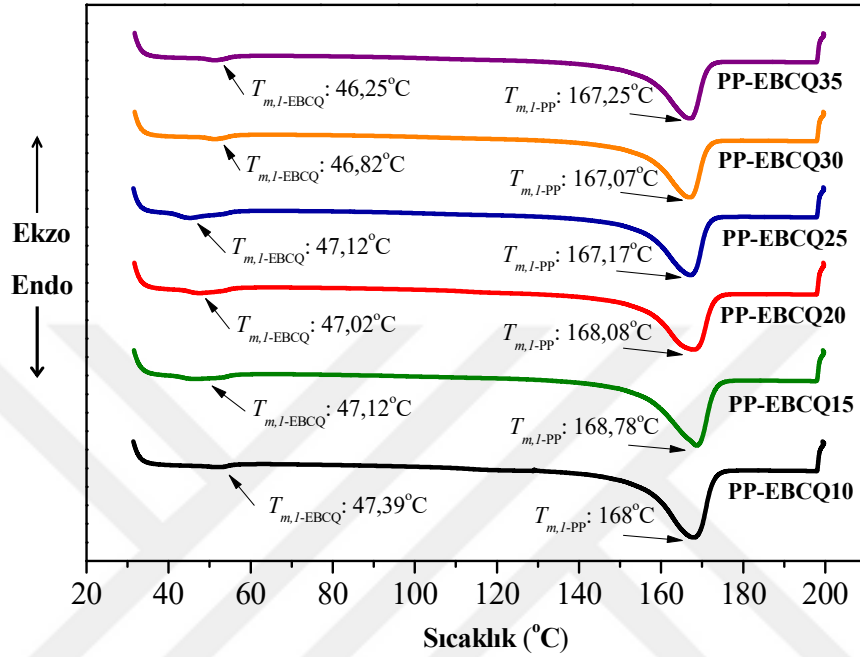
Şekil 4.138: PP ve α -OC'lerin DSC (FACS) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları

Tablo 4.20: PP ve α -OC'lerin DSC (FACS) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m,2}$ (°C)	$T_{m,2 \text{ onset}}$ (°C)	$\Delta H_{m,2}$ (J/g)	X_c (%)
PP	10,16	165,09	157,13	85,15	41,14
EBCQ	10,80	-	-	-	-
EOCW	10,40	-	-	-	-
EOCX	10,20	-	61,62	-	-
EOCY	10,20	-	55,49	-	-
EOCZ	10,40	-	59,87	-	-

Şekil 4.138'de verilen FACS yöntemi ile yapılan analizler ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları incelendiğinde α -OC'lerin ikinci ısıtma esnasında belirgin bir erime piki vermedikleri görülmektedir. Bunun nedeninin ilk ısıtma sonrası gerçekleştirilen soğutma süresince uygulanan soğutma hızında α -OC kristallerinin yeniden organize olması için yeterli zamanı bulamaması olarak düşünülmektedir. Bu nedenle; Tablo 4.20'de EBCX, EOCY ve EOCZ için sadece ikinci erimenin başladığı noktalar ($T_{m,2 \text{ onset}}$) belirtilmiştir. FACS sistemi ile en düşük analiz sıcaklığı ortam sıcaklığı olabildiği için, EBCQ ve EOCW için ikinci erimenin başladığı noktalar da ortam sıcaklığının altında kaldığı için bu noktalar belirlenememiştir. İkinci ısıtma ile belirgin bir erime piki gözlemlenmediği için, diğer bir deyişle net bir erime entalpisi hesaplanamadığı için α -OC'ler için yüzde kristallenme (X_c) hesaplanamamıştır. PP-

EBCQ harmanları için FACS yöntemi ile elde edilen birinci ısıtma termogramı Şekil 4.139’da ve bu termogramdan hesaplanan fiziksel özellikler Tablo 4.21’de verilmektedir.



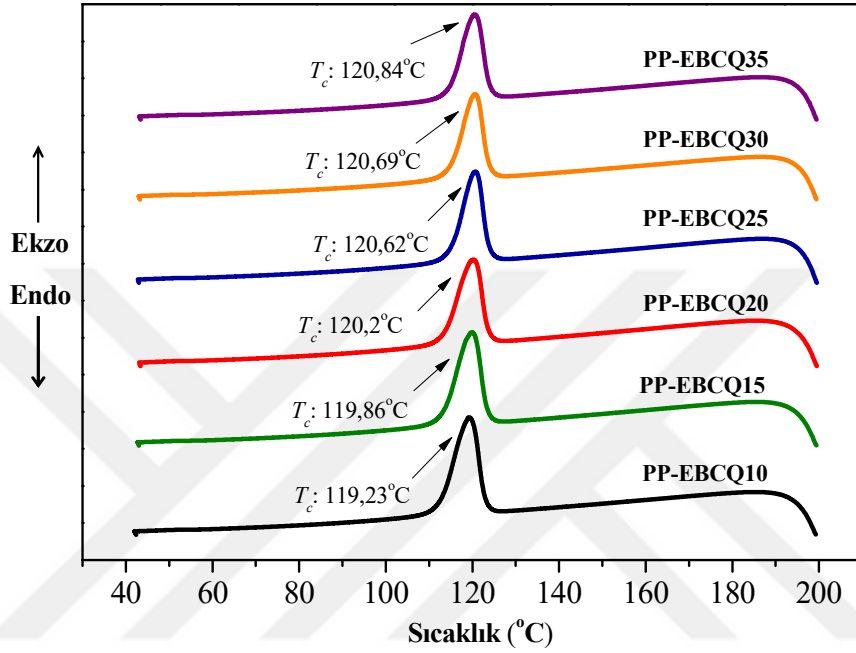
Şekil 4.139: PP-EBCQ harmanlarının DSC (FACS) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları

Tablo 4.21: PP-EBCQ harmanlarının DSC (FACS) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m,l}$ (°C)	$T_{m,l\ onset}$ (°C)	$\Delta H_{m,l}$ (J/g)
PP	10,16	167,22	155,88	84,80
PP-EBCQ10	10,20	168,00	159,22	67,80
		47,39	45,51	0,5678
PP-EBCQ15	10,40	168,78	155,71	65,82
		47,12	44,89	1,129
PP-EBCQ20	10,50	168,08	156,72	59,65
		47,02	46,35	2,231
PP-EBCQ25	10,07	167,17	156,35	55,81
		47,12	44,56	2,596
PP-EBCQ30	10,60	167,07	156,54	51,96
		46,82	45,52	3,591
PP-EBCQ35	10,70	167,25	156,64	50,53
		46,25	44,76	5,889

Şekil 4.139 ve Tablo 4.21 incelendiğinde; PP-EBCQ harmanlarına ait termogramlar üzerinde PP'nin erime noktası verdiği pik oldukça belirgin iken, EBCQ'ya ait pikler oldukça küçük ve neredeyse belirsiz olarak gözlenmektedir. EBCQ konsantrasyonu arttıkça, beklendiği üzere

PP'nin vermiş olduğu pikin alanı küçülmekte ve bu pikten hesaplanan erime entalpisi düşüş göstermektedir. PP-EBCQ harmanlarının FACS ile belirlenen soğutma termogramları ve soğutma analiz sonuçları Şekil 4.140 ve Tablo 4.22'de verilmektedir.



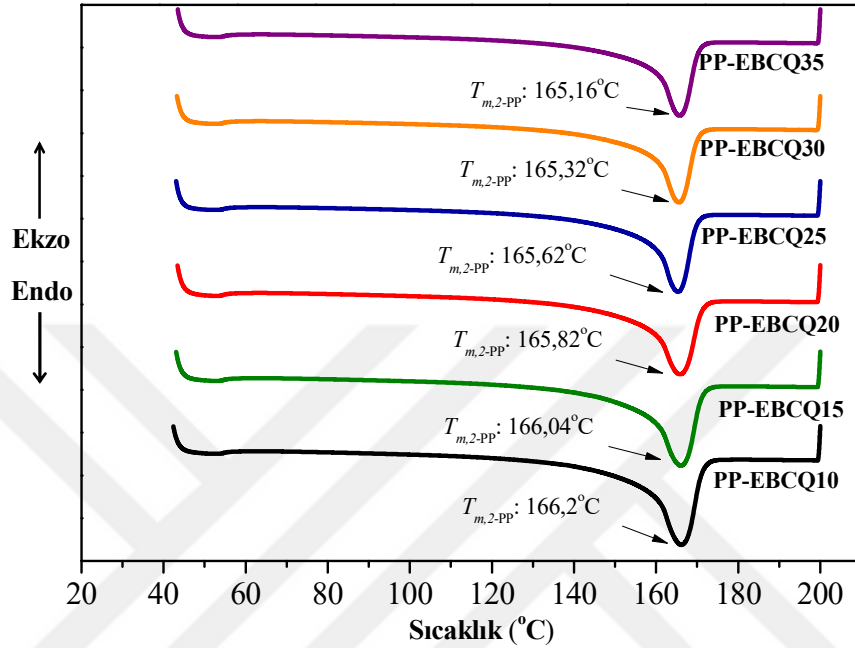
Şekil 4.140: PP-EBCQ harmanlarının DSC (FACS) ile elde edilen soğutma termogramları

Tablo 4.22: PP-EBCQ harmanlarının DSC (FACS) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	T_c (°C)	$T_{c, onset}$ (°C)	ΔH_c (J/g)
PP	10,16	112,02	116,25	90,97
PP-EBCQ10	10,20	119,23	123,28	81,76
PP-EBCQ15	10,40	119,86	123,66	76,34
PP-EBCQ20	10,05	120,20	123,83	68,95
PP-EBCQ25	10,07	120,62	123,11	64,58
PP-EBCQ30	10,60	120,69	123,36	61,87
PP-EBCQ35	10,70	120,84	124,64	54,77

PP-EBCQ harmanlarına ait soğutma termogramları incelendiğinde (Şekil 4.140); sadece PP'ye ait kristallenme pikleri görülmektedir. EBCQ; 13°C civarında kristallenme noktasına sahip olduğu için, ve FACS ile bu sıcaklığa inilemediği için PP-EBCQ harmanları içerisindeki EBCQ bileşenine ait bir kristallenme noktası gözlenmemiştir. Harman içerisindeki EBCQ konsantrasyonu arttıkça PP'nin kristallenme noktasının küçük miktarlarla da olsa giderek yükseldiği ve kristallenme pikinin altındaki alandan hesaplanan kristallenme entalpisinin

giderek düştüğü gözlenmektedir. PP-EBCQ harmanlarının FACS ile elde edilen ikinci ısıtma termogramı ve analiz sonuçları Şekil 4.141 ve Tablo 4.23'te verilmektedir.



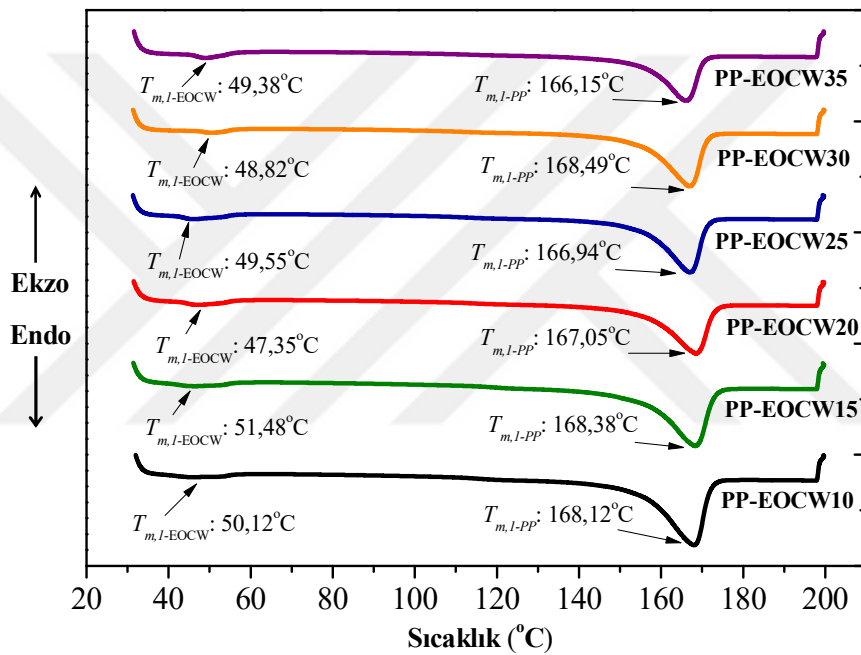
Şekil 4.141: PP-EBCQ harmanlarının DSC (FACS) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları

Tablo 4.23: PP-EBCQ harmanlarının DSC (FACS) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m, 2}$ (°C)	$T_{m, 2 \text{ onset}}$ (°C)	$\Delta H_{m, 2}$ (J/g)	X_c (%)
PP	10,16	165,09	157,13	85,15	41,14
PP-EBCQ10	10,20	166,20	159,16	74,15	35,82
PP-EBCQ15	10,40	166,04	158,55	67,36	32,54
PP-EBCQ20	10,05	165,82	158,68	61,69	29,80
PP-EBCQ25	10,07	165,62	159,38	59,16	28,58
PP-EBCQ30	10,60	165,32	159,60	58,20	28,12
PP-EBCQ35	10,70	165,16	159,76	52,65	25,43

Şekil 4.141 ve Tablo 4.23 incelendiğinde; ikinci ısıtma termogramında PP-EBCQ harmanları içerisindeki EBCQ bileşenine ait bir erime piki gözlemlenmemektedir. İlk ısıtma sonrasında, soğutulan harman içerisindeki EBCQ kristallerinin bu soğutma hızında yeniden organize olamadıkları düşünülmektedir. Ancak buna rağmen, harmanı oluşturan PP'nin ikinci erime pikinin alanından hesaplanan ikinci erime entalpisi EBCQ konsantrasyonu arttıkça azalmakta ve yine EBCQ konsantrasyonu arttıkça kristallik yüzdesi kaydadeğer bir biçimde azalış göstermektedir. Junior ve diğ. (2012) yapmış oldukları çalışmada polipropilen ve etilen-büten

kopolimeri harmanlarının termal özellikleri incelediklerinde benzer bulguya rastlamışlardır. Etilen alfa olefin kopolimer konsantrasyonu arttıkça polipropilenin erime entalpisinin azalmasını da etilen alfa olefin kopolimerlerinin mobilitesinin daha yüksek olmasından dolayı entropi artışı ile açıklamışlardır. Aynı çalışmada polipropilen ve etilen-okten kopolimerleri ile de harman hazırlamışlar ve benzer termal bulgulara ulaşmışlardır. PP-EOCW harmanlarının DSC (FACS) ile belirlenen birinci erime termogramı Şekil 4.142’de, analiz sonuçları Tablo 4.14’te verilmektedir.



Şekil 4.142: PP-EOCW harmanlarının DSC (FACS) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları

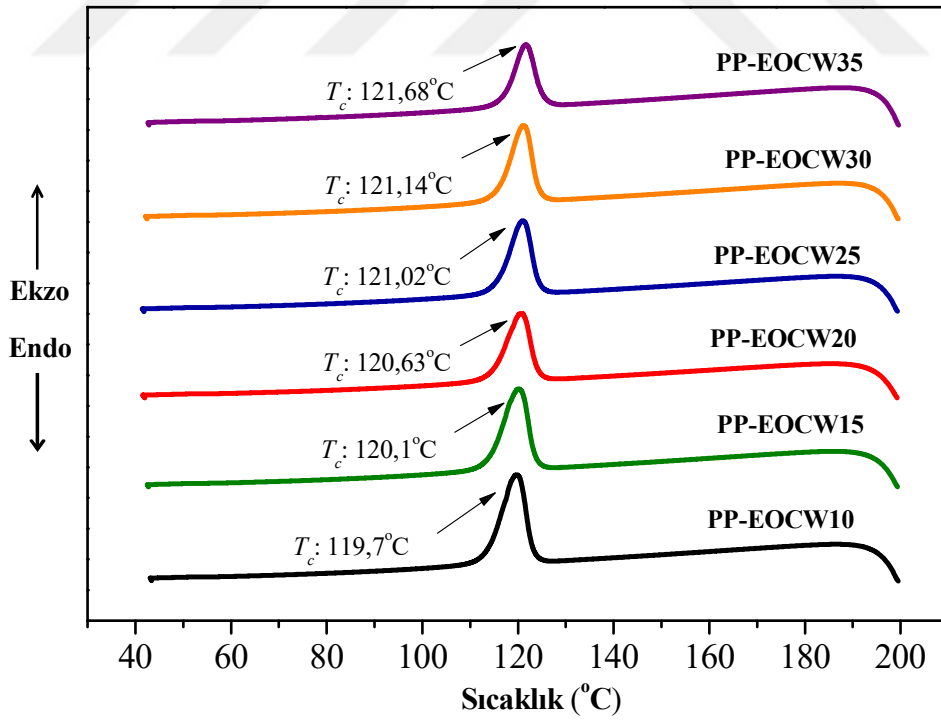
PP-EOCW harmanlarına ait birinci ısıtma termogramları Şekil 4.142’de analiz sonuçları ise Tablo 4.24’te verilmektedir. Bu verilere bakıldığında; PP’nin erime noktası verdiği pik daha belirgin iken, EOCW’ye ait pikler oldukça küçük olarak görülmektedir. EOCW konsantrasyonu arttıkça, PP’nin vermiş olduğu pikin alanı küçülmemekte ve bu pikten hesaplanan erime entalpisi düşmektedir.

PP-EOCW harmanı içerisindeki EOCW konsantrasyonu arttıkça da, EOCW erime piki belirginleşmekte ve bu pikin alanından hesaplanan EOCW erime entalpisi artmaktadır.

Tablo 4.24: PP-EOCW harmanlarının DSC (*FACS*) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m,1}$ (°C)	$T_{m,1\text{ onset}}$ (°C)	$\Delta H_{m,1}$ (J/g)
PP	10,16	167,22	155,88	84,80
PP-EOCW10	10,20	168,12	156,01	71,59
		50,12	48,78	1,348
PP- EOCW15	10,50	168,38	157,29	66,44
		51,48	48,89	1,940
PP- EOCW20	10,40	167,05	157,43	56,12
		47,35	46,39	2,112
PP- EOCW25	10,50	166,94	156,21	55,47
		49,55	45,56	2,402
PP- EOCW30	10,40	168,49	155,71	53,40
		48,82	47,65	2,499
PP- EOCW35	10,10	166,15	156,83	44,54
		49,38	48,11	3,035

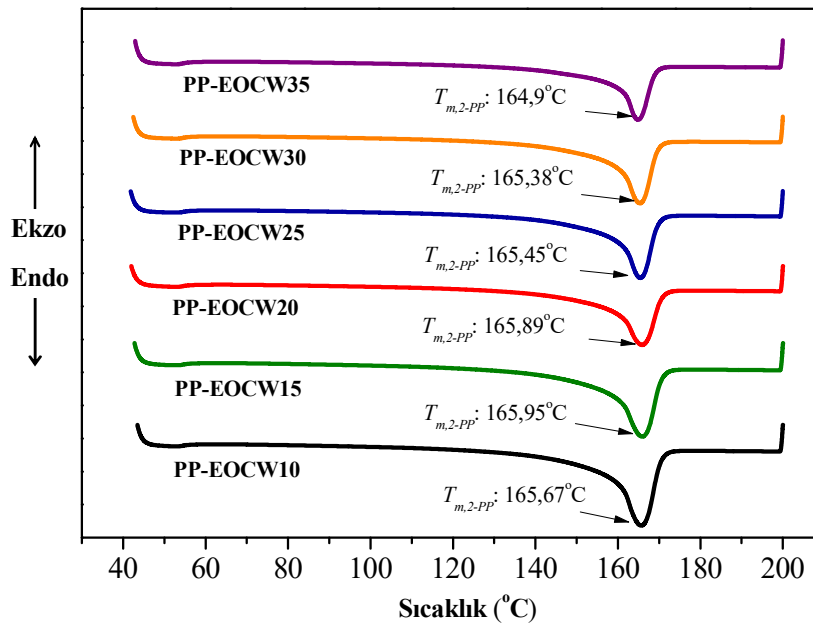
PP-EOCW harmanlarının FACS ile belirlenen soğutma termogramları ve soğutma analiz sonuçları ise Şekil 4.143 ve Tablo 4.25'te verilmektedir.

**Şekil 4.143:** PP-EOCW harmanlarının DSC (*FACS*) ile elde edilen soğutma termogramları

Tablo 4.25: PP-EOCW harmanlarının DSC (FACS) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	T_c (°C)	$T_{c, onset}$ (°C)	ΔH_c (J/g)
PP	10,16	112,02	116,25	90,97
PP-EBCW10	10,20	119,70	123,43	84,73
PP-EBCW15	10,50	120,10	123,86	77,96
PP-EBCW20	10,40	120,63	124,34	64,10
PP-EBCW25	10,50	121,02	124,58	64,09
PP-EBCW30	10,40	121,14	124,56	62,22
PP-EBCW35	10,10	121,68	125,31	50,11

PP-EOCW harmanlarına ait soğutma termogramları da (Şekil 4.143); PP-EBCQ harmanlarının soğutma termogramlarında olduğu gibi (Şekil 4.140) sadece PP'ye ait kristallenme piklerini göstermektedir. EOCW'nin kristallenme noktası 20°C civarında olduğundan ve FACS ile bu sıcaklığa inilemediği için PP-EOCW harmanları içerisindeki EOCW bileşenine ait bir kristallenme noktası gözlenememiştir. PP-EOCW harmanları içerisindeki EOCW konsantrasyonu arttıkça PP'nin kristallenme noktasının küçük aralıklarla giderek arttığı ve kristallenme pikinin altındaki alandan hesaplanan kristallenme entalpisinin de düştüğü gözlenmektedir. PP-EOCW harmanlarının FACS ile elde edilen ikinci ısıtma termogramı ve analiz sonuçları Şekil 4.144 ve Tablo 4.26'da verilmektedir.

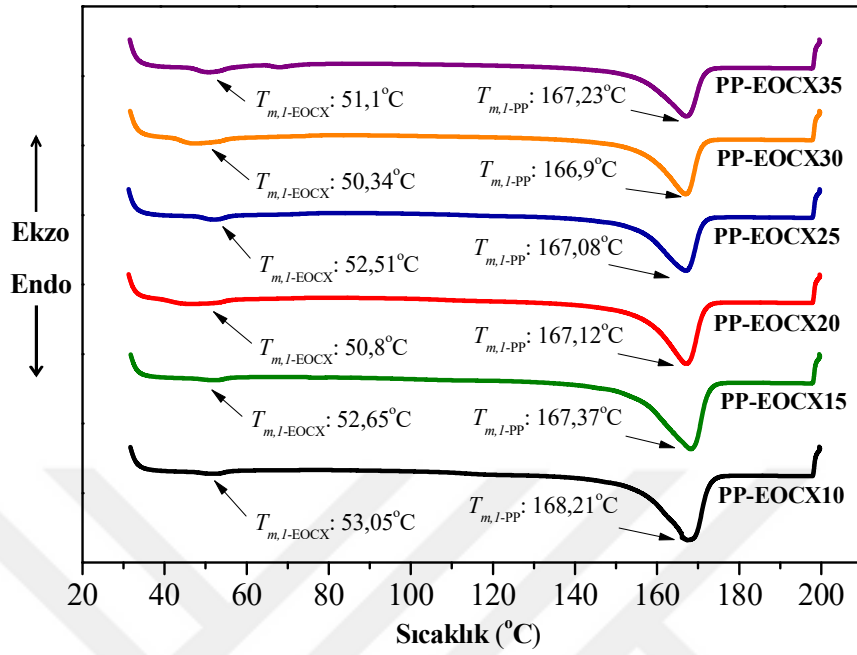
**Şekil 4.144:** PP-EOCW harmanlarının DSC (FACS) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları

Tablo 4.26: PP-EOCW harmanlarının DSC (*FACS*) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m, 2}$ (°C)	$T_{m, 2 \text{ onset}}$ (°C)	$\Delta H_{m, 2}$ (J/g)	X_c (%)
PP	10,16	165,09	157,13	85,15	41,14
PP-EOCW10	10,20	165,67	159,11	78,70	38,02
PP-EOCW15	10,50	165,95	159,06	70,54	34,08
PP-EOCW20	10,40	165,89	159,56	60,96	29,45
PP-EOCW25	10,50	165,45	159,90	58,07	28,05
PP-EOCW30	10,40	165,38	159,91	57,76	27,90
PP-EOCW35	10,10	164,9	160,35	47,55	22,97

İkinci ısıtma termogramında PP-EOCW harmanları içerisindeki EOCW'ye ait bir erime piki gözlemlenmemektedir. PP-EBCQ harmanlarının ikinci ısıtma analizindeki bulgulara benzer biçimde PP-EOCW harmanları için de ilk ısıtmanın ardından soğutulan harman içerisindeki EOCW kristallerinin bu soğutma hızında yeniden organize olamadıkları düşünülmektedir. Bununla birlikte harman bileşiminde matriks olarak görev yapan PP'nin ikinci erime pikinin alanından hesaplanan ikinci erime entalpisi EOCW konsantrasyonu arttıkça azalmakta, ve kristallik yüzdesi kaydadeğer bir biçimde azalış göstermektedir. Junior ve diğ. (2012) polipropilen ve etilen-okten kopolimeri harmanlarının termal özelliklerini aydınlattıkları çalışmada; etilen okten kopolimer konsantrasyonu arttıkça polipropilenin erime entalpisinin azaldığını, ve kristallenme noktalarının da yükseldiğini gözlemlemişlerdir. İkinci erime entalpisi ile hesapladıkları yüzde kristallenme değerleri de etilen okten kopolimer konsantrasyonu ile giderek azalmıştır, bunun nedeninin yarı kristalin PP matriks ve amorf karakteristiği PP'ye göre çok daha belirgin olan α -OC'lerin birlikte harman oluşturduğunda amorf yoğunluğun artmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Benzer eğilimlere bu tez çalışmasında da rastlanmıştır.

PP-EOCX harmanlarının DSC FACS ile belirlenen birinci erime termogramı Şekil 4.145'te, analiz sonuçları Tablo 4.27'de verilmektedir.

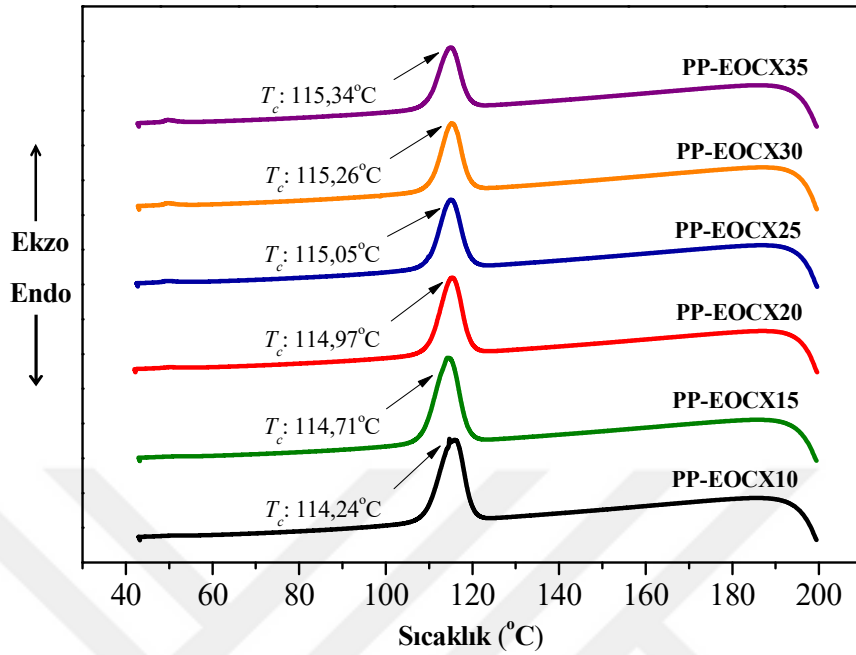


Şekil 4.145: PP-EOCX harmanlarının DSC (FACS) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları

Tablo 4.27: PP-EOCX harmanlarının DSC (FACS) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m,l}$ (°C)	$T_{m,l\ onset}$ (°C)	$\Delta H_{m,l}$ (J/g)
PP	10,16	167,22	155,88	84,80
PP-EOCX10	10,80	168,21	159,24	72,40
		53,05	50,46	0,870
PP- EOCX15	10,10	167,37	154,14	67,02
		52,65	50,38	1,240
PP- EOCX20	10,60	167,12	156,75	59,42
		50,80	46,01	1,784
PP- EOCX25	10,30	167,08	155,21	51,01
		52,51	50,83	2,505
PP- EOCX30	10,50	166,9	156,82	49,12
		50,34	46,25	4,548
PP- EOCX35	10,70	167,23	156,79	46,68
		51,10	49,38	4,857

PP-EOCX harmanlarına ait birinci ısıtma termogramları (Şekil 4.145) ve analiz sonuçlarına (Tablo 4.27) bakıldığında; PP-EBCQ ve PP-EOCW harmanlarının birinci ısıtma eğilimlerine benzer şekilde PP-EOCX harmanı içerisindeki EOCX konsantrasyonu arttıkça, EOCX erime entalpisi artarken PP'nin erime entalpisi düşmektedir.

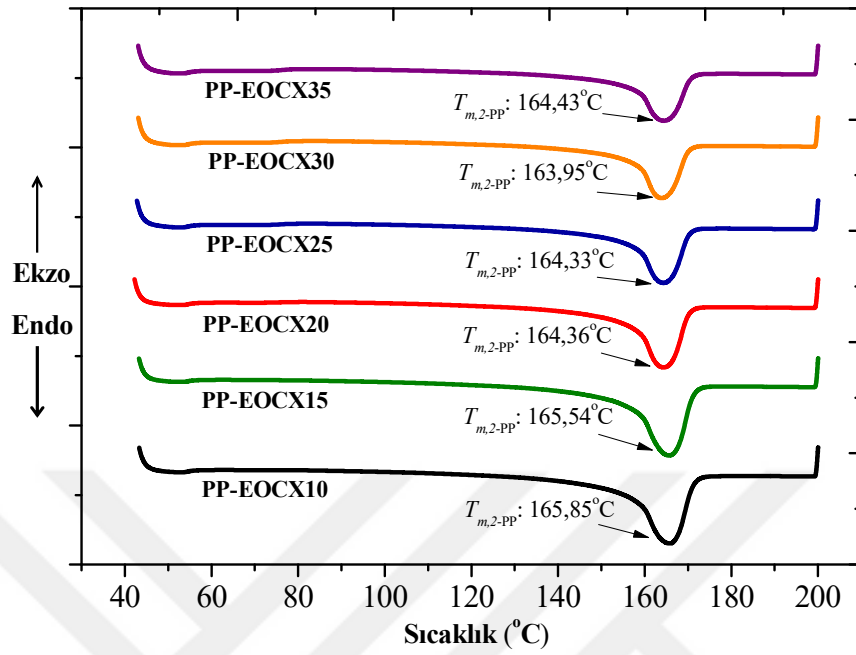


Şekil 4.146: PP-EOCX harmanlarının DSC (FACS) ile elde edilen soğutma termogramları

Tablo 4.28: PP-EOCX harmanlarının DSC (FACS) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	T_c (°C)	$T_{c, onset}$ (°C)	ΔH_c (J/g)
PP	10,16	112,02	116,25	90,97
PP-EBCX10	10,80	114,24	116,76	80,64
PP-EBCX15	10,10	114,71	119,19	79,73
PP-EBCX20	10,60	114,97	119,32	66,14
PP-EBCX25	10,30	115,05	119,63	59,28
PP-EBCX30	10,50	115,26	119,57	55,48
PP-EBCX35	10,70	115,34	119,74	51,88

PP-EOCX harmanlarına ait soğutma termogramlarına bakıldığında (Şekil 4.146); PP-EBCQ ve PP-EOCW harmanlarının soğutma termogramlarından farklı olarak 45°C civarında özellikle %25 ve üzeri EOCX konsantrasyonlarında çok küçük bir kristallenme noktası gözlenmektedir. PP-EOCX harmanları içerisindeki EOCX konsantrasyonu arttıkça PP'nin kristallenme noktasının giderek arttığı ve kristallenme pikinin altındaki alandan hesaplanan kristallenme entalpisinin de giderek düştüğü gözlenmektedir (Tablo 4.28). PP-EOCX harmanlarının FACS ile elde edilen ikinci ısıtma termogramı ve analiz sonuçları ise Şekil 4.147 ve Tablo 4.29'da verilmektedir.

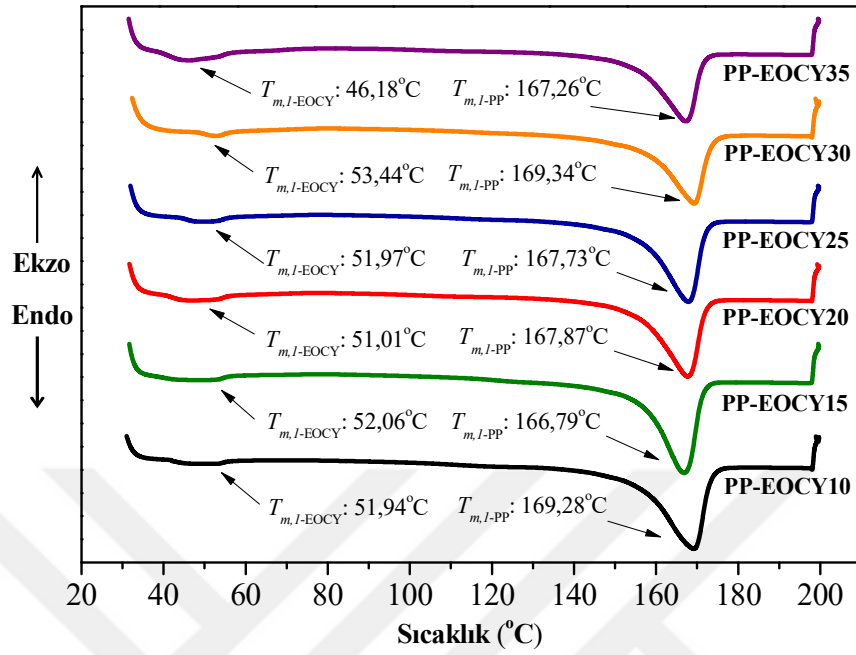


Şekil 4.147: PP-EOCX harmanlarının DSC (FACS) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları

Tablo 4.29: PP-EOCX harmanlarının DSC (FACS) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m,2}$ (°C)	$T_{m,2\text{ onset}}$ (°C)	$\Delta H_{m,2}$ (J/g)	X_c (%)
PP	10,16	165,09	157,13	85,15	41,14
PP-EOCX10	10,80	165,85	157,43	75,53	36,49
PP-EOCX15	10,10	165,54	157,49	73,44	35,48
PP-EOCX20	10,60	164,36	157,67	62,15	30,02
PP-EOCX25	10,30	164,33	157,89	56,39	27,24
PP-EOCX30	10,50	163,95	158,08	50,94	24,61
PP-EOCX35	10,70	164,43	157,97	49,48	23,90

PP-EOCX harmanlarının ikinci ısıtma termogramında (Şekil 4.147); PP-EBCQ ve PP-EOCW harmanlarının ikinci ısıtma termogramlarındaki gibi, aynı nedenlerden dolayı EOCX'e ait bir erime piki gözlemlenememiştir. PP'nin ikinci erime pikinin alanından hesaplanan ikinci erime entalpisi EOCX konsantrasyonu arttıkça azalmakta, ve kristallik yüzdesi gözle görülür bir biçimde azalış göstermektedir (Tablo 4.29).

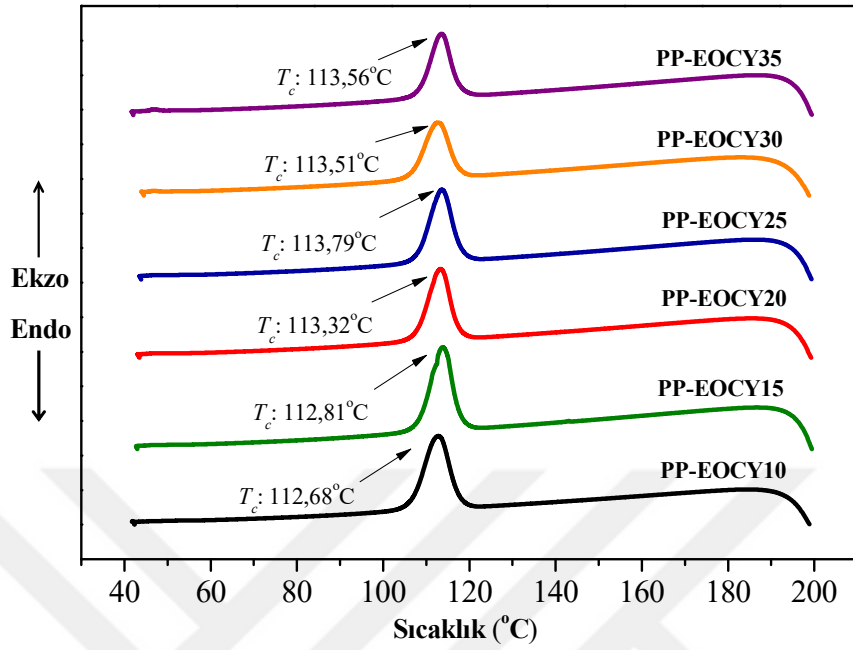


Şekil 4.148: PP-EOCY harmanlarının DSC (*FACS*) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları

PP-EOCY harmanlarına ait birinci ısıtma termogramları (Şekil 4.148) ve analiz sonuçlarına (Tablo 4.30)'a bakıldığında; PP-EBCQ, PP-EOCW ve PP-EOCX harmanlarının birinci ısıtma termogramlarında gözlemlendiği şekilde PP-EOCY harmanı içerisindeki EOCY konsantrasyonu arttıkça, EOCY erime entalpisi artarken PP'nin erime entalpisi düşmektedir.

Tablo 4.30: PP-EOCY harmanlarının DSC (*FACS*) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m,l}$ (°C)	$T_{m,l\ onset}$ (°C)	$\Delta H_{m,l}$ (J/g)
PP	10,16	167,22	155,88	84,80
PP-EOCY10	10,05	169,28	156,39	67,01
		51,94	44,83	1,302
PP- EOCY15	10,40	166,79	156,79	66,02
		52,06	44,05	1,881
PP- EOCY20	10,20	167,87	156,18	61,23
		51,01	44,72	1,961
PP- EOCY25	10,10	167,73	156,43	59,43
		51,97	44,30	2,474
PP- EOCY30	10,80	169,34	158,04	54,09
		53,44	51,19	3,38
PP- EOCY35	10,70	167,26	155,49	49,93
		46,18	44,49	5,828

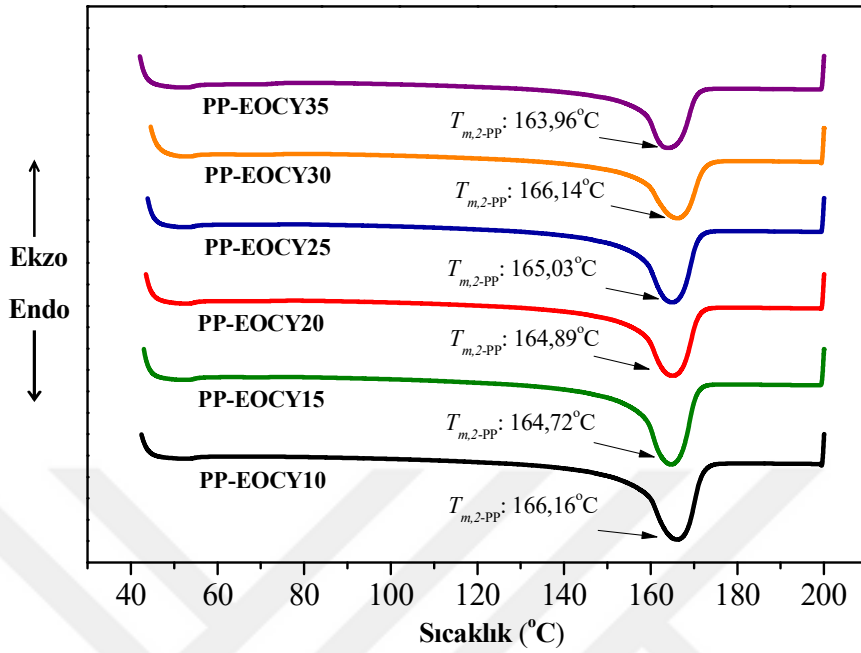


Şekil 4.149: PP-EOCY harmanlarının DSC (FACS) ile elde edilen soğutma termogramları

PP-EOCY harmanlarına ait soğutma termogramları incelendiğinde (Şekil 4.149); PP-EOCY harmanları içerisindeki EOXY konsantrasyonu arttıkça PP'nin kristallenme noktasının küçük aralıklarla arttığı ve kristallenme pikinin altındaki alandan hesaplanan kristallenme entalpisinin de giderek düştüğü gözlenmektedir (Tablo 4.31).

Tablo 4.31: PP-EOCY harmanlarının DSC (FACS) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	T_c (°C)	$T_{c, onset}$ (°C)	ΔH_c (J/g)
PP	10,16	112,02	116,25	90,97
PP-EBCY10	10,05	112,68	117,92	74,55
PP-EBCY15	10,40	112,81	114,81	74,08
PP-EBCY20	10,20	113,32	117,65	67,35
PP-EBCY25	10,10	113,79	118,45	64,93
PP-EBCY30	10,80	113,51	117,81	57,21
PP-EBCY35	10,70	113,56	114,18	54,77



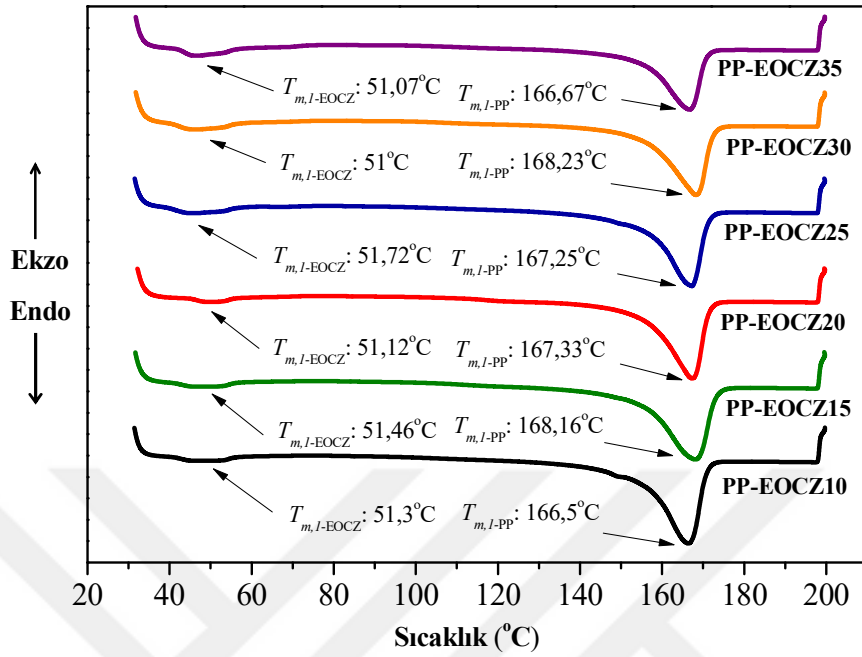
Şekil 4.150: PP-EOCY harmanlarının DSC (*FACS*) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları

Şekil 4.150’de verilen PP-EOCY harmanlarının ikinci ısıtma termogramında PP’nin ikinci erime pikinin alanından hesaplanan ikinci erime entalpisi EOXY konsantrasyonu arttıkça azalmakta, ve kristallik yüzdesi de giderek biçimde azalış göstermektedir (Tablo 4.32).

Tablo 4.32: PP-EOCY harmanlarının DSC (*FACS*) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m, 2}$ (°C)	$T_{m, 2 \text{ onset}}$ (°C)	$\Delta H_{m, 2}$ (J/g)	X_c (%)
PP	10,16	165,09	157,13	85,15	41,14
PP-EOCY10	10,05	166,16	157,55	68,49	33,09
PP-EOCY15	10,40	164,72	157,38	65,25	31,52
PP-EOCY20	10,20	164,89	157,14	62,27	30,08
PP-EOCY25	10,10	165,03	157,40	57,64	27,85
PP-EOCY30	10,80	166,14	157,48	53,69	25,94
PP-EOCY35	10,70	163,96	157,74	49,26	23,80

PP-EOCY harmanlarının FACS ile belirlenen birinci ısıtma termogramı ve analiz sonuçları Şekil 4.151 ve Tablo 4.33’te verilmektedir.

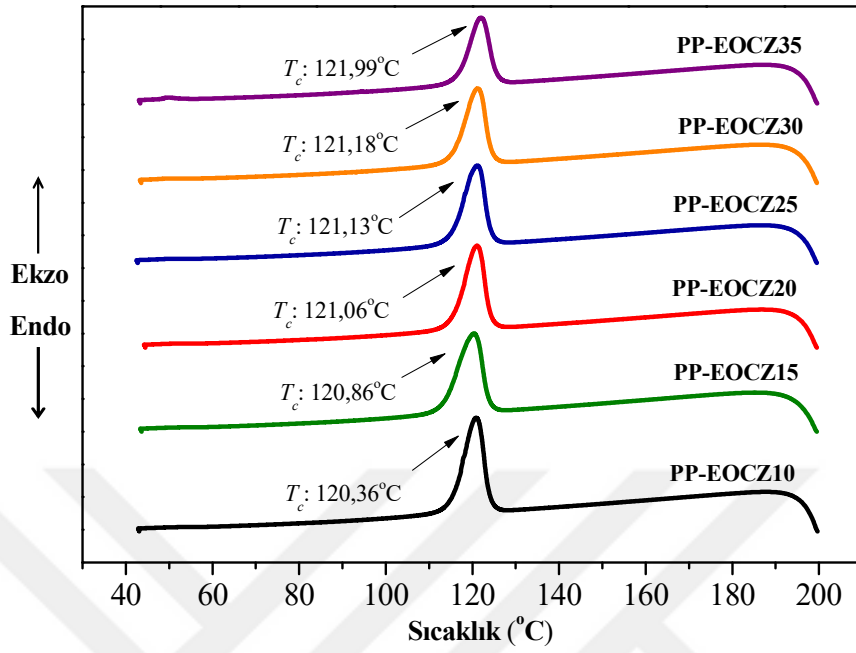


Şekil 4.151: PP-EOCZ harmanlarının DSC (FACS) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları

PP-EOCZ harmanlarına ait birinci ısıtma termogramları (Şekil 4.151) bakıldığında; PP-EBCQ, PP-EOCW, PP-EOCX ve PP-EOCY harmanlarının birinci ısıtma termogramlarında görüldüğü şekilde PP-EOCZ harmanı içerisindeki EOCZ konsantrasyonu arttıkça, EOCZ erime entalpisi artarken PP'nin erime entalpisi düşmektedir (Tablo 4.33)

Tablo 4.33: PP-EOCZ harmanlarının DSC (FACS) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m,l}$ (°C)	$T_{m,l\ onset}$ (°C)	$\Delta H_{m,l}$ (J/g)
PP	10,16	167,22	155,88	84,80
PP-EOCZ10	10,20	166,50	157,34	69,18
		51,30	44,66	2,084
PP- EOCZ15	10,70	168,16	156,82	64,74
		51,46	45,23	2,809
PP- EOCZ20	10,10	167,33	156,48	59,32
		51,12	48,08	3,152
PP- EOCZ25	10,80	167,25	157,46	61,09
		51,72	48,32	4,544
PP- EOCZ30	10,60	168,23	156,88	56,23
		51,00	48,38	4,685
PP- EOCZ35	10,20	166,67	156,72	48,04
		51,07	48,09	5,659

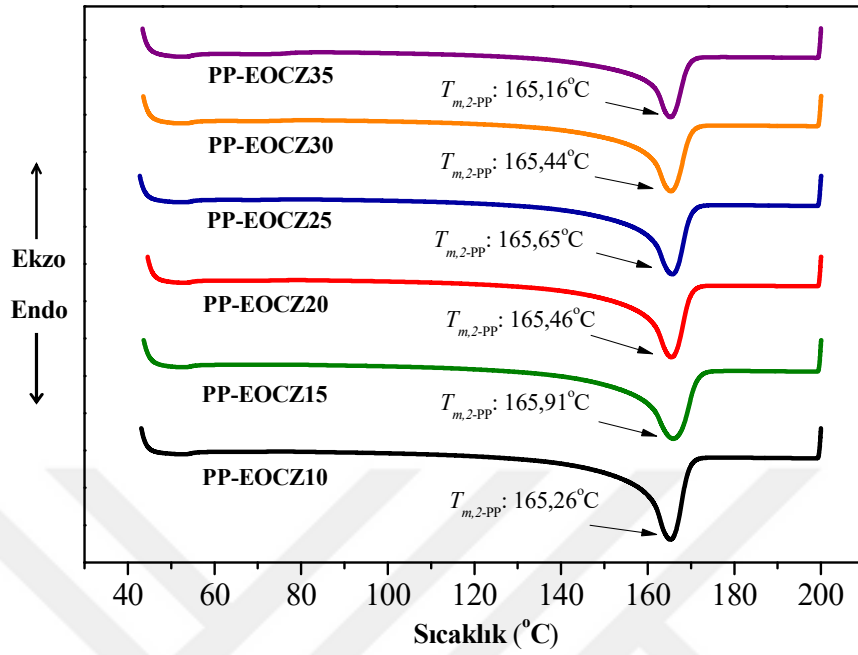


Şekil 4.152: PP-EOCZ harmanlarının DSC (*FACS*) ile elde edilen soğutma termogramları

Şekil 4.152’de gösterilen PP-EOCZ harmanlarına ait soğutma termogramları incelendiğinde PP-EOCZ harmanları içerisindeki EOCZ konsantrasyonu arttıkça PP’nin kristallenme noktasının kaydadeğer bir biçimde arttığı ve kristallenme pikinin altındaki alandan hesaplanan kristallenme entalpisinin de giderek düştüğü gözlenmektedir (Tablo 4.34).

Tablo 4.34: PP-EOCZ harmanlarının DSC (*FACS*) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	T_c (°C)	$T_{c, onset}$ (°C)	ΔH_c (J/g)
PP	10,16	112,02	116,25	90,97
PP-EBCZ10	10,20	120,36	124,11	77,81
PP-EBCZ15	10,70	120,86	124,31	75,87
PP-EBCZ20	10,10	121,06	124,47	68,48
PP-EBCZ25	10,80	121,13	124,53	66,62
PP-EBCZ30	10,60	121,18	124,61	62,38
PP-EBCZ35	10,20	121,99	124,78	53,25



Şekil 4.153: PP-EOCZ harmanlarının DSC (*FACS*) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları

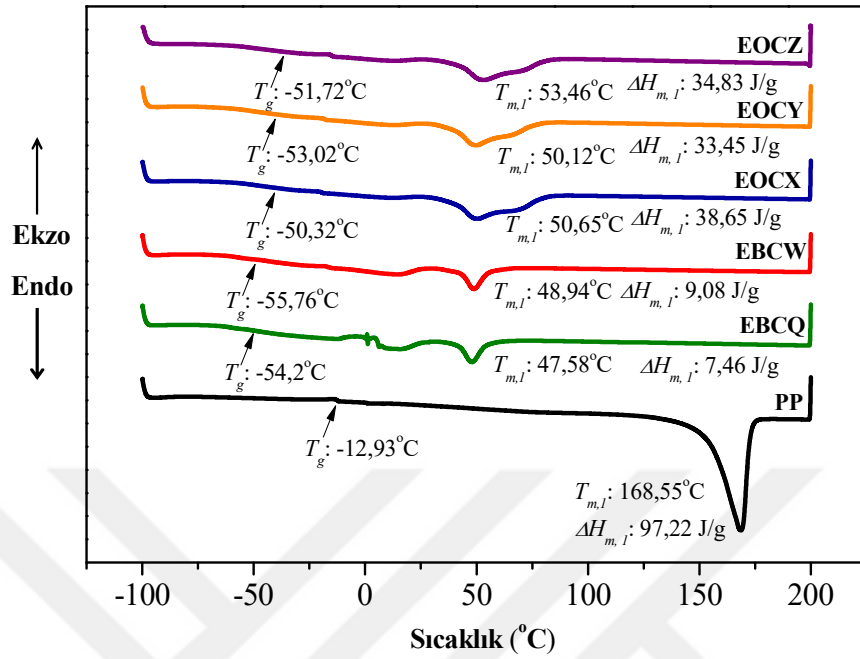
PP-EOCZ harmanlarının ikinci ısıtma termogramında (Şekil 4.153) PP'nin ikinci erime pikinin alanından hesaplanan ikinci erime entalpisi EOCZ konsantrasyonu arttıkça azalmakta, ve kristallik yüzdesi giderek azalış göstermektedir (Tablo 4.35).

Tablo 4.35: PP-EOCZ harmanlarının DSC (*FACS*) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m, 2}$ (°C)	$T_{m, 2 \text{ onset}}$ (°C)	$\Delta H_{m, 2}$ (J/g)	X_c (%)
PP	10,16	165,09	157,13	85,15	41,14
PP-EOCZ10	10,20	165,26	159,06	76,52	36,97
PP-EOCZ15	10,70	165,91	159,37	71,75	34,66
PP-EOCZ20	10,10	165,46	159,33	67,50	32,61
PP-EOCZ25	10,80	165,65	159,35	65,48	31,63
PP-EOCZ30	10,60	165,44	159,35	59,88	28,93
PP-EOCZ35	10,20	165,16	160,08	53,23	25,71

4.3.1.2. Sıvı Azotlu Soğutma Sistemi (LNCS) ile Yapılan DSC Test Sonuçları

LNCS yöntemi ile gerçekleştirilen DSC analizlerine ait test çıktıları birinci ısıtma, soğuma ve ikinci ısıtma olmak üzere ayrı grafik ve tablolarda gösterilmiş olup, PP ve α -OC'ler için bu sonuçlar Şekil 4.154-4.156 ve Tablo 4.36-4.38'de gösterilmektedir.



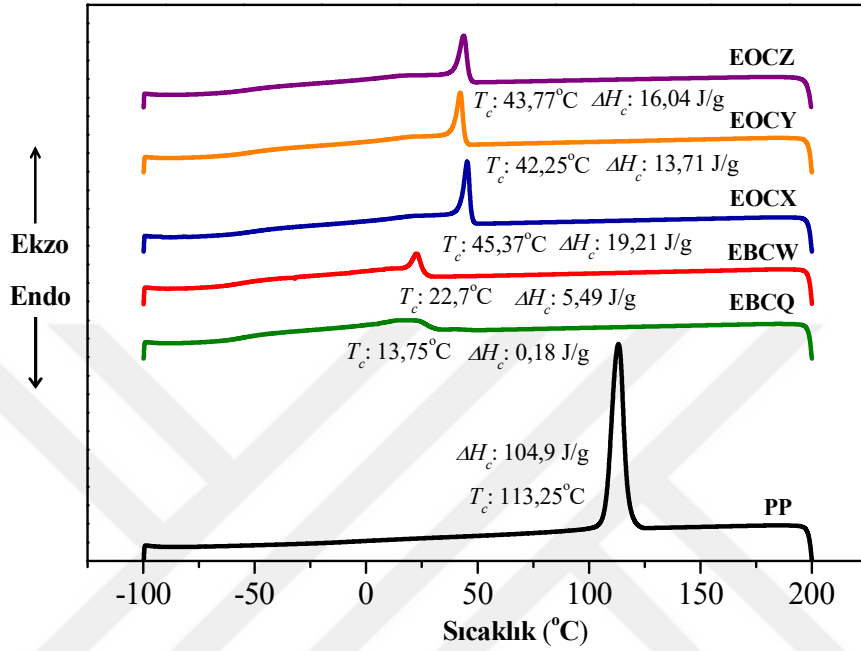
Şekil 4.154: PP ve α -OC'lerin DSC (LNCS) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları

Tablo 4.36: PP ve α -OC'lerin DSC (LNCS) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m,1}$ (°C)	$T_{m,1\ onset}$ (°C)	$\Delta H_{m,1}$ (J/g)	$T_{g\ onset}$ (°C)	T_g (°C)	$T_{g\ endset}$ (°C)
PP	10,44	168,55	154,07	97,22	-12,93	-12,29	-11,93
EBCQ	10,38	47,58	42,08	7,462	-58,50	-54,20	-52,20
EOCW	10,35	48,94	43,15	9,084	-59,13	-55,76	-54,88
EOCX	10,28	50,65	39,39	38,65	-53,60	-50,32	-48,58
EOCY	10,68	50,12	39,92	33,45	-55,86	-53,02	-49,98
EOCZ	10,41	53,46	42,16	34,83	-57,28	-51,78	-30,99

PP ve α -OC'lerin DSC LNCS ile elde edilen birinci ısıtma termogramları (Şekil 4.154) ve analiz sonuçları (Tablo 4.36) incelendiğinde; tüm α -OC'lerin birinci erime pik noktalarının ($T_{m,1}$) birbirine yakın değerlerde olduğu, ancak erime pikinin başlangıç sıcaklığının ($T_{m,1\ onset}$) ve birinci erime entalpilerinin birbirinden farklı olduğu gözlenmektedir. EBCQ ve EOCW'nin birinci erime entalpilerinin diğer α -OC'lere göre daha düşük olduğu görülmektedir. LNCS ile çalışıldığı için sıfırın altında sıcaklıklara inilebilmiş ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) da tesbit edilebilmiştir. Bölüm 2'de açıklandığı üzere camsı geçiş sıcaklığı ikinci dereceden bir geçiş olup belirli bir sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Bu geçişin başladığı sıcaklık ($T_{g\ onset}$) ve geçişin tamamlandığı sıcaklık ($T_{m,1\ endset}$) analiz sonuç tablolarında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ile

belirtilmektedir. α -OC'ler için camsı geçiş sıcaklıkları karşılaştırıldığında en düşük değerler EBCQ ve EOCW için tesbit edilirken en yüksek değer ise EOCX için belirlenmiştir.



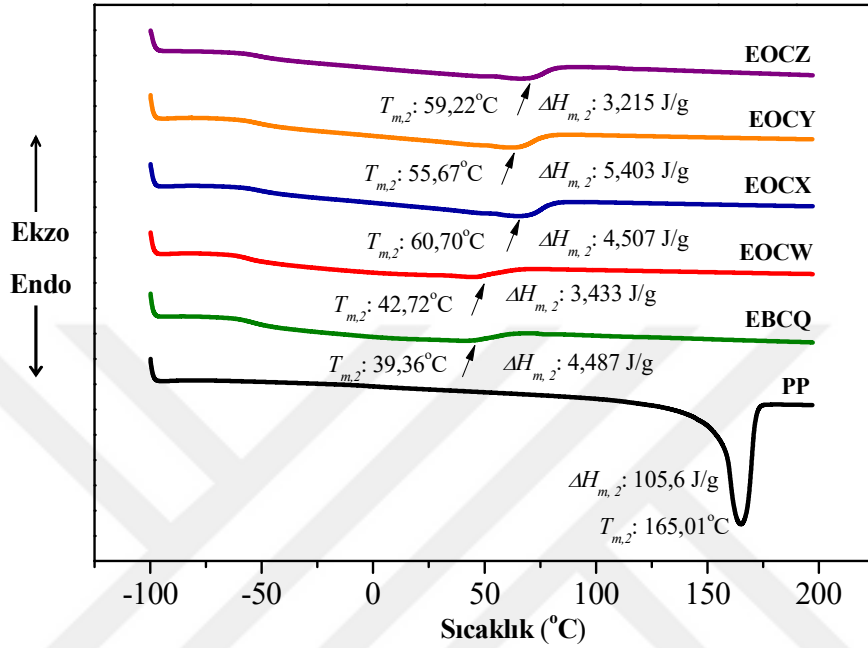
Şekil 4.155: PP ve α -OC'lerin DSC (LNCS) ile elde edilen soğutma termogramları

Tablo 4.37: PP ve α -OC'lerin DSC (LNCS) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	T_c (°C)	$T_{c, onset}$ (°C)	ΔH_c (J/g)
PP	10,44	113,25	117,52	104,9
EBCQ	10,38	13,75	14,30	0,177
EOCW	10,35	22,70	25,82	5,486
EOCX	10,28	45,37	47,19	19,21
EOCY	10,68	42,25	44,28	13,71
EOCZ	10,41	43,77	46,22	16,04

Şekil 4.155'te verilen soğutma termogramları incelendiğinde LNCS yöntemi ile belirlenen kristallenme noktaları içerisinde α -OC'ler için en yüksek kristallenme noktasını ve en keskin kristallenme pikini EOCX gösterirken en düşük EBCQ için gözlenmektedir. FACS ile ortam sıcaklığının altına inilemediği için kristallenme noktası belirlenemeyen EBCQ ve EOCW'nin LNCS ile bu değerleri belirlenebilmiş ve Tablo 4.37'de verilmiştir. Diğer üç α -OC'ler için FACS ve LNCS ile belirlenen kristallenme noktaları karşılaştırıldığında FACS ile belirlenen değerlerin LNCS ile belirlenenlere göre bir miktar yüksek çıktığı gözlemlenmiştir. Bunun

nedeninin ise sıvı azot ile soğutmanın hava soğutmalı sisteme göre daha kontrollü olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



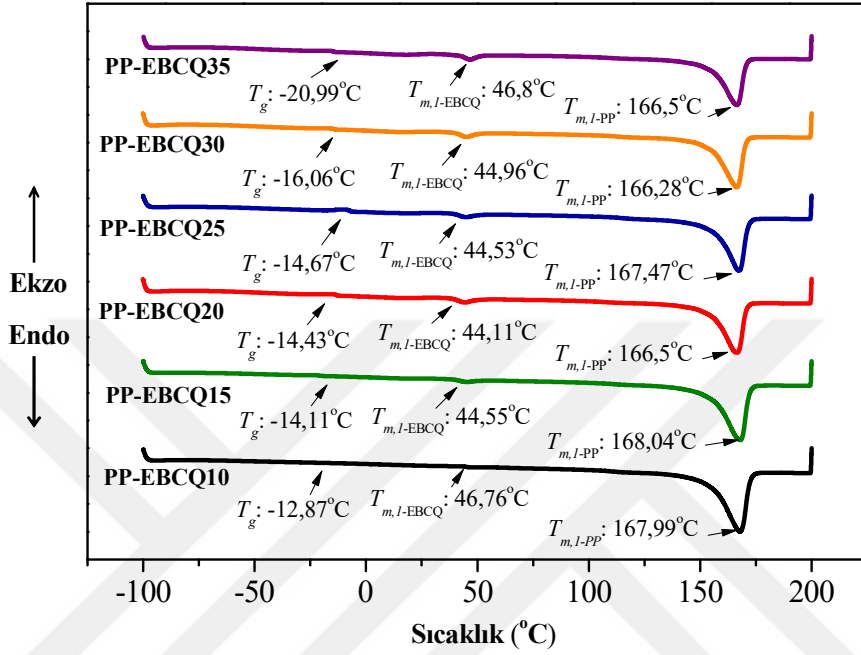
Şekil 4.156: PP ve α -OC'lerin DSC (LNCs) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları

Tablo 4.38: PP ve α -OC'lerin DSC (LNCs) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m,2}$ (°C)	$\Delta H_{m,2}$ (J/g)	X_c (%)
PP	10,16	165,01	105,6	51,01
EBCQ	10,80	39,36	4,487	-
EOCW	10,40	42,72	3,433	-
EOCX	10,20	60,70	4,507	-
EOCY	10,20	55,67	5,403	-
EOCZ	10,40	59,22	3,215	-

Şekil 4.156'da verilen LNCs yöntemi ile yapılan analizler ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları incelendiğinde α -OC'lerin ikinci ısıtma esnasında keskin olmayan yayvan bir erime piki verdikleri söylenebilmektedir. İlk ısıtma sonrası gerçekleştirilen soğutma süresince uygulanan soğutma hızında α -OC kristallerinin yeniden organize olması için yeterli zamanı bulamamasının başlıca etken olduğu bu durum LNCs yöntemi ile FACS yöntemine göre soğutmanın daha kontrollü olmasından dolayı piklerin bir miktar daha belirgin olmasını

sağlamıştır. Bu çalışmada kullanılan α -OC'ler için literatürde %100 mükemmel kristal durumu için entalpi değeri olmadığı için yüzde kristallenme (X_c) hesaplanamamıştır.



Şekil 4.157: PP-EBCQ harmanlarının DSC (LNCS) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları

Tablo 4.39: PP-EBCQ harmanlarının DSC (LNCS) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları

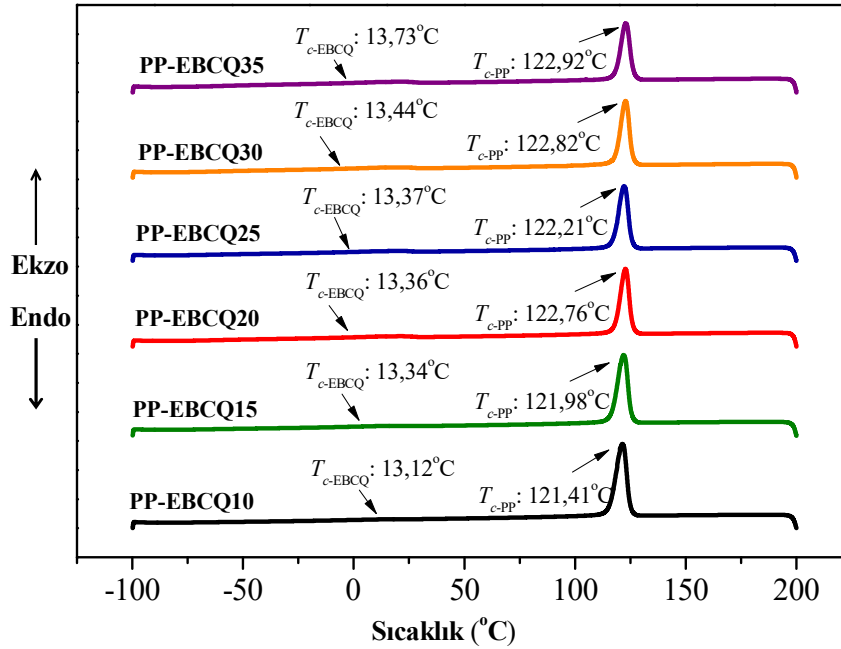
Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m, l}$ (°C)	$T_{m, l}$ onset (°C)	$\Delta H_{m, l}$ (J/g)	T_g onset (°C)	T_g (°C)	T_g endset (°C)
PP	10,44	168,55	154,07	97,22	-12,93	-12,29	-11,93
PP-EBCQ10	10,61	167,99 46,76	155,66 46,38	83,44 0,45	-14,13	-12,87	-12,58
PP-EBCQ15	10,58	168,04 44,55	155,48 43,16	75,04 1,27	-14,53	-14,11	-13,76
PP-EBCQ20	10,44	166,50 44,11	154,99 39,15	64,94 2,53	-15,43	-14,43	-13,57
PP-EBCQ25	10,79	167,47 44,53	156,37 42,55	64,78 2,94	-15,30	-14,67	-14,08
PP-EBCQ30	10,46	166,28 44,96	154,59 43,05	60,35 3,08	-17,53	-16,06	-15,75
PP-EBCQ35	10,46	166,50 46,80	155,59 42,89	57,57 3,40	-21,26	-20,99	-20,76

PP-EBCQ harmanlarının birinci ısıtma analiz bulguları incelendiğinde (Şekil 4.157, Tablo 4.39) camsı geçiş sıcaklıklarının α -OC konsantrasyonu arttıkça yükseldiği gözlenmektedir. Bu sonuçlara paralel şekilde Aghjeh ve diğ. (2016) PP- α OC harmanları ile yapmış oldukları

çalışmada; harmanların camsı geçiş sıcaklığının matriks (PP) ve matriks içerisinde dağıtılan elastomer fazının (α -OC) camsı geçiş sıcaklığı arasında bir değerde olduğunu ve elastomer fazının konsantrasyonu arttıkça matriksin camsı geçiş sıcaklığının elastomerin camsı geçiş sıcaklığı değerinde doğru yaklaştığını bulgulamışlardır.

Birinci ısıtma analiz sonuçlarından görülen bir diğer bulgu da PP-EBCQ harmanları içerisinde EBCQ konsantrasyonu arttıkça, PP'nin erime entalpisinin düşerek EBCQ'nun erime entalpisinin artış göstermesi olarak söylenebilmektedir.

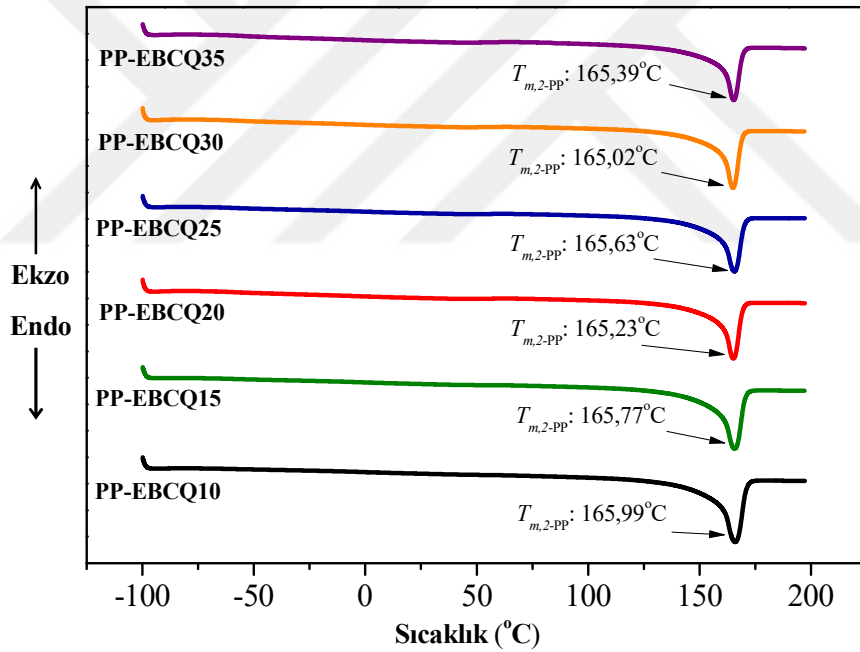
PP-EBCQ harmanlarının soğutma termogramları Şekil 4.158'de, analiz sonuçları ise Tablo 4.40'da verilmektedir. Harman içerisinde EBCQ kristallenme pikleri oldukça küçük olup analiz sıcaklık aralığı LNCS ile yapılan analizlerde geniş olduğu için (-100 ile 200°C arası) termogramın tamamında hafif geçişler şeklinde görülmektedir. Harman içerisinde EBCQ konsantrasyonu arttıkça PP'nin kristallenme entalpisi az da olsa düşüş göstermekte, EBCQ'nun kristallenme entalpisi ise az artışlarla ilerlemektedir. Ayrıca EBCQ konsantrasyonu arttıkça PP'nin kristallenme noktası kaydadeğer bir biçimde artış göstermektedir.



Şekil 4.158: PP-EBCQ harmanlarının DSC (LNCS) ile elde edilen soğutma termogramları

Tablo 4.40: PP-EBCQ harmanlarının DSC (LNCS) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları

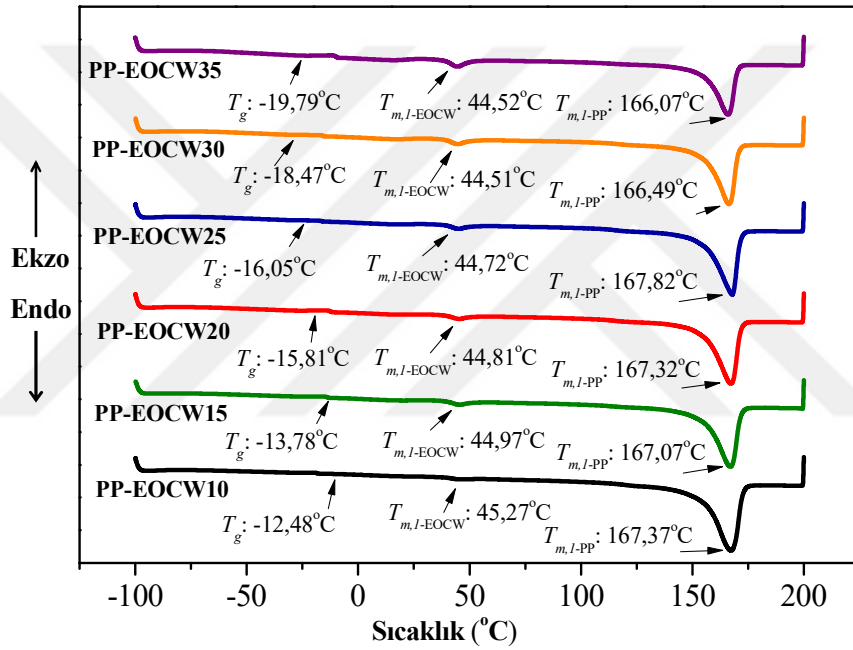
Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	T_c (°C)	$T_{c, onset}$ (°C)	ΔH_c (J/g)
PP	10,44	113,25	107,52	104,9
PP-EBCQ10	10,61	121,41	124,92	93,48
		13,44	14,31	0,04
PP-EBCQ15	10,58	121,98	116,54	85,96
		13,12	14,42	0,37
PP-EBCQ20	10,44	122,76	125,92	73,98
		13,34	14,78	1,07
PP-EBCQ25	10,79	122,21	125,60	73,38
		13,36	14,81	1,89
PP-EBCQ30	10,46	122,82	125,97	70,95
		13,37	1502,00	1,92
PP-EBCQ35	10,46	122,92	126,41	64,40
		13,73	15,28	2,21

**Şekil 4.159:** PP-EBCQ harmanlarının DSC (LNCS) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları

PP-EBCQ harmanlarının ikinci ısıtma termogramları (Şekil 4.159) ve analiz çıktılarına bakıldığında (Tablo 4.41), EBCQ konsantrasyonu arttıkça PP'nin ikinci erime entalpisinin azalarak EBCQ'nun erime entalpisinin arttığı ve kristalin yüzdesinin giderek azaldığı gözlemlenmektedir.

Tablo 4.41: PP-EBCQ harmanlarının DSC (LNCS) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları

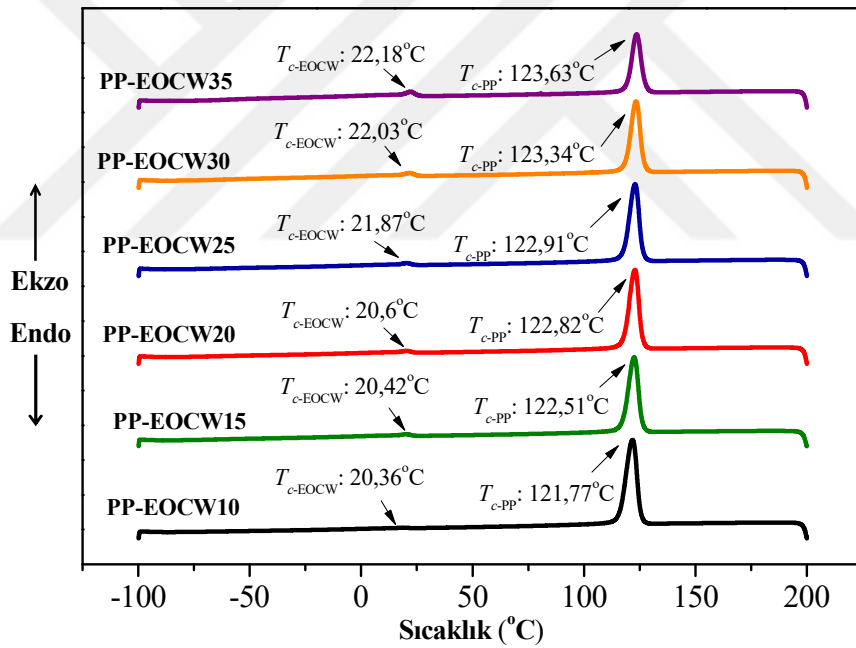
Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m, 2}$ (°C)	$T_{m, 2 \text{ onset}}$ (°C)	$\Delta H_{m, 2}$ (J/g)	X_c (%)
PP	10,44	165,01	160,42	105,6	51,01
PP-EBCQ10	10,61	165,99	158,49	98,83	47,74
PP-EBCQ15	10,58	165,77	158,71	89,18	43,08
PP-EBCQ20	10,44	165,23	159,41	76,26	36,84
PP-EBCQ25	10,79	165,63	159,08	75,23	36,34
PP-EBCQ30	10,46	165,02	159,42	72,03	34,80
PP-EBCQ35	10,46	165,39	159,90	66,84	32,29

**Şekil 4.160:** PP-EOCW harmanlarının DSC (LNCS) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları

PP-EOCW harmanlarının birinci ısıtma termogramları (Şekil 4.160) ve analiz sonuçları (Tablo 4.42) incelendiğinde, EOCW konsantrasyonu arttıkça harmanın camsı geçiş sıcaklığının düştüğü, PP'nin erime entalpisinin azaldığı ve EOCW'nin erime entalpisinin arttığı gözlenmektedir.

Tablo 4.42: PP-EOCW harmanlarının DSC (LNCS) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları

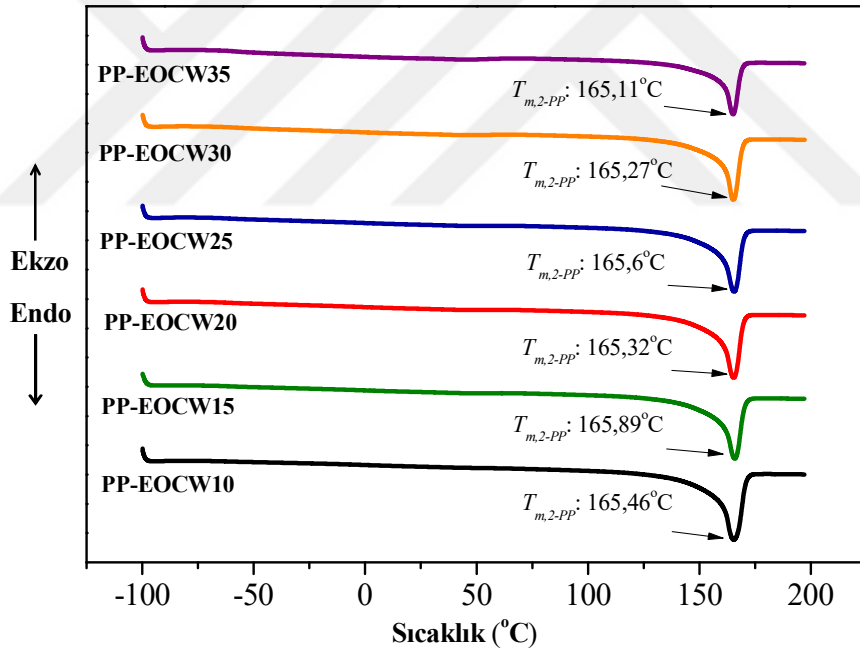
Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m,l}$ (°C)	$T_{m,l}$ onset (°C)	$\Delta H_{m,l}$ (J/g)	$T_{g, onset}$ (°C)	T_g (°C)	$T_{g, endset}$ (°C)
PP	10,44	168,55	154,07	97,22	-12,93	-12,29	-11,93
PP-EOCW10	10,61	167,37 45,27	155,44 40,04	86,15 0,5291	-13,33	-12,48	-11,72
PP-EOCW15	10,64	167,07 44,97	155,84 39,92	69,88 1,931	-14,44	-13,78	-13,51
PP-EOCW20	10,17	167,32 44,81	155,54 40,17	69,60 2,205	-16,28	-15,81	-15,49
PP-EOCW25	10,82	167,82 44,72	155,89 40,12	67,08 2,221	-16,40	-16,05	-15,72
PP-EOCW30	10,74	166,49 44,51	156,24 39,61	60,30 2,965	-18,97	-18,47	-18,22
PP-EOCW35	10,88	166,07 44,52	155,83 40,01	48,45 3,71	-20,29	-19,79	-19,39

**Şekil 4.161:** PP-EOCW harmanlarının DSC (LNCS) ile elde edilen soğutma termogramları

PP-EOCW harmanlarının soğutma termogramlarında (Şekil 4.161), EOCW konsantrasyonu artıkça PP'nin kristallenme noktasının belirgin bir biçimde artış gösterdiği buna karşın kristallenme entalpisinin giderek azaldığı ve EOCW'nin kristallenme entalpisinin küçük aralıklarla artışa geçtiği dikkati çekmektedir.

Tablo 4.43: PP-EOCW harmanlarının DSC (LNCS) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	T_c (°C)	$T_{c, onset}$ (°C)	ΔH_c (J/g)
PP	10,44	113,25	107,52	104,9
PP-EOCW10	10,61	121,77 22,03	125,34 24,88	91,95 0,1983
PP- EOCW15	10,64	122,51 20,36	126,03 23,56	78,04 0,8483
PP- EOCW20	10,17	122,82 20,42	126,09 23,63	77,08 1,114
PP- EOCW25	10,82	122,91 20,60	126,19 23,76	76,73 1,288
PP- EOCW30	10,74	123,34 21,87	126,8 25,24	68,68 2,038
PP- EOCW35	10,88	123,63 22,18	126,32 24,88	55,86 3,06

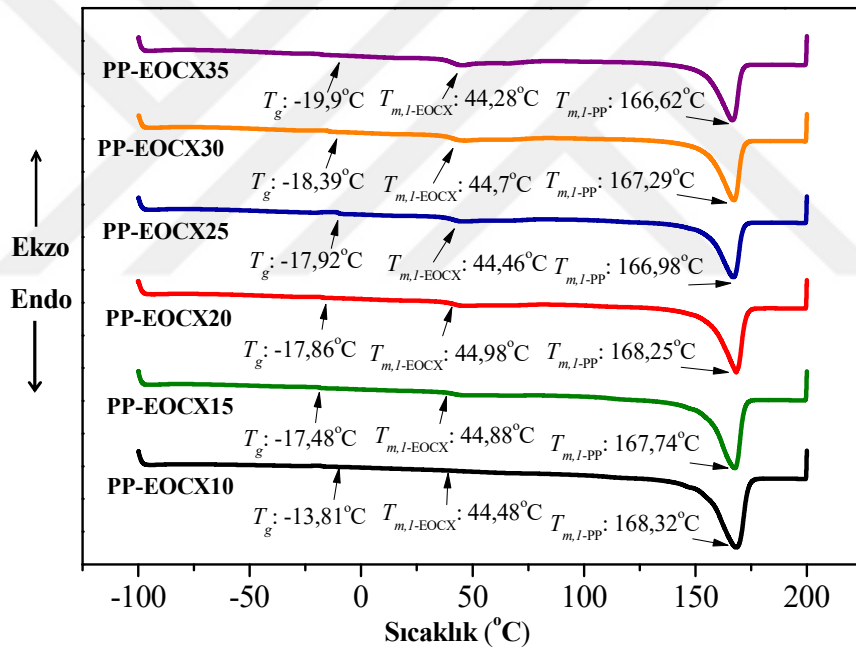
**Şekil 4.162:** PP-EOCW harmanlarının DSC (LNCS) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları

PP-EOCW harmanlarının ikinci ısıtma termogramları ve analiz sonuçları (LNCS) incelendiğinde; EOCW konsantrasyonu arttıkça PP'nin erime entalpisinin ve kristallenme yüzdesinin azaldığı görülmektedir. İkinci ısıtma sonrasında harman içerisindeki EOCW'nin ikinci erime piki gözlemlenmemektedir. Daha önceki değerlendirmelerde de bahsedildiği gibi

uygulanan soğutma hızının α -OC kristallerinin yeniden organize olması için yüksek kaldığı düşünülmektedir.

Tablo 4.44: PP-EOCW harmanlarının DSC (LNCS) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m, 2}$ (°C)	$T_{m, 2 \text{ onset}}$ (°C)	$\Delta H_{m, 2}$ (J/g)	X_c (%)
PP	10,44	165,01	160,42	105,6	51,01
PP-EOCW10	10,61	165,46	158,67	92,48	44,68
PP-EOCW15	10,64	165,89	159,47	84,70	40,92
PP-EOCW20	10,17	165,32	159,02	81,32	39,29
PP-EOCW25	10,82	165,60	159,14	79,07	38,20
PP-EOCW30	10,74	165,27	160,05	72,64	35,09
PP-EOCW35	10,88	165,11	159,08	59,47	28,73

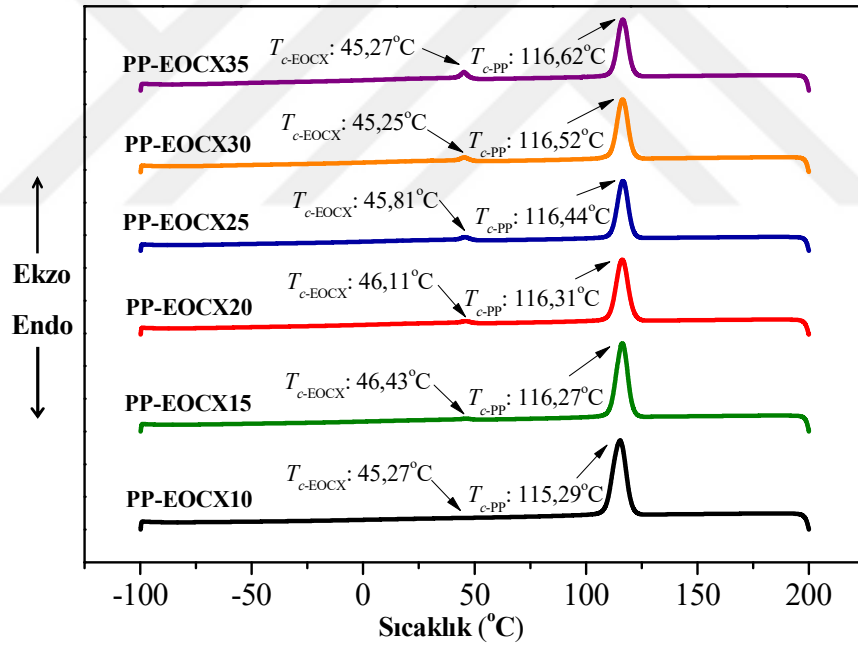


Şekil 4.163: PP-EOCX harmanlarının DSC (LNCS) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları

Şekil 4.163 ve Tablo 4.45'te verilen PP-EOCX harmanlarına ait DSC (LNCS) çıktıları değerlendirildiğinde; PP-EBCQ ve PP-EOCW'ye benzer şekilde α -OC konsantrasyonu arttıkça harmanların T_g 'lerinin azaldığı, PP'nin erime entalpisinin azaldığı ve EOCW'nin erime entalpisinin artışa geçtiği söylenebilmektedir.

Tablo 4.45: PP-EOCX harmanlarının DSC (LNCS) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları

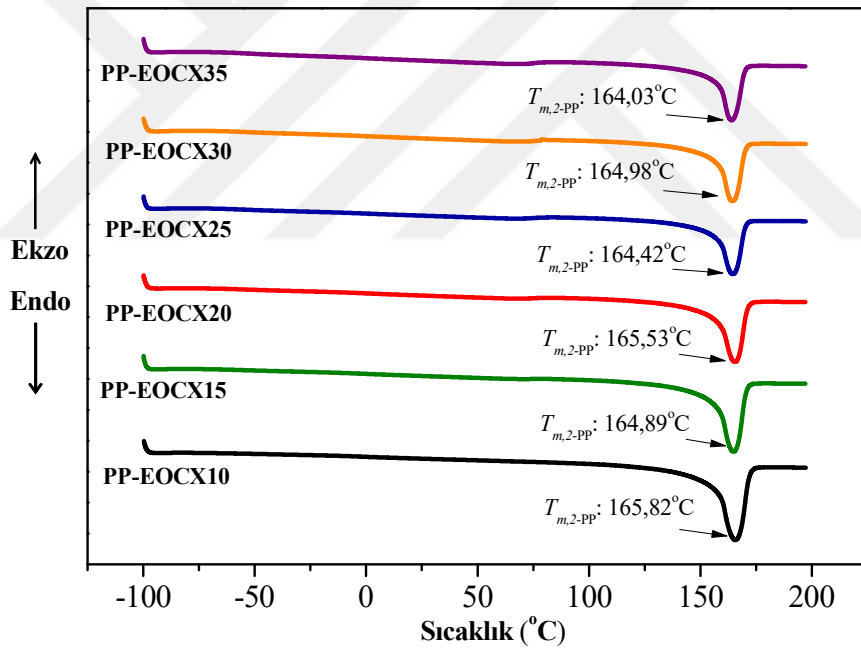
Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m,l}$ (°C)	$T_{m,l}$ onset (°C)	$\Delta H_{m,l}$ (J/g)	$T_{g, onset}$ (°C)	T_g (°C)	$T_{g, endset}$ (°C)
PP	10,44	168,55	154,07	97,22	-12,93	-12,29	-11,93
PP-EOCX10	10,18	168,32 44,48	154,87 42,59	93,43 0,005	-15,21	-13,81	-13,49
PP-EOCX15	10,46	167,74 44,88	154,97 43,57	80,32 0,693	-17,83	-17,48	-17,18
PP-EOCX20	10,78	168,25 44,98	156,45 43,60	70,40 1,968	-18,21	-17,86	-17,01
PP-EOCX25	10,69	166,98 44,46	155,22 43,03	57,42 2,072	-18,33	-17,92	-16,73
PP-EOCX30	10,47	167,29 44,70	155,13 43,03	63,65 2,392	-18,84	-18,39	-18,06
PP-EOCX35	10,57	166,62 44,28	154,85 43,05	58,08 2,581	-20,51	-19,9	-19,62

**Şekil 4.164:** PP-EOCX harmanlarının DSC (LNCS) ile elde edilen soğutma termogramları

PP-EOCX harmanları içerisinde EOCX konsantrasyonu arttıkça PP'nin; kristallenme noktasının artış gösterdiği, kristallenme entalpisinin düştüğü ve EOCW kristallenme entalpisinin arttığı söylenebilmektedir (Şekil 4.164, Tablo 4.46).

Tablo 4.46: PP-EOCX harmanlarının DSC (LNCS) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları

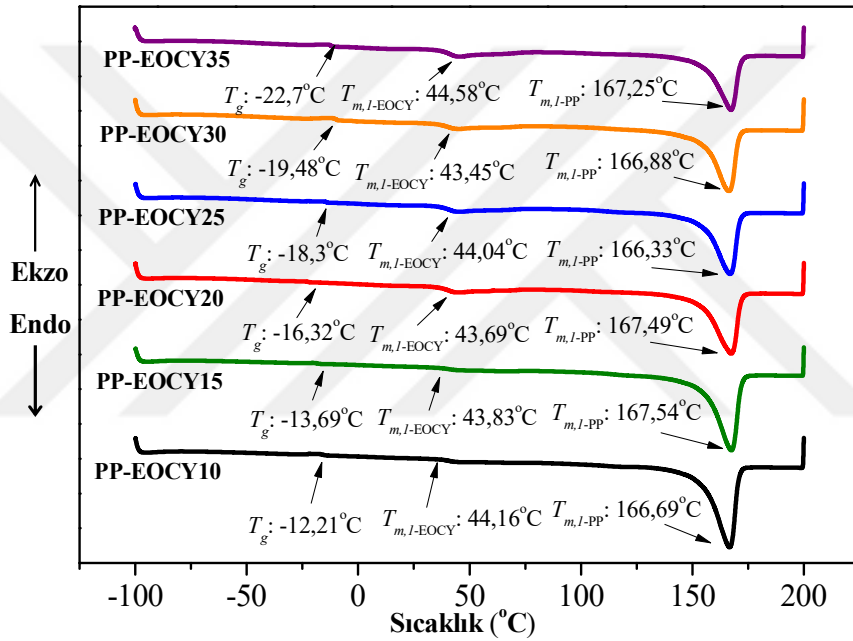
Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	T_c (°C)	$T_{c, onset}$ (°C)	ΔH_c (J/g)
PP	10,44	113,25	107,52	104,9
PP-EOCX10	10,18	115,29 45,65	120,48 48,58	102,3 0,0019
PP-EOCX15	10,46	116,27 46,43	120,88 49,50	88,37 0,5223
PP-EOCX20	10,78	116,31 46,11	121,37 49,72	78,07 1,466
PP-EOCX25	10,69	116,44 45,81	121,07 49,56	69,51 2,224
PP-EOCX30	10,47	116,52 45,25	121,05 49,30	65,57 2,954
PP-EOCX35	10,57	116,62 45,27	120,99 48,15	64,15 4,803

**Şekil 4.165:** PP-EOCX harmanlarının DSC (LNCS) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları

İkinci ısıtma termogramları (Şekil 4.165) ve analiz sonuçları PP-EOCX harmanları için değerlendirildiğinde (Tablo 4.47); EOCX konsantrasyonu arttıkça diğer α -OC'lerde gözlemlendiği gibi kristallenme yüzdesinin azaldığı, EOCX için ikinci erime piki gözlemlenemediği ve PP'nin ikinci erime entalpisinin giderek azaldığı ifade edilebilmektedir.

Tablo 4.47: PP-EOCX harmanlarının DSC (LNCS) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları

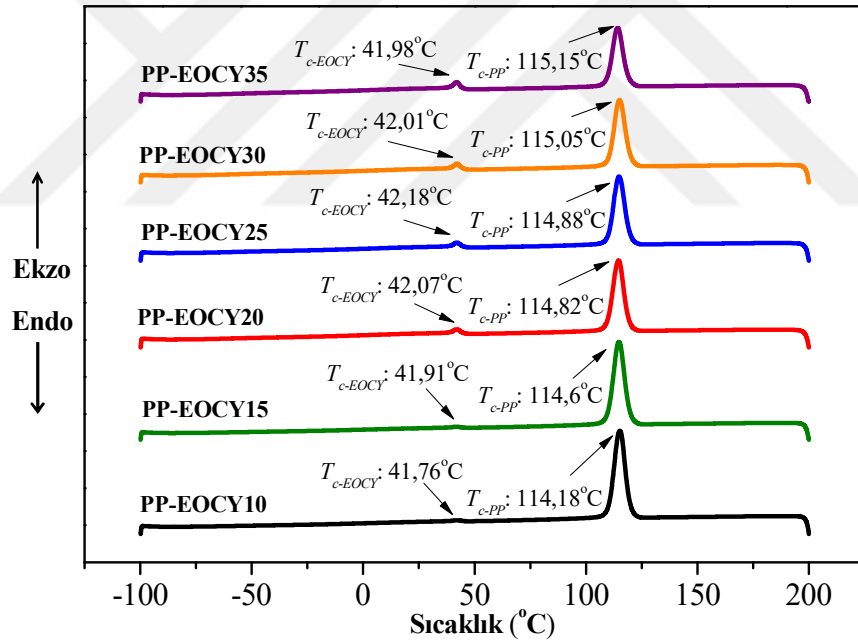
Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m, 2}$ (°C)	$T_{m, 2 \text{ onset}}$ (°C)	$\Delta H_{m, 2}$ (J/g)	X_c (%)
PP	10,44	165,01	160,42	105,6	51,01
PP-EOCX10	10,18	165,82	157,10	98,80	47,73
PP-EOCX15	10,46	164,89	156,92	90,90	43,91
PP-EOCX20	10,78	165,53	157,81	78,97	38,15
PP-EOCX25	10,69	164,42	157,47	74,38	35,93
PP-EOCX30	10,47	164,98	158,04	66,63	32,19
PP-EOCX35	10,57	164,03	158,17	63,53	30,69

**Şekil 4.166:** PP-EOCY harmanlarının DSC (LNCS) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları

PP-EOCY harmanlarının LNCS ile belirlenen birinci ısıtma termogramlarına bakıldığında (Şekil 4.166); EOCY konsantrasyonu arttıkça diğer α -OC'lerde gözlemlendiği şekilde harmanların T_g 'lerinin azaldığı, PP'nin erime entalpisinin azaldığı buna karşın EOCY'nin erime entalpisinin artmaya başladığı söylenebilmektedir.

Tablo 4.48: PP-EOCY harmanlarının DSC (LNCS) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları

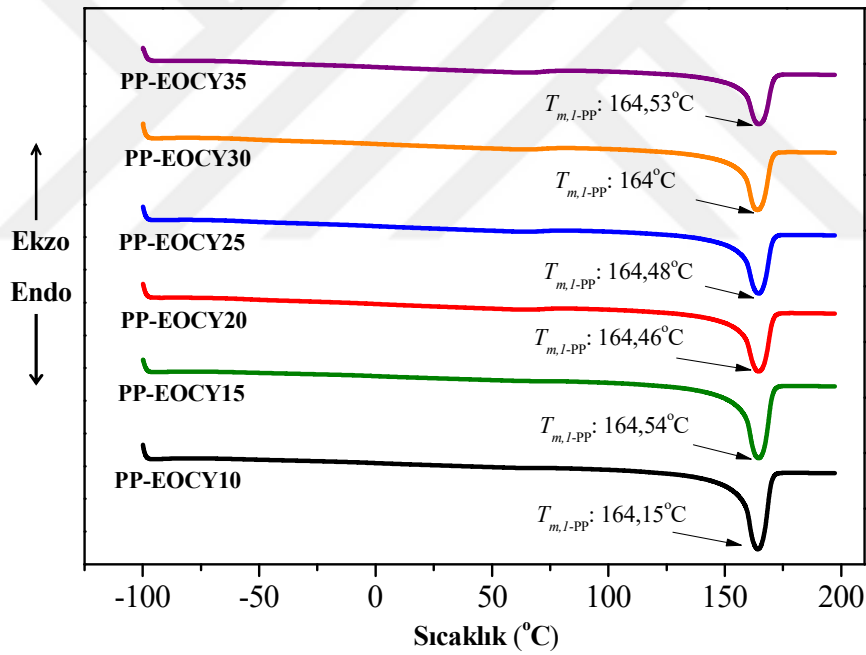
Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m,1}$ (°C)	$T_{m,1\ onset}$ (°C)	$\Delta H_{m,1}$ (J/g)	$T_{g\ onset}$ (°C)	T_g (°C)	$T_{g\ endset}$ (°C)
PP	10,44	168,55	154,07	97,22	-12,93	-12,29	-11,93
PP-EOCY10	10,21	166,69 44,16	154,46 42,26	81,86 0,3264	-12,80	-12,21	-11,59
PP-EOCY15	10,02	167,54 43,83	155,63 41,97	78,38 0,9865	-14,73	-13,69	-12,21
PP-EOCY20	10,12	167,49 43,69	154,36 42,67	66,96 1,749	-16,65	-16,32	-14,87
PP-EOCY25	10,41	166,33 44,04	155,05 42,39	66,75 2,022	-18,93	-18,30	-17,94
PP-EOCY30	10,38	166,88 43,45	155,55 41,96	64,57 2,459	-20,81	-19,48	-19,14
PP-EOCY35	10,34	167,25 44,58	155,24 42,74	54,71 5,008	-22,7	-22,43	-22,16

**Şekil 4.167:** PP-EOCY harmanlarının DSC (LNCS) ile elde edilen soğutma termogramları

Şekil 4.167 ve Tablo 4.49’da DSC LNCS soğutma çıktıları verilen PP-EOCY harmanları içerisinde EOCY konsantrasyonu arttıkça PP’nin; kristallenme noktasının artış gösterdiği, kristallenme entalpisinin düştüğü ve EOCY kristallenme entalpisinin arttığı diğer α -OC’lerde olduğu şekilde gözlenmektedir.

Tablo 4.49: PP-EOCY harmanlarının DSC (LNCS) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları

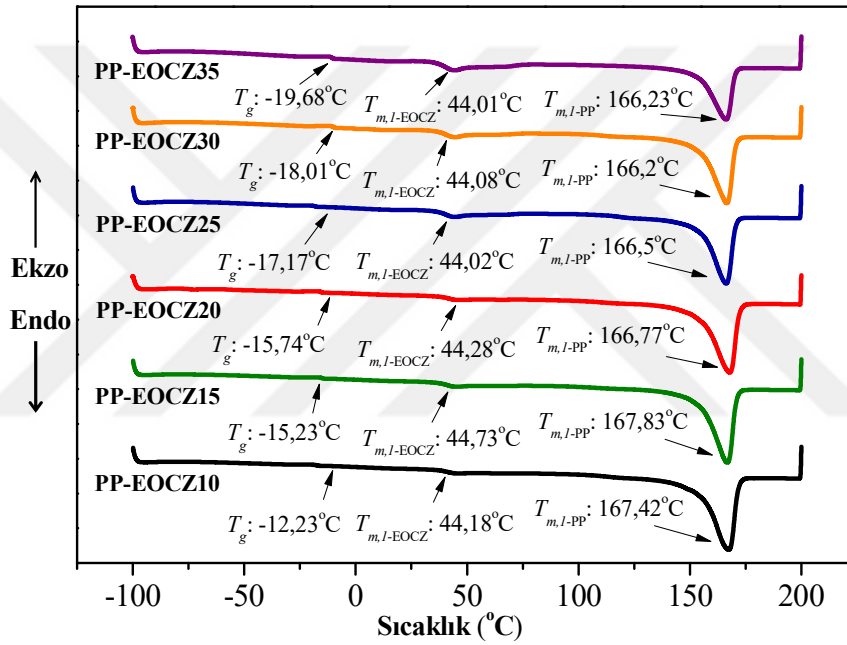
Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	T_c (°C)	$T_{c, onset}$ (°C)	ΔH_c (J/g)
PP	10,44	113,25	107,52	104,9
PP-EOCY10	10,21	114,18	119,75	90,73
		41,76	45,07	0,521
PP- EOCY15	10,02	114,6	119,67	87,04
		41,91	44,79	0,6136
PP- EOCY20	10,12	114,82	119,2	73,14
		42,07	45,04	2,643
PP- EOCY25	10,41	114,88	119,78	70,92
		42,18	45,01	3,257
PP- EOCY30	10,38	115,05	120,04	69,61
		42,01	44,88	3,277
PP- EOCY35	10,34	115,15	119,01	61,05
		41,98	44,60	4,387

**Şekil 4.168:** PP-EOCY harmanlarının DSC (LNCS) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları

İkinci erime termogramlarında PP-EOCY harmanlarının içerisindeki elastomer fazı olarak görev yapan EOCY'nin diğer α -OC'lerin ikinci ısıtma analizlerinde gözlemlendiği gibi ve aynı sebeplerden dolayı erime piki vermediği (Şekil 4.168) ve EOCY konsantrasyonu arttıkça PP'nin ikinci erime entalpisinin ve kristallenme yüzdesinin azaldığı (Tablo 4.50) görülmektedir.

Tablo 4.50: PP-EOCY harmanlarının DSC (LNCS) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları

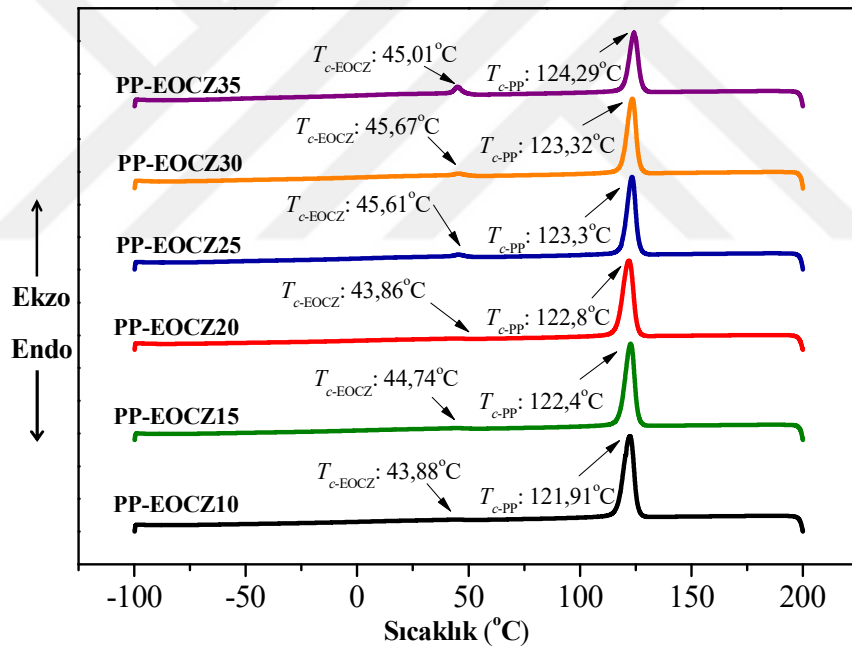
Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m, 2}$ (°C)	$T_{m, 2 \text{ onset}}$ (°C)	$\Delta H_{m, 2}$ (J/g)	X_c (%)
PP	10,44	165,01	160,42	105,6	51,01
PP-EOCY10	10,21	164,15	157,00	90,37	43,66
PP-EOCY15	10,02	164,54	157,23	88,04	42,53
PP-EOCY20	10,12	164,46	157,07	72,42	34,99
PP-EOCY25	10,41	164,48	157,16	70,57	34,09
PP-EOCY30	10,38	164,00	157,47	67,35	32,54
PP-EOCY35	10,34	164,53	157,82	61,22	29,57

**Şekil 4.169:** PP-EOCZ harmanlarının DSC (LNCS) ile elde edilen birinci ısıtma termogramları

PP-EOCZ harmanlarının birinci erime termogramlarında (Şekil 4.169) ve analiz sonuçlarında (Tablo 4.51) görüldüğü üzere; diğer tüm α -OC'lerde gözlendiği şekilde α -OC (EOCZ) konsantrasyonu arttıkça T_g 'nin düştüğü, PP'nin birinci erime entalpisi düşerken EOCZ'ninkinin arttığı görülmektedir.

Tablo 4.51: PP-EOCZ harmanlarının DSC (LNCS) ile belirlenen birinci ısıtma analiz sonuçları

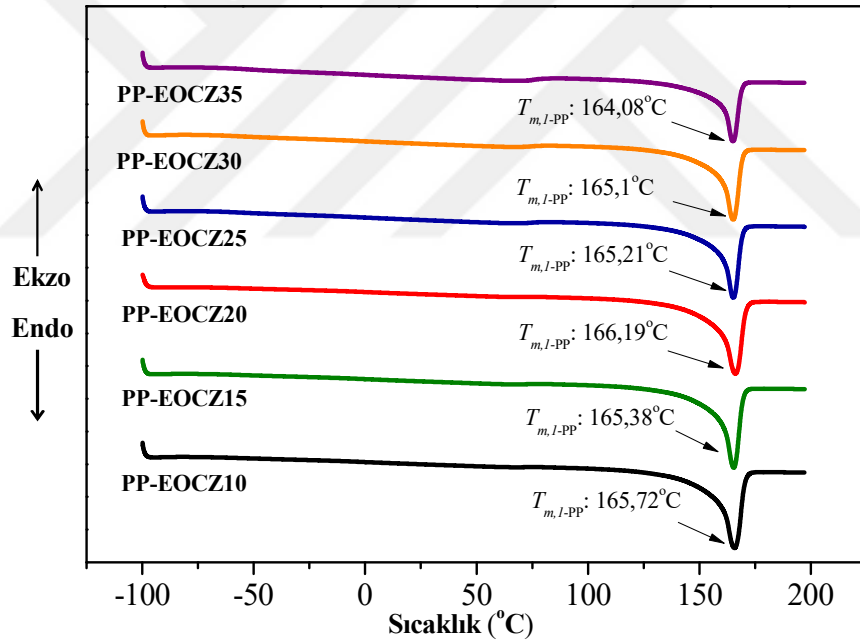
Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m,l}$ (°C)	$T_{m,l}$ onset (°C)	$\Delta H_{m,l}$ (J/g)	$T_{g\ onset}$ (°C)	T_g (°C)	$T_{g\ endset}$ (°C)
PP	10,44	168,55	154,07	97,22	-12,93	-12,29	-11,93
PP-EOCZ10	10,81	167,42 44,18	155,32 42,47	82,46 0,7274	-12,93	-12,23	-11,98
PP-EOCZ15	10,66	167,83 44,73	155,57 42,72	76,23 1,134	-15,95	-15,23	-14,75
PP-EOCZ20	10,26	166,77 44,28	154,71 43,59	74,71 1,771	-16,16	-15,74	-14,92
PP-EOCZ25	10,34	166,5 44,02	154,38 42,48	67,90 4,013	-17,77	-17,17	-16,89
PP-EOCZ30	10,05	166,2 44,08	156,09 42,26	66,67 7,308	-18,47	-18,01	-17,73
PP-EOCZ35	10,15	166,23 44,01	154,5 42,13	51,34 12,72	-20,63	-19,68	-19,24

**Şekil 4.170:** PP-EOCZ harmanlarının DSC (LNCS) ile elde edilen soğutma termogramları

PP-EOCZ harmanlarının soğutma termogramları incelendiğinde; tüm α -OC'ler ile hazırlanan harmanlarda gözlemlendiği gibi PP'nin kristallenme noktasının arttığı ve EOCZ ile hazırlanan harmanlarda EOCZ'nin PP'nin kristallenme noktasını 8-11°C kadar arttırdığı gözlemlenmektedir (Şekil 4.170). Tablo 4.52'de verilen analiz çıktıları değerlendirildiğinde; kristallenme entalpilerinin değişimi de diğer α -OC harmanları ile benzer eğilimdedir.

Tablo 4.52: PP-EOCZ harmanlarının DSC (LNCS) ile belirlenen soğutma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	T_c (°C)	$T_{c, onset}$ (°C)	ΔH_c (J/g)
PP	10,44	113,25	107,52	104,9
PP-EOCZ10	10,81	121,91	125,77	91,33
		43,88	48,16	0,1797
PP- EOCZ15	10,66	122,4	126,02	86,60
		44,74	44,85	0,3142
PP- EOCZ20	10,26	122,8	125,64	85,07
		43,86	48,95	0,5321
PP- EOCZ25	10,34	123,3	126,36	74,00
		45,61	49,23	1,911
PP- EOCZ30	10,05	123,32	126,56	73,22
		45,67	50,10	2,352
PP- EOCZ35	10,15	124,29	127,67	57,25
		45,01	48,40	5,642

**Şekil 4.171:** PP-EOCZ harmanlarının DSC (LNCS) ile elde edilen ikinci ısıtma termogramları

Şekil 4.171’de verilen EOCZ harmanlarının ikinci ısıtma termogramları incelendiğinde diğer α -OC’lerde karşılaşıldığı gibi EOCZ’nin erime piki göstermediği söylenebilmektedir. Tablo 4.53’te verilen analiz sonuçlarına bakıldığında ise yine diğer α -OC’lerde gözlemlendiği şekilde EOCZ konsantrasyonu arttıkça PP’nin erime entalpisinin ve kristallik yüzdesinin azaldığı görülmektedir.

Tablo 4.53: PP-EOCZ harmanlarının DSC (*LNCS*) ile belirlenen ikinci ısıtma analiz sonuçları

Numune Kodu	Numune miktarı (mg)	$T_{m, 2}$ (°C)	$T_{m, 2 \text{ onset}}$ (°C)	$\Delta H_{m, 2}$ (J/g)	X_c (%)
PP	10,44	165,01	160,42	105,6	51,01
PP-EOCZ10	10,81	165,72	158,63	93,45	45,14
PP-EOCZ15	10,66	165,38	158,94	89,12	43,05
PP-EOCZ20	10,26	166,19	159,13	87,51	42,28
PP-EOCZ25	10,34	165,21	159,55	81,93	39,58
PP-EOCZ30	10,05	165,10	159,14	76,41	36,91
PP-EOCZ35	10,15	165,08	159,99	68,99	33,32

Tüm DSC analiz çıktıları değerlendirildiğinde; harmanlar içerisinde α -OC konsantrasyonu arttıkça camsı geçiş sıcaklığının (T_g) matriks fazı olan PP'nin T_g değeri olan $-12,3^\circ\text{C}$ 'den, T_g değerleri -52 ile -56 arasında değişen elastomer fazı olarak görev yapan α -OC'lere doğru azalış gösterdiği ve matriks ile elastomer fazlarının T_g değerleri arasında gözlenmiştir. Aghjeh ve diğ. (2016), PP-EOC ile Junior ve diğ. (2012) ise hem PP-EOC hem de PP-EBC harmanları ile yapmış oldukları çalışmada camsı geçiş sıcaklıkları ile ilgili olarak benzer bulgulara rastlamışlardır.

İkinci ısıtma analizi verilerinden belirlenen yüzde kristallik;

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^o} \quad (4.12)$$

formülü ile belirlenmiş olup bu formülde; ΔH_m PP'nin ikinci ısıtma esnasında vermiş olduğu erime pikinin altındaki alandan hesaplanan erime entalpisi (füzyon entalpisi), ΔH_m^o ise teorik olarak %100 kristal yapıda (mükemmel kristal) olan PP'nin erime entalpisi (207 J/g)'dir. Literatürde PP- α OC harmanları içerisinde PP'nin kristallik yüzdesi bu formülle hesaplanmış olup, elastomer fazının matriksin erime noktasında önemli ölçüde bir düşüşe sebebiyet vermemesi neden olarak gösterilmiştir (Liu ve diğ., 2012; Ren ve diğ., 2016). Bu tez çalışmasında da elastomer fazının (α -OC) konsantrasyonu ile matriksin (PP) erime noktası kaydadeğer ölçüde bir değişim göstermemiştir. Bunun yanısıra; literatürde birçok çalışmada α -OC'lerin PP'nin kristalizasyonunda çekirdekletirici ajan etkisi yarattığı ve kristallenme sıcaklığını arttırdığı rapor edilmektedir (Zhang 2017 ve diğ.; Liu ve diğ.; 2011; Svoboda ve diğ.; 2009).

Literatürde bahsedilen bu duruma benzer şekilde tüm harmanlarda α -OC konsantrasyonu arttıkça PP'nin kristallenme noktasının arttığı; bu artışın en çok PP-EOCW, PP-EOCZ ve PP-

EBCQ harmanlarında olduğu, PP-EOCX ve PP-EOCY harmanlarında ise daha az artış olduğu görülmüştür. Bununla birlikte tüm harmanlarda PP'nin kristallenme yüzdesinin, α -OC konsantrasyonu arttıkça düştüğü gözlenmektedir. Bu durum ise literatürde birçok çalışmada gözlenen bir bulgu olup, çok düşük miktarlarda α -OC eklenmesinin PP'nin kristallenmesini hızlandırabileceği ancak α -OC konsantrasyonunun giderek artmasıyla harman içerisindeki PP'nin kristallenme süresini geciktirdiği ve toplam kristallenme periyodunu arttırdığı belirtilmektedir. Bunun nedeninin ise düşük konsantrasyonlarda kısmen uyumlu olan PP ve α -OC'lerin, harman içerisinde konsantrasyonlarının arttıkça kuvvetli moleküllerarası etkileşimleri ve zincir dolaşıklığından dolayı PP segmentlerinin hareketlerini kısıtlamaları ve PP'nin kristallenmesini geciktirerek beta form kristallerinin miktarını düşürerek kristallenme yüzdelinde düşüşe sebebiyet vermeleri olarak belirtilmektedir. (Vennemann ve diğ., 2006; Ying, 2008; Svoboda ve diğ.; 2011; Junior ve diğ.; 2012).

LNCS ve FACS yöntemleri ile elde edilen bulgular kıyaslandığında; α -OC'lerin yukarıda bahsedilen PP'nin kristallenme noktasındaki artışa sebebiyet vermesi durumu FACS yönteminde LNCS yöntemine göre 2-3°C aralığında daha düşük gerçekleşmiştir. Ayrıca kristallik yüzdeleri de FACS yöntemi ile elde edilen bulgularda % 5-9 aralığında daha düşük hesaplanmıştır. Bilindiği üzere kristallenme prosesi, polimer zincirlerinin ve segmentlerinin yeniden düzene girmesi (rearranging) ve kristal bir örgü (lattice) içerisine girmesidir. Bu esnada; kristallenme prosesi ile soğutma ile gerçekleşen sıcaklık düşüşü arasında bir gecikme süresi (lag period) oluşmaktadır. Bu gecikme süresi; soğutma ne kadar etkin ve kontrollü gerçekleştirilebilirse o kadar azalmaktadır (Zhang ve diğ., 2017). LNCS ile elde edilen kristallenme sıcaklıkları ve kristallenme yüzdeleri literatür ile ve α -OC'lerin teknik bilgi formlarında verilen değerlere daha yakın gözlenmektedir. Bu nedenle FACS ve LNCS yöntemleri ile gözlemlenen bu değerlerdeki sapmaların FACS yöntemindeki soğutma kontrolü süresince gecikme süresinin daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

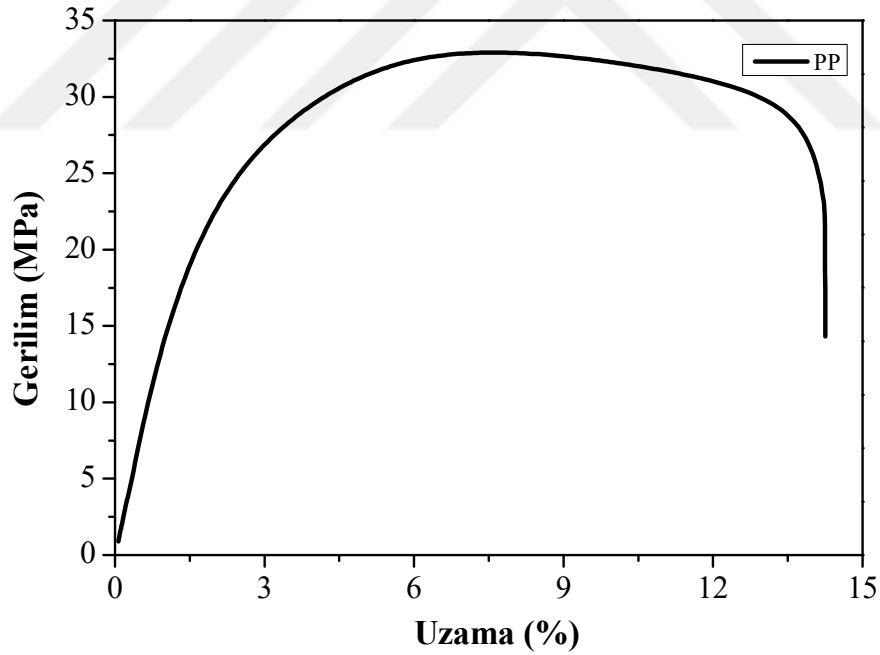
DSC ile hesaplanan yüzde kristallenme değerleri, XRD ile hesaplanana göre %2-10 arası daha düşük çıkmıştır. Bu farklılığın olası nedenlerinin, DSC ile belirlenen ve kristallenme yüzdesinin hesabında kullanılan erime entalpi değerleri hesaplanırken anahat çizgisindeki ufak kaymalar (baseline shift) ve yine yüzde kristallenme hesaplarında %100 kristal yapıda PP'nin erime entalpisinin teorik bir varsayım yapılarak literatürde yer alan değer kullanılarak hesaplanmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Karacan ve Benli, 2011).

4.4. MEKANİK TEST BULGULARI

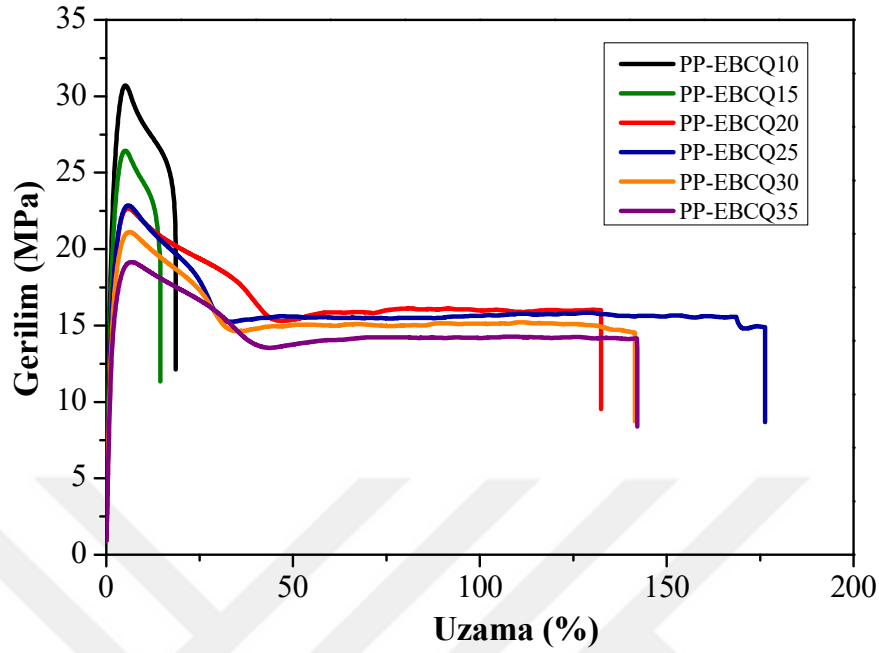
PP- α OC harmanlarının mekanik özellikleri; harman içerisindeki α -OC tür ve konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmiş, LCB, SCB, kristalin davranış ve morfoloji gibi önceki kısımlarda verilen bulgularla ilişkilendirilmeye çalışılmıştır.

4.4.1. Çekme (Tensile) Test Sonuçları

Universal test cihazı ile gerçekleştirilen PP ve PP- α OC harmanlarının çekme test çıktıları Şekil 4.172-4.177’de verilmektedir. Her bir numune için 10 kez tekrarlanan çekme testlerinde; şekillerde verilen gerilim - uzama eğrileri ortalama değere en yakın olan test numunesi için seçilmiştir. Gerilim - uzama eğrileri üzerinde belirlenen/hesaplanan çekme test çıktıları ise her bir numune için standart sapma değerlerinin de beraberinde verildiği 10 tekrar test numunesinin ortalaması olarak Tablo 4.54-4.58’de verilmektedir.



Şekil 4.172: PP’nin çekme testi ile elde edilen gerilim - uzama eğrisi



Şekil 4.173: PP-EBCQ harmanlarının çekme testleri ile elde edilen gerilim - uzama eğrileri

Tablo 4.54: PP-EBCQ harmanlarının çekme test sonuçları

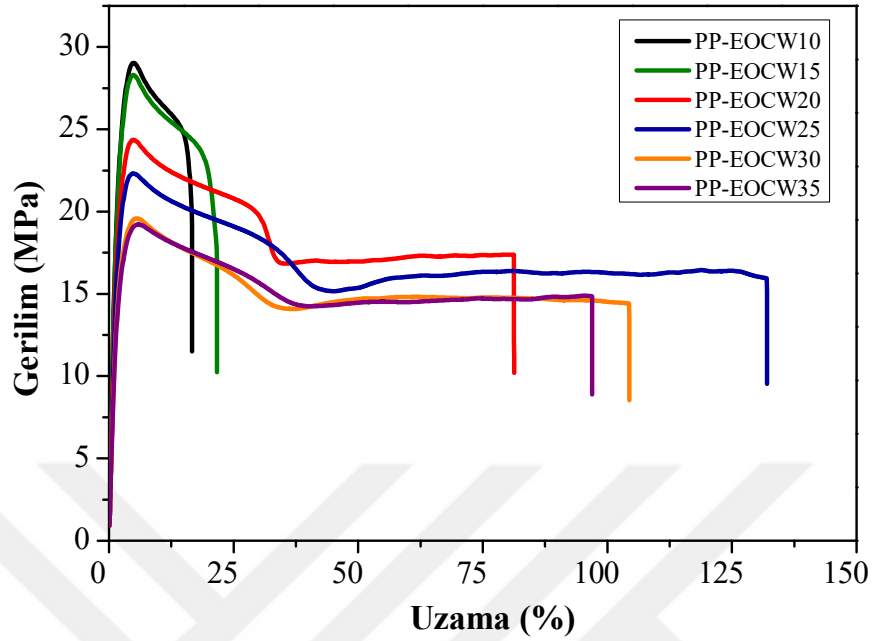
Numune kodu	Çekme modülü (MPa)	Akma gerilimi (MPa)	Akma uzaması (%)	Kopma gerilimi (MPa)	Kopma uzaması (%)
PP	1532 ± 69	31,3 ± 1,99	5,7 ± 0,34	23,6 ± 1,74	14,4 ± 1,50
PP-EBCQ10	1741 ± 87	30,7 ± 1,93	5,3 ± 0,43	21,0 ± 1,13	19,4 ± 7,28
PP-EBCQ15	1522 ± 83	26,4 ± 1,26	5,3 ± 0,45	19,3 ± 1,12	15,6 ± 3,72
PP-EBCQ20	1275 ± 76	22,7 ± 1,50	6,3 ± 0,51	16,0 ± 1,16	139 ± 19,6
PP-EBCQ25	1269 ± 61	22,9 ± 1,06	6,2 ± 0,46	14,9 ± 0,99	185 ± 18,4
PP-EBCQ30	1182 ± 52	21,1 ± 0,92	6,8 ± 0,47	14,5 ± 0,81	148 ± 20,8
PP-EBCQ35	1065 ± 39	19,1 ± 0,98	7,3 ± 0,49	14,2 ± 0,72	149 ± 23,1

PP'nin çekme testi ile belirlenen ve Şekil 4.172'de verilen gerilim-uzama eğrisi tipik bir yarı kristalin termoplastik gerilim-uzama eğrisidir. PP- α OC harmanları için Şekil 4.173-4.177'de verilen gerilim-uzama eğrileri ise termoplastik ve elastomer davranışlarını birlikte göstermektedir.

PP-EBCQ harmanlarının gerilim-uzama eğrilerinden (Şekil 4.173) belirlenen/hesaplanan çekme test çıktıları (Tablo 4.54) incelendiğinde; harmanlar içerisinde α -OC konsantrasyonu arttıkça akma gerilimi ve kopma geriliminin azaldığı; akma uzaması ve kopma uzaması değerlerinin ise arttığı gözlenmektedir. %0,05 ve %0,25 uzama değerleri arasındaki gerilim değerlerinin eğimi alınarak hesaplanan çekme modülü ise %10 konsantrasyonda artış

göstererek sonrasında giderek azalmaya devam etmiştir. Bu durum düşük α -OC konsantrasyonlarında elastomer fazının (α -OC), matriks (PP) ile karışabilirliğinin daha yüksek olması nedeniyle gerilim yığılma bölgesi (stress concentration region) oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Nitta ve diğ. (1998), yapmış oldukları çalışmada PP ile çeşitli konsantrasyonlarda etilen bütün kopolimerleri ile hazırladıkları harmanların çekme test sonuçlarını değerlendirmişlerdir. Çalışmalarında vermiş oldukları gerilim-uzama eğrileri ile bu eğriler üzerinde α -OC konsantrasyonu arttıkça kopma uzaması değerlerinin artış göstermesi PP-EBCQ harmanlarının çekme test çıktıları ile benzerlik göstermektedir. Benzer bulgulara Mader ve diğ. (1999)'in PP-EBC harmanları ile yapmış oldukları çalışmada da rastlanmıştır. PP-EBCQ harmanlarında %25 EBCQ konsantrasyonunda kopma uzamasının bir önceki konsantrasyona göre arttığı ancak sonra tekrar düşüşe geçtiği gözlenmiştir. Genel eğilim içerisinde bir tek bu numunenin tepe noktası vererek sonraki konsantrasyonlarda yine artış eğiliminin düzen içinde devam etmesi, enjeksiyon kalıplama ile hazırlanan test çubuğu numunesinin soğutma esnasında PP kristallerinin tam düzene girememesi sonucu, çekme testi esnasında α -OC bileşeninin daha baskın davranması olarak düşünülmektedir.

Kontopoulou ve diğ. (2003) de yapmış oldukları çalışmada PP ve EBC harmanları için çeşitli EBC konsantrasyonlarında PP-EBCQ harmanlarının çekme test çıktıları ile benzer bulguları raporlamışlardır.



Şekil 4.174: PP-EOCW harmanlarının çekme testleri ile elde edilen gerilim - uzama eğrileri

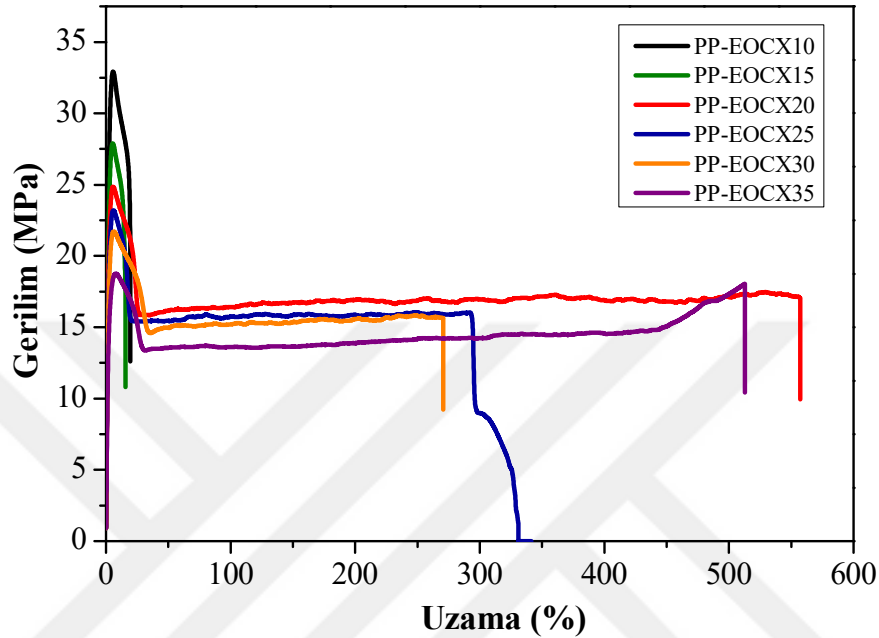
PP-EOCW harmanlarının gerilim-uzama eğrileri (Şekil 4.174) ve test çıktıları (Tablo 4.55) incelendiğinde; EOCW konsantrasyonu arttıkça çekme modülünün, akma geriliminin ve kopma geriliminin azaldığı, buna karşın akma uzaması ve kopma uzaması değerlerinin arttığı görülmektedir. %25 EOCW konsantrasyonundaki kopma uzamasının genel eğilimden sapmasının, yukarıda %25 EBCQ konsantrasyonu için açıklanan benzer sebepten kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.55: PP-EOCW harmanlarının çekme test sonuçları

Numune kodu	Çekme modülü (MPa)	Akma gerilimi (MPa)	Akma uzaması (%)	Kopma gerilimi (MPa)	Kopma uzaması (%)
PP	1532 ± 69	31,3 ± 1,99	5,7 ± 0,34	23,6 ± 1,74	14,4 ± 1,50
PP-EOCW10	1658 ± 47	29,0 ± 0,95	5,0 ± 0,21	19,3 ± 0,60	17,2 ± 7,30
PP-EOCW15	1595 ± 61	28,3 ± 1,29	5,0 ± 0,30	17,8 ± 0,82	22,7 ± 7,18
PP-EOCW20	1386 ± 66	24,4 ± 1,43	5,1 ± 0,36	17,4 ± 1,01	84,9 ± 15,8
PP-EOCW25	1299 ± 52	22,3 ± 1,12	5,4 ± 0,42	15,9 ± 0,86	138 ± 10,5
PP-EOCW30	1063 ± 49	19,6 ± 1,05	5,9 ± 0,40	14,4 ± 0,86	109 ± 23,6
PP-EOCW35	1011 ± 39	19,2 ± 0,94	6,2 ± 0,46	14,9 ± 0,81	102 ± 13,7

Literatürde PP-EOC harmanlarının mekanik özellikleri ile ilgili verilen sonuçların; bu çalışmadaki PP-EOCW harmanları için elde edilen sonuçlar ile örtüştüğü, α -OC konsantrasyonu arttıkça kopma uzamalarının arttığı, çekme modülünün azaldığı bulguları ile

desteklenmektedir (Liu ve diğ. (2010); Chen ve Ye (2011); Ren ve diğ. (2016); Aghjeh ve diğ. (2016)).

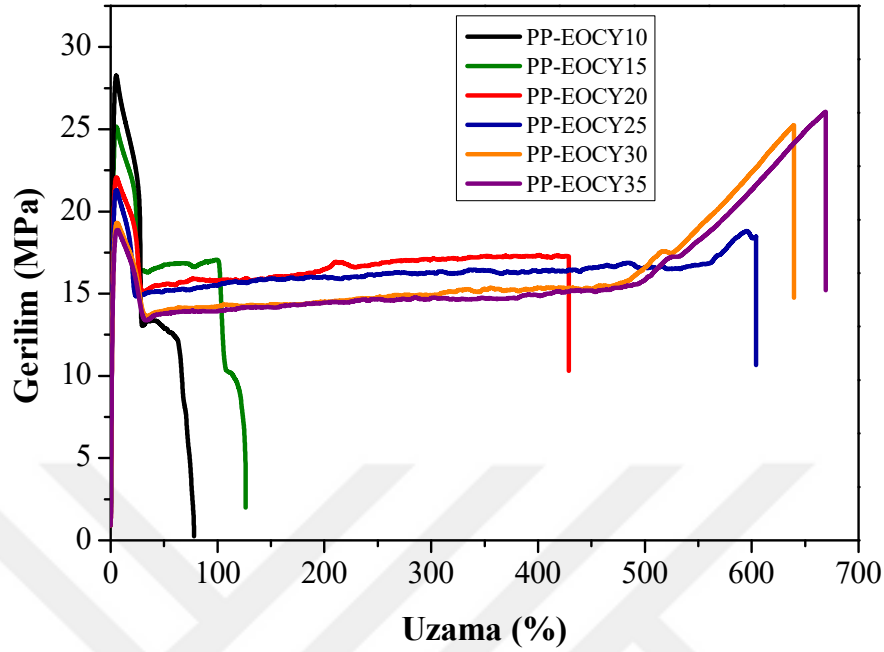


Şekil 4.175: PP-EOCX harmanlarının çekme testleri ile elde edilen gerilim - uzama eğrileri

Tablo 4.56: PP-EOCX harmanlarının çekme test sonuçları

Numune kodu	Çekme modülü (MPa)	Akma gerilimi (MPa)	Akma uzaması (%)	Kopma gerilimi (MPa)	Kopma uzaması (%)
PP	1532 ± 69,0	31,3 ± 1,99	5,7 ± 0,34	23,6 ± 1,74	14,4 ± 1,50
PP-EOCX10	1743 ± 65,3	32,9 ± 1,43	5,9 ± 0,31	21,0 ± 0,88	20,3 ± 7,58
PP-EOCX15	1494 ± 70,0	27,9 ± 1,37	5,7 ± 0,37	17,4 ± 0,93	16,5 ± 3,04
PP-EOCX20	1328 ± 48,8	24,8 ± 0,91	6,1 ± 0,29	17,0 ± 0,69	583 ± 13,8
PP-EOCX25	1248 ± 59,4	23,6 ± 1,26	6,1 ± 0,44	16,1 ± 0,94	523 ± 22,2
PP-EOCX30	1130 ± 59,0	21,7 ± 1,23	6,7 ± 0,49	15,6 ± 0,98	283 ± 29,2
PP-EOCX35	933 ± 44,10	18,8 ± 0,95	8,4 ± 0,52	17,3 ± 0,86	537 ± 27,1

Şekil 4.175 ve Tablo 4.56’da verilen PP-EOCX harmanları çekme test bulgularına bakıldığında; PP-EOCW harmanlarının eğilimine paralel bulgular gözlenmektedir. Kopma uzama değerlerinin PP-EOCX harmanlarında PP-EOCW harmanlarına göre daha yüksek olarak gözlenmesinin nedeninin ise PP-EOCW harmanlarının SCB’sinin daha yüksek olması nedeniyle daha düzenli kristal yapı oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



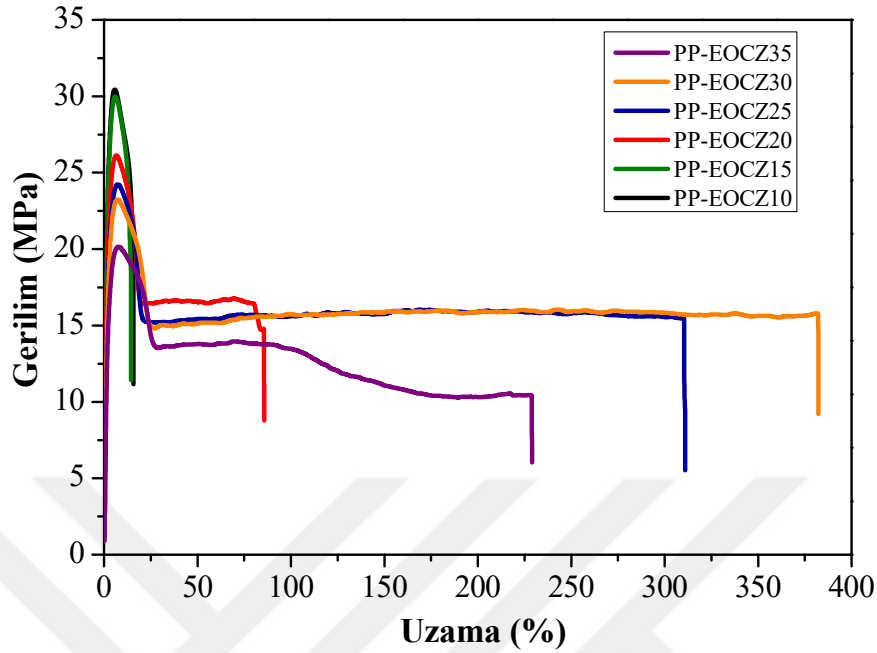
Şekil 4.176: PP-EOCY harmanlarının çekme testleri ile elde edilen gerilim - uzama eğrileri

PP-EOCY harmanlarının çekme test sonuçları (Şekil 4.176 ve Tablo 4.57) değerlendirildiğinde; çekme modülü ve akma geriliminin EOCY konsantrasyonu ile azaldığı ve kopma uzaması ile akma uzaması değerlerinin ise artış gösterdiği görülmektedir. En yüksek kopma uzama değerlerinin PP-EOCY harmanlarında gözlenmesinin nedeni EOCY'nin çalışılan α -OC'ler içerisinde LCB'si en yüksek α -OC olmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.57: PP-EOCY harmanlarının çekme test sonuçları

Numune kodu	Çekme modülü (MPa)	Akma gerilimi (MPa)	Akma uzaması (%)	Kopma gerilimi (MPa)	Kopma uzaması (%)
PP	1532 ± 69,0	31,3 ± 1,99	5,7 ± 0,34	23,6 ± 1,74	14,4 ± 1,50
PP-EOCY10	1513 ± 72,2	28,3 ± 1,35	5,3 ± 0,34	13,9 ± 0,98	132 ± 7,73
PP-EOCY15	1345 ± 65,5	25,2 ± 1,12	5,4 ± 0,33	16,1 ± 0,88	205 ± 12,6
PP-EOCY20	1154 ± 61,8	21,3 ± 1,07	5,5 ± 0,35	18,5 ± 0,88	449 ± 17,5
PP-EOCY25	1143 ± 54,6	22,1 ± 1,08	5,7 ± 0,38	17,3 ± 0,86	632 ± 20,6
PP-EOCY30	972 ± 45,9	19,3 ± 0,88	6,6 ± 0,41	24,3 ± 0,77	669 ± 22,4
PP-EOCY35	974 ± 36,7	18,9 ± 0,79	6,6 ± 0,42	26,1 ± 0,71	700 ± 22,4

PP-EOCZ harmanları için de çekme test çıktılarında (Şekil 4.177, Tablo 4.58), diğer α -OC'lerde rastlanan eğilimler söz konusu olmuştur. %35 EOCZ konsantrasyonundaki kopma uzamasının azalması ise bu test numunesinin soğutulması esnasında PP kristallerinin daha düzenli bir halde konumlanmış olabileceği şeklinde değerlendirilmiştir.



Şekil 4.177: PP-EOCZ harmanlarının çekme testleri ile elde edilen gerilim - uzama eğrileri

Tablo 4.58: PP-EOCZ harmanlarının çekme test sonuçları

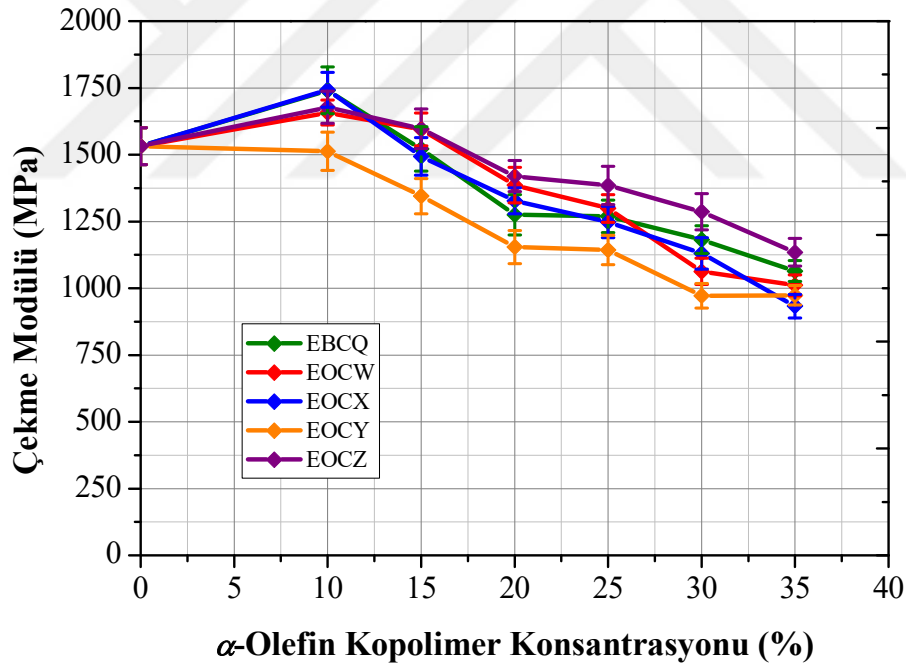
Numune kodu	Çekme modülü (MPa)	Akma gerilimi (MPa)	Akma uzaması (%)	Kopma gerilimi (MPa)	Kopma uzaması (%)
PP	1532 ± 69,0	31,3 ± 1,99	5,7 ± 0,34	23,6 ± 1,74	14,4 ± 1,50
PP-EOCZ10	1678 ± 60,1	30,4 ± 1,25	6,1 ± 0,32	19,3 ± 1,85	14,0 ± 7,49
PP-EOCZ15	1597 ± 74,0	29,7 ± 1,55	6,3 ± 0,43	17,6 ± 0,99	23,9 ± 9,80
PP-EOCZ20	1420 ± 58,4	26,1 ± 1,22	6,9 ± 0,39	16,2 ± 0,87	89,7 ± 12,8
PP-EOCZ25	1385 ± 71,4	24,2 ± 1,63	7,8 ± 0,57	14,8 ± 1,19	325 ± 34,5
PP-EOCZ30	1287 ± 67,7	23,2 ± 1,66	7,6 ± 0,64	10,0 ± 1,18	400 ± 41,1
PP-EOCZ35	1135 ± 51,7	20,2 ± 1,32	8,1 ± 0,61	9,7 ± 1,01	239 ± 39,4

Gerilim-uzama eğrileri tüm PP- α OC harmanları için; akma noktası gösteren sünek kırılğan bir plastik davranışın ardından oldukça geniş bir gerilim (uzama) aralığına dayanıklı bir eğilim göstermektedir.

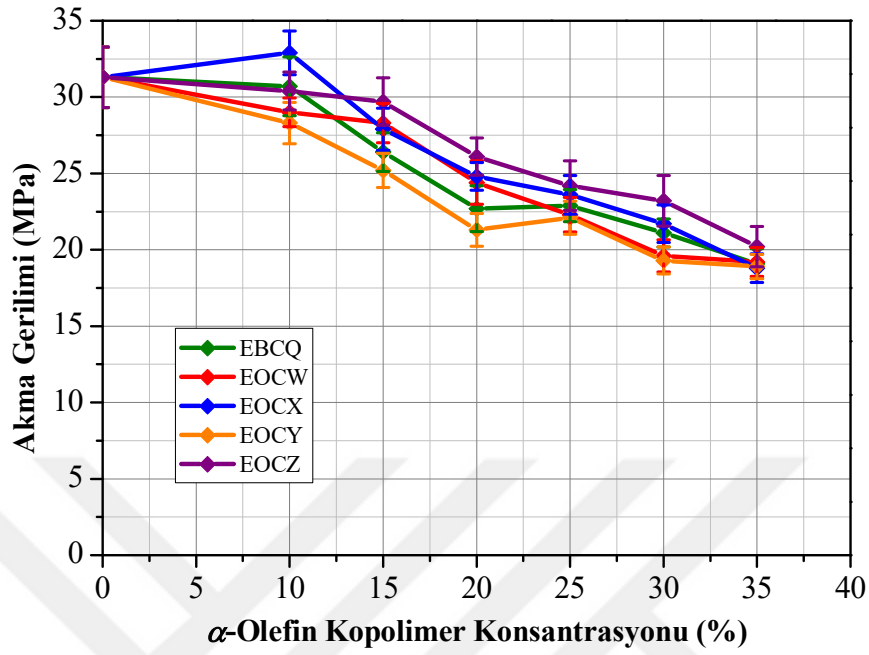
Aghjeh ve diğ. (2016) PP-EOC harmanlarının mekanik özelliklerini inceledikleri çalışmalarında; tüm EOC konsantrasyonlarında akma karakteristiğinin ardından yüksek kopma uzamaları nedeniyle PP-EOC harmanlarının sünek davranış gösterdiklerini, ve gerilim sertleşmesi (stress hardening) ile koptuklarını belirtmişlerdir. Çekme modülünün EOC konsantrasyonu ile düştüğünü, bunun nedeninin elastomer fazı olarak harman içerisinde görev yapan EOC'nin kauçuğumsu davranışı ile düşük modüle sahip olmasından kaynaklandığını

ifade etmişlerdir. Kopma geriliminin de EOC konsantrasyonu ile düşmesini benzer neden ile açıklamışlardır. Harman içerisine elastomer eklendikçe, başka bir deyişle α -OC konsantrasyonunun artması ile gerilim sertleşmesinin meydana gelmesinin, akma geriliminin artmasının ve yüksek kopma uzamalarının rapor edildiği bir diğer çalışma ise Liu ve diğ. (2012) tarafından PP-EOC harmanlarının mekanik özelliklerinin ve PP ile EOC'nin karışılabilirliğinin üzerine zincir uzunluğunun incelendiği çalışmadır. Bahsedilen bu bulgu ve açıklamalar, bu tez çalışmasındaki bulgular ile örtüşmekte ve literatürde bu bulguları destekleyen farklı çalışmalar da yer almaktadır (Mohammadi ve Moghbeli, 2019; Wang ve diğ.; 2019; Ren ve diğ.; 2016).

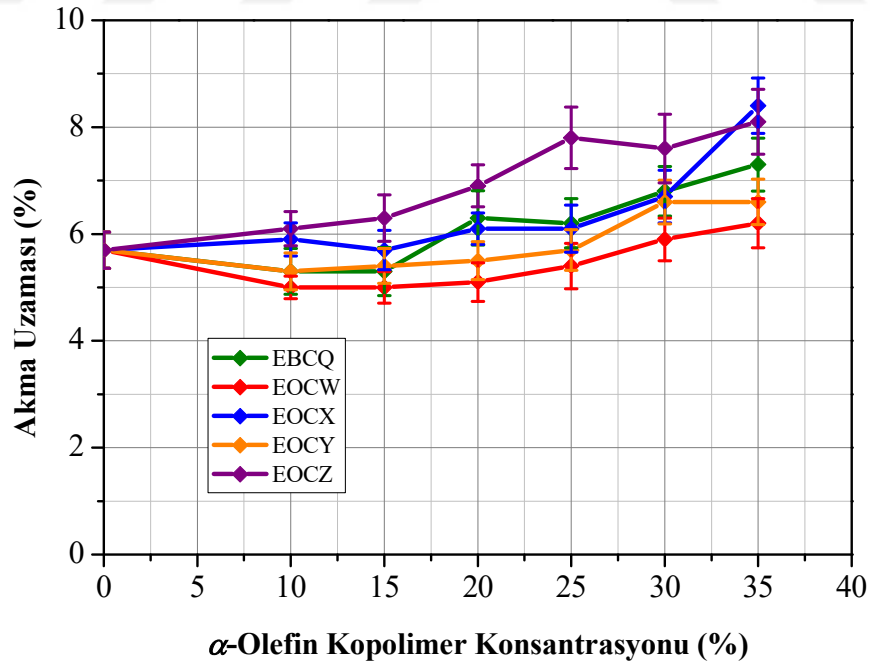
Yukarıda verilen gerilim-uzama eğrilerinden belirlenen/hesaplanan ve tablolarda verilen çekme test çıktılarının α -OC tür ve konsantrasyonuna bağlı değişimleri ise Şekil 4.178-4.182'de gösterilmektedir.



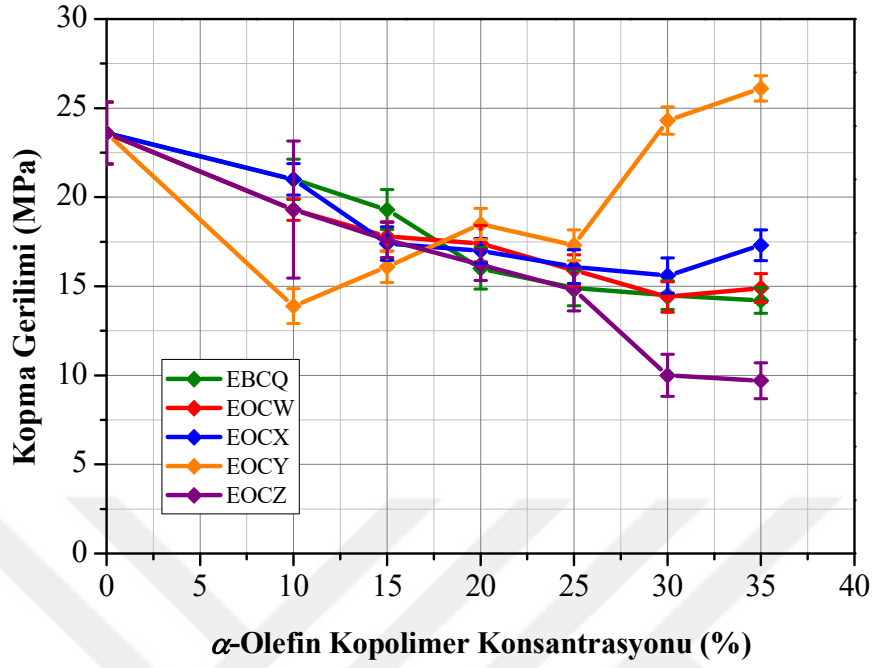
Şekil 4.178: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile çekme modüllerinin değişimi



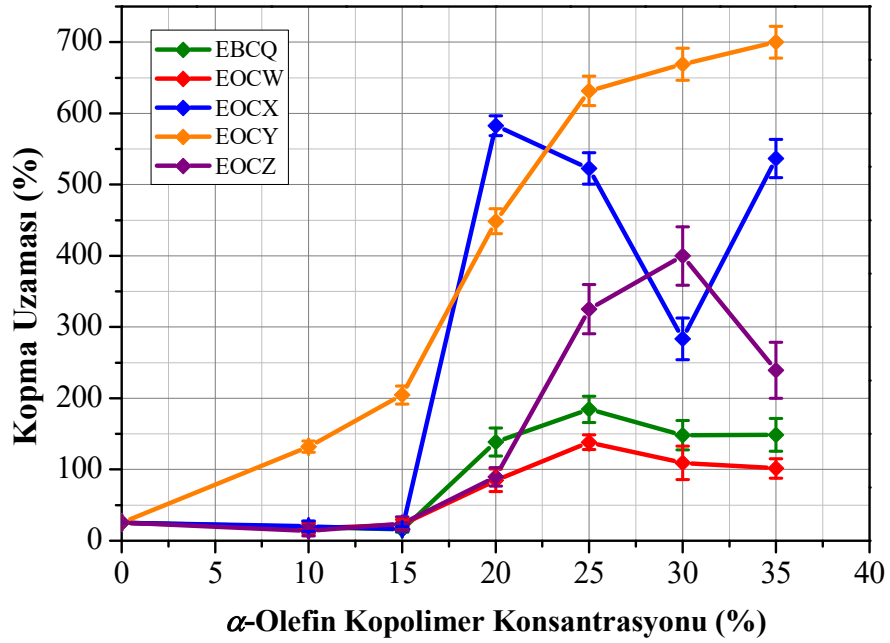
Şekil 4.179: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile akma gerilimlerinin değişimi



Şekil 4.180: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile akma uzamalarının değişimi



Şekil 4.181: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile kopma gerilimlerinin değişimi

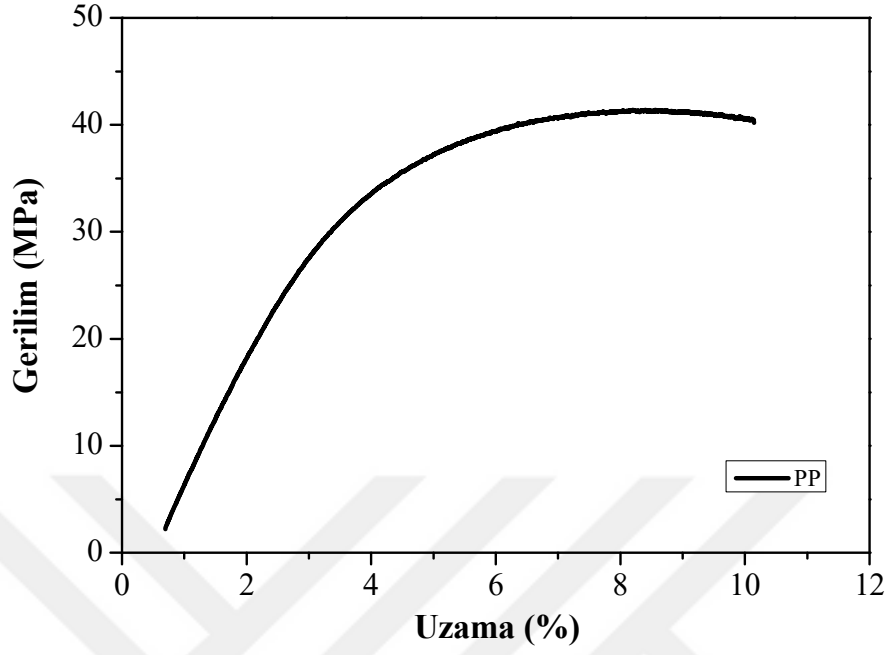


Şekil 4.182: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile kopma uzamalarının değişimi

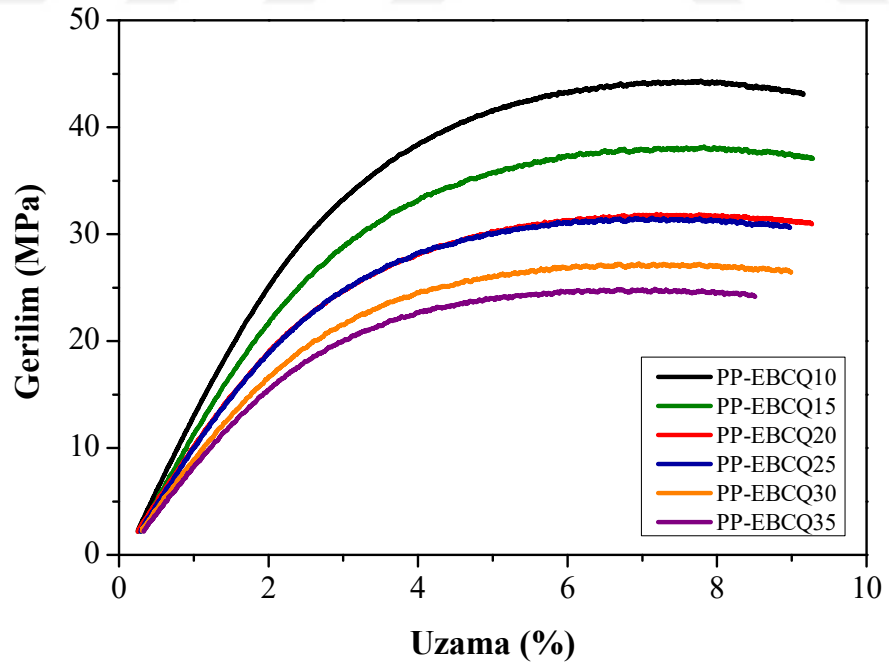
α -OC tür ve konsantrasyonuna bağlı değişimlerin izlendiği grafiklere bakıldığında; çekme modülünün (Şekil 4.178) en yüksek PP-EOCZ için, en düşük de PP-EOCY için gözlemlendiği; diğer üç α -OC ile hazırlanan harmanlar için ise birbirlerine yakın sayısal değerlerde değişim göstererek bu iki α -OC türü arasında kaldığı; SCB'si en yüksek olan PP-EOCW'nin bu üç α -OC ile hazırlanan harmanlar içerisinde en düşük eğilimi gösterdiği söylenebilmektedir. Benzer eğilimin akma gerilimleri için de (Şekil 4.179) gözlemlendiği, LCB'si en yüksek olan EOCY'nin en düşük akma gerilimini gösterdiği, LCB'si en düşük olan EOCZ'nin ise en yüksek değerleri verdiği görülmektedir. Akma uzamaları (Şekil 4.180) ise yine en yüksek EOCZ ile hazırlanan harmanlar için gözlemlenirken, EOCY ve EOCW ile hazırlanan harmanlar için en düşük olarak gözlemlenmiştir. Kopma gerilimi eğilimleri (Şekil 4.181) değerlendirildiğinde; en yüksek PP-EOCY harmanları için değerler izlenirken en düşük ise PP-EOCZ harmanları için izlenmektedir. Kopma uzaması için ise (Şekil 4.182) yine en yüksek eğilimi PP-EOCY harmanları gösterirken, en düşük ise PP-EBCQ ve PP-EOCW harmanları için gözlemlenmiş, PP-EOCX ve PP-EOCZ ise ara değerlerde değişim göstermişlerdir. 1-okten komonomeri içeren EOCW, EOCX, EOCY ve EOCZ ile hazırlanan harmanlar kendi içlerinde değerlendirildiğinde SEM görüntüleri ile hesaplanan matriks (PP) içerisinde dağıtılmış olan elastomer (α -OC) çapları ile orantılı kopma uzamaları verdikleri gözlemlenmiştir.

4.4.2. Üç Noktalı Eğme (3-point Bending) Test Sonuçları

Universal test cihazı ile gerçekleştirilen PP ve PP- α OC harmanlarının üç noktalı eğme test çıktıları Şekil 4.183-4.188'de verilmektedir. Her bir numune için 10 kez tekrarlanan eğme testlerinde; şekillerde verilen gerilim-uzama eğrileri ortalama değere en yakın olan test numunesi için verilmektedir. Gerilim-uzama eğrileri üzerinde belirlenen/hesaplanan eğme test çıktıları ise her bir numune için 10 tekrar test numunesinin ortalaması olarak standart sapmaları ile birlikte Tablo 4.59-4.63'te verilmektedir.



Şekil 4.183: PP'nin üç noktalı eğme testi ile elde edilen gerilim - uzama eğrisi

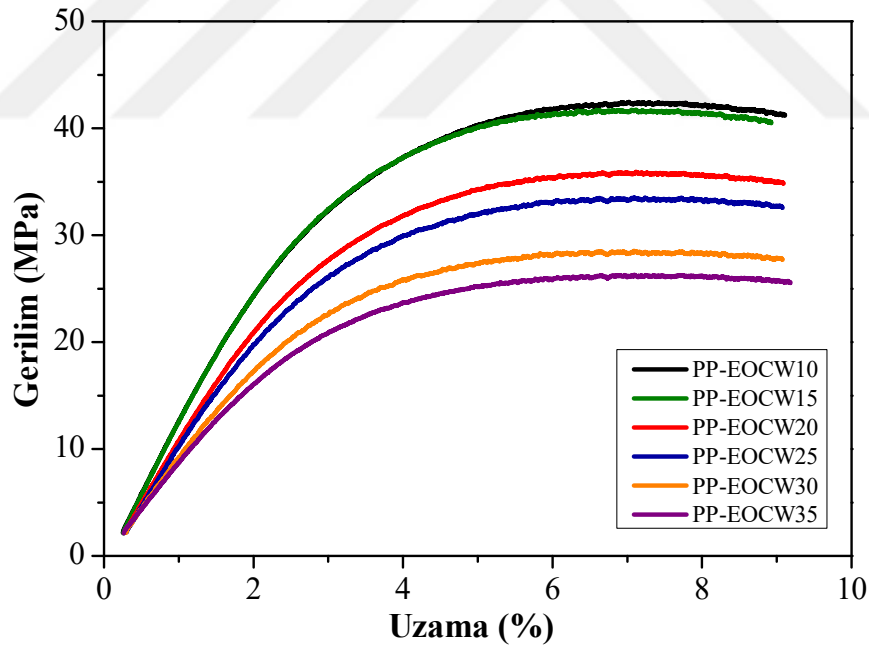


Şekil 4.184: PP-EBCQ harmanlarının üç noktalı eğme testleri ile elde edilen gerilim - uzama eğrileri

Tablo 4.59: PP-EBCQ harmanlarının üç noktalı eğme test sonuçları

Numune Kodu	Eğme Modülü (MPa)	%1 uzamada eğme gerilimi (MPa)	%3,5 uzamada eğme gerilimi (MPa)	Maksimum eğme (Akma) gerilimi (MPa)	Maksimum gerilimde uzama (%)
PP	1343 ± 53,1	15,0 ± 1,14	33,1 ± 1,35	40,5 ± 2,01	7,72 ± 0,37
PP-EBCQ10	1776 ± 40,0	18,7 ± 1,15	38,5 ± 1,89	44,3 ± 2,03	7,22 ± 0,85
PP-EBCQ15	1631 ± 41,7	16,0 ± 1,18	33,0 ± 1,52	38,2 ± 1,88	7,34 ± 0,88
PP-EBCQ20	1512 ± 34,4	15,8 ± 1,01	28,6 ± 1,69	31,2 ± 1,71	6,55 ± 0,71
PP-EBCQ25	1316 ± 33,7	14,4 ± 0,99	28,1 ± 1,55	31,5 ± 1,69	6,61 ± 0,69
PP-EBCQ30	1062 ± 26,2	12,8 ± 0,86	24,7 ± 1,57	27,2 ± 1,56	6,43 ± 0,56
PP-EBCQ35	1059 ± 22,8	11,9 ± 0,74	22,5 ± 1,55	24,9 ± 1,54	6,71 ± 0,54

PP-EBCQ harmanlarının üç noktalı eğme testleri ile belirlenen gerilim-uzama eğrileri (Şekil 4.184) ve eğme test çıktılarına (Tablo 4.59) bakıldığında; eğme test çıktılarına %20 EBCQ konsantrasyonuna kadar PP'nin üzerinde gözlemlendiği; %20 üzeri konsantrasyonlarda PP'nin altına indiği gözlenmektedir. EBCQ konsantrasyonu arttıkça, çekme test çıktıları azalma göstermektedir.

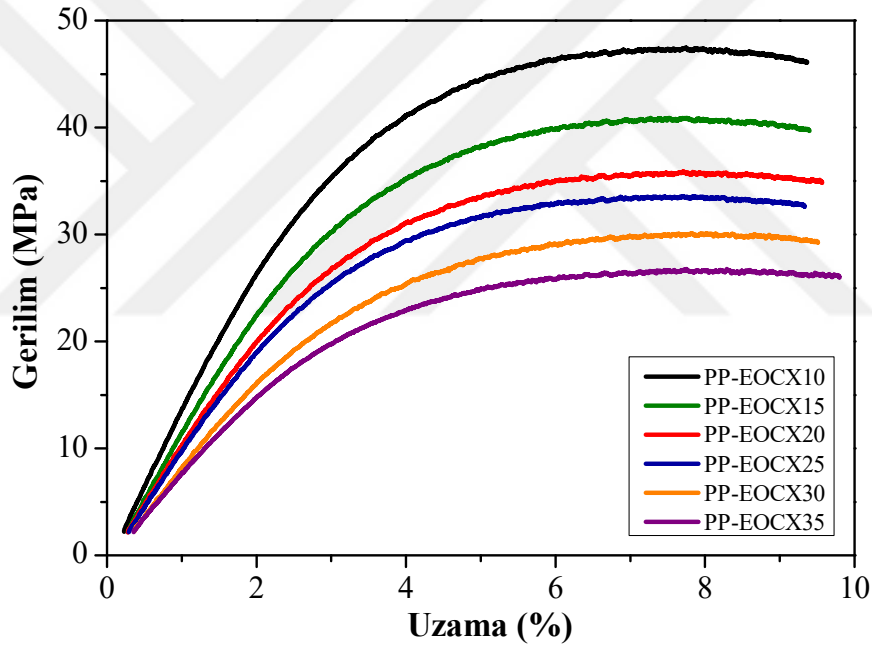
**Şekil 4.185:** PP-EOCW harmanlarının üç noktalı eğme testleri ile elde edilen gerilim – uzama eğrileri

PP-EOCW harmanlarının üç noktalı eğme testleri ile belirlenen gerilim-uzama eğrileri (Şekil 4.185) ve eğme test çıktılarına (Tablo 4.60) bakıldığında; eğme test çıktılarına %20-30 EOCW konsantrasyon aralığına kadar PP'nin üzerinde gözlemlendiği; sonrasında PP'nin altına indiği

gözlenmektedir. EOCW konsantrasyonu arttıkça, çekme test çıktıları azalma eğilimi göstermektedir.

Tablo 4.60: PP-EOCW harmanlarının üç noktalı eğme test sonuçları

Numune Kodu	Eğme Modülü (MPa)	%1 uzamada eğme gerilimi (MPa)	%3,5 uzamada eğme gerilimi (MPa)	Maksimum eğme (Akma) gerilimi (MPa)	Maksimum gerilimde uzama (%)
PP	1343 ± 53,1	15,0 ± 1,14	33,1 ± 1,35	40,5 ± 2,01	7,72 ± 0,37
PP-EOCW10	1854 ± 31,5	18,4 ± 1,17	37,4 ± 1,64	44,8 ± 1,72	6,47 ± 0,70
PP-EOCW15	1823 ± 48,1	18,7 ± 1,12	37,4 ± 1,66	42,1 ± 2,02	6,60 ± 0,75
PP-EOCW20	1667 ± 35,7	17,6 ± 1,09	32,5 ± 1,78	36,5 ± 1,94	6,42 ± 0,74
PP-EOCW25	1653 ± 39,8	15,1 ± 1,01	29,7 ± 1,83	33,7 ± 1,91	6,61 ± 0,81
PP-EOCW30	1417 ± 30,2	13,7 ± 0,98	25,8 ± 1,66	28,6 ± 1,94	6,49 ± 0,64
PP-EOCW35	1222 ± 21,8	13,3 ± 0,92	24,1 ± 1,52	26,3 ± 1,87	6,35 ± 0,52

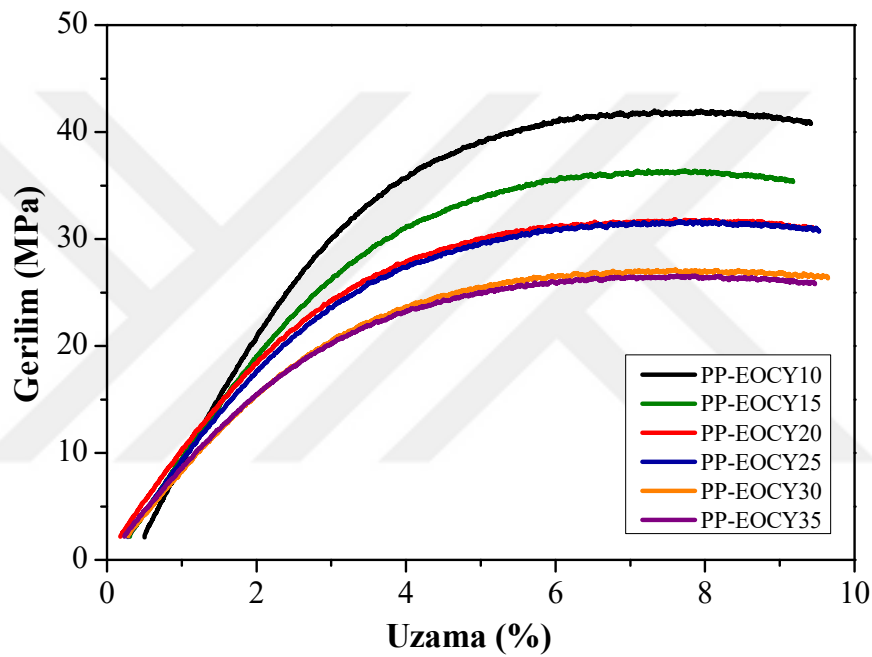


Şekil 4.186: PP-EOCX harmanlarının üç noktalı eğme testleri ile elde edilen gerilim – uzama eğrileri

Şekil 4.186 ve Tablo 4.61’de verilen PP-EOCX harmanlarının üç noktalı eğme testleri ile belirlenen gerilim-uzama eğrileri ve test çıktıları incelendiğinde; eğme test çıktılarının %15 EOCX konsantrasyonuna kadar PP’nin üzerinde olduğu; sonrasında ise PP’nin altına indiği gözlenmektedir. EOCX konsantrasyonu arttıkça, çekme test çıktıları azalma eğilimi göstermektedir.

Tablo 4.61: PP-EOCX harmanlarının üç noktali eğme test sonuçları

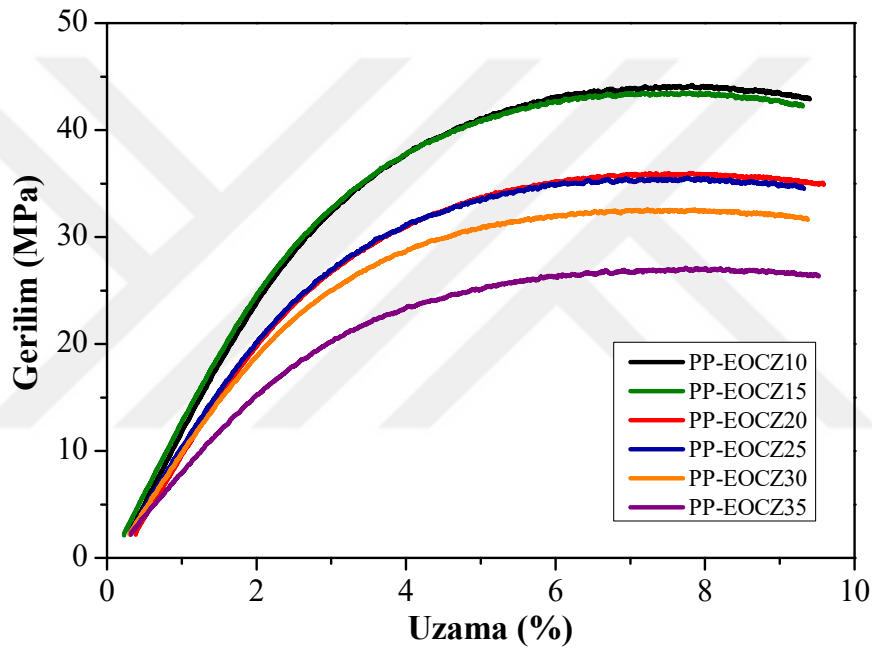
Numune Kodu	Eğme Modülü (MPa)	%1 uzamada eğme gerilimi (MPa)	%3,5 uzamada eğme gerilimi (MPa)	Maksimum eğme (Akma) gerilimi (MPa)	Maksimum gerilimde uzama (%)
PP	1343 ± 53,1	15,0 ± 1,14	33,1 ± 1,35	40,5 ± 2,01	7,72 ± 0,37
PP-EOCX10	1925 ± 37,8	19,2 ± 1,16	40,9 ± 1,88	47,5 ± 2,23	7,24 ± 0,84
PP-EOCX15	1351 ± 34,6	16,0 ± 1,17	34,9 ± 1,81	40,9 ± 2,01	7,08 ± 0,77
PP-EOCX20	1288 ± 34,3	15,0 ± 1,13	31,0 ± 1,76	35,9 ± 1,88	7,17 ± 0,73
PP-EOCX25	1212 ± 28,2	14,0 ± 1,09	29,1 ± 1,62	33,6 ± 1,59	7,26 ± 0,59
PP-EOCX30	990 ± 30,7	12,2 ± 1,02	25,5 ± 1,64	30,1 ± 1,62	7,22 ± 0,62
PP-EOCX35	984 ± 25,7	11,3 ± 0,87	23,0 ± 1,58	26,8 ± 1,97	7,23 ± 0,57

**Şekil 4.187:** PP-EOCY harmanlarının üç noktali eğme testleri ile elde edilen gerilim – uzama eğrileri

Şekil 4.187 ve Tablo 4.62’de verilen PP-EOCY harmanlarının üç noktali eğme testleri ile belirlenen gerilim-uzama eğrileri ve test çıktıları incelendiğinde; eğme test çıktılarının %10 EOCY konsantrasyonu hariç, EOCY konsantrasyonu arttıkça çekme test çıktılarının giderek azaldığı görülmektedir.

Tablo 4.62: PP-EOCY harmanlarının üç noktalı eğme test sonuçları

Numune Kodu	Eğme Modülü (MPa)	%1 uzamada eğme gerilimi (MPa)	%3,5 uzamada eğme gerilimi (MPa)	Maksimum eğme (Akma) gerilimi (MPa)	Maksimum gerilimde uzama (%)
PP	1343 ± 53,1	15,0 ± 1,14	33,1 ± 1,35	40,5 ± 2,01	7,72 ± 0,37
PP-EOCY10	1468 ± 37,4	16,2 ± 1,14	36,5 ± 1,89	42,0 ± 1,99	6,60 ± 0,85
PP-EOCY15	1138 ± 40,4	14,0 ± 1,17	31,1 ± 1,95	36,4 ± 1,94	7,16 ± 0,90
PP-EOCY20	1150 ± 47,2	12,8 ± 1,07	27,3 ± 1,54	31,8 ± 1,66	7,24 ± 0,73
PP-EOCY25	1068 ± 35,8	12,5 ± 1,14	27,1 ± 1,79	31,7 ± 1,75	7,24 ± 0,75
PP-EOCY30	1028 ± 37,7	11,2 ± 0,97	23,4 ± 1,78	27,2 ± 1,66	7,17 ± 0,76
PP-EOCY35	845 ± 21,7	11,6 ± 1,04	23,1 ± 1,45	26,6 ± 1,48	7,14 ± 0,48

**Şekil 4.188:** PP-EOCZ harmanlarının üç noktalı eğme testleri ile elde edilen gerilim – uzama eğrileri

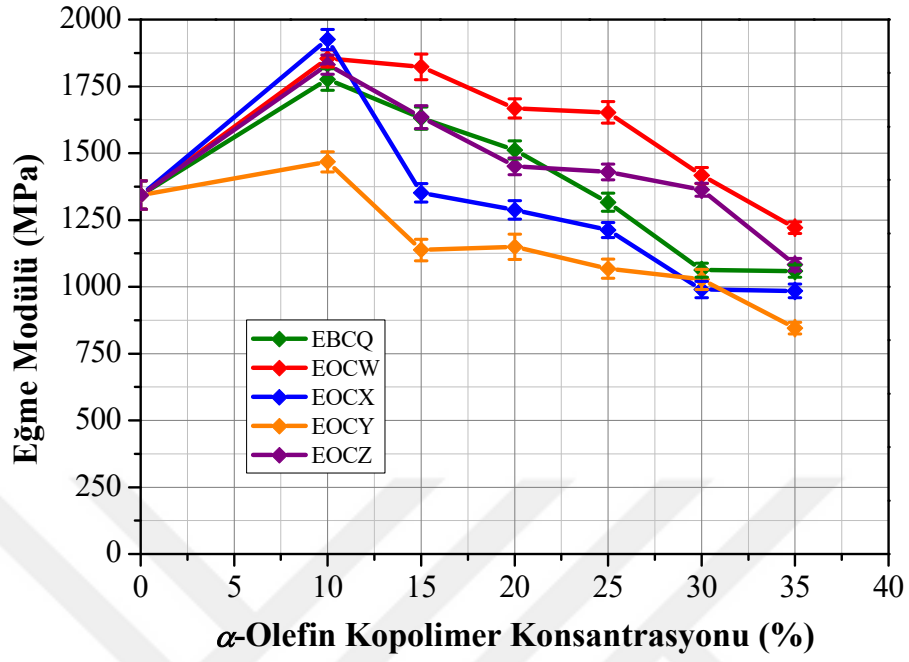
PP-EOCZ harmanlarının Şekil 4.188 ve Tablo 4.63'te verilen gerilim-uzama eğrileri ve test çıktıları incelendiğinde; eğme test çıktılarının diğer tüm α -OC'lerde gözlendiği şekilde EOCZ konsantrasyonu arttıkça çekme test çıktılarının giderek azaldığı görülmektedir.

Tablo 4.63: PP-EOCZ harmanlarının üç noktalı eğme test sonuçları

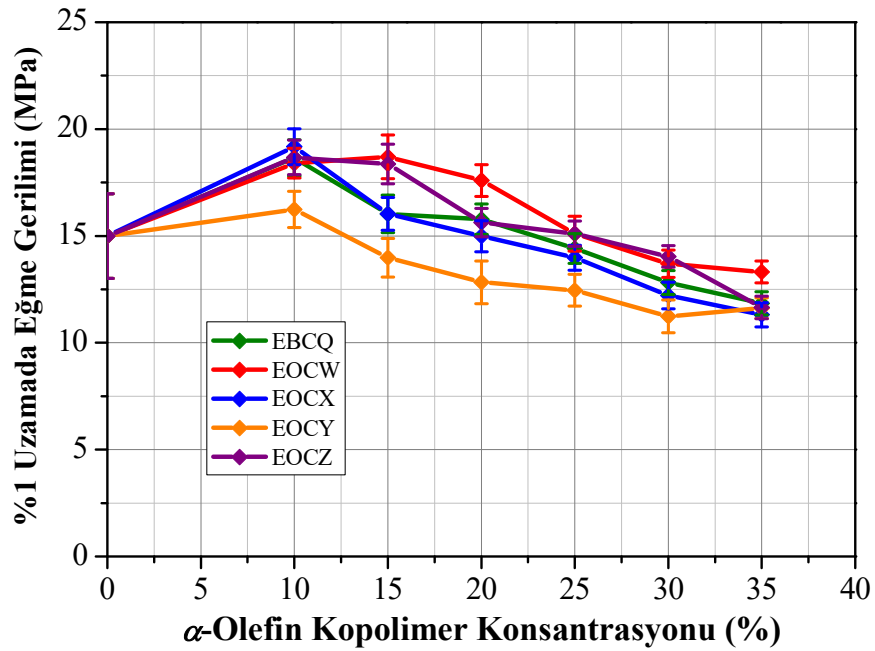
Numune Kodu	Eğme Modülü (MPa)	%1 uzamada eğme gerilimi (MPa)	%3,5 uzamada eğme gerilimi (MPa)	Maksimum eğme (Akma) gerilimi (MPa)	Maksimum gerilimde uzama (%)
PP	1343 ± 53,1	15,0 ± 1,14	33,1 ± 1,31	40,5 ± 2,01	7,72 ± 0,37
PP-EOCZ10	1831 ± 36,0	18,7 ± 1,67	38,1 ± 1,85	44,2 ± 2,03	7,08 ± 0,81
PP-EOCZ15	1635 ± 42,5	18,4 ± 1,71	38,0 ± 1,98	43,5 ± 1,93	7,20 ± 0,67
PP-EOCZ20	1451 ± 31,3	15,6 ± 1,72	31,6 ± 1,70	36,0 ± 1,87	7,09 ± 0,67
PP-EOCZ25	1430 ± 29,6	15,1 ± 1,14	31,2 ± 1,63	35,6 ± 1,59	7,20 ± 0,59
PP-EOCZ30	1364 ± 24,3	14,0 ± 1,23	28,8 ± 1,51	32,6 ± 1,67	6,67 ± 0,50
PP-EOCZ35	1083 ± 23,6	11,7 ± 1,54	23,4 ± 1,52	27,1 ± 1,53	7,24 ± 0,53

Liu ve diğ. (2012); PP-EOC harmanlarının mekanik özelliklerini incelemiş oldukları çalışmada; eğme modülü ve eğme geriliminin EOC konsantrasyonu arttıkça azaldığını bulgulamışlardır. Benzer bulgulara rastlanan bir diğer çalışma ise Ren ve diğ. (2016)'nin yapmış oldukları PP-EOC harmanlarının eğme ve çekme gibi mekanik özelliklerinin EOC konsantrasyonu ile değişimini inceledikleri çalışma olup, eğme modülü ve eğme geriliminin EOC konsantrasyonu ile giderek azaldığı rapor edilmiştir. Wang ve diğ. (2019) yine PP-EOC harmanlarının yapısal ve mekanik özelliklerini inceledikleri çalışmalarında harman içerisindeki EOC konsantrasyonu arttıkça eğme modülünün düşüş gösterdiğini ifade etmişlerdir.

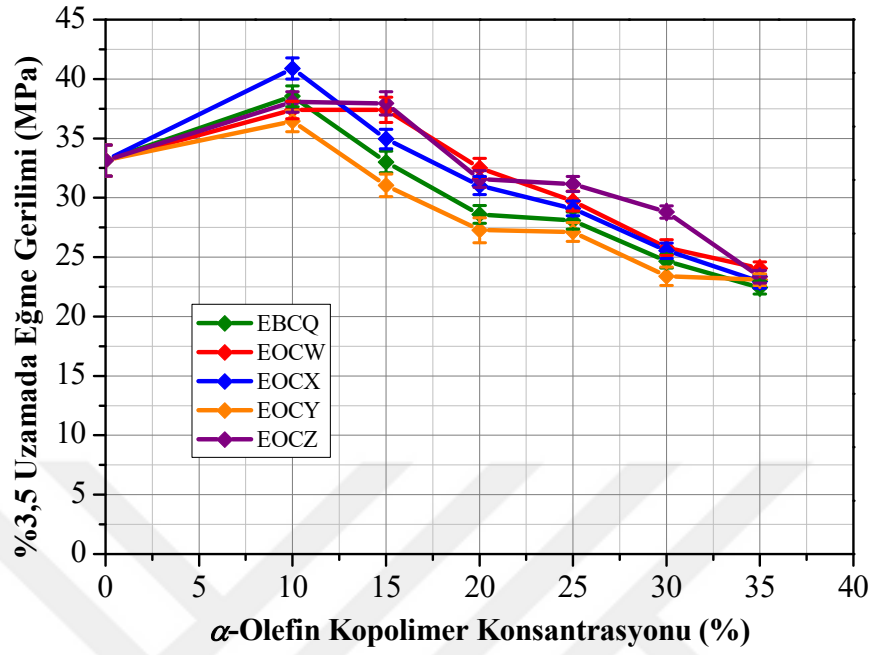
Üç noktalı eğme testi ile belirlenen test çıktılarının α -OC tür ve konsantrasyonuna bağlı değişimleri Şekil 4.189-4.193'te verilmektedir.



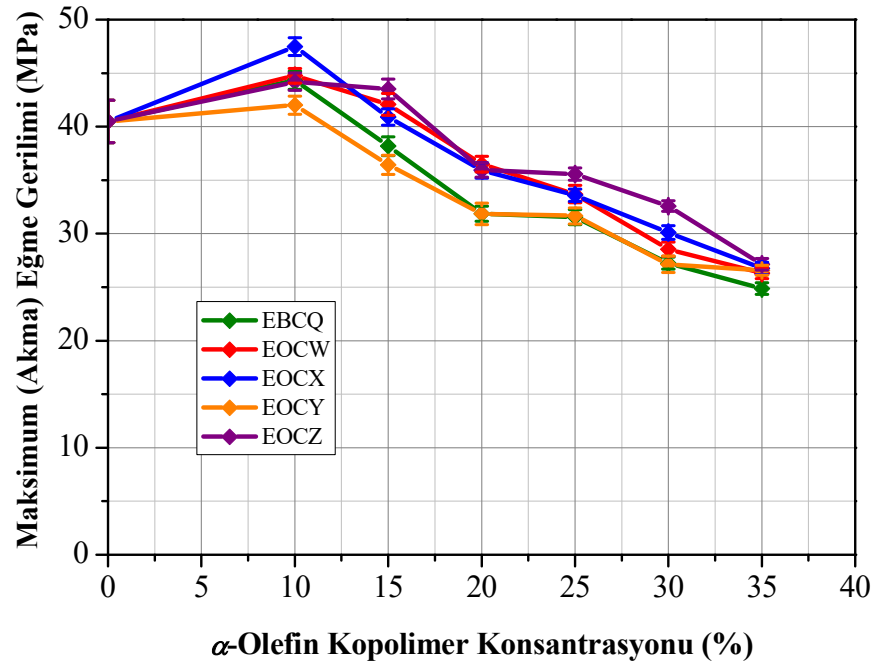
Şekil 4.189: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile eğme modüllerinin değişimi



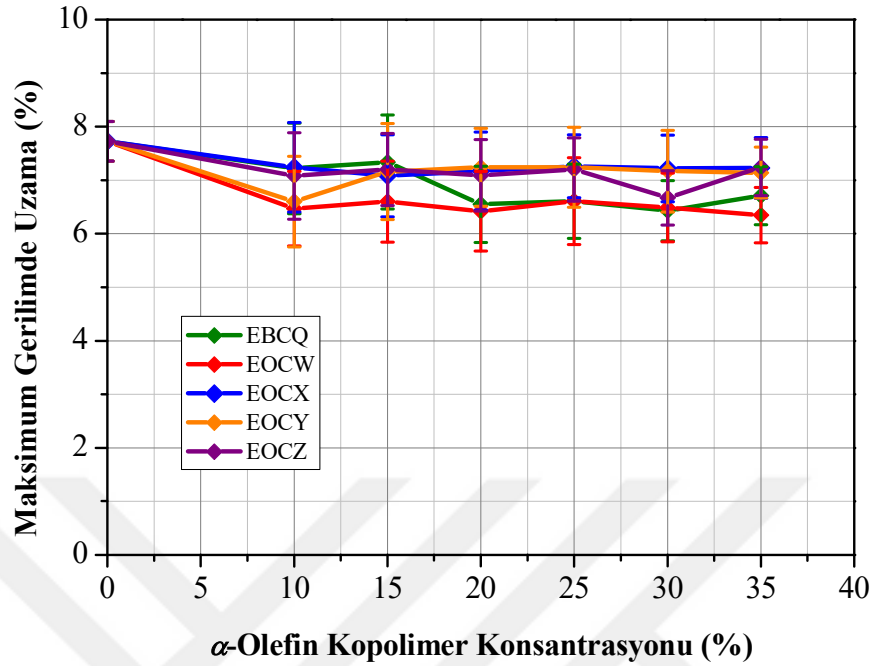
Şekil 4.190: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile %1 uzamadaki eğme gerilimlerinin değişimi



Şekil 4.191: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile %3,5 uzamadaki eğme gerilimlerinin değişimi



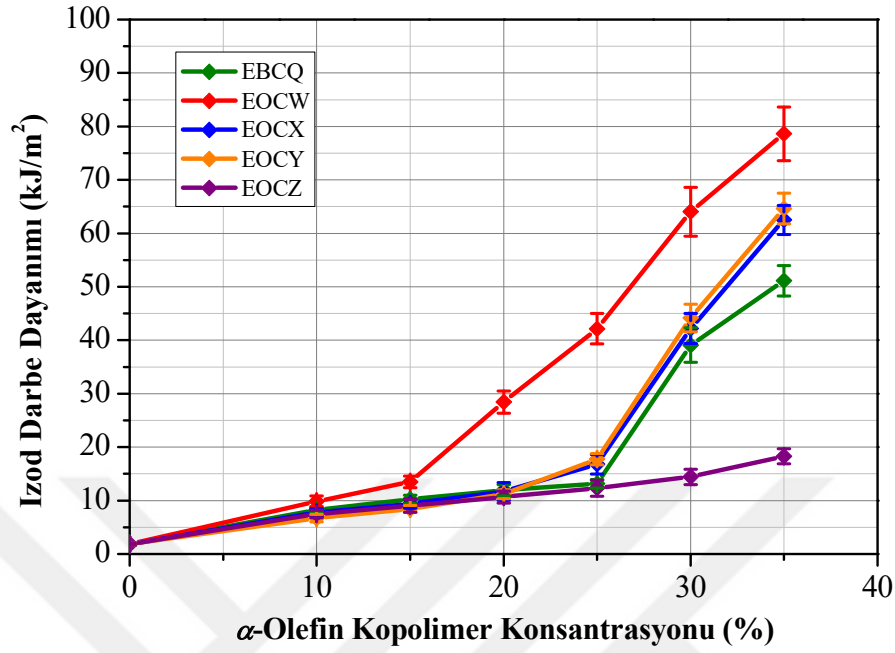
Şekil 4.192: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile maksimum eğme (akma) gerilimlerinin değişimi



Şekil 4.193: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile maksimum gerilimde uzama değişimi α -OC tür ve konsantrasyonuna bağlı eğme test çıktılarının değişimlerinin izlendiği grafiklere bakıldığında; eğme modülünün (Şekil 4.189) eğilim olarak PP-EOCW > PP-EOCZ > PP-EBCQ > PP-EOCX > PP-EOCY sıralaması ile değiştiği görülmektedir. Bükülmezlik, sertlik (stiffness) özelliğini en iyi gösteren harman PP-EOCW olarak ifade edilebilmektedir. Benzer eğilim %1 uzamadaki eğme geriliminde de söz konusu olurken; %3,5 uzamadaki eğilimde ve akma geriliminde bazı sapmalar görülmektedir (Şekil 4.190-4.192). Maksimum (akma) gerilimindeki uzama ise en düşük PP-EOCW harmanları için gözlenmektedir (Şekil 4.193). PP-EOCW harmanlarının maksimum gerilimde en az uzamayı göstermesi de yüksek eğme gerilimi özelliğini doğrular nitelikte, bu harmanı bükülmezlik açısından avantajlı kılmaktadır.

4.4.3. Izod ve Charpy Darbe Dayanım Test Sonuçları

PP ve PP- α OC harmanlarının Izod ve Charpy darbe dayanım test çıktıları Şekil 4.194 ve 4.195'te verilmektedir. Her bir numune için 10 kez tekrarlanan Izod ve Charpy darbe dayanım testlerinde ortalama değer alınarak α -OC tür ve konsantrasyonuna bağlı değişimi izlenmiştir. Ortalama değerler standart sapmaları ile birlikte Tablo 4.64-4.65'te verilmektedir.

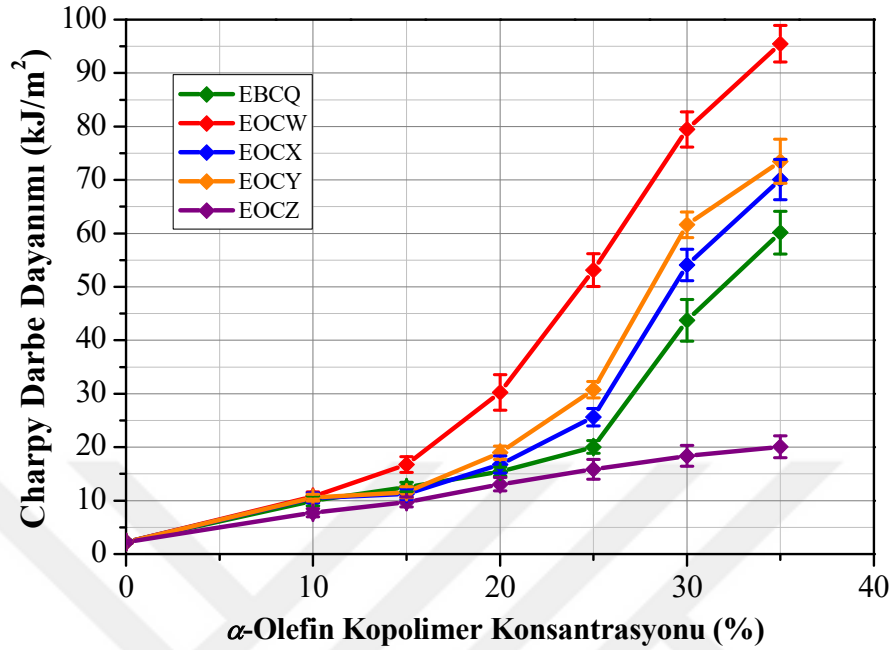


Şekil 4.194: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile Izod darbe dayanımlarındaki değişimi

Tablo 4.64: Izod darbe dayanımlarının α -OC tür ve konsantrasyonu ile değişimi (kJ/m²)

α -olefin Kopolimer Konsantrasyonu (%)	EBCQ	EOCW	EOCX	EOCY	EOCZ
0 (PP)	1,84 ± 0,19	1,84 ± 0,19	1,84 ± 0,19	1,84 ± 0,19	1,84 ± 0,19
10	8,28 ± 0,41	9,88 ± 1,01	7,77 ± 0,72	6,71 ± 0,69	7,49 ± 0,68
15	10,25 ± 0,77	13,50 ± 1,09	9,40 ± 0,85	8,45 ± 0,63	9,01 ± 1,19
20	11,93 ± 1,04	28,44 ± 2,09	11,70 ± 1,68	11,20 ± 0,83	10,65 ± 1,11
25	13,14 ± 0,78	42,17 ± 2,84	16,79 ± 1,83	17,75 ± 1,07	12,31 ± 1,50
30	39,09 ± 3,22	64,05 ± 4,56	42,19 ± 2,83	44,15 ± 2,60	14,43 ± 1,45
35	51,14 ± 2,84	78,63 ± 5,03	62,51 ± 2,72	64,63 ± 2,87	18,28 ± 1,41

Izod darbe dayanım değerlerinin α -OC tür ve konsantrasyonlarına bağlı değişimlerinin verildiği Şekil 4.194 ve Tablo 4.64 incelendiğinde; α -OC konsantrasyonu arttıkça tüm α -OC türleri için Izod darbe dayanım değerinin arttığı görülmektedir. Aynı α -OC konsantrasyonlarında Izod darbe dayanım değerleri PP-EOCW > PP-EOCY > PP-EOCX > PP-EBCQ > PP-EOCZ sıralamasıyla artış göstermektedir.



Şekil 4.195: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile Charpy darbe dayanımlarındaki değişimi

Tablo 4.65: Charpy darbe dayanımlarının α -OC tür ve konsantrasyonu ile değişimi (kJ/m²)

α -olefin Kopolimer Konsantrasyonu (%)	EBCQ	EOCW	EOCX	EOCY	EOCZ
0 (PP)	2,26 ± 0,42	2,26 ± 0,42	2,26 ± 0,42	2,26 ± 0,42	2,26 ± 0,42
10	9,95 ± 0,98	10,75 ± 1,03	10,50 ± 1,05	10,55 ± 1,11	7,75 ± 0,95
15	12,55 ± 1,81	16,75 ± 1,57	11,24 ± 1,07	11,58 ± 1,15	9,75 ± 0,94
20	15,42 ± 1,84	30,24 ± 2,33	16,75 ± 1,52	18,97 ± 1,26	13,06 ± 1,22
25	20,02 ± 1,67	53,13 ± 2,05	25,61 ± 1,65	30,75 ± 1,75	15,87 ± 1,77
30	43,75 ± 2,83	79,45 ± 3,85	54,07 ± 2,54	61,62 ± 2,00	18,37 ± 1,87
35	60,14 ± 4,03	95,48 ± 3,55	70,08 ± 3,87	73,49 ± 4,04	20,07 ± 1,05

Charpy darbe dayanım değerlerinin α -OC tür ve konsantrasyonlarına bağlı değişimlerinin verildiği Şekil 4.195 ve Tablo 4.65'e bakıldığında; α -OC konsantrasyonu arttıkça tüm α -OC türleri için Charpy darbe dayanım değerinin arttığı görülmektedir. Aynı α -OC konsantrasyonlarında Charpy darbe dayanım değerleri de Izod darbe dayanım değerleri gibi PP-EOCW > PP-EOCY > PP-EOCX > PP-EBCQ > PP-EOCZ sıralamasıyla artış göstermektedir.

α -OC türleri içinde SCB en yüksek olan EOCW ile hazırlanan harmanların Izod ve Charpy darbe dayanım değerlerinin belirgin bir farkla diğer α -OC ile hazırlanan harmanlardan yüksek olduğu dikkati çekmektedir. Diğer α -OC'ler ise yaklaşık aynı SCB gösterip LCB'leri farklıdır.

Aynı SCB'deki α -OC'ler ile hazırlanan harmanların Izod ve Charpy darbe dayanım değerleri ise LCB'si daha yüksek olanın artış gösterdiği şeklinde gözlemlenmektedir.

Komonomer türü açısından değerlendirildiği durumda ise; yaklaşık aynı komonomer oranına sahip ve yaklaşık aynı LCB değerinde olan EOCX ve EBCQ α -OC'lerinin Izod ve Charpy darbe dayanım değerleri komonomer olarak 1-okten içeren EOCX ile hazırlanan PP-EOCX harmanlarının, 1-büten içeren EBCQ ile hazırlanan PP-EBCQ harmanlarına göre daha yüksek gözlenmektedir. Izod ve Charpy darbe dayanım değerinin artmasında SCB (komonomer oranı ve komonomer türü)'nin en etkin, sonrasında ise LCB'nin etkin bir parametre olduğu söylenebilmektedir.

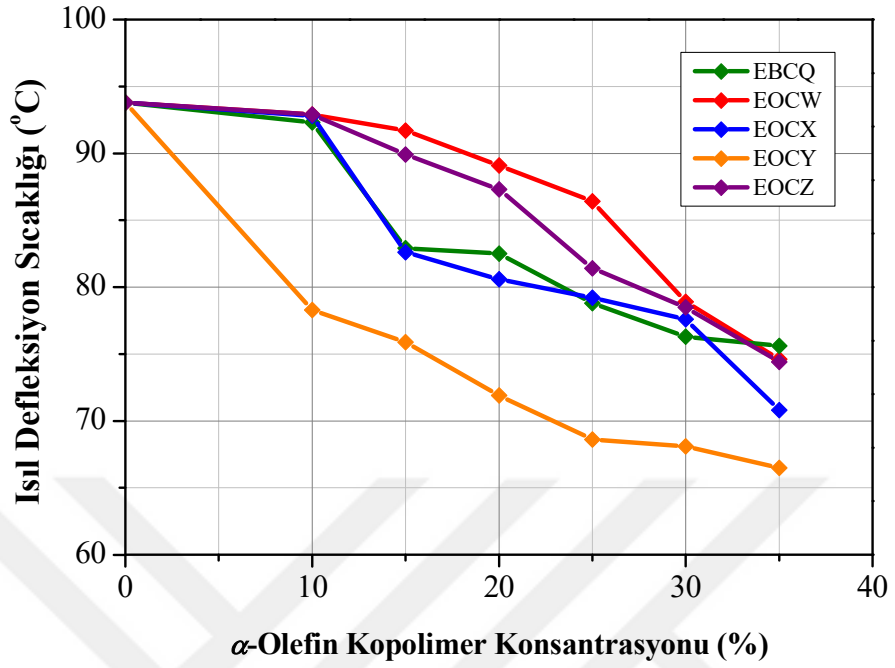
Liu ve diğ. (2012); PP-EOC harmanlarının morfolojik ve mekanik özelliklerini incelemiş oldukları çalışmalarında; artan EOC konsantrasyonu ile Izod ve Charpy darbe dayanım değerlerinde dikkati çeken bir artış gözlemlemişler ve EOC'nin PP'nin tokluğunu (toughness) çok etkin bir şekilde arttırdığına dikkat çekmişlerdir. Bir diğer gözlemleri ise SEM görüntüleri ile belirledikleri harman içerisindeki EOC çaplarının düştükçe darbe dayanım değerlerinin, diğer bir ifade ile darbe tokluğunun (impact toughness) arttığı olmuştur. Yazarların bu gözlemi dikkate alınarak bu tez çalışmasında çekilen SEM fotoğrafları incelendiğinde; darbe dayanım değeri en yüksek olan PP-EOCW harmanlarının ortalama elastomer (EOCW damlacıkları) çapları diğer harmanlara göre en küçük olması (602 ± 29 nm) yazarların gözlemini doğrulamaktadır. Ancak yazarların çalışmalarında kullandıkları EOC'lerin hepsi yaklaşık aynı SCB ve LCB göstermektedir. Bu tez çalışmasındaki EOC'ler dikkate alındığında SCB ve LCB'nin elastomer çapının etkisinden daha etkin olduğu, benzer SCB ve LCB'de elastomer çapı küçük olan EOC'nin darbe tokluğunun daha yüksek olduğu bulgusuna varılmaktadır. Liu ve diğ. (2012)'in dikkati çektikleri bir diğer nokta ise; PP- α OC harmanlarının matriks ve elastomer fazlarının birbiri ile karışmalarının α -OC'lerin kristallenebilen kısımları tarafından engellenmesinin yanısıra toklaştırma etkisi artan komonomer (1-okten) oranı ile önemli ölçüde artmasıdır. Bunun nedenini ise komonomer oranının arttıkça PP ve EOC arasındaki ara yüzey geriliminin yükseldiğini, böylece eriyik işleme prosesi esnasında PP matriks içerisine daha kolay difüze oldukları şeklinde ifade etmişlerdir.

Wang ve diğ. (2019); üç farklı 1-okten oranına sahip EOC ile hazırladıkları PP-EOC harmanlarının Izod darbe dayanım testlerinde; EOC içerisinde komonomer (1-okten) oranı arttıkça darbe dayanım değerlerinin de artış gösterdiğini, harman içerisindeki EOC

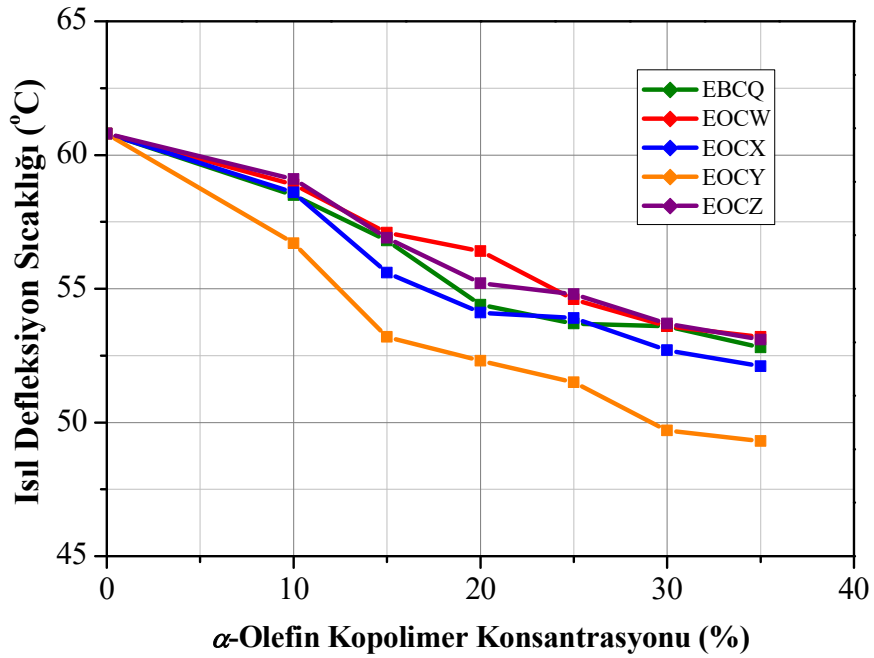
konsantrasyonu arttıkça da Izod darbe dayanım değerlerinin arttığını rapor etmişlerdir. α -OC içerisindeki komonomer oranının etkisini ve darbe tokluğunu arttırma mekanizmasını Liu ve diğ. (2012)'ye benzer şekilde açıklamışlardır. Bu sonuçlar ve açıklanan mekanizma ile paralel diğer bir çalışma ise Aghjeh ve diğ. (2016) tarafından yayınlanmıştır. PP-EOC harmanlarının Charpy darbe dayanım değerlerinin artan EOC konsantrasyonu ile arttığı, bu artışın elastomer fazı ile matriks arasındaki artan arayüzey geriliminden kaynaklandığı ifade edilmiştir. Das ve diğ. (2009) ile Ren ve diğ. (2016) de PP-EOC harmanlarının artan EOC konsantrasyonu ile Izod darbe dayanım değerlerinde önemli ölçüde artış gösterdiğini gözlemlemişler, Darbe dayanımının başka bir deyişle tokluğun artmasının nedenini EOC'nin PP'nin amorf fazı ile arayüzeyde etkileşimi ile açıklamışlardır. Literatürdeki bahsedilen gözlem ve ifadeler bu tez çalışmasındaki Izod ve Charpy darbe dayanım bulguları ile örtüşmektedir.

4.4.4. Isıl Defleksiyon Sıcaklığı (HDT) Test Sonuçları

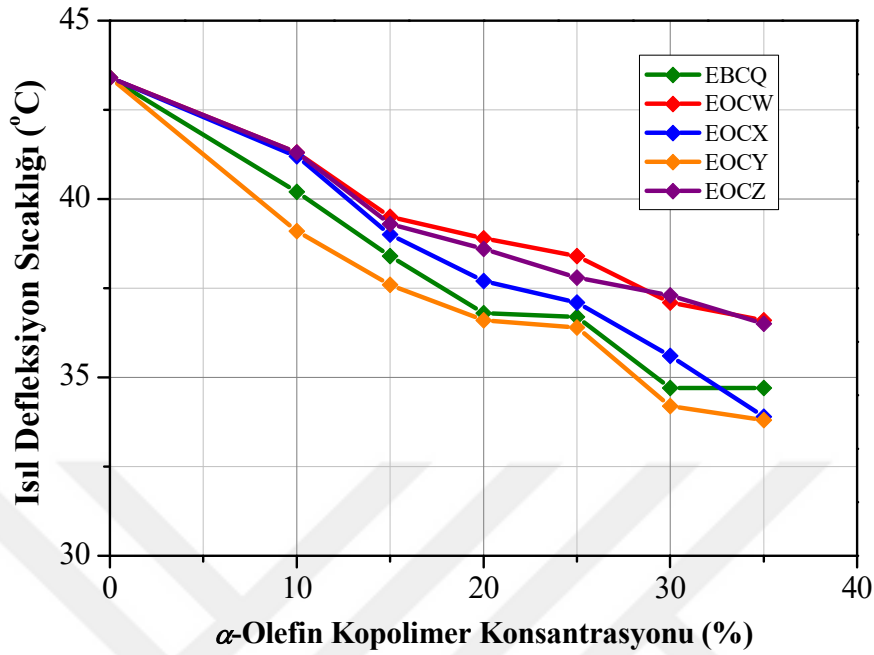
PP ve PP- α OC harmanlarının ısı defleksiyon sıcaklığı (HDT) test sonuçları 0,45 MPa; 1,8 MPa ve 8 MPa yük altındaki deneyler için sırasıyla Şekil 4.196-4.198'de verilmektedir.



Şekil 4.196: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile 0,45 MPa yük altında HDT değişimleri



Şekil 4.197: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile 1,8 MPa yük altında HDT değişimleri



Şekil 4.198: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile 8 MPa yük altında HDT değişimleri

PP- α OC harmanlarının, farklı yükler altında HDT değerlerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimleri (Şekil 4.196-4.198) incelendiğinde; uygulanan yük ve α -OC konsantrasyonu arttıkça HDT değerlerinin düşüş gösterdiği, uygulanan tüm yükler için LCB'si en yüksek olan EOCY ile hazırlanmış olan harmanların en düşük HDT değerini gösterdiği gözlenmektedir.

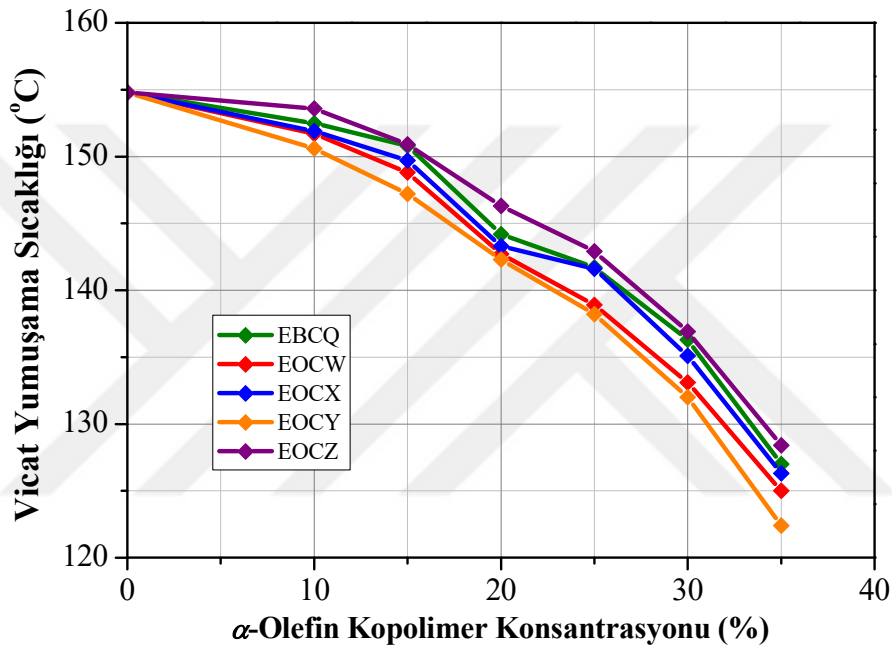
Endüstride özellikle enjeksiyon kalıplama ile basılan parçaların dayanabilecekleri çalışma sıcaklıklarının standart bir ölçüsü olan HDT, PP- α OC harmanları ile üretilen kompaundların ürün bilgi formlarında yer alması önemsenen değerli bir bilgidir. Poliolefin elastomer (POE) bazlı kompaundların genellikle 1,8 MPa değerindeki HDT değerleri ürün bilgi formlarında yer almaktadır. PP- α OC harmanlarına inorganik dolgu eklenerek üretilen POE kompaundlarının nihai HDT değerleri, Şekil 4.196-4.198'de verilen değerlerden bir miktar daha yüksek olmaktadır.

Endüstriyel uygulamalarda dikkate alınan 1,8 MPa yük altındaki HDT değerleri incelendiğinde (Şekil 4.197); %30 α -OC konsantrasyonu ve sonrasında PP-EOCW > PP-EBCQ $\cong$ PP-EOCZ $\cong$ PP-EOCX > PP-EOCY sıralamasıyla nicel bir değişimden bahsedilebilmektedir. Wang ve diğ. (2019); yapmış oldukları çalışmada PP-EOC harmanlarının çeşitli EOC konsantrasyonlarında HDT değerlerini test etmişler ve EOC konsantrasyonu arttıkça HDT

değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Yazarların bulguları bu tez çalışmasındaki bulgular ile paralellik göstermektedir.

4.4.5. Vicat Yumuşama Sıcaklığı (VST) Test Sonuçları

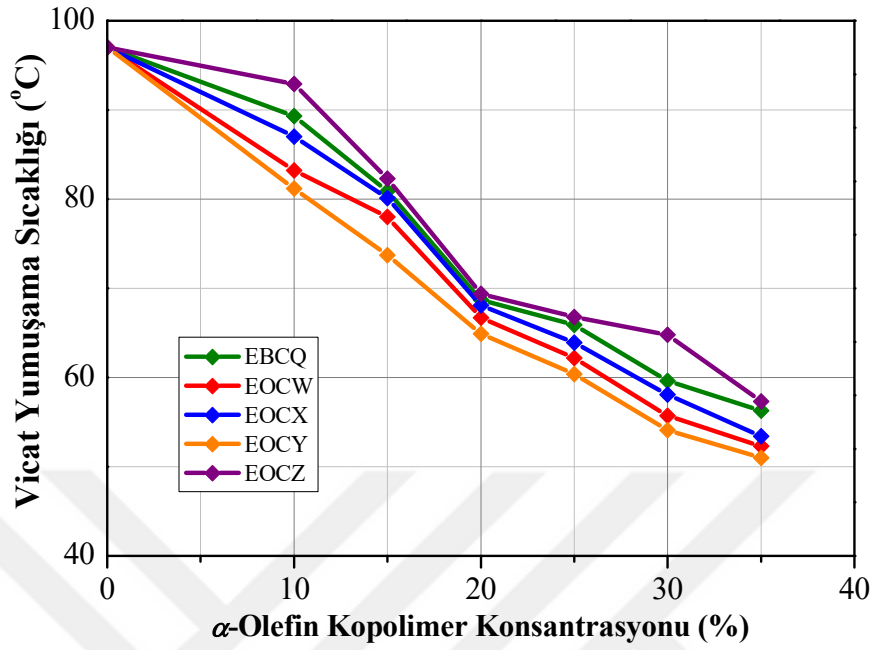
PP ve PP- α OC harmanlarının vicat yumuşama sıcaklığı (VST) test sonuçları 10 N ve 50 N yük altındaki deneyler için sırasıyla Şekil 4.199 ve 4.200’de verilmektedir.



Şekil 4.199: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile 10 N yük altında VST değişimleri

PP- α OC harmanlarının, farklı iki yük altında VST değerlerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimleri (Şekil 4.199-4.200) incelendiğinde; uygulanan yük ve α -OC konsantrasyonu arttıkça VST değerlerinin düşüş gösterdiği görülmektedir.

Endüstride enjeksiyon kalıplama ile basılan parçaların işleme esnasındaki sıcaklıklarının standart bir ölçüsü olan VST, HDT gibi PP- α OC harmanları ile üretilen kompaundların ürün bilgi formlarında yer alması istenilen bir bilgidir. Özellikle tek bir erime noktası olmayıp, belirli bir aralıkta erime gösteren poliolefin elastomer (POE) bazlı kompaundların yumuşamaya başladığı sıcaklık olarak dikkate alınan VST değeri genellikle 10 N yük altında ürün bilgi formlarında yer almaktadır.



Şekil 4.200: PP- α OC harmanlarının α -OC konsantrasyonu ile 50 N yük altında VST değişimleri

Şekil 4.199 ve 4.200 incelendiğinde; LCB en yüksek olan EOCY ile hazırlanan harmanların en düşük VST değerlerini, buna karşılık LCB en düşük olan EOCZ ile hazırlanan harmanların ise en yüksek VST değerlerini verdiği görülmektedir. Diğer üç α -OC ile hazırlanan harmanlar ise SCB'si yüksek olan α -OC ile hazırlanan harmanın daha düşük VST değeri vermesi şeklinde bir eğilim göstermektedir. Fambri ve diğ. (2011); bu tez çalışmasında gözlemlenen α -OC konsantrasyonu arttıkça VST değerlerinin düşüşü şeklindeki benzer bir eğilimi PP matriks içerisinde elastomer faz olarak dağıttıkları sikloolefinik kopolimer konsantrasyonunu arttırdıkça gözlemlemişlerdir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada; farklı LCB ve SCB’de, 1-büten ve 1-okten komonomeri içeren α -OC’ler ile çeşitli konsantrasyonlarda PP- α OC harmanları, uygun vida tasarımı gerçekleştirilerek ekstrüzyon prosesi ile PP matriks fazı içerisinde elastomer fazının (α -OC) homojen bir şekilde dağıtımı sağlanarak elde edilmiştir. Hazırlanan PP- α OC harmanları yapısal, morfolojik, mekanik, termal ve reolojik açıdan detaylı olarak incelenmiştir.

Çalışılan α -OC’lerin komonomer oranlarının (1-büten, 1-okten) belirlenmesi, SCB’lerinin öngörülebilmesi amacıyla katı faz ^1H ve ^{13}C NMR analizleri yaptırılmış ve reolojik, termal ve mekanik davranışlar ile ilişkilendirilmiştir. NMR analizleri ile belirlenen mol ve kütlece monomer/komonomer oranları Tablo 4.1’de, spektrumları ise ek kısmında verilmektedir. NMR analizleri sonucunda ağırlıkça komonomer oranının en yüksek tesbit edildiği α -OC, EOCW olurken (ağ. %41,1 1-okten) diğer dört α -OC’nin yaklaşık aynı komonomer oranına ($\cong$ ağ. %33 1-büten ve 1-okten) sahip olduğu belirlenmiştir.

Morfolojik karakterizasyon XRD ve SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. PP ve α -OC’lerin XRD analizleri ile elde edilen spektrumlar ışığında; PP’ye ait krsitalin pikler belirgin olarak gözlemlenirken, α -OC’ler için belirgin amorf pikler izlenmiştir. PP- α OC harmanlarının XRD spektrumlarında ise PP’ye ait kristalin pikler tesbit edilerek pik alanları hesaplanmıştır. Harmanların spektrumu üzerinde PP’ye ait kristalin piklerin alanları toplam spektrum alanına bölünerek kristallenme yüzdeleri hesaplanmıştır (Tablo 4.3). PP- α OC harmanları içerisindeki α -OC konsantrasyonu arttıkça kristallenme yüzdesinin düştüğü belirlenmiştir.

Farklı büyütme oranlarında çekilen SEM fotoğrafları incelendiğinde; tüm konsantrasyonlar için damlacık-matriks morfolojisi gözlenmiştir. Damlacık-matriks morfolojisi gözlemlenen harmanların SEM görüntülerinde; PP matriksinin çekirdek-yüzey morfolojisi gösterdiği, α -OC’lerin ise bu matriks üzerinde damlacık şeklinde dağıldığı, α -OC konsantrasyonu arttıkça damlacıkların yoğunluğunun arttığı izlenmiştir. Damlacık-matriks morfolojisi birbiri ile tam karışmayan PP- α OC harmanları için belirli bir α -OC konsantrasyonuna kadar devam etmektedir. SEM fotoğraflarında EOCZ ile hazırlanan harmanlar hariç diğer tüm PP- α OC harmanları için %30-35 konsantrasyonlarından itibaren damlacık-matriks morfolojisinden eş-sürekli yapıya kısmen geçiş gözlenmiştir.

SEM görüntülerinde, PP matriks içerisinde dağıtılan ve elastomer fazı olarak görev alan α -OC damlacıklarının ortalama boyutları EBCQ, EOCW, EOCX, EOCY ve EOCZ için sırasıyla; 814 ± 77 nm, 602 ± 29 nm, 1521 ± 271 nm, 2059 ± 404 nm ve 729 ± 109 nm olarak belirlenmiştir.

Literatürde; PP- α OC harmanlarının α -OC'lerin uzun zincir dallanmalarından kaynaklı PP ile arayüzey etkileşimi ve bu etkileşimin morfolojileri üzerine etkileri güncel bir konu olarak çalışılmaya devam etmektedir. Harmanlar içerisinde α -OC damlacık ara bağlantısalılığının uzun zincir dallanmalı α -OC molekülleri ve bu moleküller ile PP molekülleri arasındaki moleküller arası dolaşıklık ile yaratıldığı rapor edilmektedir (Tarashi ve diğ.; 2019). Bu tez çalışmasında kullanılan α -OC'ler içerisinde LCB en düşük olan α -OC EOCZ'dir. Tüm SEM fotoğrafları incelendiğinde de morfolojilerde PP ile en çok uyum gösteren diğer α -OC'lere göre daha düşük LCB göstermesi nedeniyle EOCZ olmuştur

Reoloji analizleri; PP, α -OC ve PP- α OC harmanlarının dinamik (osilasyonlu) koşullarda mikro yapıdaki davranışını aydınlatarak reoloji-mikroyapı ilişkisini kurabilmek amacıyla rotasyonel reometrede ve yine bu malzemelerin son plastik şekillendirme uygulamaları esnasında (ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama vb.) reolojik davranışlarını aydınlatmak üzere kapiler reometrede gerçekleştirilmiştir.

PP, α -OC'ler ve PP- α OC harmanlarının dinamik koşullarda elde edilen gerinim tarama (uzama değişim) test sonuçları tüm malzemelerin lineer viskoelastik plato davranışı gösterdiğini doğrulamıştır. Bu testler ile belirlenen elastik ve viskoz modüllerinde α -OC'ler için zincir dallanması ve komonomer tür oranlarına bağlı olarak değişimler gözlenmiştir. α -OC'ler içerisinde en yüksek LCB'ye sahip olan EOCY ve harmanlarının en yüksek plato modülü gösterdiği, en düşük LCB'ye sahip olan EOCZ ve harmanlarının ise en düşük değerleri verdiği belirlenmiştir. Benzer LCB karakteristiği gösteren EOCW, EOCX ve EBCQ ve bu α -OC'ler ile hazırlanan harmanlar ise, SCB farklılıkları ile lineer viskoelastik özelliklerinde birbirlerinden farklı davranışlar sergilemişlerdir. SCB'si en yüksek olan EOCW ve harmanları, EOCY ve harmanlarından sonra en yüksek değerleri vermiştir. Yaklaşık aynı LCB gösterip, komonomer oranları da yaklaşık aynı olan EOCX ve EBCQ ise, komonomer türü farklılığı nedeniyle farklı viskoelastik özellik sergilemişlerdir. 1-okten komonomeri içeren EOCX, 1-büten içeren EBCQ'ya göre daha yüksek lineer viskoelastik modül değerleri vermiş, böylece harmanların elastik modüllerinin gelişiminde 1-okten'in 1-büten'e göre daha etkin olduğu belirlenmiştir. Bir

diğer sonuç; kritik uzama miktarlarının plato elastik modülü arttıkça, diğer bir deyişle zincir dallanması ve molekül ağırlığı arttıkça düşüş göstermesi olmuştur.

Gerilim gevşeme zamanı testlerinde; gerilim gelişiminin tamamlandıktan sonra gözlenen maksimum gerilim değerinin %1'ine düşmesi için geçen zaman olarak tanımlanan gerilim gevşeme zamanı (λ) değerlerinin çalışılan α -OC'ler ve PP ile oluşturulan harmanlarında LCB ve SCB ile artış gösterdiği belirlenmiştir ($EOCY > EOCW > EOCX > EBCQ > EOCZ$). Frekans tarama testleri ile belirlenen elastik ve viskoz modülünün birbirine eşit olduğu noktadaki frekans değeri; frekans kesişim noktası ile hesaplanan gevşeme zamanlarında da benzer eğilim tespit edilmiştir.

α -OC'ler için hesaplanan gerilim gevşeme zamanı değerleri karşılaştırıldığında; molekül ağırlığı en yüksek olan EOCY'nin en yüksek gerilim gevşeme zamanına sahip olduğu görülmektedir. Yaklaşık aynı molekül ağırlığında olduğu öngörülen EOCW ve EOCX arasında NMR analizleri ile belirlenen komonomer oranı farklılığı dikkate alındığında; komonomer (1-okten) oranı daha yüksek olan EOCW'nin daha yüksek gerilim gevşeme zamanı gösterdiği belirlenmiştir. Komonomer türü açısından EBCQ (1-büten) ve EOCX (1-okten) karşılaştırıldığında ise 1-okten dallanmasının 1-büten dallanmasına göre daha yüksek gerilim gevşeme zamanı gösterdiği gözlenmiştir. PP ve EOCZ'nin çalışılan frekans aralığında frekans kesişim noktası göstermemeleri ve gerilim gevşeme testi ile belirlenen gerilim gevşeme zamanlarının birbirine çok yakın olması ve diğer α -OC'lere göre düşük olması, EOCZ'nin zincir dallanmasının ve molekül ağırlığının diğer α -OC'lere göre düşük olduğunu diğer reolojik bulgular gibi tekrarlar, PP ile diğer α -OC'lere göre daha uyumlu olması noktasını da desteklemiştir.

Kompleks viskozitelerin hem α -OC'ler hem de PP ile oluşturulan harmanları için, frekans azaldıkça α -OC konsantrasyonu ile artış gösterdiği gözlenmiş; bu artışta LCB'nin en etkin parametre olduğu, sonrasında ise SCB'nin etkili olduğu doğrulanmıştır.

Frekans taraması test çıktıları ile elde edilen veriler ile viskoz modülüne karşılık elastik modülünün değişimini (G'' vs. G') veren Han çizimleri; dinamik viskoziteye karşılık faz dışı viskozitenin değişimini (η' vs. η'') veren Cole-Cole çizimleri ve kompleks modülünün faz açısına karşılık değişimini (G^* vs. δ) veren Van-Gurp Palmen çizimleri ile değerlendirilerek lineer viskoelastik veriyi kullanarak matriks (PP) ve elastomer (α -OC) fazlarının karışımları ile

ilgili literatürdeki çalışmalara benzer şekilde değerlendirmeler yapılmıştır (Chen ve diğ., 2013; Hoesini ve diğ., 2017). Han, cole-cole ve Van-Gurp Palmen çizimleri ile α -OC'lerin PP'ye karışma eğilimi ve uyum gösterme derecesi $EOCZ > EBCQ \cong EOCX > EOCW \cong EOCY$ şeklinde yorumlanmıştır. Bu değerlendirme, daha önceki reolojik ve morfolojik gözlemler ile değerlendirilen bulgular ve literatür ile örtüşmektedir. (Ren ve diğ., 2016; Vicente-Aligue ve diğ. (2015); Lopez-Barron ve Macosko, 2014; Li ve diğ., 2006(a), Schulze ve diğ., 2005).

Literatürde, polimer matriks içerisinde dağıtılan elastomerlerin uzun zincir dallanmasından kaynaklı arayüzey etkileşimi ve bu etkinin morfolojinin gelişimindeki etkisinin, matriks elastomer uyumunun değerlendirilmesi amacıyla polimer elastomer harmanları için kullanılan reolojik modellerden Palierne modeli deneysel sonuçlara uygulanmış, matriks (PP) içerisindeki damlacıkların (α -OC) arayüzey etkileşiminden kaynaklı elastik tepkileri yorumlanmıştır.

Palierne modeline göre hesaplanan kompleks modülünün frekans ile değişimi, deneysel olarak elde edilen kompleks modülünün frekans ile değişimi ile karşılaştırıldığında; PP-EOCZ harmanlarının modele en uyum gösteren α -OC harmanı olduğu belirlenmiştir. Dolaşıklık derecesi'nin en yüksek olduğu PP-EOCY harmanları ve yine komonomer (1-okten) oranının en yüksek olduğu PP-EOCW harmanlarının modelden özellikle düşük frekans bölgelerinde en çok sapmayı gösterdiği görülmüştür. Bu sapma; literatür bulgularına paralel şekilde, LCB ve SCB kaynaklı dolaşıklığın bu iki α -OC türünde daha yüksek olması nedeniyle damlacık - damlacık ara bağlantısalılığının daha yoğun olması, diğer bir ifadeyle arayüzey etkileşiminin daha yüksek olması şeklinde değerlendirilmiştir (Tarashi ve diğ., 2019). Zincir dallanmasının artması ve arayüzeyde makroradikallerin birbirleri ile etkileşiminin daha etkin olması PP matriks içerisinde bu α -OC'lerin ara bağlantısalılığını arttıran bir faktör olup, harmanın mekanik özelliklerinde olumlu yönde iyileştirmeler sağlamaktadır. Ara bağlantısalılığı kuvvetli olan α -OC'ler birbirleri ile arayüzey etkileşimini etkin sağlayarak bağlantı kümeleri oluşturmakta ve mekanik özelliklerdeki değişimleri bu kümeler üzerinden yürütmektedirler. Ancak; α -OC makroradikallerinin birbirleri ile ara bağlantısalılığının, arayüzey etkileşimlerinin yüksek olması bu α -OC'lerin PP matriks ile uyumlu bir karışım oluşturması anlamına gelmemektedir. Zincir dallanmasının en düşük olduğu EOCZ kopolimerinin, damlacıklar arası bağlantısalılığı diğer α -OC'lere göre daha düşük olduğu için ile PP matriks en çok uyumu gösterdiği reolojik ve morfolojik bulgular ile belirlenmiştir. Daha yoğun zincir dallanması ve dolaşıklık derecesi gösteren α -OC'lerin damlacık damlacık etkileşimleri daha kuvvetli olduğu için ve birbirleri ile

bu etkileşim sayesinde daha etkin bir kümelenme kurdukları için PP matriks ile karışım sağlamamakta ve uyum derecesi yüksek bir karışım oluşturmamaktadır.

Palierne modelinden sapma derecesi $PP-EOCY > PP-EOCW > PP-EOCX > PP-EOCZ$ harmanları sıralamasıyla belirlenmiş, EOCY ve EOCW'nin PP ile en uyumsuz (damlacıklar arası bağlantı kuvvetli, mekanik özelliklerin gelişimi için etkin küme oluşumları), EOCZ'nin ise PP ile en uyumlu (damlacıklar arası bağlantı daha zayıf ve mekanik özelliklerin gelişimi için etkin küme oluşumu daha az) olarak değerlendirilmesi yapılmış ve SEM görüntüleri ile de yapılan matriks damlacık uyum değerlendirmeleriyle örtüşen sonuçlar elde edilmiştir.

PP, α -OC ve PP- α OC harmanlarının yatışkın haldeki akış özelliklerinin belirlendiği viskozite kayma hızı ilişkilerinden, Cross, Carreau ve Williamson reolojik eşitlikleri ile viskozite-kayma hızı eğrilerinin plato bölgelerinde belirlenen sıfır kayma hızı viskoziteleri (η_0) belirlenmiştir. α -OC'lerin reolojik modeller ile hesaplanan sıfır kayma hızı viskozitelerinin LCB ve SCB ile arttığı görülmüştür. EBCQ, EOCW, EOCX ve EOCY ile hazırlanan harmanların reolojik modeller ile hesaplanan sıfır kayma hızı viskozitelerinin ise α -OC konsantrasyonu ile arttığı, EOCZ ile hazırlanan harmanların ise tüm konsantrasyonlar için yaklaşık aynı kaldığı bulunmuştur.

PP ve α -OC'ler için belirlenen sıfır kayma viskozitesi değerleri kullanılarak teorik yaklaşım ile ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmış ve PP, EBCQ, EOCW, EOCX, EOCY, EOCZ için sırasıyla 64339, 112007, 124011, 123130, 164719 ve 72925 g/mol değerleri bulunmuştur. Sıfır kayma hızı viskoziteleri kullanılarak hesaplanan bu sonuçlara göre de uzun zincir dallanmasının (LCB) en yüksek EOCY kopolimerinde, en düşük ise EOCZ kopolimerinde olduğu söylenebilmektedir. EBCQ, EOCW ve EOCX kopolimerlerinin uzun zincir dallanmaları ise yaklaşık aynıdır. Bu kopolimerlerin hesaplanan molekül ağırlıklarındaki farklılık ise kısa zincir dallanması (SCB) ve kısa zincir dallanmasını yaratan komonomer türlerinden kaynaklanmaktadır. NMR değerlendirmelerinde de bahsedildiği gibi, SCB en yüksek olan kopolimer EOCW'dir. EOCX ve EBCQ ise yaklaşık aynı LCB ve komonomer oranına sahip olup aralarındaki SCB farklılığı, EOCX'in komonomerinin 1-okten, EBCQ'nun ise komonomerinin 1-büten olması nedeniyle EOCX'in SCB miktarının EBCQ'ya göre daha yüksek olması şeklinde değerlendirilmiştir.

Power-Law modeli ile deneysel verilerin Power-Law bölgesinde hesaplanan, diğeri bir ifade ile sıfır kayma hızı viskozite plato bölgesinin sonlanmaya başladığı ve artan kayma hızı ile azalışa geçtiği bölgede hesaplanan Power-Law viskozitesi ve akış davranış indeksinin α -OC tür ve konsantrasyonu ile değişimi belirlenmiş, LCB arttıkça Power-Law viskozitesinin arttığı akış davranış indeksinin ise azaldığı belirlenmiştir. SCB'nin ise akış davranış indeksine belirgin bir etkisi görülmemiştir.

PP- α OC harmanları, endüstride son kullanım alanına göre çeşitli plastik işleme uygulamaları ile son şekillerine getirilmektedirler. Plastik işleme prosesine bağlı olarak PP- α OC harmanlarının maruz kaldıkları deformasyonlar da uygulanan kayma hızına bağlı olarak değişim göstermektedir. Artan ürün çıktısı ile viskozite düşüyor ise, ekstrüzyon hızı arttıkça birim ürün başına sarfedilen ısı enerji girdisi düşmektedir. Proses esnasında polimerlerin eriyik hal viskozite davranışları kapiler reometreler ile test edilmektedir

Bu tez çalışmasında hazırlanan PP- α OC harmanları, ekstrüzyon prosesi ile inorganik dolgu (CaCO_3 , talk vb.) eklenerek kompaund haline getirilebilmekte ve sonrasında enjeksiyon kalıplama prosesi ile otomobil tamponları başta olmak üzere çeşitli otomotiv parçaları ve beyaz eşya parçalarının üretiminde kullanılan parçaların şekillendirilmesi gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle kapiler reometre çalışmaları, kompaundun çift vidalı ekstrüderde üretimi ve üretilen kompaundun enjeksiyon kalıplama ile şekillendirilmesi prosesleri dikkate alınarak; $100\text{-}3000\text{ s}^{-1}$ arasında (çift vidalı ekstrüzyon prosesi esnasındaki reolojik davranışı) ve $1000\text{-}10000\text{ s}^{-1}$ arasında (enjeksiyon kalıplama prosesi esnasındaki reolojik davranışı) olmak üzere iki ayrı test aralığında gerçekleştirilmiştir.

PP ve tüm α -OC'ler için uygulanan kayma hızı arttıkça viskozitenin azaldığı, kayma geriliminin arttığı görülmüştür. LCB arttıkça viskozitenin ve kayma geriliminin arttığı, aynı zamanda SCB arttıkça da viskozite ve kayma geriliminin artış gösterdiği görülmüştür. Viskozite ve kayma geriliminin artışında LCB'nin SCB'ye göre daha etkin olduğu da diğeri bir gözlem olarak saptanmıştır. Bu doğrultuda LCB'si en yüksek olan EOCY en yüksek viskozite ve kayma gerilimini gösterirken, en düşük olan EOCZ ise en düşük viskozite ve kayma gerilimini göstermiştir. PP ise beklendiği üzere tüm α -OC'lerin altında kalmıştır. Benzer LCB'de ancak farklı SCB'lerde olan EBCQ, EOCW ve EOCX ise SCB derecelerine göre ($\text{EOCW} > \text{EOCX} > \text{EBCQ}$) aynı doğrultuda viskozite ve kayma gerilimi değerlerini göstermişlerdir.

LCB arttıkça; α -OC moleküllerinin dolaşıklığı nedeniyle gevşeme zamanları arttığı, moleküllerin esnemesi daha zor gerçekleştiği için, duvardaki kayma etkileri daha az gözlenmiştir. LCB azaldıkça ise duvardaki kayma etkisi daha çok olmaktadır. Benzer sonuç SCB için de geçerlidir. Bu doğrultuda kayma hızlarında en düşük Rabinowitsch düzeltme faktörü LCB en yüksek olan EOCY için, en yüksek ise EOCZ için bulunmuştur. Aynı LCB'de olan EBCQ, EOCW ve EOCX için ise SCB'si en düşük olan EBCQ için Rabinowitsch düzeltme faktörü en yüksek olarak gözlemlenmiştir. Harmanlar için ise α -OC konsantrasyonu arttıkça; PP- α OC harmanının duvardaki kayma hızı etkisi azalış gösterdiği ve, Rabinowitsch düzeltme faktörünün azaldığı gözlemlenmiştir.

DSC ile gerçekleştirilen termal analiz sonuçları değerlendirildiğinde; harmanlar içerisinde α -OC konsantrasyonu arttıkça camsı geçiş sıcaklığının (T_g) matriks fazı olan PP'nin T_g değeri olan $-12,3^\circ\text{C}$ 'den, T_g değerleri -52 ile -56 arasında değişen elastomer fazı olarak görev yapan α -OC'lere doğru azalış gösterdiği ve matriks ile elastomer fazlarının T_g değerleri arasında kalarak literatür ile uyumlu sonuçlar elde edildiği söylenebilmektedir (Aghjeh ve diğ. 2016; Junior ve diğ. 2012). Tüm harmanlarda α -OC konsantrasyonu arttıkça PP'nin kristallenme noktasının arttığı; bu artışın en çok PP-EOCW, PP-EOCZ ve PP-EBCQ harmanlarında olduğu, PP-EOCX ve PP-EOCY harmanlarında ise daha az artış olduğu görülmüştür. Bununla birlikte tüm harmanlarda PP'nin kristallenme yüzdesinin, α -OC konsantrasyonu arttıkça düştüğü bulunmuştur. Bu durum ise literatürde birçok çalışmada gözlenen bir bulgu olup; çok düşük miktarlarda α -OC eklenmesinin PP'nin kristallenmesini hızlandırabileceği, ancak α -OC konsantrasyonunun giderek artmasıyla harman içerisindeki PP'nin kristallenme süresini geciktirdiği ve toplam kristallenme periyodunu arttırdığı belirtilmektedir (Vennemann ve diğ., 2006; Ying, 2008; Svoboda ve diğ.; 2011; Junior ve diğ.; 2012).

DSC ile hesaplanan yüzde kristallenme değerleri, XRD ile hesaplanana göre %3-10 arası daha düşük çıkmıştır. Bu farklılığın, DSC ile belirlenen ve kristallenme yüzdesinin hesabında kullanılan erime entalpi değerleri belirlenirken anahat çizgisindeki olası kaymalar ve yüzde kristallenme hesaplarında %100 kristal yapıda PP'nin erime entalpisinin teorik varsayım ile literatürde yer alan değer kullanılarak belirlenmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

PP- α OC harmanları için çekme testleri ile belirlenen gerilim-uzama eğrileri termoplastik ve elastomer davranışlarını birlikte göstermektedir. Gerilim-uzama eğrileri tüm PP- α OC

harmanları için; akma noktası gösteren sünek kırılğan bir plastik davranışın ardından oldukça geniş bir gerinim (uzama) aralığına dayanıklı bir eğilim göstermektedir.

Harmanlar içerisinde α -OC konsantrasyonu arttıkça çekme modülü, akma gerilimi ve kopma geriliminin azaldığı; akma uzaması ve kopma uzaması değerlerinin ise arttığı görülmüştür. En yüksek kopma uzama değerleri PP-EOCY harmanlarında gözlenmiş, bunun nedeninin ise EOY'nin çalışılan α -OC'ler içerisinde LCB'si en yüksek α -OC olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Çekme modülünün en yüksek PP-EOCZ için, en düşük de PP-EOCY için gözlemlendiği; diğer üç α -OC ile hazırlanan harmanlar için ise birbirlerine yakın sayısal değerlerde değişim göstererek bu iki α -OC türü arasında kaldığı; SCB'si en yüksek olan PP-EOCW'nin bu üç α -OC ile hazırlanan harmanlar içerisinde en düşük eğilimi gösterdiği söylenebilmektedir. Benzer eğilimin akma gerilimleri ve akma uzamaları için de gözlemlenmiştir. Kopma gerilimi eğilimleri; en yüksek PP-EOCY harmanları için en düşük ise PP-EOCZ harmanları için belirlenmiştir. 1-okten komonomeri içeren EOCW, EOCX, EOY ve EOCZ ile hazırlanan harmanlar kendi içlerinde değerlendirildiğinde SEM görüntüleri ile hesaplanan matriks (PP) içerisinde dağıtılmış olan elastomer (α -OC) çapları ile orantılı kopma uzamaları verdikleri gözlenmiştir. Çekme test sonuçları literatürdeki PP- α OC harman çalışmaları ile uyumlu olarak gözlemlenmiştir (Mohammadi ve Moghbeli, 2019; Wang ve diğ.; 2019; Ren ve diğ.; 2016).

Üç noktalı eğme test sonuçları; eğme modülü ve eğme geriliminin α -OC konsantrasyonu arttıkça düşüşe geçtiğini literatürdeki çalışmalara paralel bir biçimde göstermiştir (Wang ve diğ., 2019; Ren ve diğ., 2016). α -OC tür ve konsantrasyonuna bağlı eğme test çıktıları; eğme modülünün eğilim olarak PP-EOCW > PP-EOCZ > PP-EBCQ > PP-EOCX > PP-EOCY sıralaması ile değiştiğini göstermiştir. Bu sonuçlara istinaden bükülmezlik, sertlik (stiffness) özelliğini en iyi gösteren harman PP-EOCW olarak ifade edilebilmektedir. Maksimum (akma) gerilimindeki uzama ise PP-EOCW harmanları için en düşük olarak belirlenmiştir. PP-EOCW harmanlarının maksimum gerilimde en az uzamayı göstermesi de yüksek eğme gerilimi özelliğini doğrular nitelikte, bu harmanı bükülmezlik açısından avantajlı kılmaktadır.

Izod ve Charpy darbe dayanım değerlerinin α -OC tür ve konsantrasyonlarına bağlı değişim sonuçları; α -OC konsantrasyonu arttıkça tüm α -OC türleri için Izod ve Charpy darbe dayanım değerinin arttığını ortaya koymuştur. Aynı α -OC konsantrasyonlarında Izod darbe dayanım değerleri PP-EOCW > PP-EOCY > PP-EOCX > PP-EBCQ > PP-EOCZ sıralamasıyla artış göstermiştir.

α -OC türleri içinde SCB en yüksek olan EOCW ile hazırlanan harmanların Izod ve Charpy darbe dayanım değerlerinin belirgin bir farkla diğer α -OC ile hazırlanan harmanlardan yüksek olduğu dikkati çekmiştir. Aynı SCB'deki α -OC'ler ile hazırlanan harmanların Izod ve Charpy darbe dayanım değerleri ise LCB'si daha yüksek olanın artış gösterdiği şekilde gözlemlenmiştir.

Komonomer türü açısından değerlendirildiği durumda ise; yaklaşık aynı komonomer oranına sahip ve yaklaşık aynı LCB değerinde olan EOCX ve EBCQ α -OC'lerinin Izod ve Charpy darbe dayanım değerleri komonomer olarak 1-okten içeren EOCX ile hazırlanan PP-EOCX harmanlarının, 1-büten içeren EBCQ ile hazırlanan PP-EBCQ harmanlarına göre daha yüksek değerlerde gözlemlenmiştir. Izod ve Charpy darbe dayanım değerinin artmasında SCB (komonomer oranı ve komonomer türü)'nin en etkin, sonrasında ise LCB'nin etkin bir parametre olduğu söylenebilmektedir.

Literatürde farklı çalışmalarda; PP- α OC harmanlarının matriks ve elastomer fazlarının birbiri ile karışmalarının α -OC'lerin kristallenebilen kısımları tarafından engellenmesinin yanısıra, toklaştırma etkisinin artan komonomer (1-okten) oranı ile önemli ölçüde arttığı belirtilmektedir (Wang ve diğ., 2019; Aghjeh ve diğ.; 2016; Ren ve diğ., 2016; Liu ve diğ., 2012). Bunun nedeni ise komonomer oranı arttıkça PP ve α -OC arasındaki ara yüzey geriliminin yükselmesi böylece eriyik işleme prosesi esnasında α -OC'lerinin PP matriks içerisine daha kolay difüze olmaları şeklinde ifade edilmektedir. Bu açıklamalara paralel biçimde; bu tez çalışmasında da 1-okten oranı en yüksek α -OC olan EOCW ile hazırlanan harmanlarda Izod ve Charpy darbe dayanımı en yüksek değerlerde bulunmuştur. SEM görüntüleri ve reolojik modeller ile PP-EOCW harmanlarının PP ile α -OC uyumunu en az gösteren harman olarak belirlenmesi yukarıda açıklanan darbe dayanımının (tokluğun) oluşma mekanizmasını doğrulamaktadır.

PP- α OC harmanlarının, farklı yükler altında HDT değerlerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimleri incelendiğinde; uygulanan yük ve α -OC konsantrasyonu arttıkça HDT değerlerinin düşüş gösterdiği, uygulanan tüm yükler için LCB'si en yüksek olan EOCY ile hazırlanmış olan harmanların en düşük HDT değerini gösterdiği gözlenmektedir. $PP-EOCW > PP-EBCQ \cong PP-EOCZ \cong PP-EOCX > PP-EOCY$ sıralamasıyla nicel bir değişimden bahsedilebilmektedir.

HDT; enjeksiyon kalıplama ile üretilen plastik parçaların tasarımında dikkate alınan önemli bir parametredir. Eriyik plastiğin kalıba girdikten sonra, kalıptan çıktığında boyut değişimi

göstermeyeceği bir sıcaklığa soğutulması, diğer bir ifade ile HDT değerinde kalıptan çıkarılması istenmektedir. Bu nedenle HDT değeri yüksek hammaddeler hızlı kalıplama (çevrim) süreleri nedeniyle avantaj oluşturmaktadır. Bu çalışmada PP-EOCW harmanları enjeksiyon ile kalıplama prosesinde HDT açısından en avantajlı malzemeler olarak değerlendirilmiştir.

Endüstride enjeksiyon kalıplama ile basılan parçaların işlenmesi esnasında; tek bir erime noktası vermeyen belirli bir aralıkta erime gösteren poliolefin elastomer (POE) bazlı kompaundların yumuşamaya başladığı sıcaklık olarak dikkate alınan VST değerlerinin α -OC konsantrasyonu ile değişimleri incelendiğinde; uygulanan yük ve α -OC konsantrasyonu arttıkça VST değerlerinin düşüş gösterdiği görülmüştür. LCB en yüksek olan EOCY ile hazırlanan harmanların en düşük VST değerlerini, buna karşılık LCB en düşük olan EOCZ ile hazırlanan harmanların ise en yüksek VST değerlerini verdiği görülmüştür. Diğer üç α -OC ile hazırlanan harmanlar ise SCB'si yüksek olan α -OC ile hazırlanan harmanın daha düşük VST değeri vermesi şeklinde bir eğilim göstermiştir. VST sıcaklığının düşük olması, enjeksiyon kalıplama prosesinde ısı enerjisi girdisi açısından avantaj sağlamaktadır. Bu çalışmada; VST açısından PP-EOCW ve PP-EOCY harmanlarının avantajlı olduğu belirlenmiştir.

PP- α OC harmanları yapısal, morfolojik, mekanik, termal ve reolojik açıdan bir bütün olarak değerlendirildiğinde; PP'nin darbe dayanımının iyileştirilmesi amacıyla PP matrisi içerisine α -OC eklenirken; çekme ve eğme özelliklerinde bir miktar negatif yönde değişim gözlenmektedir. Bu nedenle harman formülasyonları oluşturulurken sağlamlık/bükülmezlik, tokluk ve mukavemet gibi önemli mekanik özelliklerin bir bütün olarak göz önüne alınması gerekmektedir. Aynı zamanda harman formülasyonlarının plastik işleme prosesleri esnasındaki davranışları da dikkate alınarak geliştirilmesi bilimsel bulguların uygulamaya aktarılması açısından önem arz etmektedir. Bu tez çalışmasında; harman formülasyonlarının geliştirilmesinde α -OC'lerin LCB ve SCB özelliklerinin morfolojik, mekanik, termal ve davranışlarında birlikte rol alan oldukça etkin parametreler olduğu görülmüştür.

Bu tez çalışmasında; EOCW ile hazırlanan harmanların en yüksek SCB değerine, diğer bir ifade ile en yüksek 1-okten komonomer içeriğine sahip olması nedeniyle en yüksek tokluğu (darbe dayanımını) göstermiştir. Bununla birlikte optimum viskoelastik ve akış özellikleri, termal ve morfolojik analizler ile belirlenen kristallenme özelliklerinin ekstrüzyon prosesi ile TPE kompaund üretim ve enjeksiyon kalıplama prosesi ile parça üretimine uygun olması,

sağlamlık/bükülmezlik ve tokluk dengesinin iyi olması, HDT, VST özelliklerinin de plastik işleme prosesi esnasında diğer α -OC'lere göre avantajlı olması nedeniyle PP-EOCW harmanlarının uygulamaya yönelik TPE kompaund üretiminde kullanılabileceği düşünülmektedir.

PP- α OC harmanlarının “mikro yapı - reoloji - termal ve mekanik özellik” ilişkileri, PP ile farklı α -OC tür ve konsantrasyonlarındaki etkileşimleri dikkate alınarak ayrıntılı bir biçimde incelenen bu tez çalışmasında; harmanların viskoelastik davranışların gelişiminde α -OC'lerin LCB ve SCB özelliklerinin etkin parametreler olduğu; LCB'nin daha çok viskoelastik özelliklerinin kantitatif gelişiminde etkisi ön plana çıkarken, matriks - elastomer fazlarının uyumunda SCB'nin daha etkin bir faktör olduğu değerlendirilmiştir. Reolojinin, harmanların morfolojik özelliklerinin gelişiminin takibinde bir gösterge yöntem olarak kullanılabileceği görülmüştür. Harmanların sağlamlık/tokluk dengesinin optimum düzeyde tutulabilmesi için SCB'nin, diğer bir ifade ile α -OC komonomer tür ve oranının çok etkin bir parametre olduğu gözlenmiş, % 41,2 1-okten içeren α -OC ile tokluk/sağlamlık dengesinin % 25-35 α -OC konsantrasyonlarında en etkin olduğu saptanmıştır. Mekanik özelliklerin dengelenmesinde etkin olan bu parametrelerin PP ve α -OC bileşenlerinin uyumsuzluğundan geliştiği reolojik, morfolojik bulgular ve uygulanan reolojik modeller ile de desteklenmiştir.

Bu çalışmanın devamı niteliğinde, hazırlanan PP- α OC harmanlarının katı hal viskoelastik özelliklerinin de (farklı sıcaklıklarda ve gerilimlerdeki zamana bağlı deformasyon ve gerilim gevşeme özellikleri) ayrıntılı olarak incelenecek ve harmanların uzun süreli kullanımlardaki deformasyon davranışları modellenecektir. Ayrıca, yüksek oranda α -OC içeren bazı harmanların şekil-hafıza özelliği gösterip göstermediklerinin de deneysel olarak incelenmesi planlanmaktadır. |

KAYNAKLAR

- Adhikari, R., Godehardt, R., Lebek, W. ve Michler, G.H., 2007, Blends of high density polyethylene and ethylene/1-octene copolymers: Structure and properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 103 (3), 1887-1893.
- Aghjeh, M.R., Khonakdar, H.A., Jafari, S.H., Zschech, C., Gohs, U., ve Heinrich, G., 2016, Rheological, morphological and mechanical investigations on ethylene octene copolymer toughened polypropylene prepared by continuous electron induced reactive processing, *RSC advances*, 6 (29), 24651-24660.
- Ajorloo, M., Ghodrat, M., Moghbeli, M.R. ve Kang, W.H., 2020, A statistical approach to investigate the effects of multicomponent fractions on the mechanical properties of PP/PPMA/Talc/POE composites, *Journal of Polymer Research*, 27 (3), 1-18.
- Androsch, R., 1999, Melting and crystallization of poly (ethylene-co-octene) measured by modulated DSC and temperature-resolved X-ray diffraction, *Polymer*, 40 (10), 2805-2812.
- Arriola, D.J., Carnahan, E.M., Hustad, P.D., Kuhlman, R.L. ve Wenzel, T.T., 2006, Catalytic production of olefin block copolymers via chain shuttling polymerization, *Science*, 312 (5774), 714-719.
- Aurrekoetxea, J., Sarrionandia, M.A., Urrutibeascoa, I. ve Maspoch, M.L., 2003, Effects of injection moulding induced morphology on the fracture behaviour of virgin and recycled polypropylene, *Polymer*, 44 (22), 6959-6964.
- Balani, K., Verma, V., Agarwal, A. ve Narayan, R., 2014, Physical, thermal, and mechanical properties of polymers, *Materials Research Innovations*, 42, 54-67.
- Bedia, E.L., Murakami, S., Senoo, K. ve Kohjiya, S., 2002, Structural development and mechanical properties on immiscible and miscible blends from isotactic polypropylene and ethylene-1-hexene copolymers under uniaxial drawing, *Polymer*, 43 (3), 749-755.
- Bensason, S., Nazarenko, S., Chum, S., Hiltner, A. ve Baer, E., 1997, Blends of homogeneous ethylene-octene copolymers, *Polymer*, 38 (14), 3513-3520.
- Bhattacharya, S.N., Gupta, R.K. ve Kamal, M.R., 2008, *Polymeric Nanocomposites: Theory and Practice*, Carl Hanser Publishers, Munich, ISBN: 978-3-446-40270-6.
- Bousmina, M. ve Muller, R., 1993, Linear viscoelasticity in the melt of impact PMMA. Influence of concentration and aggregation of dispersed rubber particles, *Journal of Rheology*, 37 (4), 663-679.
- Callister, W.D. ve Rethwisch, D.G., 2015, *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, 5th ed., John Wiley & Sons, New Jersey, ISBN: 978-1-119-17548-3.
- Campo, E.A., 2008, *Selection of Polymeric Materials*, William Andrew, New York, ISBN: 978-0-81551-551-7.

- Chen, Y., Fan, Q., Yang, S., Zhang, Q. ve Li, Z., 2019, Greatly improved toughness of isotactic polypropylene blends with traces of carbon nanotubes, *Polymer Engineering & Science*, 59 (4), 757-764.
- Chen, Y., ve Ye, L., 2011, Structure and properties of PP/POE/HDPE blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 121 (2), 1013-1022.
- Chen, Y., Zou, H., Liang, M. ve Liu, P., 2013, Rheological, thermal, and morphological properties of low-density polyethylene/ultra-high-molecular-weight polyethylene and linear low-density polyethylene/ultra-high-molecular-weight polyethylene blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 129 (3), 945-953.
- Choi, J.H., Ryu, J.H. ve Kim, S.Y., 2000, A linear viscoelastic model of matrix/core-shell modifier polymer blends, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38 (7), 942-953.
- Das, V., Pandey, A. K. ve Krishna, B., 2009, Low temperature izod impact studies of blends based on impact grade polypropylene and ethylene- α -octene copolymer, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 28 (23), 2879-2888.
- Deng, K., Felorzabihi, N., Winnik, M.A., Jiang, Z., Yin, Z., Liu, Y., Yaneff, P.V. ve Ryntz, R. A., 2009(b), Influence of position and composition on adhesion to injection-molded TPO plaques as model automotive parts, *Polymer*, 50 (21), 5084-5093.
- Deng, K., Felorzabihi, N., Winnik, M.A., Jiang, Z., Yin, Z., Yaneff, P.V. ve Ryntz, R.A., 2009(a), Investigation of morphology and miscibility of isotactic polypropylene, ethylene-butene copolymer and chlorinated polyolefin blends via LSCFM, SEM, WAXD, and DMA, *Polymers for Advanced Technologies*, 20 (3), 235-245.
- Dessouky, H.M.E. ve Lawrence, C.A., 2011, Nanoparticles dispersion in processing functionalised PP/TiO₂ nanocomposites: distribution and properties, *Journal of Nanoparticle Research*, 13 (3), 1115-1124.
- Drobny, J.G., 2014, *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, 2nd ed., Elsevier, United States, ISBN: 978-0-32322-136-8.
- Eirich, F.R., 1969, *Rheology: Theory and Applications: Volume 5*, Academic Press, New York.
- El-Sonbati, A., 2012, *Thermoplastic Elastomers*, Intech, Rijeka, ISBN: 978-953-51-0346-2
- Ezdeşir, A., Erbay, E., Taşkıran, İ., Yağcı, M.A., Cöbek, M., Bilgiç, T. ve Ülçer, Y., 2006, *Polimerler-I*, Pagev Yayınları, İstanbul.
- Fambri, L., Kolarik, J., Pegoretti, A., ve Penati, A., 2011, Thermal, thermo-mechanical, and dynamic mechanical properties of polypropylene/cycloolefin copolymer blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 122 (5), 3406-3414.
- Favaro, M.M., Branciforti, M.C. ve Bretas, R.E.S., 2009, A X-ray study of β -phase and molecular orientation in nucleated and non-nucleated injection molded polypropylene resins, *Materials Research*, 12 (4), 455-464.

- Fried, J.R., 2014, *Polymer Science and Technology*, 3rd ed., Pientice Hall PTR, New Jersey, ISBN: 978-0-13-703955-5.
- Garcia-Franco, C.A., Harrington, B.A., ve Lohse, D.J., 2005, On the rheology of ethylene-octene copolymers, *Rheologica Acta*, 44 (6), 591-599.
- Gharzouli, N., Doufnoune, R., Riahi, F. ve Bouchareb, S., 2019, Effects of nanosilica filler surface modification and compatibilization on the mechanical, thermal and microstructure of PP/EPR blends, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 33 (5), 445-467.
- Giles, H.F., Wagner, J.R. ve Mount, E.M., 2005, *Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook*, William Andrew Publishing, New York, ISBN: 0-8155-1473-5.
- Goodwin, J.W. ve Hughes, R.W., 2008, *Rheology for Chemists*, RSC publishing, Cambridge, ISBN: 978-0-85404-839-7.
- Graebling, D., Muller, R., ve Palierne, J.F., 1993(a), Linear viscoelastic behavior of some incompatible polymer blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids, *Macromolecules*, 26 (2), 320-329.
- Graebling, D., Muller, R., ve Palierne, J.F., 1993(b), Linear viscoelasticity of incompatible polymer blends in the melt in relation with interfacial properties, *Journal de Physique IV*, 3 (C7), 1525-1534.
- Gupta, B.R., 2005, *Applied Rheology in Polymer Processing*, Asian Books, New Delhi, ISBN: 978-8-18629-971-5.
- Hamley, I.W., 2004, *Developments in Block Copolymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Chhippenham, ISBN: 978-0-470-84335-2.
- Han, C.D. ve Chuang, H.K., 1985, Criteria for rheological compatibility of polymer blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 30 (11), 4431-4454.
- Han, C.D. ve Lem, K.W., 1983(a), Rheology of unsaturated polyester resins. I. Effects of filler and low-profile additive on the rheological behavior of unsaturated polyester resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 28 (2), 743-762.
- Han, C.D. ve Lem, K.W., 1983(b), Rheology of unsaturated polyester resins. II. Thickening behavior of unsaturated polyester and vinyl ester resins, *Journal of Applied Polymer Science*, 28 (2), 763-778.
- Han, C.D., Kim, J. ve Kim, J.K., 1989, Determination of the order-disorder transition temperature of block copolymers, *Macromolecules*, 22 (1), 383-394.
- Hatzikiriakos, S.G., 2000, Long chain branching and polydispersity effects on the rheological properties of polyethylenes, *Polymer Engineering & Science*, 40 (11), 2279-2287.

- He, G., Zhang, F., Yu, H., Li, J. ve Guo, S., 2016(a), Ductile tear behavior of multilayered polypropylene homopolymer/ethylene 1-octene copolymer sheets, *Journal of Applied Polymer Science*, 133 (19).
- He, G., Zhang, F., Yu, H., Li, J. ve Guo, S., 2016(b), Puncture characterization of multilayered polypropylene homopolymer/ethylene 1-octene copolymer sheets, *RSC advances*, 6 (16), 12744-12752.
- Holden, G., Kricheldorf, H., Quirk, R., 2004, *Thermoplastic Elastomers*, 3rd ed., Hanser, Munich, ISBN: 978-1-56990-364-3.
- Hoseini, M., Haghtalab, A. ve Famili, M.H.N., 2017, Rheology and morphology study of immiscible linear low-density polyethylene/poly (lactic acid) blends filled with nanosilica particles, *Journal of Applied Polymer Science*, 134 (46), 45526.
- Isayev, A.I., 2016, *Encyclopedia of Polymer Blends Volume 3: Structure*, Wiley-Vch, Weinheim, ISBN: 978-3-527-31931-2.
- Jin, J., Du, J., Chen, H. ve Han, C.C., 2011, Fluctuation-assisted nucleation in the phase separation/crystallization of iPP/OBC blends, *Polymer*, 52 (26), 6161-6172.
- John, B., Varughese, K.T., Oommen, Z., Pötschke, P. ve Thomas, S., 2003, Dynamic mechanical behavior of high-density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer blends: The effects of the blend ratio, reactive compatibilization, and dynamic vulcanization, *Journal of Applied Polymer Science*, 87 (13), 2083-2099.
- Junior, D., Nei, S., Forte, M.M.D.C. ve Riegel, I.C., 2012, Thermal and rheological behavior of reactive blends from metallocene olefin elastomers and polypropylene, *Polimeros*, 22 (3), 213-219.
- Kamdar, A.R., Wang, H.P., Khariwala, D.U., Taha, A., Hiltner, A. ve Baer, E., 2009, Effect of chain blockiness on the phase behavior of ethylene-octene copolymer blends, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 47 (16), 1554-1572.
- Karacan, İ. ve Benli, H., 2011, An X-ray diffraction study for isotactic polypropylene fibres produced with take-up speeds of 2500-4250 m/min, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 21 (3), 201-209.
- Kear, K.E., 2003, *Development in Thermoplastic Elastomers*, Rapra technology, Shropshire, ISBN: 978-1-85957-433-1.
- Kohlgrüber, K., 2008, *Co-Rotating Twin Screw Extruders*, Hanser, Munich, ISBN: 978-3-446-41372-6.
- Kontopoulou, M., 2012, *Applied Polymer Rheology*, John Wiley & Sons, New Jersey, ISBN: 978-0-470-41670-9.
- Kontopoulou, M., Wang, W., Gopakumar, T. G. ve Cheung, C., 2003, Effect of composition and comonomer type on the rheology, morphology and properties of ethylene- α -olefin copolymer/polypropylene blends, *Polymer*, 44 (24), 7495-7504.

- Lafleur, P.G. ve Vergnes B., 2014, *Polymer Extrusion*, John Wiley & Sons, London, ISBN: 978-1-84821-650-1.
- Lee, S.H., Bailly, M. ve Kontopoulou, M., 2012, Morphology and properties of polypropylene /ethylene-octene copolymer blends containing nanoslica, *Journal of Macromolecular Materials and Engineering*, 297 (1), 95-103.
- Lenk, R.S., 1978, *Polymer Rheology*, Applied Science Publishers, London, ISBN: 978-94-010-9668-3.
- Leone, G., Mauri, M., Pierro, I., Ricci, G., Canetti, M. ve Bertini, F., 2016, Polyolefin thermoplastic elastomers from 1-octene chain-walking polymerization, *Polymer*, 100, 37-44.
- Li, R., Yu, W. ve Zhou, C, 2006(a), Rheological characterization of droplet-matrix versus co-continuous morphology, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 45 (5), 889-898.
- Li, R., Yu, W. ve Zhou, C., 2006(b), Phase behavior and its viscoelastic responses of poly (methyl methacrylate) and poly (styrene-co-maleic anhydride) blend systems, *Polymer Bulletin*, 56 (4-5), 455-466.
- Lin, Y. S. ve Yasuda, H.K., 1998, Low-temperature cascade arc torch treatments for enhanced adhesion of primer to thermoplastic olefins, *Journal of Applied Polymer Science*, 67 (5), 855-863.
- Lin, Y., 2003, *Polymer Viscoelasticity*, World Scientific Publishing, Singapore, ISBN: 981-238-417-0.
- Lin, Y., Marchand, G.R., Hiltner, A. ve Baer, E., 2011, Adhesion of olefin block copolymers to polypropylene and high density polyethylene and their effectiveness as compatibilizers in blends, *Polymer*, 52 (7), 1635-1644.
- Lin, Y., Yakovleva, V., Chen, H., Hiltner, A. ve Baer, E., 2009, Comparison of olefin copolymers as compatibilizers for polypropylene and high-density polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 113 (3), 1945-1952.
- Lin, Y.J., Poon, B.C., Marchand, G.R., Hiltner, A. ve Baer, E., 2010, Adhesion of propylene-ethylene copolymers to high-density polyethylene, *Polymer Engineering & Science*, 50 (3), 592-605.
- Liu, G., Zhang, X., Li, X., Chen, H., Walton, K. ve Wang, D., 2012, Correlation of miscibility and mechanical properties of polypropylene/olefin block copolymers: Effect of chain composition, *Journal of Applied Polymer Science*, 125 (1), 666-675.
- Liu, G., Zhang, X., Liu, C., Chen, H., Walton, K. ve Wang, D., 2011, Morphology and mechanical properties of binary blends of polypropylene with statistical and block ethylene-octene copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 119 (6), 3591-3597.

- Liu, W., Wang, W. J., Fan, H., Yu, L., Li, B. G. ve Zhu, S., 2014, Structure analysis of ethylene/1-octene copolymers synthesized from living coordination polymerization, *European Polymer Journal*, 54, 160-171.
- Lohse, D.J., 2005, The influence of chemical structure on polyolefin melt rheology and miscibility, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 45 (4), 289-308.
- Lopez-Barron, C.R. ve Macosko, C.W., 2010, A new model for the coarsening of cocontinuous morphologies, *Soft Matter*, 6 (12), 2637-2647.
- Lopez-Barron, C.R. ve Macosko, C.W., 2012, Rheological and morphological study of cocontinuous polymer blends during coarsening, *Journal of Rheology*, 56 (6), 1315-1334.
- Lopez-Barron, C.R. ve Macosko, C.W., 2014, Rheology of compatibilized immiscible blends with droplet-matrix and cocontinuous morphologies during coarsening, *Journal of Rheology*, 58 (6), 1935-1953.
- Louis, S., 2015, *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, NY research press, New Jersey, ISBN: 978-1-63238-282-5.
- Maani, A., Heuzey, M.C. ve Carreau, P.J., 2011, Coalescence in thermoplastic olefin (TPO) blends under shear flow, *Rheologica Acta*, 50 (11-12), 881-895.
- Macabas, P.H.P. ve Demarquette, N.R., 2002, Time-temperature superposition principle applicability for blends formed of immiscible polymers, *Polymer Engineering & Science*, 42 (7), 1509-1519.
- Macosko, C.W., 1994, *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*, Wiley-VCH, New York, ISBN: 978-0-471-18575-8.
- Mader, D., Thomann, Y., Suhm, J. Ve Mülhaupt, R., 1999, Influence of comonomer incorporation on morphology and thermal and mechanical properties of blends based upon isotactic metallocene-polypropene and random ethene/1-butene copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 74 (4), 838-848.
- Malmberg, A., Gabriel, C., Steffl, T., Münstedt, H. ve Löfgren, B., 2002, Long-chain branching in metallocene-catalyzed polyethylenes investigated by low oscillatory shear and uniaxial extensional rheometry, *Macromolecules*, 35 (3), 1038-1048.
- Manaure, A.C., Morales, R.A., Sanchez, J.J. ve Müller, A.J., 1997, Rheological and calorimetric evidences of the fractionated crystallization of iPP dispersed in ethylene/ α -olefin copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 66 (13), 2481-2493.
- McNally, T., McShane, P., Nally, G.M., Murphy, W.R., Cook, M. ve Miller, A., 2002, Rheology, phase morphology, mechanical, impact and thermal properties of polypropylene/metallocene catalysed ethylene 1-octene copolymer blends, *Polymer*, 43 (13), 3785-3793.

- Menczel, J.D. ve Prime, R.B., 2009, *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New Jersey, ISBN: 978-0-471-76917-0.
- Meng, C. Ve Qu, J.P., 2018, Structure-property relationships in polypropylene/poly (ethylene-co-octene)/multiwalled carbon nanotube nanocomposites prepared via a novel eccentric rotor extruder, *Journal of Polymer Engineering*, 38 (5), 427-435.
- Mezger, T.G., 2006, *The Rheology Handbook*, 2nd ed., Vincentz, Hannover, ISBN: 3-87870-174-8.
- Mezger, T.G., 2015, *Applied Rheology*, Anton Paar GmbH, Graz, ISBN: 978-3-9504016-0-8.
- Mittal, V., 2011, *Advances in Polyolefin Nanocomposites*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, ISBN: 978-1-4398-1456-7.
- Mohammadi, H. ve Moghbeli, M.R., 2019, Effect of ethylene-1-butene copolymer on tensile properties and toughness of polypropylene/mica/organoclay hybrid nanocomposites, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 25 (2), 117-126.
- Mostofi, N., Nazockdast, H. ve Mohammadigoushki, H., 2009, Study on morphology and viscoelastic properties of PP/PET/SEBS ternary blend and their fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 114 (6), 3737-3743
- Nitta, K. H., Okamoto, K. ve Yamaguchi, M., 1998, Mechanical properties of binary blends of polypropylene with ethylene- α -olefin copolymer, *Polymer*, 39 (1), 53-58.
- Nitta, K.H., Shin, Y.W., Hashiguchi, H., Tanimoto, S. ve Terano, M., 2005, Morphology and mechanical properties in the binary blends of isotactic polypropylene and novel propylene-co-olefin random copolymers with isotactic propylene sequence 1. Ethylene-propylene copolymers, *Polymer*, 46 (3), 965-975.
- Noriega, M.P. ve Rauwendaal, C., 2019, *Troubleshooting the Extrusion Process*, Hanser, Munich, ISBN: 978-1-56990-775-7.
- Northcutt, L.A., Orski, S.V., Migler, K.B. ve Kotula, A.P., 2018, Effect of processing conditions on crystallization kinetics during materials extrusion additive manufacturing. *Polymer*, 154, 182-187.
- Osswald, T. ve Rudolph, N., 2015, *Polymer Rheology Fundamentals and Applications*, Hanser, Munich, ISBN: 978-1-56990-517-3.
- Paul, S. ve Kale, D.D., 2000, Impact modification of polypropylene copolymer with a polyolefinic elastomer, *Journal of Applied Polymer Science*, 76 (9), 1480-1484.
- Pötsch, G. ve Michaeli, W., 2007, *Injection Molding*, 2nd ed., Hanser, Munich, ISBN: 978-1-56990-419-0.
- Premphet, K. ve Paecharoenchai, W., 2002, Polypropylene/metallocene ethylene-octene copolymer blends with a bimodal particle size distribution: Mechanical properties and their controlling factors, *Journal of Applied Polymer Science*, 85 (11), 2412-2418.

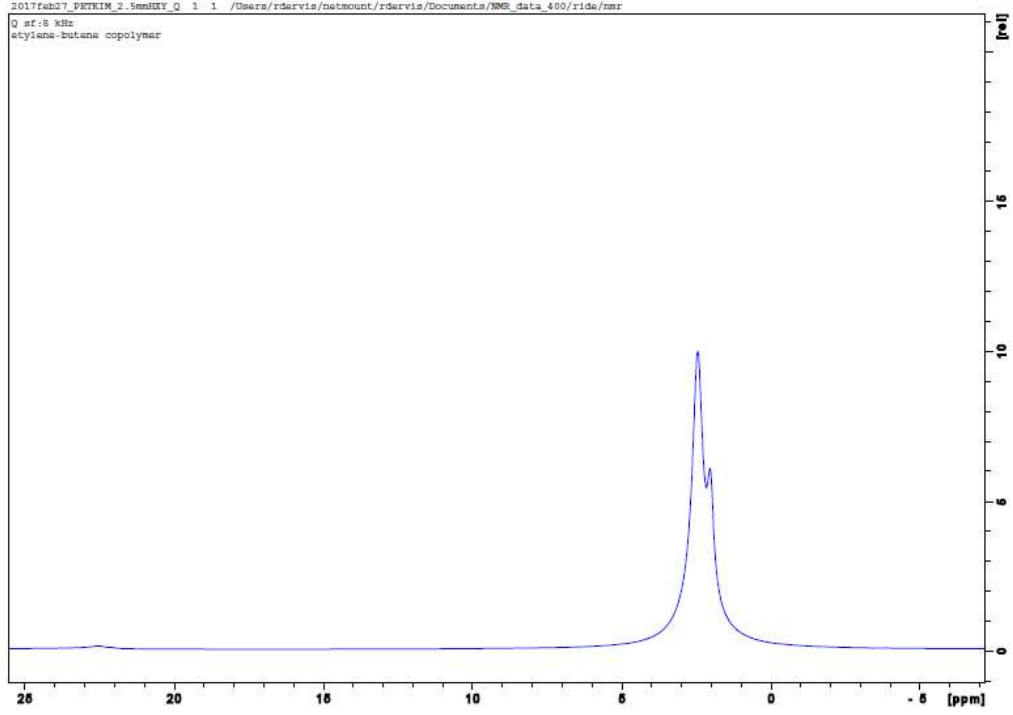
- Prieto, O., Perena, J.M., Benavente, R., Cerrada, M.L. ve Perez, E., 2002, Effect of composition and molecular weight on the crystallization behavior of blends of iPP and a metallocenic ethylene/1-octene copolymer, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203 (12), 1844-1851.
- Pruner, H. ve Nesch, W., 2013, *Understanding Injection Molds*, Hanser, Munich, ISBN:978-1-56990-527-2.
- Rauwendaal, C., 2014, *Polymer Extrusion*, Hanser, 5th ed., Munich, ISBN: 978-1-56990-516-6.
- Rauwendaal, C., 2018, *Understanding Extrusion*, Hanser, 3rd ed., Munich, ISBN: 978-1-56990-698-9.
- Ren, Q., Fan, J., Zhang, Q., Yi, J. ve Feng, J., 2016, Toughened polypropylene random copolymer with olefin block copolymer, *Materials & Design*, 107, 295-301.
- Rodriguez, F., 1987, *Principles of Polymer Systems*, McGraw-Hill Book Company, Singapore.
- Saçak, M., 2012, *Polimer Kimyası*, 8. Baskı, Gazi Kitabevi Yayınları, Ankara, ISBN: 978-605-34474-05
- Savaşçı, Ö.T., Uyanık, N. ve Akovalı, G., 2008, *Anahatları ile Plastikler ve Plastik Teknolojisi*, Pagev Yayınları, İstanbul.
- Schulze, D., Roths, T. ve Friedrich, C., 2005, Classification of model topologies using the δ versus G^* plot, *Rheologica Acta*, 44 (5), 485-494.
- Shanks, R.A., Li, J. ve Yu, L., 2000, Polypropylene-polyethylene blend morphology controlled by time-temperature-miscibility, *Polymer*, 41 (6), 2133-2139.
- Shaw, M.T., 2012, *Introduction to Polymer Rheology*, John Wiley & Sons, New Jersey, ISBN: 978-0-470-38844-0.
- Silva, A.L.N., Rocha, M.C., Coutinho, F.M., Bretas, R. ve Scuracchio, C., 2000(a), Rheological and morphological properties of blends based on ethylene-octene copolymer and polypropylene, *Polymer Testing*, 19 (4), 363-371.
- Silva, A.L.N., Rocha, M.C., Coutinho, F.M., Bretas, R. ve Scuracchio, C., 2000(b), Rheological, mechanical, thermal, and morphological properties of polypropylene/ethylene-octene copolymer blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 75 (5), 692-704.
- Silva, J., Elias, M., Lima, N. ve Canevarolo, S., 2018, Morphology in multilayer blown films of polypropylene and ethylene-octene copolymer blends, *International Polymer Processing*, 33 (3), 345-354.
- Starck, P., Malmberg, A. ve Lofgren, B., 2002, Thermal and rheological studies on the molecular composition and structure of metallocene-and Ziegler-Natta-catalyzed ethylene- α -olefin copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 1140.

- Svoboda, P., Svobodova, D., Slobodian, P., Ougizawa, T. ve Inoue, T., 2009, Crystallization kinetics of polypropylene/ethylene-octene copolymer blends, *Polymer Testing*, 28 (2), 215-222.
- Svoboda, P., Trivedi, K., Svobodova, D., Mokrejs, P., Vasek, V., Mori, K., Ougizawa, T. ve Inoue, T., 2011, Isothermal crystallization in polypropylene/ethylene-octene copolymer blends, *Materials Chemistry and Physics*, 131 (1-2), 84-93.
- Tarashi, S., Nazockdast, H., Javidi, Z. ve Mehranpour, M., 2019, Long-chain branch-induced interfacial interaction and its effect on morphology development in polypropylene/ethylene octene copolymer blend, *Journal of Materials Science*, 54 (8), 6742-6751.
- Thomas, S., Muller, R. ve Abraham, J., 2016, *Rheology and Processing of Polymer Nanocomposites*, John Wiley & Sons, New Jersey, ISBN: 978-1-118-96981-6.
- Trinkle, S. ve Friedrich, C., 2001, Van Gorp-Palmen-plot: a way to characterize polydispersity of linear polymers, *Rheologica Acta*, 40 (4), 322-328.
- Trinkle, S., Walter, P., ve Friedrich, C., 2002, Van Gorp-Palmen plot II-classification of long chain branched polymers by their topology, *Rheologica Acta*, 41 (1-2), 103-113.
- Van Gorp, M. ve Palmen, J., 1998, Time-temperature superposition for polymeric blends. *Rheology Bulletin*, 67 (1), 5-8.
- Vennemann, N., Bökamp, K. ve Bröker, D., 2006, Crosslink density of peroxide cured TPV, *Macromolecular Symposia*, 245 (1), 641-650.
- Vicente-Alique, E., Vega, J.F., Robledo, N., Nieto, J. ve Martinez-Salazar, J., 2015, Study of the effect of the molecular architecture of the components on the melt rheological properties of polyethylene blends, *Journal of Polymer Research*, 22 (4), 62.
- Vlachopoulos, J. ve Strutt, D., 2003, The role of rheology in polymer extrusion, *New Technology for Extrusion Conference*, 20-21 November 2003 Milan, 1-25.
- Vychopnova, J., Cermak, R. ve Obadal, M., 2007, Morphology variations of polypropylene, *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, 704-712.
- Wang, H.P., Khariwala, D.U., Cheung, W., Chum, S.P., Hiltner, A. ve Baer, E., 2007, Characterization of some new olefinic block copolymers, *Macromolecules*, 40 (8), 2852-2862.
- Wang, J., Yang, M., Wu, H. ve Guo, S., 2018, Mechanically strong and ductile polypropylene/poly (ethylene-co-octene) blends prepared through multistretched extrusion: morphological evolution, toughening, and reinforcing mechanism, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57 (5), 417-428.
- Wang, X., Hu, S., Guo, Y., Li, G. ve Xu, R., 2019, Toughened High-Flow Polypropylene with Polyolefin-Based Elastomers, *Polymers*, 11 (12), 1976.

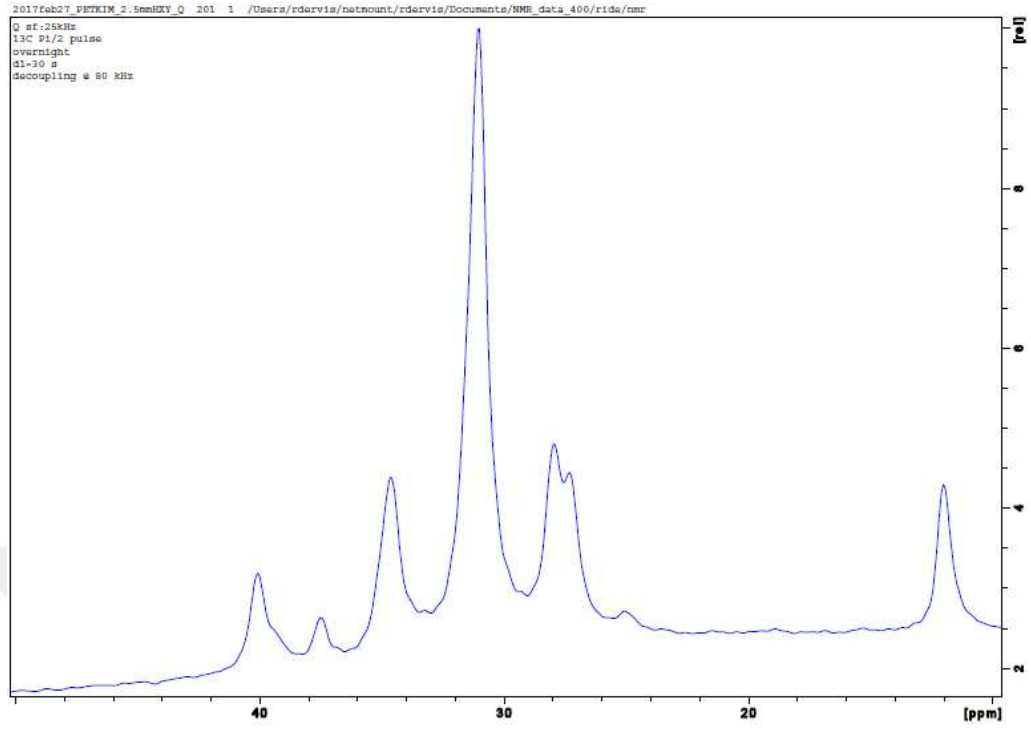
- Wang, Y., Chen, F. ve Wu, K., 2004, Twin-screw extrusion compounding of polypropylene / organoclay nanocomposites modified by maleated polypropylenes, *Journal of Applied Polymer Science*, 93 (1), 100-112.
- Wood-Adams, P.M., Dealy, J.M., Degroot, A.W. ve Redwine, O.D., 2000, Effect of molecular structure on the linear viscoelastic behavior of polyethylene, *Macromolecules*, 33 (20), 7489-7499.
- Yamaguchi, M., Miyata, H. ve Nitta, K.H., 1997, Structure and properties for binary blends of isotactic-polypropylene with ethylene- α -olefin copolymer. 1. Crystallization and morphology, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35 (6), 953-961.
- Yamaguchi, M., Suzuki, K.I. ve Miyata, H., 1999, Structure and mechanical properties for binary blends of polypropylene and ethylene-1-hexene copolymer, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37 (7), 701-713.
- Yan, Z.C. ve Stadler, F.J., 2018, Classification of thermorheological complexity for linear and branched polyolefins, *Rheologica Acta*, 57 (5), 377-388.
- Yang, J., Zhang, Y. ve Zhang, Y., 2003, Brittle - ductile transition of PP/POE blends in both impact and high speed tensile tests, *Polymer*, 44 (17), 5047-5052.
- Ying, J. R., Liu, S.P., Guo, F., Zhou, X.P. ve Xie, X.L., 2008, Non-isothermal crystallization and crystalline structure of PP/POE blends, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91 (3), 723-731.
- Ying, J., Xie, X., Peng, S., Zhou, H. ve Li, D., 2018, Morphology and rheology of PP/POE blends in high shear stress field, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 31 (9), 1263-1280.
- Zhang, K., Liu, P., Wang, W. J., Li, B. G., Liu, W. ve Zhu, S., 2018, Preparation of comb-shaped polyolefin elastomers having ethylene/1-octene copolymer backbone and long chain polyethylene branches via a tandem metallocene catalyst system. *Macromolecules*, 51 (21), 8790-8799.
- Zhang, Z., Wang, C., Meng, Y. Ve Mai, K., 2012, Synergistic effects of toughening of nano- CaCO_3 and toughness of β -polypropylene, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43 (1), 189-197.
- Zhang, Z., Yu, F. ve Zhang, H., 2017, Isothermal and non-isothermal crystallization studies of long chain branched polypropylene containing poly (ethylene-co-octene) under quiescent and shear conditions, *Polymers*, 9 (6), 236.
- Zhou, X., Feng, J., Cheng, D., Yi, J. ve Wang, L., 2013, Different crystallization behavior of olefin block copolymer in α - and β -polypropylene matrix, *Polymer*, 54 (17), 4719-4727.
- Zhu, L., Shen, X., Gu, J., Li, C. ve Xu, X., 2013, Analysis of phase structure and evolution of PP/PEOc blends during quiescent molten-state annealing process from SEM patterns. Part I: droplet/matrix morphology, *Colloid and Polymer Science*, 291 (4), 1009-1017.

EKLER

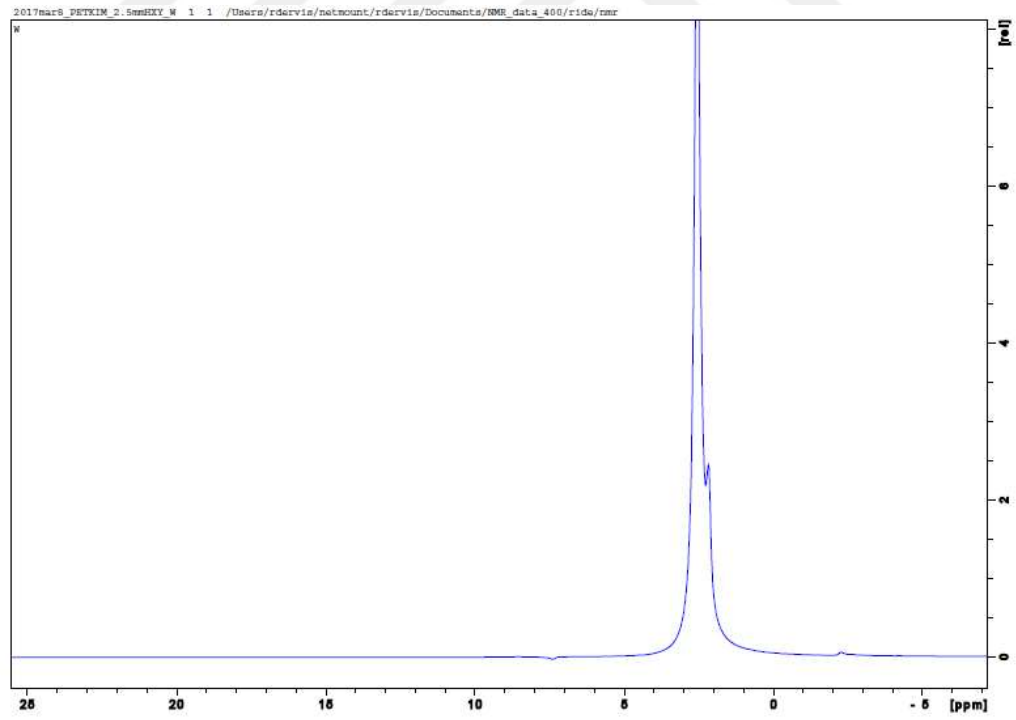
PP- α OC harmanlarının hazırlanmasında kullanılan α -OC'lere ait ^1H ve ^{13}C katı faz NMR spektrumları Şekil E.1-10'da verilmektedir.



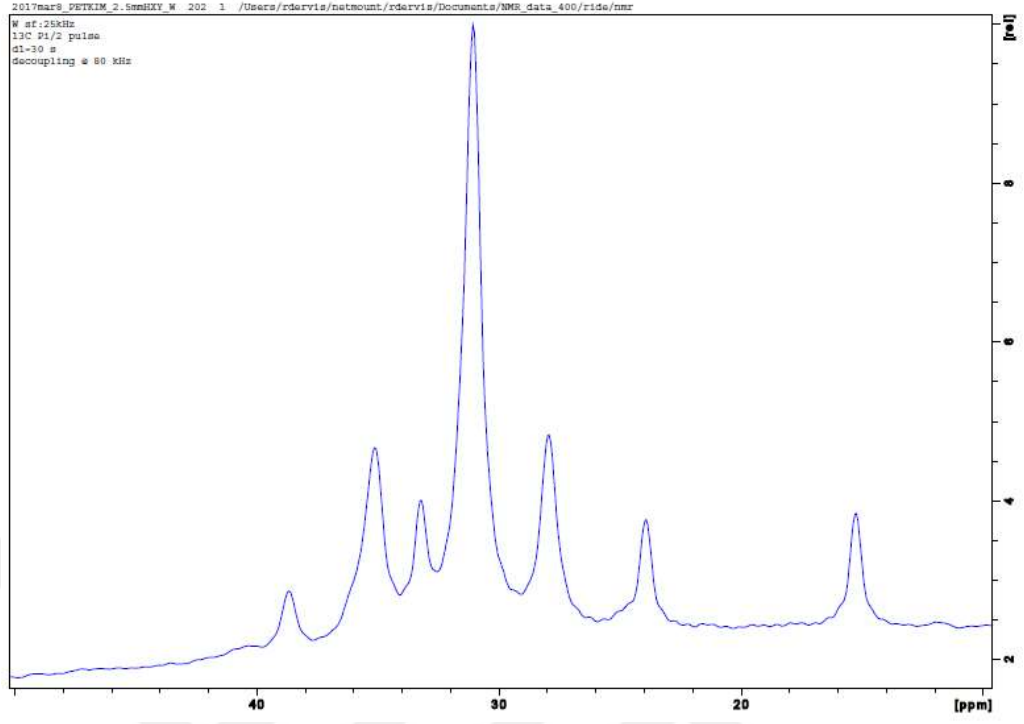
Şekil E.1: EBCQ'nun ^1H NMR spektrumu



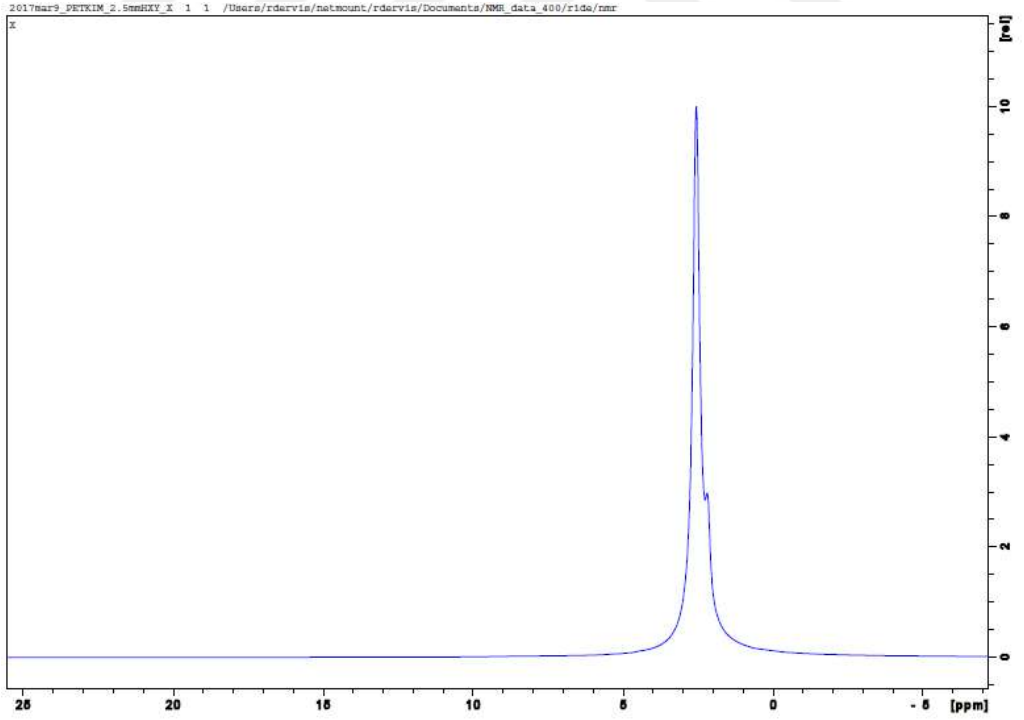
Şekil E.2: EBCQ'nun ^{13}C NMR spektrumu



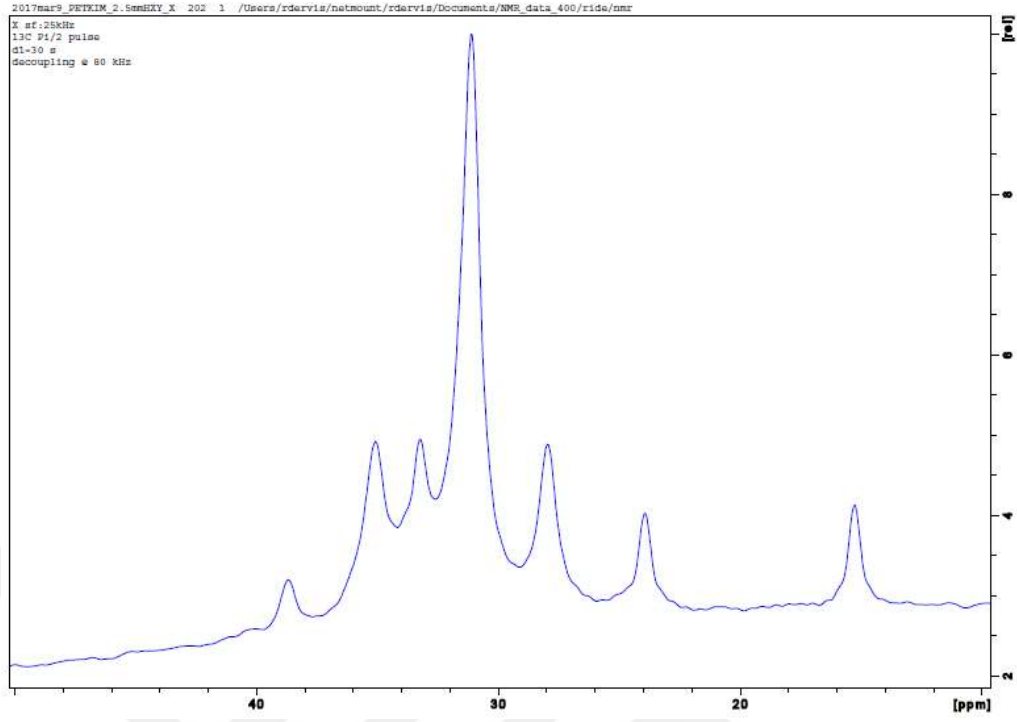
Şekil E.3: EOCW'nin ^1H NMR spektrumu



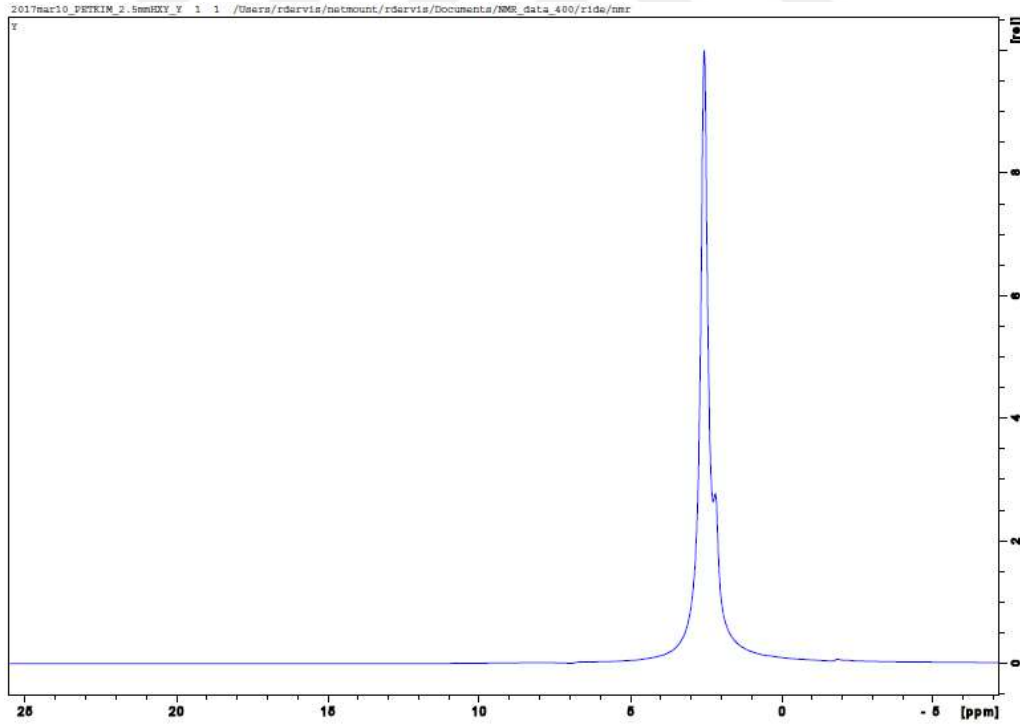
Şekil E.4: EOCW'nin ^{13}C NMR spektrumu



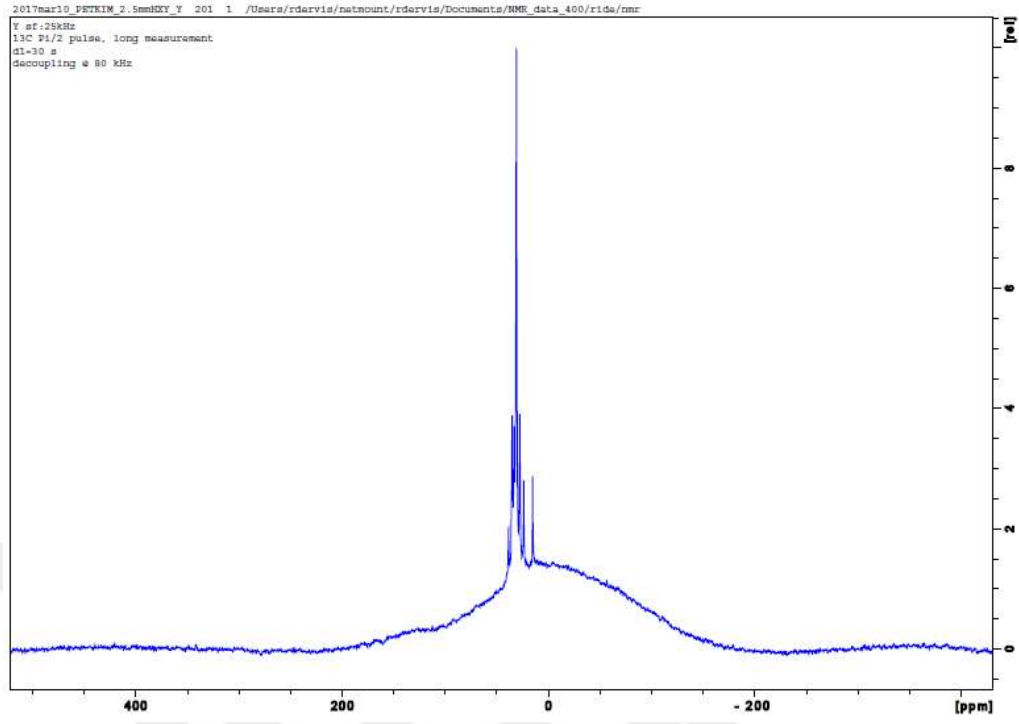
Şekil E.5: EOCX'in ^1H NMR spektrumu



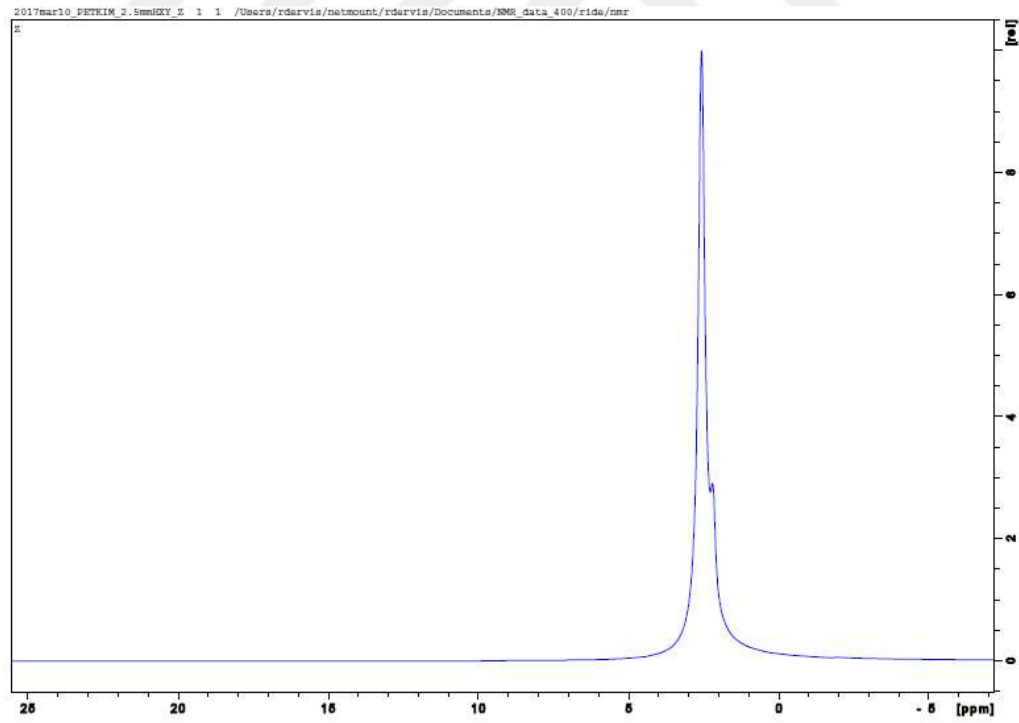
Şekil E.6: EOCX'in ^{13}C NMR spektrumu



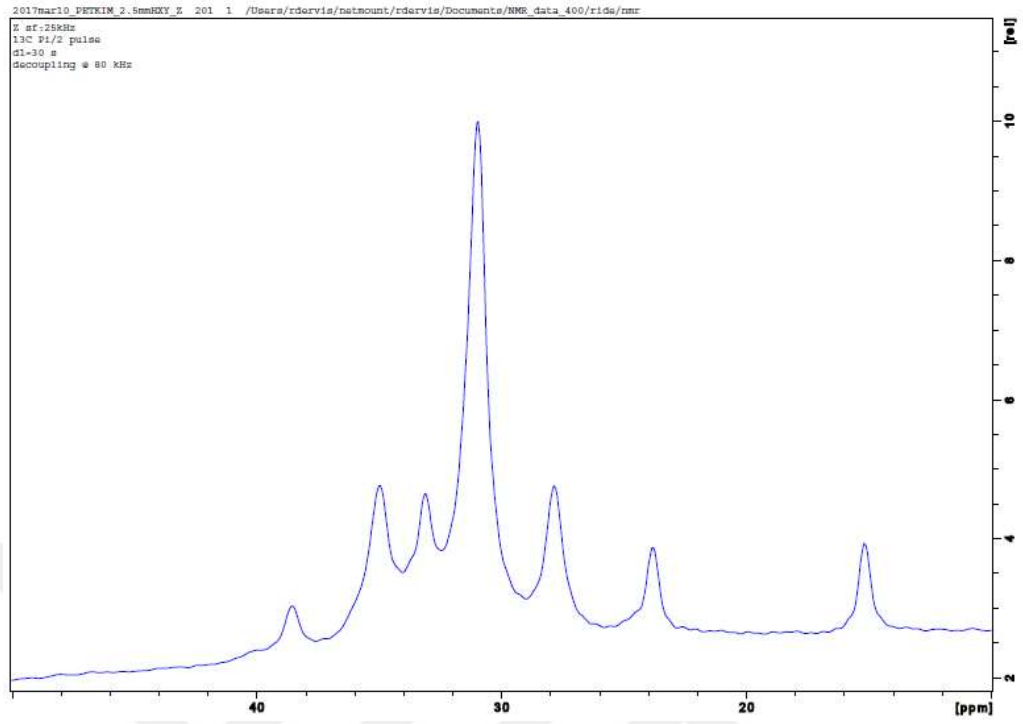
Şekil E.7: EOCY'nin ^1H NMR spektrumu



Şekil E.8: EOCY'nin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil E.9: EOCZ'nin ^1H NMR spektrumu



Şekil E.10: EOCZ'nin ^{13}C NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Alp Alparslan
Doğum Yeri	Bornova
Doğum Tarihi	07.12.1983
Uyruğu	☒ T.C. ☐ Diğer:
Telefon	+905334258382
E-Posta Adresi	aalpars@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Anadolu Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik-Mimarlık
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2005

Yüksek Lisans	
Üniversite	Ege Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Temel İşlemler ve Termodinamik
Mezuniyet Yılı	2007

Makale ve Bildiriler
Alparslan, A., Peker, S. “Mikroemülsiyon İçerisinde gelişen ZnO nano-çubuklarının Reolojik Davranışları”, Koloid ve Arayüzey Biliminde Nano Ölçekte Olaylar, Plovdiv/Bulgaristan, 20-22 Eylül 2007.
Alparslan, A., İkizler, B., Peker, S., “Misel Yapılarının Mikroemülsiyonların Reolojik Yapıları Üzerine Etkisi”, 7.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir/Türkiye, 5-8 Eylül 2006.
İkizler, B., Alparslan, A., Gürsoy, M., Peker, S., “Mikroemülsiyon Yöntemi ile Üretilen ZnO nano-çubuklarının Morfolojilerine Buhar Basıncı ve Bileşiminin Etkisi”, 5. Akdeniz Ülkeleri Kimya Mühendisliği Kongresi, Cetraro/İtalya, 24-29 Mayıs 2008.
İkizler, B., Alparslan, A., Peker, S., “Üretim Parametrelerinin ZnO nano-tanelerinin Şekli Üzerine Etkisi”, 8.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Malatya/Türkiye, 26-29 Ağustos 2008.
Peker, S., Yener, B., İkizler, B., Alparslan, A., Helvacı, Ş., “Kanın Reolojik Özellikleri”, 8.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Malatya/Türkiye, 26-29 Ağustos 2008.