

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FARKLI POLİETİLENLERİN PEROKSİTLE ÇAPRAZ  
BAĞLANMASINA RİJİT KOAJANLARIN ETKİSİ**

**FATMA GÜLER**

**KOCAELİ 2019**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

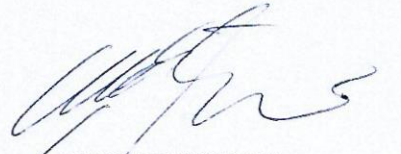
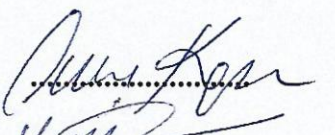
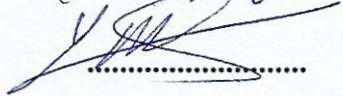
**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FARKLI POLİETİLENLERİN PEROKSİTLE ÇAPRAZ**  
**BAĞLANMASINA RİJİT KOAJANLARIN ETKİSİ**

**FATMA GÜLER**

**Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ**  
**Danışman, Kocaeli Üniversitesi**  
**Dr. Öğr. Üyesi Nurcan KAPUCU**  
**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi**  
**Dr. Öğr. Üyesi İlke ANAÇ**  
**Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniversitesi**

  
.....  
  
.....  
  
.....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 28.06.2019**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

“Farklı Polietilenlerin Peroksitle Çapraz Bağlanmasına Rijit Koajanların Etkisi” isimli bu çalışma, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Bu çalışma kapsamında, Polietilenin (PE) rijit koajanlar ve peroksit (PRX) varlığında çapraz bağlanmasıyla elde edilen karışımların fiziksel özellikleri karakterize edilmiştir. Literatür incelendiğinde, bu konu ile ilgili yapılan çalışma sayısı çok sınırlıdır. Bu sebeple, bu tez çalışmasının konusuyla ilgili çalışma yapacak araştırmacılara yol gösterici nitelikte olacaktır.

Bu tezin hazırlanması da dahil yüksek lisans eğitimim boyunca bana her zaman destek olan, bilgi ve deneyimleriyle yol gösteren, her zaman bana güvendiğini hissettiren, kendisiyle birlikte çalışma imkanı sağlayan ve benim polimer alanına yönelmemde önemli rol oynayan çok değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ’a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Akademik çalışmalarım sırasında bana bilgileri ve fikirleriyle her zaman katkıda bulunan, beni araştırmalarım sırasında motive eden ve çalışmalarımı daha iyi yürütmemi sağlayan Doç. Dr. Mehmet KODAL hocama teşekkür ediyorum.

Bu tez çalışması sırasında değerli bilgileri ve görüşleriyle bana vakit ayırıp yardımcı olan hocalarım Doç. Dr. Olcay MERT’e ve Doç. Dr. Mehmet YILMAZ’a teşekkür ediyorum.

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

Çalışmanın en başından sonuna kadar sağladıkları tüm önemli katkılarla, bu süreçteki bütün yardımları, bilgi ve fikir paylaşımları, motive eden konuşmaları ve dostlukları için Ezgi BİÇER’e, Gülşen KURT DEMİR’e ve Esra BAŞARAN’a teşekkür ediyorum.

Çalışma süresince beni sabırla ve anlayışla destekleyen ve bana inanan canım arkadaşlarım Berkan TAN’a, Yonca ÇOLAK’a, Tansu Daphne ÖMER’e, Ayşe ÖZÜKARA’ya, İlkay İrem ÖZBEK’e, Neşe KARASUNGUR’a ve Feyza SALİM’e tüm kalbimle teşekkür ediyorum.

Her zaman yanımda olup beni her zaman karşılıksız destekledikleri ve bana verdikleri sonsuz sevgi, duydukları sonsuz güven, gösterdikleri sabır, anlayış ve takdirleri için canım anneme, babama ve abime sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Haziran–2019

Fatma GÜLER

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ .....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	viii
ÖZET.....	x
ABSTRACT .....	xi
GİRİŞ .....	1
1. TEORİK BİLGİLER.....	3
1.1. Polietilen .....	3
1.1.1. Polietilen türleri.....	3
1.1.1.1. Düşük yoğunluklu polietilen.....	4
1.1.1.2. Yüksek yoğunluklu polietilen .....	5
1.1.1.3. Doğrusal düşük yoğunluklu polietilen .....	5
1.2. Katalizör Türlerine Göre Polietilenler .....	8
1.2.1. Phillips bazlı polietilenler .....	8
1.2.2. Ziegler-Natta bazlı polietilenler .....	9
1.2.3. Metalosen bazlı polietilenler .....	10
1.3. Polietilenin Yapısal Özellikleri.....	12
1.3.1. Molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı.....	12
1.3.2. Yan zincir uzunluğu ve yan zincir dağılımı .....	12
1.4. Çapraz Bağlı Polietilen .....	15
1.5. Çapraz Bağlama Yöntemleri .....	16
1.5.1. Işınlamayla çapraz bağlama .....	17
1.5.2. Silanla çapraz bağlama .....	18
1.5.3. Peroksitle çapraz bağlama.....	20
1.6. Peroksit Seçimi .....	22
1.7. Koajan Türleri .....	25
1.8. Literatür Taraması.....	30
1.9. Tezde Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri .....	33
1.9.1. Üretim teknikleri .....	33
1.9.1.1. Çift vidalı ekstruder.....	33
1.9.1.2. Sıcak pres .....	35
1.9.2. Karakterizasyon yöntemleri .....	36
1.9.2.1. Reolojik analiz .....	36
1.9.2.2. Çekme testi.....	36
1.9.2.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi.....	37
1.9.2.4. Termogravimetrik (TGA) analiz.....	38
1.9.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi.....	39
1.9.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) Analizi .....	39

1.9.2.7. Jel içeriği analizi .....	40
1.9.2.8. Optik mikroskop .....	40
2. MALZEME VE YÖNTEM .....	41
2.1. Malzemeler.....	41
2.2. Yöntem.....	42
2.2.1. Deneysel tasarım .....	42
2.2.2. Karışımların hazırlanması .....	42
2.3. Karakterizasyon Yöntemleri .....	44
2.3.1. Çekme testi.....	44
2.3.2. Reolojik analiz .....	44
2.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre .....	44
2.3.4. Termogravimetrik analiz.....	45
2.3.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi .....	45
2.3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....	45
2.3.7. Soxhlet ekstraksiyonu .....	45
2.3.8. Optik Mikroskop .....	45
3. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	46
3.1. Koajan-Matris Reaksiyon Mekanizması.....	46
3.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi .....	49
3.3. Reolojik Analiz .....	54
3.4. Jel İçeriği Tayini.....	80
3.5. Mekanik Özellikler .....	82
3.6. Termal Özellikler (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) .....	90
3.7. Termogravimetrik (TGA) Analiz .....	95
3.8. Optik Mikroskop .....	98
3.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	100
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	109
KAYNAKLAR .....	112
EKLER.....	122
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER .....	134
ÖZGEÇMİŞ .....	135

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Yaygın olarak kullanılan PE türlerinin gösterimi .....	4
Şekil 1.2.	EHC'nin kimyasal yapısı .....	7
Şekil 1.3.	EOC'nin kimyasal yapısı .....	7
Şekil 1.4.	Phillips katalizörü .....	8
Şekil 1.5.	Ziegler-Natta katalizörü .....	9
Şekil 1.6.	Etilen polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılan metalosen kompleksleri .....	10
Şekil 1.7.	Katalizörün polimer yapısına etkisi .....	11
Şekil 1.8.	Serbest radikal polimerizasyonunda UZD oluşum mekanizması .....	13
Şekil 1.9.	Serbest radikal polimerizasyonunda KZD oluşum mekanizması .....	13
Şekil 1.10.	a) Çapraz bağlanmamış PE b) Çapraz bağlanmış PE .....	16
Şekil 1.11.	Işınlamayla çapraz bağlama aşamaları.....	18
Şekil 1.12.	Silanla çapraz bağlama aşamaları .....	19
Şekil 1.13.	Peroksit yoluyla PE'nin çapraz bağlanması.....	21
Şekil 1.14.	BCUP'nin kimyasal yapısı .....	24
Şekil 1.15.	BCUP'nin termal dekompozisyonu.....	24
Şekil 1.16.	Çapraz bağlanma başlatma reaksiyonu .....	24
Şekil 1.17.	Çapraz bağlanma sonlandırma adımı.....	25
Şekil 1.18.	Bir peroksit koajan sisteminden elde edilen idealleştirilmiş ağ.....	26
Şekil 1.19.	Yaygın olarak kullanılan bazı koajanların kimyasal yapıları .....	27
Şekil 1.20.	Çok fonksiyonelli bir koajanın idealleştirilmiş gösterimi.....	28
Şekil 1.21.	Eş yönlü ve zıt yönlü dönen vidalar.....	34
Şekil 1.22.	Dikey konumlandırılmış laboratuvar tipi ekstruder.....	35
Şekil 1.23.	Sıcak pres ile kalıplama süreci.....	35
Şekil 1.24.	Bir polimerin tipik DSC eğrisi.....	38
Şekil 2.1.	Karışımları hazırlama aşamaları .....	43
Şekil 2.2.	Kesme presi ve kalıplar.....	44
Şekil 3.1.	PRX varlığında TAIC eklenmesiyle varsayılan reaksiyon mekanizması .....	46
Şekil 3.2.	PRX varlığında TMPTMA eklenmesiyle varsayılan reaksiyon mekanizması .....	47
Şekil 3.3.	PRX varlığında BPADM eklenmesiyle varsayılan reaksiyon mekanizması .....	48
Şekil 3.4.	LDPE/TAIC/PRX karışımına ait FTIR spektrumları .....	49
Şekil 3.5.	LDPE/TAIC/PRX karışımına ait yakınlaştırılmış FTIR spektrumları .....	50
Şekil 3.6.	LDPE/TAIC/PRX karışımına ait 1750-1650 cm <sup>-1</sup> ve 1600-1650 cm <sup>-1</sup> dalga boyundaki titreşimler .....	50
Şekil 3.7.	LDPE/TMPTMA/PRX karışımına ait FTIR spektrumları.....	51
Şekil 3.8.	LDPE/TMPTMA/PRX karışımına ait yakınlaştırılmış FTIR spektrumları .....	51
Şekil 3.9.	LDPE /TMPTMA/PRX karışımına ait 1750-1700 cm <sup>-1</sup> ve 1680-1630 cm <sup>-1</sup> dalga boyundaki titreşimler .....	52

Şekil 3.10. LDPE/BPADM/PRX karışımına ait FTIR spektrumları .....	53
Şekil 3.11. LDPE/BPADM/PRX karışımına ait yakınlaştırılmış FTIR spektrumları .....	53
Şekil 3.12. LDPE/BPADM/PRX karışımına ait 1625-1650 cm <sup>-1</sup> dalga boyundaki titreşimler .....	54
Şekil 3.13. LDPE/BPADM/PRX karışımlarına ait depo modülü grafiği .....	56
Şekil 3.14. LDPE/BPADM/PRX karışımlarına ait kayıp modülü grafiği .....	56
Şekil 3.15. LDPE/BPADM/PRX karışımlarına ait kompleks viskozite grafiği.....	57
Şekil 3.16. LDPE/TMPTMA/PRX karışımlarına ait depo modülü grafiği.....	58
Şekil 3.17. LDPE/TMPTMA/PRX karışımlarına ait kayıp modülü grafiği.....	58
Şekil 3.18. LDPE/TMPTMA/PRX karışımlarına ait kompleks viskozite grafiği.....	59
Şekil 3.19. LDPE/TAIC/PRX karışımlarına ait depo modülü grafiği .....	60
Şekil 3.20. LDPE/TAIC/PRX karışımlarına ait kayıp modülü grafiği .....	60
Şekil 3.21. LDPE/TAIC/PRX karışımlarına ait kompleks viskozite grafiği .....	61
Şekil 3.22. LLDPE-C8/BPADM/PRX karışımlarına ait depo modülü grafiği.....	62
Şekil 3.23. LLDPE-C8/BPADM/PRX karışımlarına ait kayıp modülü grafiği.....	62
Şekil 3.24. LLDPE-C8/BPADM/PRX karışımlarına ait kompleks viskozite grafiği.....	63
Şekil 3.25. LLDPE-C8/TMPTMA/PRX karışımlarına ait depo modülü grafiği.....	64
Şekil 3.26. LLDPE-C8/TMPTMA/PRX karışımlarına ait kayıp modülü grafiği.....	64
Şekil 3.27. LLDPE-C8/TMPTMA/PRX karışımlarına ait kompleks viskozite grafiği .....	65
Şekil 3.28. LLDPE-C8/TAIC/PRX karışımlarına ait depo modülü grafiği.....	66
Şekil 3.29. LLDPE-C8/TAIC/PRX karışımlarına ait kayıp modülü grafiği.....	66
Şekil 3.30. LLDPE-C8/TAIC/PRX karışımlarına ait kompleks viskozite grafiği.....	67
Şekil 3.31. LLDPE-C6/BPADM/PRX karışımlarına ait depo modülü grafiği.....	68
Şekil 3.32. LLDPE-C6/BPADM/PRX karışımlarına ait kayıp modülü grafiği.....	68
Şekil 3.33. LLDPE-C6/BPADM/PRX karışımlarına ait kompleks viskozite grafiği.....	69
Şekil 3.34. LLDPE-C6/TMPTMA/PRX karışımlarına ait depo modülü grafiği.....	70
Şekil 3.35. LLDPE-C6/TMPTMA/PRX karışımlarına ait kayıp modülü grafiği.....	70
Şekil 3.36. LLDPE-C6/TMPTMA/PRX karışımlarına ait kompleks viskozite grafiği .....	71
Şekil 3.37. LLDPE-C6/TAIC/PRX karışımlarına ait depo modülü grafiği.....	72
Şekil 3.38. LLDPE-C6/TAIC/PRX karışımlarına ait kayıp modülü grafiği.....	72
Şekil 3.39. LLDPE-C6/TAIC/PRX karışımlarına ait kompleks viskozite grafiği.....	73
Şekil 3.40. Farklı TAIC konsantrasyonlarındaki % jel içeriği.....	81

Şekil 3.41. Farklı TMPTMA konsantrasyonlarındaki % jel içeriği .....	81
Şekil 3.42. LDPE/Koajan/PRX karışımlarına ait kopmada uzama (%).....	83
Şekil 3.43. LDPE/Koajan/PRX karışımlarına ait kopma dayanımı (MPa).....	84
Şekil 3.44. LDPE/Koajan/PRX karışımlarına ait Young modülü (MPa).....	84
Şekil 3.45. LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarına ait kopmada uzama (%) .....	86
Şekil 3.46. LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarına ait kopma dayanımı (MPa) .....	87
Şekil 3.47. LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarına ait Young modülü (MPa) .....	87
Şekil 3.48. LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarına ait kopmada uzama (%) .....	89
Şekil 3.49. LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarına ait kopma dayanımı (MPa) .....	89
Şekil 3.50. LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarına ait Young modülü (MPa) .....	90
Şekil 3.51. XLDPE /Koajan/PRX karışımlarının TGA termogramları.....	95
Şekil 3.52. XLLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarının TGA termogramları .....	96
Şekil 3.53. XLLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarının TGA termogramları .....	97
Şekil 3.54. LDPE/Koajan/PRX karışımlarına ait optik mikroskop görüntüleri a)0,5 phr koajan içeren karışımlar b)2 phr koajan içeren karışımlar .....	98
Şekil 3.55. LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarına ait optik mikroskop görüntüleri a)0,5 phr koajan içeren karışımlar b)2 phr koajan içeren karışımlar .....	99
Şekil 3.56. LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarına ait optik mikroskop görüntüleri a)0,5 phr koajan içeren karışımlar b)2 phr koajan içeren karışımlar .....	100
Şekil 3.57. TAIC, TMPTMA ve BPADM içeren LDPE matrisli karışımların SEM görüntüleri .....	102
Şekil 3.58. TAIC, TMPTMA ve BPADM içeren LLDPE-C8 matrisli karışımların SEM görüntüleri .....	103
Şekil 3.59. TAIC, TMPTMA ve BPADM içeren LLDPE-C6 matrisli karışımların SEM görüntüleri .....	104
Şekil 3.60. LDPE/Koajan/PRX karışımlarına ait SEM görüntüleri (a-c) çapraz bağlanmamış karışımlar (b-d) çapraz bağlanmış karışımlar .....	106
Şekil 3.61. LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarına ait SEM görüntüleri (a-c) Çapraz bağlanmamış karışımlar (b-d) çapraz bağlanmış karışımlar .....	107
Şekil 3.62. LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarına ait SEM görüntüleri (a-c) Çapraz bağlanmamış karışımlar (b-d) çapraz bağlanmış karışımlar .....	108



## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1.	Farklı PE türlerine ait özellikler.....	14
Tablo 1.2.	Çapraz bağlanmanın PE'nin özelliklerine etkisi.....	17
Tablo 1.3.	Çapraz bağlama proseslerinin karşılaştırılması .....	22
Tablo 1.4.	Yaygın kullanılan peroksitlerin yarı ömür sıcaklıkları ve kimyasal yapıları .....	23
Tablo 1.5.	BCUP'ye ait özellikler.....	24
Tablo 2.1.	Çalışmalarda kullanılan malzemeler ve özellikleri.....	41
Tablo 2.2.	Kullanılan koajanlar ve kimyasal yapıları .....	42
Tablo 2.3.	Hazırlanan karışımlar ve yükleme oranları.....	42
Tablo 3.1.	LDPE/Koajan/PRX karışımlarının çapraz bağlanma derecesi ve çapraz bağ yoğunlukları .....	75
Tablo 3.2.	LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarının çapraz bağlanma derecesi ve çapraz bağ yoğunlukları .....	76
Tablo 3.3.	LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarının çapraz bağlanma derecesi ve çapraz bağ yoğunlukları .....	77
Tablo 3.4.	Farklı rijit koajanları içeren LDPE/PRX karışımlarının mekanik özellikleri .....	82
Tablo 3.5.	Farklı rijit koajanları içeren LLDPE-C8/PRX karışımlarının mekanik özellikleri .....	85
Tablo 3.6.	Farklı rijit koajanları içeren LLDPE-C6/PRX karışımlarının mekanik özellikleri .....	88
Tablo 3.7.	Farklı oranlarda rijit koajan içeren LDPE/PRX karışımlarının termal özellikleri .....	91
Tablo 3.8.	Farklı oranlarda rijit koajan içeren LLDPE-C8/PRX karışımlarının termal özellikleri .....	93
Tablo 3.9.	Farklı oranlarda rijit koajan içeren LLDPE-C6/PRX karışımlarının termal özellikleri .....	94
Tablo 3.10.	XLDPE /Koajan/PRX karışımlarının TGA analiz sonuçları .....	96
Tablo 3.11.	XLLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarının TGA analiz sonuçları.....	96
Tablo 3.12.	XLLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarının TGA analiz sonuçları.....	97

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$A_o$	: Malzemenin kesit alanı, (mm <sup>2</sup> )
$\Delta H_f$	: Erime entalpi değişimi
$\Delta H_m$	: Erime entalpisi, (J/g)
$\Delta H^*_m$	: Standart erime entalpisi, (J/g)
$\Delta l_c$	: Kristal tabaka kalınlığı, (nm)
$\epsilon$	: Kopmada uzama değeri
$F$	: Kuvvet, (N)
$G_{eq}$	: Denge elastik modülü
$\Lambda$	: Dalga boyu, (nm)
$L_o$	: Çekme testinde örneğin uzama bölgesindeki ilk boyu, (mm)
$\Delta L$	: Çekme testinde örneğin uzama bölgesinde oluşan uzunluğu, (mm)
$M_n$	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
$M_w$	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
$M_c$	: Çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı
$R$	: Gaz sabiti, (J/mol.K)
$T$	: Sıcaklık, (K)
$T_m$	: Erime sıcaklığı, (°C)
$T_m^o$	: Denge erime noktası, (°C)
$T_{max}$	: Maksimum bozunma sıcaklığı, (°C)
$t_g$	: Jelleşme zamanı, (sn)
$S$	: Gerilim, (MPa)
% $X_c$	: Kristalinite değeri, (%)
$\sigma$	: Zincir katlanma enerjisi, (erg/cm <sup>2</sup> )
$\phi$	: Ağırlık fraksiyonu
$v$	: Çapraz bağ yoğunluğu
$\rho$	: Yoğunluk, (g/cm <sup>3</sup> )
$W_o$	: İlk ağırlık, (g)
$W_k$	: Kuru ağırlık, (g)

### Kısaltmalar

BCUP	: Tert-butyl cumyl peroxide (Ter-bütil Kümil Peroksit)
BPADM	: Bisfenol A Dimetakrilat
EHC	: Ehtylene-Hexene Copolymer (Etilen-Hekzen Kopolimeri)
EOC	: Ehtylene-Octene Copolymer (Etilen-Okten Kopolimeri)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
HDPE	: High Density Polyethylene (Yüksek Yoğunluklu Polietilen)
KZD	: Kısa Zincir Dallanması
LDPE	: Low Density Polyethylene (Düşük Yoğunluklu Polietilen)
LLDPE	: Linear Low Density Polyethylene (Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen)

MDPE	: Medium Density Polyethylene (Orta Yoğunluklu Polietilen)
MFI	: Melt Flow Index (Eriyik Akış İndeksi)
MWD	: Molecular Weight Distribution (Moleküler Ağırlık Dağılımı)
PE	: Polietilen
PEX	: Crosslinked Polyethylene (Çapraz Bağlanmış Polietilen)
POM	: Polarize Optik Mikroskop
PRX	: Peroxide (Peroksit)
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TAIC	: Triallil İzosiyanürat
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TMPTMA	: Trimetilpropan Trimetakrilat
UHMWPE	: Ultra High Molecular Weight Polyethylene (Ultra Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen)
ULMWPE	: Ultra Low Molecular Weight Polyethylene (Ultra Düşük Moleküler Ağırlıklı Polietilen)
UZD	: Uzun Zincir Dallanması
XLDPE	: Crosslinked Low Density Polyethylene (Çapraz Bağlanmış Düşük Yoğunluklu Polietilen)
XLLDPE	: Crosslinked Linear Low Density Polyethylene (Çapraz Bağlanmış Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen)
VLDPE	: Very Low Density Polyethylene (Çok Düşük Yoğunluklu Polietilen)

## FARKLI POLİETİLENLERİN PEROKSİTLE ÇAPRAZ BAĞLANMASINA RİJİT KOAJANLARIN ETKİSİ

### ÖZET

Bu tezin amacı rijit kimyasal yapılı koajanların peroksitle (PRX) çapraz bağlanan farklı polietilenler (PE) üzerine etkisinin incelenmesidir. Bu çalışmada PE türleri olarak düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve yan zincir uzunluğuna göre iki tür lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE-C6 ve LLDPE-C8) kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak ter bütil kümil peroksit (BCUP) seçilmiştir ve 1 phr oranında alınmıştır. Koajan olarak triallil izosiyanürat (TAIC), trimetilpropan trimetakrilat (TMPTMA) ve bisfenol a dimetakrilat (BPADM) farklı konsantrasyonlarda (0,5, 1, 2 phr) kullanılmıştır. PE/Koajan/PRX karışımları eriyik harmanlama ile hazırlanmış ve sıcak pres yardımıyla çapraz bağlanmıştır. Karışımların reolojik, mekanik, termal, yapısal ve morfolojik özellikleri koajan türü, koajan konsantrasyonu ve PE türü parametrelerinin fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Reolojik analiz sonuçları, çapraz bağ yoğunluğunun artan koajan konsantrasyonu ile paralel bir şekilde yükseldiğini göstermiştir. Çapraz bağlı yapı yoğunlaştıkça elastik davranış gelişerek kompleks viskoziteyi arttırmıştır. Ayrıca PE türlerinden LLDPE-C6'nin kısa yan zincirleriyle çapraz bağlanma reaksiyonunu desteklediği anlaşılmıştır. Reoloji sonuçları jel içeriği analiziyle desteklenmiştir. Çekme testi bulgularına göre, çapraz bağlı karışımlarda düşük kopma uzaması, yüksek çekme dayanımı ve elastik modül gibi istenilen mekanik özellikler artan koajan oranlarıyla elde edilmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analiziyle artan çapraz bağlanmayla birlikte PE zincirlerinin kristaliniteyi azalttığı gözlenmiştir. Tüm PE türleri için sahip olduğu yüksek reaktivite ile TAIC en etkin koajan olarak belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Çapraz Bağlanma, Koajan, Peroksit, Polietilen, Reoloji.

## **THE EFFECT OF RIGID COAGENTS ON CROSSLINKING OF DIFFERENT POLYETHYLENES BY PEROXIDE**

### **ABSTRACT**

The aim of this thesis is to study the effect of rigid chemical structured coagents on different polyethylenes (PE) crosslinked by peroxide (PRX). In this study, low density polyethylene (LDPE) and two types of linear low density polyethylenes according to the side chain length (LLDPE-C6 and LLDPE-C8) are used as PE varieties. Tert-butyl cumyl peroxide (BCUP) is chosen as crosslinker and taken rate of 1 phr. Triallyl isocyanurate (TAIC), trimethylpropane trimethacrylate (TMPTMA) and bisphenol a dimethacrylate (BPADM) are used as coagents with different concentration (0.5, 1, 2 phr). PE/Coagent/PRX blends are prepared by melt blending and crosslinked by hot press. The rheological, mechanical, thermal, structural and morphological properties of the blends are investigated as a function of the coagent type, coagent concentration and PE type parameters. Rheological analysis results showed that the crosslink density increased in parallel with increasing concentration of coagent. According as the crosslinked structure gets intensive, elastic behaviour develops and it increases complex viscosity. In addition, it is understood that LLDPE-C6 from the PE types supports the crosslinking reaction with the short side chains. Rheology results are supported by gel content analysis. As for tensile test results, the requested mechanical properties in crosslinked blends such as low elongation at break, high tensile strength and elastic modulus, are obtained by raising coagent rates. It is observed in differential scanning calorimetry (DSC) analysis that PE chains reduce crystallinity with increasing crosslinking. For all PE types, TAIC is determined as the most effective coagent with its high reactivity.

**Keywords:** Crosslinking, Coagent, Peroxide, Polyethylene, Rheology.

## GİRİŞ

Polietilen (PE) en önemli termoplastiklerden biridir, ancak düşük erime noktası, hidrokarbonlardaki çözünürlük veya şişme, strese karşı çatlama eğilimi nedeniyle kullanım alanları kısıtlanmıştır [1, 2]. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için, PE çapraz bağlanmaktadır [1, 2]. Çapraz bağlı polietilen, yüksek sıcaklıklara dayanması gereken bir dizi endüstriyel uygulama için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür uygulamalara örnek olarak tel ve kablo kaplama, sıcak su boruları ve buhara dayanıklı gıda ambalajı verilebilir [3].

Polietilen, peroksit, silan ve ışınlama olmak üzere üç farklı yöntemle çapraz bağlanabilir [3]. Polietilen, çapraz bağlama kabiliyeti sağlamak için fonksiyonel bir gruba sahip değildir. Bu nedenle, ele alınan ana tepkime, serbest radikal mekanizmasını içerir [4, 5]. Polietilenin, peroksit (PRX) kullanılarak çapraz bağlanması, kontrollü ayrışma oranı, yan reaksiyonların azlığı ve ekonomik süreçler nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır [6].

Koajanlar, iki veya daha fazla reaktif çift bağa sahip düşük moleküler ağırlıklı çok fonksiyonlu organik moleküllerdir [7, 8]. Peroksitlerin homolitik bölünmesi ile oluşan serbest radikallere karşı son derece reaktiftirler. Koajanlar, zincir kesilmesi ve orantısız sonlanma gibi PRX radikallerini tüketen yan reaksiyonların oluşmasını engeller. Peroksitlerle birlikte koajanların sinerjik kullanımı, çapraz bağlanma yoğunluğunu ve verimliliğini arttırarak nihai ürünün termal dayanımını ve mekanik özelliklerini geliştirir [7-9].

Kullanılan koajanların esnek veya rijit olması ve miktarı, bu koajanların polimer matris ile oluşturacağı ağ yapının, fiziksel, mekanik, termomekanik özelliklerini oldukça etkilemektedir. Koajanların reaktivitesinin içerdikleri fonksiyonel grup sayısına ve polaritelerine bağlı olduğu bilinmektedir [9].

Bu tez kapsamında rijit koajan olarak sınıflandırılan triallil izosiyanürat (TAIC), trimetilpropan trimetakrilat (TMPTMA) ve bisfenol A dimetakrilat (BPADM)

kullanılmıştır. Daha fazla reaktif grup içeren TAIC ve TMPTMA koajanlarının PE makrodikalleriyle daha fazla çapraz bağlanması beklenmektedir. Daha polar yapıda olan BPADM'nin ise apolar olan PE matrisiyle yeterli üç boyutlu ağ yapısı oluşturamayacağı düşünülmektedir.

Bu çalışma kapsamında; çapraz bağlanma verimliliğinin artırılması için koajanlar kullanılarak PRX yardımıyla çapraz bağlı polietilen karışımlarının üretilmesi ve ısı, mekanik, yapısal, reolojik ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmada kullanılan koajanların, PE zincirleri arasında rijit köprüler kurarak çapraz bağlanmayı arttırması ve bunun sonucunda mekanik, termal ve reolojik özellikleri geliştirmesi beklenmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında literatürde ilk defa, düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve iki farklı lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE-C6, LLDPE-C8) için özellikler karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bununla birlikte koajan konsantrasyonunun ve türünün PE/PRX karışımlarına etkileri ele alınmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında, Bölüm 1' de ilk olarak polietilen, polietilen yapısı, çapraz bağlama, PRX ve koajan hakkında genel bilgi verilmiştir. Literatür çalışmaları anlatılmıştır. Çalışmada kullanılan üretim ve karakterizasyonun yapılacağı cihazlar hakkında teknik bilgiler detaylıca açıklanmıştır. Bölüm 2'de ise çalışmada kullanılan malzemeler ve deneysel tasarım hakkında bilgiler olup, aynı zamanda üretim ve karakterizasyon aşamasında kullanılacak deneysel yöntemlerden söz edilmiştir. Çalışmanın 3. bölümünde deneysel bulgular belirtilmiş ve neden sonuç ilişkileri tartışılmıştır. Çalışmanın 4. bölümünde ise elde edilen tüm sonuçlar verilmiştir.

## 1. TEORİK BİLGİLER

### 1.1. Polietilen

PE, 1933'te İngiliz endüstri devi Imperial Chemical Industries (ICI) 'da Reginald Gibson ve Eric Fawcett tarafından keşfedilmiştir. Bu yaygın olarak kullanılan termoplastik, bir etilen ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) tekrarlanan biriminin polimerizasyonu ile elde edilir ve  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_n$  formülüyle ifade edilir. Nihai ürünün istenen özelliklerine bağlı olarak, çeşitli katalizörlerden birinin varlığında yüksek basınç ve sıcaklıklarda üretilir. Diğer poliolefin grubundaki polimerlerle, cam, metal veya kâğıt gibi alternatif malzemelere oranla yüksek performans sunan çok yönlü bir materyaldir [10]. PE, mükemmel mekanik özelliklerinin yanı sıra iyi ısıl kararlılık ve yüksek kimyasal direnç sergiler [11].

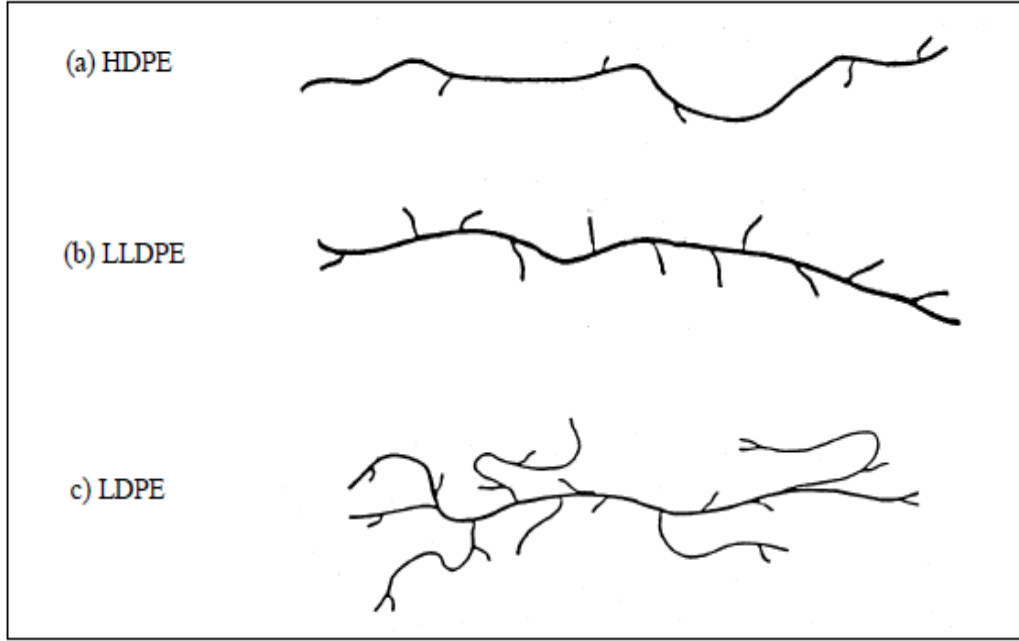
PE, amorf ve kristalin bölgeyi bir arada içeren yarı kristal bir polimerdir. Farklı dallanma yapıları, kristallliği ve dolayısıyla yoğunluğu etkiler [12]. PE'nin fiziksel ve mekanik özellikleriyle darbe, gerilme mukavemeti, sertlik, berraklık ve parlaklık gibi uygulamaları zincir mikro yapıları ile yönetilmesine rağmen, büyük ölçüde kristalleşme kinetiği, kristallik ve erime sıcaklığı gibi kristalleşme davranışları tarafından da belirlenir. Kristalizasyon davranışı, polimerin işlenmesinde büyük önem taşımaktadır. Kristalleşme yeteneği, kristalleşme koşullarının yanı sıra zincir bileşimi ve mikro yapıdan da etkilenmektedir [13]. Literatürdeki çalışmalar, bir metil grubundan daha büyük olan yan dalların kristal yapıdan ayrıldığını ortaya koymuştur. Bu nedenle yapıya komonomerin eklenmesi, polimer ana zincirinin katlanmasını zorlaştırarak kristal oluşumunu engeller. Kristal yapısı dışında kalan kısım ise amorf bölgeyi oluşturur [14].

#### 1.1.1. Polietilen türleri

PE'ler, zincir yapılarına bağlı olarak ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (UHMWPE), ultra düşük moleküler ağırlıklı polietilen (ULMWPE) yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (HMWPE), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), orta yoğunluklu



polietilen (MDPE), doğrusal düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve çok düşük yoğunluklu polietilen (VLDPE) gibi birçok sınıfa ayrılabilir. Poliolefin temelli termoplastikler arasında yaygın olarak PE'nin doğrusal bir homopolimeri olan HDPE ve dallanmış yapıda olan LLDPE ve LDPE kullanılmaktadır [15]. Şekil 1.1.'de yaygın olarak kullanılan üç tür polietilenin zincir yapıları gösterilmektedir [12].



Şekil 1.1. Yaygın olarak kullanılan PE türlerinin gösterimi

#### 1.1.1.1. Düşük yoğunluklu polietilen

Düşük yoğunluklu polietilen reçineler, yüksek basınçta etilenin radikal polimerizasyonu ile sentezlenen polimerlerdir. Etilen, radikal mekanizma aracılığıyla yüksek basınçta polimerize edildiğinde, radikal reaksiyonların özelliklerine bağlı olarak farklı tipte birçok yan dal paralel olarak oluşturulmaktadır. Bu dallar doğrusal veya dallanmış alkil gruplarıdır. Dalların uzunlukları, her polimer molekülü içinde geniş ölçüde değişmektedir [15]. Metil grubundan izooktil grubuna kadar kısa zincirli dallarla birlikte birkaç bin kadar karbon atomu içerebilen uzun zincirli dallar olmak üzere iki tür dallanmayı içerir [15, 16]. Düşük yoğunluklu polietilenin üretildiği yüksek basınçlı polimerizasyon işleminin doğasından ötürü, etil ve bütül dalları sık sık birlikte kümelenmekte, dallanmamış omurga tarafından ayrı tutulmaktadır. Uzun zincirli dallar ana zincirin uzunluğu boyunca rastgele aralıklarla meydana gelir.

LDPE molekülleri, HDPE'ye kıyasla çok sayıda yan dal içermelerinden ötürü, reçine yoğunluğunu düşürerek kristalleşme kabiliyetlerini yok ederler. LDPE reçinelerinin tipik olarak yaklaşık 0,90-0,94 g/cm<sup>3</sup> aralığında yoğunlukları vardır [16].

#### **1.1.1.2. Yüksek yoğunluklu polietilen**

Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), kimyasal olarak saf polietilene en yakın yapıdır. Yüksek yoğunluklu polietilen reçineler tipik olarak yaklaşık 0,94-0,97 g/cm<sup>3</sup> aralığında yoğunluklara sahiptir [16]. HDPE, çok düşük dallanma seviyesi içermesi nedeniyle bazen doğrusal polietilen (LPE) olarak adlandırılır [16].

HDPE'nin ticari üretimi 1956'da Phillips Petroleum şirketi (Amerika Birleşik Devletleri) ve Hoechst (Avrupa) tarafından başlatılmıştır. HDPE, dünyada üretilen en büyük hacimli termoplastik ürünlerden biridir. HDPE, %80'e varan kristallik oranı ile oldukça lineer ve apolar bir termoplastiktir. Lineer yapısından ötürü, moleküller kendilerini akış yönünde hizalama eğilimindedir ve bu da film yırtılma mukavemetinin LDPE veya LLDPE'ye kıyasla çok daha düşük olmasına neden olur. HDPE ve LLDPE çözelti, bulamaç veya gaz fazı işlemleriyle üretilmektedir [17].

HDPE reçineleri, yüksek sertlik ve yüksek erime noktası dolayısıyla yüksek ısı direnci sergilemektedir. Bununla birlikte doğrusal HDPE'ler, çevresel stres çatlamaına karşı düşük bir direnç göstermektedir. Çevresel stres çatlama direncini geliştirmek için 1-propilen, 1-büten, 1-hekzen veya 1-okten gibi az miktarda başka bir  $\alpha$ -olefin komonomerleri polimer omurgasına dahil edilmiştir [18].

#### **1.1.1.3. Doğrusal düşük yoğunluklu polietilen**

Doğrusal düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) reçineler, rastgele aralıklarla kısa alkil gruplarına bağlanan doğrusal polietilen omurgalara sahip moleküller içerir. Bu polietilen türü, etilenin 1-büten, 1-hekzen, 1-okten gibi alkenlerle polimerizasyonu ile üretilir [19, 20]. Üretiminde yaygın olarak karşılaşılan yan dallar etil, bütül veya hekzil grupları olmasına rağmen hem doğrusal hem de dallanmış diğer çeşitli alkil grupları da görülebilir. Ana zincir boyunca ortalama 25–100 karbon atomu diziliminde bir dal ayrımı görülür [16]. Doğrusal düşük yoğunluklu polietilen reçineler düşük seviyelerde uzun zincir dallanması (UZD) da içerebilir, fakat düşük yoğunluklu polietilende

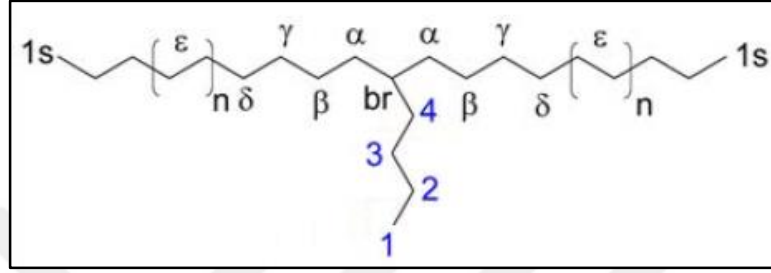
olduğu gibi aynı derecede dallanma karmaşıklığı yoktur. LLDPE, kısa zincir dallanmasına (KZD) sahip uzun doğrusal moleküller içerir. UZD uzunluğu kullanılan komonomer tipinin bir fonksiyonudur [19]. Molekül ağırlık dağılımı HDPE ve LDPE 'den daha dardır [19]. LLDPE'nin yapısında bulunan dallar bir dereceye kadar kristalleşmeyi engeller ve yoğunluğu yüksek yoğunluklu polietilene göre daha azdır [20]. Yaklaşık 0,90–0,94 g/cm<sup>3</sup> yoğunluk aralığındadır [16].

LLDPE, LDPE ile kıyaslandığında potansiyel olarak daha yüksek kristallik ve daha yüksek sertliğe neden olan sabit bir uzunluğa sahip benzer dallardan meydana gelmiştir [20]. Bununla birlikte, LLDPE darbe, çekme dayanımı ile yırtılma direnci, yüzey parlaklığı, çevresel strese daha fazla direnç ve optik özellikler açısından LDPE'den daha üstündür [20, 21]. Bu faktörler son yıllarda tipik LDPE'lere karşı LLDPE'nin üstünlüğüne katkıda bulunmuştur [20]. Bu olumlu özelliklerin haricinde LLDPE eriyikleri, aynı eriyik indeksine sahip LDPE ile kıyaslandığında işleme koşullarında daha yüksek kayma viskozitesi ve daha düşük uzama viskozitesi gösterir. Bu dezavantajlar esas olarak dar bir moleküler ağırlık dağılımı (MWD) ile KZD ve düşük UZD'ye sahip birçok LLDPE'nin özel moleküler yapısından kaynaklanmaktadır. Düşük UZD varlığının sebep olduğu düşük eriyik mukavemeti, LLDPE'nin düşük gerinim sertleşmesine, film üfleme operasyonlarında zayıf kabarcık stabilitesine yansımaktadır [22].

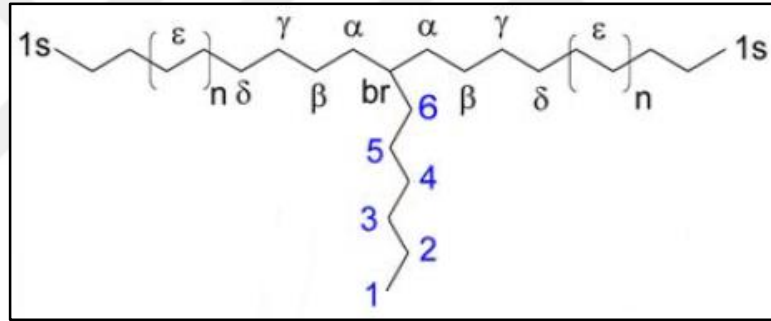
Etilen okten kopolimer (EOC), etilen ve komonomer dizisinin seçici polimerizasyonunun gerçekleştiği kısıtlı geometri katalizör teknolojisiyle üretilir. EOC içerisinde bulunan komonomerler, malzemenin kristalinitesini bozarak esnekliğin artırılmasını sağlar. EOC'ler termoplastikler gibi işlenebilir ve aynı zamanda elastomerler gibi harmanlanabilir. Polimer yapısı, moleküler ağırlık dağılımı ve komonomer bileşiminin kontrol edilmesiyle EOC'lerin istenilen performansa ulaşmaları sağlanabilir. EOC'lerin bazı olumlu özellikleri arasında daha iyi karışabilirlik, daha düşük ağırlık ve doğal UV kararlılığı bulunur. Ayakkabı, conta, otomotiv iç hava kanalları, sızdırmazlık malzemeleri ve tamponlama materyalleri veya köpükler gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar [23].

EOC ve Etilen hekzen kopolimerinde (EHC), kısa zincirler PE omurgasına komonomerler yardımıyla düzensiz ve yarı-düzenli bir şekilde yerleştirilmektedir.

Polimerizasyon sırasında komonomerdeki iki karbon birimi, ana zincire dahil olmakta ve kalan komonomer karbonları da kısa yan zincir yapısını oluşturmaktadır [15]. Etilenin 1-hekzen ile polimerizasyonu sonucunda EHC elde edilmektedir. Şekil 1.2’de EHC’nin kimyasal yapısı gösterilmiştir. Etilenin 1-okten ile polimerizasyonu sonucunda ise EOC oluşmaktadır. Şekil 1.3’te EOC’nin kimyasal yapısına yer verilmiştir.



Şekil 1.2. EHC’nin kimyasal yapısı



Şekil 1.3. EOC’nin kimyasal yapısı [21]

Genel olarak, yüksek moleküler ağırlıklı bir komonomer içeriği, uç uca mesafeleri iki ya da daha fazla kristale katılabilmek için yeterince uzun olduklarından, bağ zincirleri oluşturabilmektedir. Bu bağlantı (tie chain), polimere delinme veya darbe yoluyla uygulanan gerilimin, hem amorf faza hem de kristalin faza iletilerek sistem içinde dağılmasını sağlar. Böylelikle polimerin dayanım ve yırtılma özelliklerini önemli ölçüde iyileştirir. Bağlantı zinciri konsantrasyonu ayrıca kullanılan komonomer tipine de bağlıdır. Kısa zincirli dal ne kadar uzunsa, daha çok bağ zincirleri oluşur.

Bu nedenle, belirli bir yoğunluktaki bağ zinciri uzunlukları komonomer içeriğine göre küçükten büyüğe doğru, 1-büten, 1-hekzen ve 1-okten şeklinde sıralanmaktadır [14]. Bu bilgiye dayanarak EOC’nin EHC’ye göre daha uzun bağ zinciri içerdiği söylenebilir.

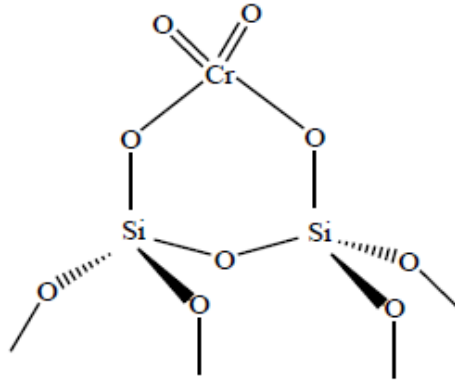
## 1.2. Katalizör Türlerine Göre Polietilenler

PE'lerin fiziksel, mekanik ve reolojik özelliklerini belirleyen zincir topolojisi, dallanma miktarı ve dağılımı, moleküler ağırlık ve dağılımı gibi etkenler, farklı katalizör sistemleriyle kontrol edilebilir [13]. Günümüzde üç ana geçiş metali katalizörü ticari olarak doğrusal polietilenler (HDPE ve LLDPE) üretmek için kullanılmaktadır: Phillips krom oksit bazlı katalizörler, Ziegler titanyum katalizörleri ve metalosen katalizörleri [24].

### 1.2.1. Phillips bazlı polietilenler

Phillips katalizörleri, krom oksit ve türevleriyle oluşturulmuştur. Phillips veya krom oksit katalizörleri, alken polimerizasyonu için kullanılan ilk geçiş metali katalizörleridir. J. P. Hogan ve R. L. Banks tarafından (ABD) 1950'lerin başlarında keşfedilmiştir. Hogan ve Banks'in bu çalışması 1958'de patentlenmiştir. Phillips Petroleum Şirketi, etilenin yüksek molekülü ve oldukça kristalli etilen homopolimerlere polimerizasyonu için bu katalizörleri yaygın olarak kullanmıştır.

Phillips katalizörü, silikanın inorganik bir krom bileşiği olan  $CrO_3$  veya çeşitli CrIII tuzları ile emdirilmesinin ardından oksijen içinde kalsinasyon yoluyla hazırlanır. Etilen ile temas ettikten sonra, metal indirgenir ve sonuçta katalitik olarak aktif olan bölgeler oluşturulur [25]. Phillips katalizörleri farklı reaktif bölgelerle farklı zincir uzunluklarında kopolimerler üretir. Zincir uzunluklarının farklı oluşu geniş molekül ağırlık dağılımına sebep olur. MWD değeri diğer iki katalizöre göre daha geniştir ve yaklaşık 20 civarındadır [24]. Şekil 1.4'te farklı reaktif bölgesi bir Phillips katalizörünün yapısı gösterilmektedir.

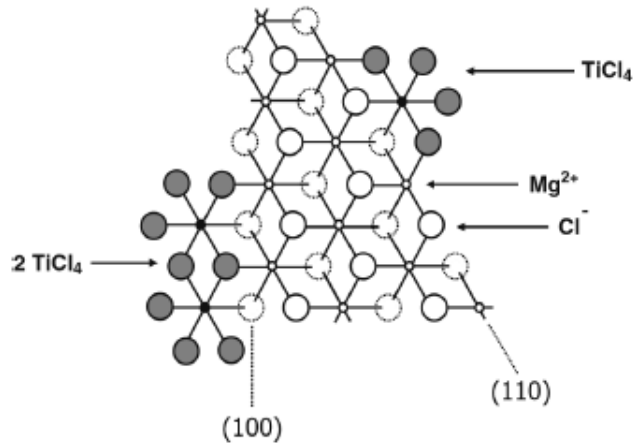


Şekil 1.4. Phillips katalizörü [17]

### 1.2.2. Ziegler-Natta bazlı polietilenler

Ziegler–Natta katalizörleri, Karl Ziegler ve Giulio Natta tarafından 1950'lerin başında, alken polimerizasyonu için katalitik olarak ilk aktif bölgelerin keşfedilmesiyle bulunmuştur. Bu katalizörler, 1956'dan itibaren çeşitli polimerik malzemelerin ticari üretiminde kullanılmıştır. Ziegler–Natta katalizörlerinin kullanımı, HDPE'nin ve izotaktik polipropilenin (i-PP) üretilmesi ve ticarileştirilmesiyle endüstriyel ürünlere dönüştürülmüştür. Magnezyum klorürü ( $MgCl_2$ ) destek olarak kullanan Ziegler katalizörleri, poliolefinlerin üretimi için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [25].

Heterojen Ziegler-Natta katalizörleri, farklı komonomer reaktivite oranları, zincir transfer oranları ve yayılma oranları ile karakterize edilen çoklu aktif bölge tiplerine sahiptir. Böylelikle bu eşsiz özellikteki katalizörlerle heterojen mikro yapıya sahip poliolefinler üretilmektedir [25]. Heterojen mikro yapı, kimyasal bileşim dağılımı veya kısa zincirli dallanma dağılımlarına (KZDD) yansımaktadır. Bu durum zincir uzunluğu dağılımındaki farklılıktan kaynaklanan çeşitli biçimlerde polimer oluşumuyla sonuçlanır [24, 25]. Moleküler ağırlık dağılımı geniş bir aralıkta olup yaklaşık 4 değerindedir [24]. Şekil 1.5'te çok sayıda reaktif bölgeyi içeren Ziegler-Natta katalizörünün yapısı verilmektedir.



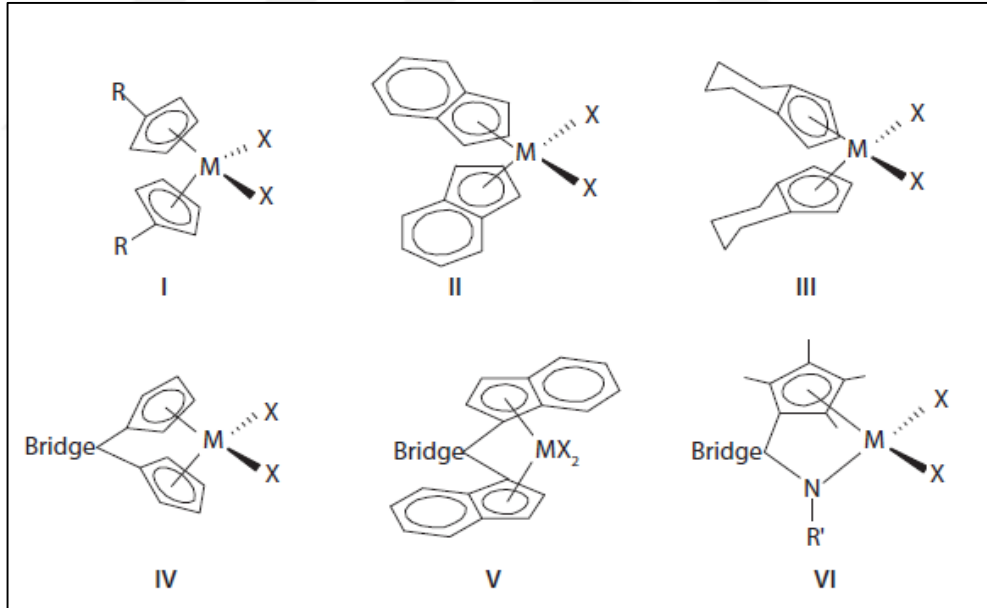
Şekil 1.5. Ziegler-Natta katalizörü [17]

Literatürde HDPE'nin üretiminde kullanılan katalizör türüne göre bir zincir kesilmesi veya çapraz bağlanma reaksiyonu geçirebileceği bildirilmiştir. Örneğin, yapılan bir çalışmada, Cr bazlı katalizör kullanılarak üretilen HDPE, zincir kesilmesi

reaksiyonuna uğrarken, Ziegler Natta katalizörüyle üretileninin çapraz bağlama reaksiyonu gerçekleştirdiği görülmüştür [26].

### 1.2.3. Metalosen bazlı polietilenler

Metalosen katalizörleri çoğunlukla, HDPE ve LLDPE reçinelerinin sentezinde, dar bir MWD ve yüksek bileşimsel homojenlik elde etmek için kullanılmaktadır. 1976 yılında Kaminsky ve Sinn'in zirkonosan ( $Cp_2ZrCl_2$ ) komplekslerinin yapısını geliştirerek elde ettiği çok reaktif katalizörlerdir. Bu katalizörler ya çözelti olarak kullanılır ya da inert taşıyıcılar üzerinde desteklenir. Bütün metalosen katalizörler iki bileşen içermektedir. Bunlardan birincisi bir geçiş metali ihtiva eden metalosen kompleksi, ikinci bileşen ise bir kokatalizör olarak kullanılan özel bir organoalüminyum bileşik olan metilalumoksan (MAO) veya bir floroaromatik bor bileşiğidir [27]. Şekil 1.6'da etilen polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılan metalosen komplekslerinin yapısı sunulmaktadır.



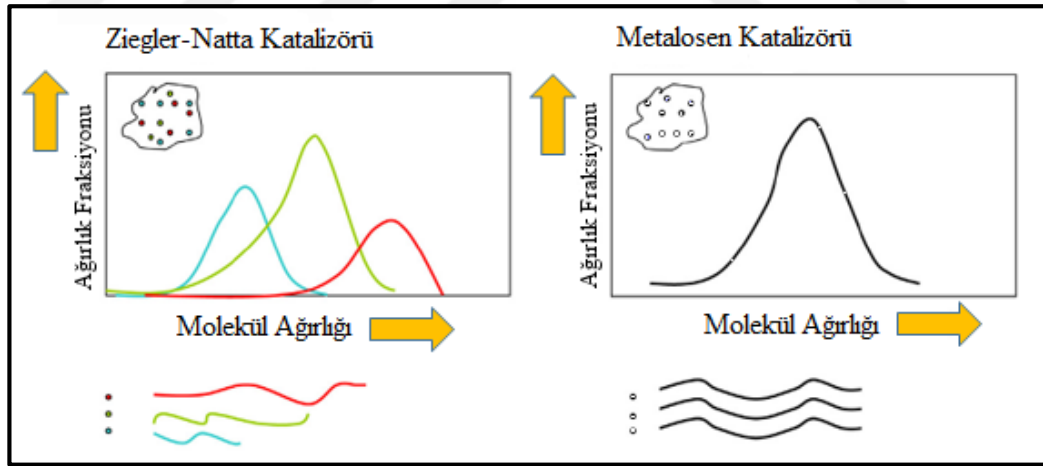
Şekil 1.6. Etilen polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılan metalosen kompleksleri [27]

Bu katalizörler tek bir aktif bölgeye sahiptir ve böylelikle yüksek sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ) değerlerine ve dar bir MWD'ye sahip olan polietilenler üretmek mümkündür. Dar MWD, zayıf işlenebilirlik ile sonuçlanır. Malzemelerin kayma duyarlılığı azalır ve düşük kayma oranlarında yüksek eriyik kırılması sergilerler. Bu nedenle metalosen katalizörlerle üretilmiş LLDPE'ler, belli bir ürün miktarında

viskoziteyi arttırarak ekstruderde daha yüksek basınçlara yol açarlar [28]. Polimer omurgasına bir miktar UZD eklenmesi, polimer işlemede tercih edilmeyen yüksek viskoziteyi azaltıp MWD'yi genişleterek işlenebilirliği arttırmaktadır [13].

LLDPE kopolimerlerin sentezinde yer alan tek merkezli metalosen katalizörleri, çeşitli polimer zincirlerinde eş biçimli bir komonomer dağılımına izin verir. Farklı polimer zincirlerindeki komonomerlerin dağılımları, zincir uzunluğundan bağımsız olarak birbirleriyle aynıdır. Bu, çeşitli polimer zincirleri arasında geniş bir komonomer dağılımı sağlayan Ziegler-Natta bazlı sistemlere zıttır. [20]. Metalosen katalizörler varlığında çok çeşitli siklik, alifatik ve aromatik komonomerler homojen bir şekilde polimere dahil edilebilir. Bununla birlikte KZD ve UZD miktarı da kontrol edilebilmektedir [29].

Şekil 1.7'de bir Ziegler-Natta sisteminin ve bir metalosen katalizörünün polimer yapısı üzerindeki etkisi sunulmaktadır. Bir Ziegler-Natta sistemi farklı aktif merkezlerden oluşur, her merkez bir makro molekül oluşturur, bu da metalosen katalizörlerine kıyasla daha geniş bir MWD ile sonuçlanır [19].



Şekil 1.7. Katalizörün polimer yapısına etkisi [19]

LDPE, tel ve kablo uygulamalarında ve film/ambalaj sektöründe geniş kullanım alanı bulmasına karşın, yavaş yavaş yerini LLDPE reçinelerine bırakmaktadır. Bununla birlikte, LDPE içerisindeki dallanmış yapılardan kaynaklanan dolaşıklıklar iyi işlenebilirlik ve yüksek eriyik mukavemeti sağlamaktadır. Bu dolaşıklıkların önemi düşünüldüğünde, UZD'nin lineer poliolefin reçinelerine, tek merkezli katalizörlerin varlığında kontrollü bir şekilde yerleştirilmesi planlanmaktadır [12].



### 1.3. Polietilenin Yapısal Özellikleri

#### 1.3.1. Molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı

Molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı polimerin dallanma mekanizmasını değerlendiren kriterlerden biridir. Polimer işlemede molekül ağırlığı ve molekül ağırlık dağılımı, polimer özelliklerinin belirleyicileri olarak işlev gören temel özellikleri temsil eder [30]. Zincir uzunluğu dağılımı ve dolayısıyla MWD'ye bağlı olarak, reçineyi tek bir moleküler ağırlık kullanarak tarif etmek mümkün değildir. Sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ) ve ağırlık ortalamalı molekül ağırlığının ( $M_w$ ) birbirine oranıyla polidispersite veya MWD değeri elde edilmektedir [31]. Denklem 1.1'de bu oran ifade edilmektedir.

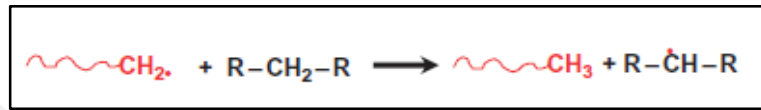
$$MWD = \frac{M_w}{M_n} \quad (1.1)$$

Bir polimerin molekül ağırlığı dağılımı, mekanik özelliklerini ve işlem davranışını belirlemede çok önemli bir faktördür. Bir polimerin katı halde sertlik, tokluk, darbe mukavemeti ve gerilme-çatlama direnci gibi mekanik özellikleri, kristal yapısına bağlıdır. Genellikle bir polimerin mekanik özelliklerinin genişleyen MWD ile bozulduğu bulunmuştur. Daha dar MWD'ye sahip polimerler daha homojen bir şekilde kristalize olur ve boyutsal kararlılığı artırır [12]. Dar MWD ile artan kristalleşme sertlik, modül, mukavemet, aşınma direnci, sürünme direnci ve geçirgenlik gibi fiziksel özellikleri geliştirir [10]. Bununla birlikte, MWD'nin genişlemesi polimer işlenebilirliğini artırır. Bir ekstrüzyon prosesinde, daha geniş MWD'lere sahip reçineler, işlenme sırasında yüksek kayma oranlarında daha düşük viskoziteler sergiler [12, 30]. Bu reçine tipleri iyi çevresel stres çatlama direnci ve iyi darbe mukavemeti gibi istenilen özellikleri içerir [32].

#### 1.3.2. Yan zincir uzunluğu ve yan zincir dağılımı

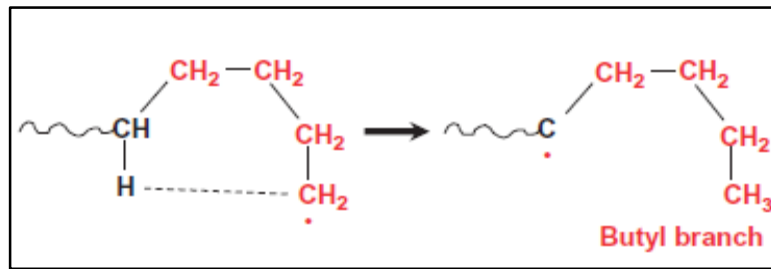
Polimerizasyon sırasında kullanılan komonomer tipine bağlı olarak, iki tip metalosen PE (mPE) vardır: kısa zincirli dallanmalara (KZD) sahip doğrusal mPE'ler ve kontrollü uzun zincirli dallanma (UZD) seviyeleri içeren dallanmış mPE'ler [11]. Polimer zincir transfer mekanizmasıyla uzun zincirli dallar üretilirken, backbiting polimerizasyon sisteminde kısa zincirli dallar oluşturulmaktadır [33].

Polimer molekülünde UZD oluşumu, makro radikal üzerindeki serbest radikalın başka bir polimer molekülü üzerindeki karbon atomuna aktarılmasıyla başlamaktadır. Daha sonra bu serbest radikal bölgede dallanma meydana gelecek ve buradan uzun yan zincir oluşumu devam edecektir. Tipik olarak yan zincir 350 karbon atomundan daha büyük olduğunda (5000 g/mol), UZD olarak kabul edilmektedir. Yan zincir etkisini belirlemek için dallanma uzunluğunun dolaşıklık uzunluğunun en az dört ile altı katı olması gerekmektedir. Şekil 1.8’de serbest radikal mekanizma yoluyla UZD oluşumu sunulmaktadır [31].



Şekil 1.8. Serbest radikal polimerizasyonunda UZD oluşum mekanizması

KZD oluşumunda ise makro radikal üzerindeki aktif merkez bir “backbiting” mekanizması ile aktarılmaktadır. Örneğin, dört karbonlu bir KZD oluşumunda, bütül dalındaki  $\text{-CH}_2\cdot$  radikali, dalın bağlı olduğu beşinci karbon atomundan bir  $\text{-H}$  atomu koparır. Bunun sonucunda yan zincirdeki aktif merkez ana zincire aktarılır. Böylelikle bir bütül yan zincir oluşumu tamamlanır. Ana zincir üzerinde oluşturulan radikal de polimer zincirini büyötmeye devam eder. Şekil 1.9’da, dört karbonlu bir KZD oluşumu için gerekli serbest radikal reaksiyonu gösterilmektedir [31].



Şekil 1.9. Serbest radikal polimerizasyonunda KZD oluşum mekanizması

Bir terminal vinil grubu içeren polimer zincirleri, UZD polimerlerin oluşumuna yol açan makromonomerler olarak kullanılabilir [34]. UZD ve uzun zincir dallanma dağılımı (UZDD) polimer reolojisini önemli ölçüde etkilemektedir. UZD içeren bir polimer genellikle, moleküler dolaşıklıkları nedeniyle doğrusal polimerinkinden daha düşük kayma hızlarında daha yüksek bir viskozite sergiler. Daha yüksek kayma

hızlarında, dallanmış polimer doğrusal polimerden daha düşük eriyik viskozitesine (kayma incelmesi) sahiptir [11, 32]. Çünkü artan kayma hızlarında dal dizilimi daha kolay etkilenmekte ve moleküler karmaşıklık azalmaktadır [11]. Literatürde yapılan çalışmalara göre işlem sırasında enerji tüketiminin azaltılması, eriyik mukavemetinin geliştirilmesi ve işlenebilirlik üzerinde UZD'nin olumlu etkileri görülmektedir [11, 35].

Kısa zincirli dallanma ise kritik olarak kristallliği, morfolojiyi ve LLDPE filmlerin katı hal özelliklerini etkilemektedir. Sonuç olarak, KZD ve KZDD'nin miktarını değiştirerek farklı özellikte LLDPE'ler elde edilebilir [36]. Bu kopolimerlerin omurgasına küçük bir KZD fraksiyonunun dahil edilmesi, erime noktalarının, kristalinitelerinin ve yoğunluklarının azalmasına neden olur. Örneğin, daha kısa KZD olarak bilinen bir metil dalı kısmen kristallitelere dahil edilebilir ve hegzil dalına göre kopolimer erime noktasını azaltmada daha az etkilidir. Azalan kristalinite değerleriyle kopolimerler daha esnek ve bükülebilir hale gelir [37]. Dalların dağılımı ne kadar homojen olursa, filmin fiziksel özellikleri o kadar iyidir. Homojen dağılım metalosen katalizörler varlığında intra ve inter moleküller arasında farklılık olmadığı zaman ortaya çıkar [38]. Literatürde yapılan bir çalışmada KZDD'lerinde farklılık gösteren iki farklı 1-okten bazlı kopolimer karşılaştırılmış ve daha homojen bir KZDD'ye sahip olan 1-okten bazlı reçinenin daha iyi mekanik performans gösterdiği bulunmuştur [36]. Tablo 1.1.'de farklı dallanma içeriğine sahip üç PE türünün genel özellikleri verilmektedir.

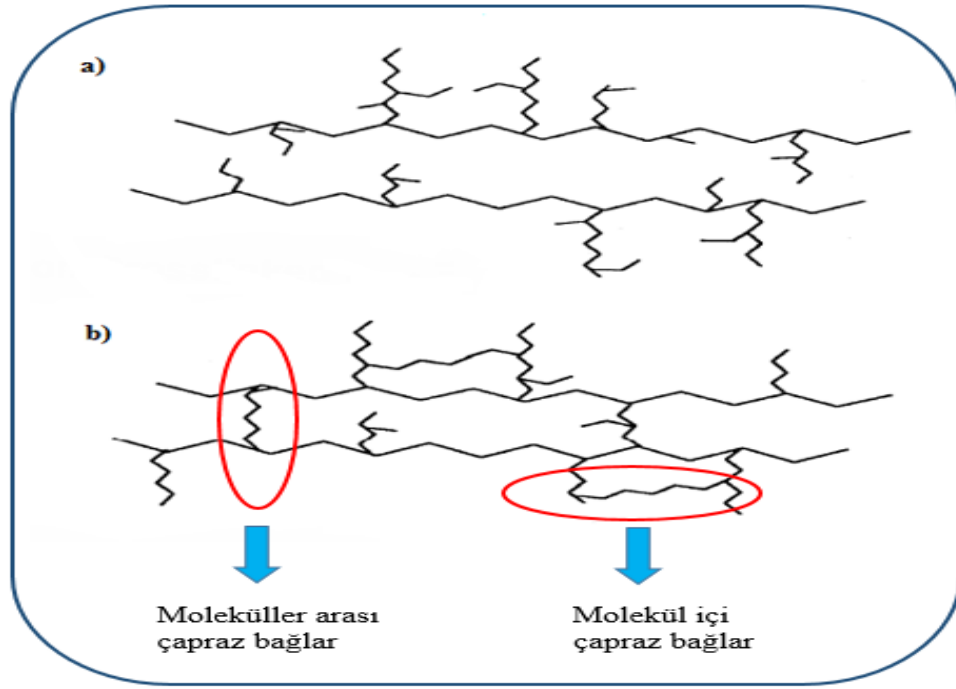
Tablo 1.1. Farklı PE türlerine ait özellikler [19]

Özellikler	LDPE	LLDPE	HDPE
Dallanma miktarı	Yüksek	Orta	Düşük
Kristalleşme derecesi (%)	40-60	55-65	70-90
Kristalleşme sıcaklığı (°C)	80-95	105-115	115-120
Erime sıcaklığı (°C)	105-115	120-130	130-138
Yoğunluk	0,915-0,933	0,92-0,94	0,93-0,97
Dayanım	Düşük	Orta	Yüksek
Uzama	Yüksek	Orta	Düşük
Maksimum kullanım sıcaklığı (°C)	90	95	100

Kopolimerlerdeki dallanma miktarını belirlemek için jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi ile birlikte sıklıkla ışık saçılması ve reolojik ölçümler gibi farklı analiz yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak bu tekniklerle her zaman yeterli doğrulukta bilgiye ulaşılamamaktadır. Örneğin, GPC yöntemiyle düşük dallanma seviyeleri ölçülememektedir. NMR kullanıldığında ise yan dal uzunluğu altı karbon atomunu geçtiğinde, dallanma miktarı yeterli hassasiyette belirlenememektedir [39].

#### **1.4. Çapraz Bağlı Polietilen**

Çapraz bağlı polietilen (PEX), yan zincirlerin kovalent olarak bağlanmasıyla kimyasal yapısı değiştirilen polietilendir [16]. Çapraz bağlı yapı, bitişik zincirler doğrudan bir karbon-karbon bağı ile veya bir köprüleme grubu yoluyla dolaylı olarak kovalent olarak bağlandığında ortaya çıkar. Her bir zincir komşularının iki veya daha fazlasına bağlandıysa, tüm örnek tek bir molekül oluşturur, her bir atom bir dizi kovalent bağ yoluyla diğerlerine bağlanır. Ağa katılan numunenin bir kısmı, sıcak çözücüler tarafından şişebilir olmasına rağmen aslında çözünmezdir. Çözünmez ağ genellikle “jel” olarak adlandırılır, geriye kalan malzeme “sol” olarak bilinir. Çapraz bağlı bir ağın fiziksel özellikleri, çapraz bağlar arasındaki moleküler segmentlerin ortalama uzunluğuna bağlıdır. Çapraz bağlanma derecesi genel olarak çapraz bağlanma yoğunluğu ile açıklanmaktadır. Çapraz bağlar arasındaki ortalama moleküler segment ne kadar kısa olursa, çapraz bağlanma yoğunluğu da aynı oranda yüksek olur [40]. Çapraz bağlantılar zincir boyunca rastgele aralıklarla meydana gelir. Çapraz bağ miktarı, birkaç bin karbon atomu başına bir veya birkaç düzine karbon atomuna kadar geniş bir aralıkta değişebilir [16]. PEX, orta ve yüksek akım kabloları, sıcak su boruları ve ısıyla büzülebilen filmlerin yalıtımı için yaygın olarak kullanılan bir malzemedir. Çapraz bağlanmamış PE'ye kıyasla, gelişmiş darbe mukavemeti, daha iyi ısı performans, daha yüksek kimyasal direnç ve daha iyi sürünme ve aşınma davranışları gösterir [41]. Şekil 1.10.a'da çapraz bağlanmamış PE'nin kimyasal yapısı ve Şekil 1.10.b'de ise çapraz bağlanmış PE'nin kimyasal ağ yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.10. a) Çapraz bağlanmamış PE b) Çapraz bağlanmış PE [46]

### 1.5. Çapraz Bağlama Yöntemleri

PE, güç kablosu uygulamasında mükemmel bir dielektrik olması sebebiyle yalıtım malzemesi olarak kullanılabilir. Gelişmiş elektriksel özellikler, soğuk akışa yüksek direnç, işleme kolaylığı, yeterli mekanik özellikler ve iyi fiyat performansı gibi avantajlara sahiptir [42]. Ancak, bazı uygulamalarda ısı, kimyasal ve çevresel stres çatlamasına karşı direncinin düşük olması nedeniyle istenilen performansı sağlayamamaktadır [2]. Ayrıca termoplastik PE'nin en büyük dezavantajı nispeten düşük üst kullanım sıcaklığıdır. Malzeme çapraz bağlanarak, bu sıcaklık sınırı aşılır ve kullanım sıcaklığı artırılır [42]. Ek olarak çapraz bağlama, polimere çok önemli bir özellik katmaktadır. Çapraz bağlamayla, termoplastik yarı kristal bir polimer, erime sıcaklığının ( $T_m$ ) üzerinde bir kauçuğun mekanik özelliklerini sergilemekle birlikte  $T_m$ 'nin altında bir termoplastiğin mekanik özelliklerini göstermektedir. PE zincirleri arasındaki çapraz bağlar, ısı maruziyeti altında daha iyi boyutsal kararlılık elde edilmesini sağlar. PEX'i, kimyasallara ve stres çatlamasına karşı daha dayanıklı hale getiren ağ yapısı, aynı zamanda çok dayanıklı bir malzeme olmasını sağlar ve PE'nin uygulama alanlarını büyük ölçüde genişletir [2]. Tablo 1.2'de PE'nin çapraz bağlanmayla birlikte değişen özellikleri verilmektedir.

Tablo 1.2. Çapraz bağlanmanın PE'nin özelliklerine etkisi [43]

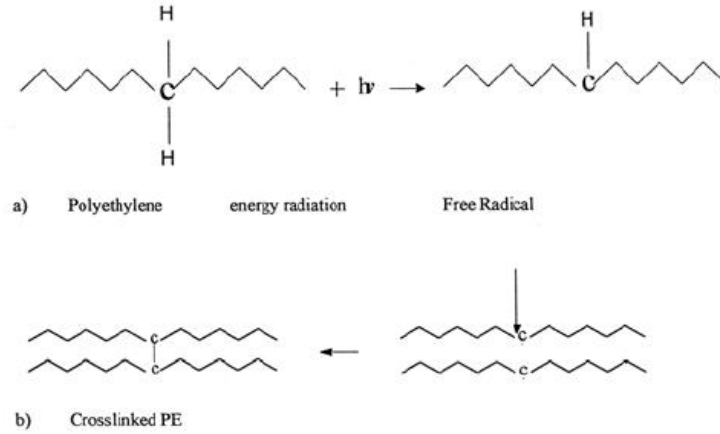
Özellikler	Değişimler
Eriyik Akış İndeksi (MFI)	Azalır
Yoğunluk	Değişim olmaz/Azalır
Molekül Ağırlığı	Belirgin şekilde artar
Çekme Dayanımı	Değişim olmaz/biraz artar
Kopmadaki Uzama	Azalır
Darbe direnci	Belirgin şekilde gelişir
Aşırma direnci	Büyük oranda gelişir
Stres-Çatlama direnci	Büyük oranda gelişir
Elastik özellikler	Büyük oranda gelişir
Çevresel stres çatlama direnci	Artar
Çatlak büyümesine karşı direnç	Artar
Sıcaklık direnci	Büyük oranda gelişir
Kimyasallara karşı direnç	Belirgin şekilde artar

PE'yi çapraz bağlayabilmek için çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Günümüzde, PE zincirlerini çapraz bağlamak amacıyla üç yöntem ticari olarak kullanılmaktadır: peroksitle çapraz bağlama, ışınlama (radyasyon) yoluyla çapraz bağlama ve silanla çapraz bağlama [2-6, 41]. Hem ışınlama hem de silanlamayla çapraz bağlama durumlarında, nihai materyal, kalınlığı boyunca bir çapraz bağ yoğunluğu değişimine sahiptir. Peroksitlerin kullanımı, dökme malzemenin her yerinde zincir bağlantılarının daha homojen dağılımını desteklemektedir. Bu nedenle günümüzde endüstriyel ortamlardaki en yaygın kullanılan yöntem, özellikle peroksitler tarafından gerçekleştirilen kimyasal çapraz bağlama yöntemidir [2].

### 1.5.1. Işınlamayla çapraz bağlama

Polietilenin radyasyonla çapraz bağlanması için elektron ışını, gama ışınları veya ultraviyole ışınlar kullanılmaktadır [43]. Özel bir ekipmandan çıkan elektron ışını, polimer zincirleriyle etkileşime girebilir ve serbest radikaller oluşturabilir. Bu reaktif radikaller diğer zincirlerle etkileşir ve dolayısıyla çapraz bağlanmayı başlatır.

Radyasyonla çapraz bağlama işleminde, yüksek enerjili elektronlar polimer zinciri ile etkileşerek C-H veya C-C bağını koparır. C-H bağının bozunmasıyla bir hidrojen atomu serbest bırakılır. Böylelikle oluşan  $\sim C\bullet$  radikali, diğer radikallerle birleşerek kendini stabilize etmeye çalışır ve dolayısıyla çapraz bağlanma sağlanır [44]. Şekil 1.11’de PE’nin ışınlama yöntemiyle çapraz bağlama adımları verilmektedir.



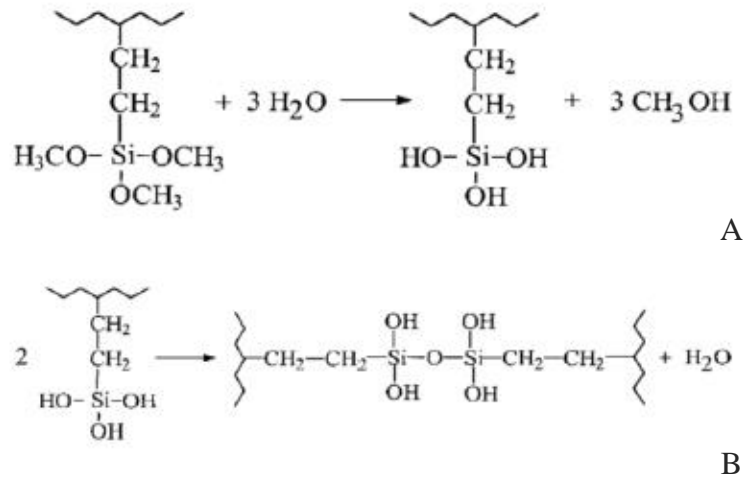
Şekil 1.11. Işınlamayla çapraz bağlama aşamaları [46]

Radyasyonla çapraz bağlama işlemi, polimer yapısının hem kristal hem de amorf halde olduğu oda sıcaklığında yapılır. Bu işlem, öncelikle yüksek çapraz bağlanma hızı gerektiren düşük voltaj kablosu uygulamasında kullanılmaktadır [44]. Ekstrüzyon işleminde hiçbir sıcaklık kısıtlaması ve artık peroksit gibi yan ürünlerin olmaması, yüksek çapraz bağlanma oranları ve ekipman için alan tasarrufu, radyasyonla çapraz bağlama yönteminin avantajları arasındadır [43]. Bu yöntemin dezavantajı ise, kalın örnek tarafından emilen enerjinin homojen olmamasıdır. Emilen toplam enerji elektron ışını enerjisine bağlıdır. Elektron ışını teknolojisi ile çapraz bağlanma derecesi, bileşen kalınlığı içinde eşit değildir ve geometriye bağlıdır [44]. Bununla birlikte, başlangıçtaki yüksek yatırım ve işletme maliyetleriyle teknisyenlerin radyasyondan korunma ihtiyaçları bu yöntemin diğer dezavantajlarıdır [43].

### 1.5.2. Silanla çapraz bağlama

Silan ajanları, oksijene ve çeşitli karbon gruplarına bağlı silikondan oluşmaktadır [45]. Yaygın olarak vinil trimetoksisilan (VTMS) ve vinil trietoksisilan (VTES) kullanılmaktadır [46]. Silanla çapraz bağlama işlemi, birlikte yapılabilecek en az iki aşamayı içerir. İlk aşamada, bir silan-aşılansız polimer, peroksit ve vinil alkoksisisilan

kullanılarak hazırlanır ve ikinci aşamada, silan-aşılınmış polimer, katalizör ile sıcak suya maruz bırakılarak çapraz bağlanır. Çapraz bağlama reaksiyonu, alkoksi gruplarının nem ile hidrolizi, ardından kararlı siloksan bağı oluşturmak için hidroksil gruplarının yoğunlaştırılmasını içerir. Aşılama aşaması, polimer ya çözelti ya da erimiş halde iken gerçekleştirilebilir. Öte yandan, çapraz bağlama aşaması normal olarak polimer ürün haline getirildikten ve katı forma ulaştıktan sonra uygulanır [47]. Reaksiyon, tüm aşılınmış kopolimer çapraz bağı zincirlere dönüşene kadar devam eder. Şekil 1.12’de silanla çapraz bağlama reaksiyonu gösterilmektedir. Şekil 1.12.A’da silan-aşılınmış polietilen üzerindeki trimetoksisilan gruplarının su ile hidrolizi verilmektedir. Şekil 1.12.B’de ise oluşan silanol gruplarının yoğunlaştırılması ve çapraz bağlanması gösterilmektedir [44].



Şekil 1.12. Silanla çapraz bağlama aşamaları

Peroksit ve ışınlamayla çapraz bağlama süreçlerinde, makro moleküller karbon-karbon bağıyla bir araya getirilmektedir. Silanla çapraz bağlama metodunda ise, çapraz bağı moleküller arasında -Si-O-Si- bağları bulunmaktadır. Bu siloksan köprülerden meydana gelen çapraz bağlar, karbon-karbon bağıyla oluşturulmuş çapraz bağlara göre daha zayıftır. Bu durum, çapraz bağı kimyasal kararlılığı üzerinde etkili olmaktadır. Bu yöntemin avantajları içinde; çapraz bağlanma reaksiyonlarının oda sıcaklığında gerçekleşmesi, düşük maliyet ve radyasyonla fiziksel çapraz bağlamaya göre daha yüksek jel eldesi yer almaktadır. Peroksitle karşılaştırıldığında uzun kürleşme süresi, kondenzasyon adımı için ekstra ekipman ihtiyacı ve çapraz bağı dayanımının zayıf olması ise dezavantajları arasındadır [46].

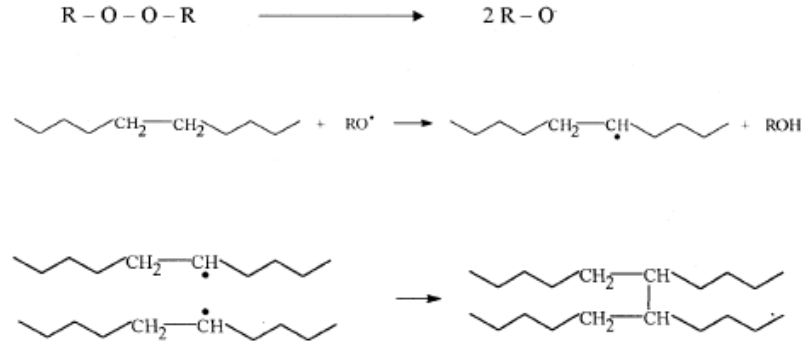


### 1.5.3. Peroksitle çapraz bağlama

Sanayide en çok kullanılan yöntemlerden biri olan organik peroksitlerle kimyasal çapraz bağlama işlemi, polimer eriyik halindeyken gerçekleştirilmektedir. Peroksit, polimerin işlem sıcaklığında oksijen radikallerine ayrışır ve çeşitli kimyasal reaksiyonları izleyerek makro-radikalleri üreten moleküllerden hidrojen atomunu soyutlar.

Makro-radikaller temel olarak zincir kesilmesi ya da zincirleme reaksiyonlarına katılabilirler [48]. Bu reaksiyonların olma ihtimali makro radikallerin doğasına, dolayısıyla polimer iskeletinin yapısına bağlıdır. Zincir bölünmesi bir makro radikalın yanındaki C-C bağının daha küçük iki parçaya bölünme eğilimi göstermesiyle olur. Zincir bölünmesi, polipropilende sıklıkla görülür çünkü polipropilen molekülünde oluşan tersiyer radikal polietilendeki sekonder radikalden daha az reaktiftir [49]. Bu nedenle, PE'de zincirleme yani çapraz bağlanma reaksiyonları daha yaygın görülmektedir. PE'nin esas olarak zincirleme yapması durumunda, mol kütlesinin konsantrasyonu, sonsuz büyük değerlere ulaşmaya kadar, peroksit konsantrasyonu ile artar. Peroksit konsantrasyonu daha da artarsa, bir moleküler ağ veya jel oluşmaya başlar. Bu olguya jelleşme denir. Sıvı ve katı-benzeri durum arasındaki geçişi ifade eder. Jel oluştuğunda, materyal akma yeteneğini kaybeder ve bir kısmı çözünmez hale gelir. Jelleşmeden sonra, moleküllerin bazıları moleküler ağa dahil edilirken diğerleri de çözünür kısımda kalır. Jel noktasının üzerinde peroksit konsantrasyonu yükseltirirse, jel fraksiyonu hemen hemen tüm materyal ağa dahil olana kadar artar [48].

Kimyasal çapraz bağlamada, polietilen ve peroksit, kullanılan peroksidin ayrışmaya başladığı sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarda birlikte karıştırılır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra, çapraz bağlama prosesi esas olarak daha yüksek sıcaklık ve basınçta çalışan bir veya daha fazla alt ekipman tarafından sürdürülür. Bu yüksek sıcaklık, peroksidin ayrışmasına yardımcı olarak serbest bir radikali açığa çıkarır ve sonuçta ana polimer omurgasından bir hidrojen atomunu soyutlamayı hedefler ve bu da reaktif bir alanın yaratılmasına yol açar. Bu reaktif bölge, aynı veya farklı bir zincir üzerindeki başka bir reaktif bölge ile reaksiyona girer. Bu reaksiyon, peroksit tamamen tükenene kadar veya sıcaklık ayrışma noktası boyunca azalana dek devam eder [50]. Şekil 1.13'te peroksitle çapraz bağlanma reaksiyonu gösterilmektedir.



Şekil 1.13. Peroksit yoluyla PE'nin çapraz bağlanması [46]

Bir çapraz bağ oluşumu bitişik olan zincirler üzerindeki iki eşlenmemiş elektronun reaksiyonunu gerektirdiğinden, teorik olarak her bir peroksit grubu bir çapraz bağ oluşturabilir. Çapraz bağlanma etkinliğini belirleyen faktörler, antioksidanların varlığını, absorplanan oksijenin konsantrasyonunu, dallanma seviyesini ve doymamışlık varlığını içerir. Birincil antioksidanlar, polimerden hidrojen atomlarını soyutlama fırsatına sahip olmadan önce peroksi radikallerini ortamdaki uzaklaştırabilir. Absorbe edilen oksijenin varlığı, zincir kesilmesine yol açar. Bozunma hızı, oksijenin numuneye dağılım oranı ile kontrol edildiğinden, başlatıcının hızlı ayrışması, zincir kesilme olasılığını azaltacaktır. Düşük dallanma seviyeleri çapraz bağlanma verimliliğini arttırmakla birlikte yüksek seviyelerdeki dallanma, zincir kesilmesi reaksiyonunu rakip reaksiyon olarak destekleyecek ve çapraz bağlanmayı azaltacaktır [40].

Çapraz bağlayıcı maddeler olarak kullanılan peroksitlerin genel avantajları şunlardır:

- ✓ Doymuş elastomerlerle birlikte doymamış elastomerleride çapraz bağlama yeteneği,
- ✓ Yüksek sıcaklığa karşı iyi yaşlanma direnci,
- ✓ Yüksek sıcaklıkta iyi elastik davranış,
- ✓ Nem alımı olmaması,
- ✓ Nihai ürünlerde renk değişimi olmaması [51, 52].

Tablo 1.3'te üç farklı çapraz bağlama prosesinin birbirine göre farklılıkları karşılaştırılmaktadır.

Tablo 1.3. Çapraz bağlama proseslerinin karşılaştırılması

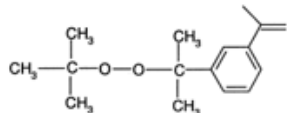
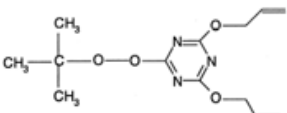
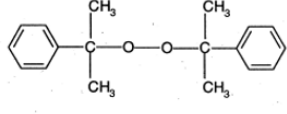
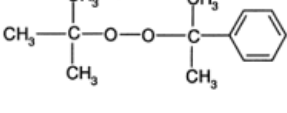
	<b>PRX</b>	<b>Silan</b>	<b>Radyasyon</b>
Adım Sayısı	Tek basamaklı	İki basamaklı	Tek basamaklı
Mekanizma	Serbest radikal	Aşılama	Serbest radikal
Jel %	>75	>65	>60
T <sub>kürleşme</sub>	150 – 160°C	80 – 90°C	Oda sıcaklığı
Kürleşme süresi	Az	Çok yüksek	Çok az
Bağ dayanımı	Güçlü	PRX'e göre zayıf	Güçlü
Katkılar	Yok	Aşılama için PRX	Başlatmak için PRX

### 1.6. Peroksit Seçimi

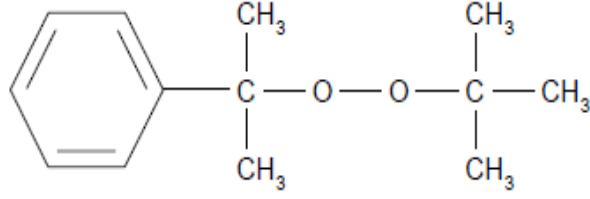
Peroksidik bağların homolitik bölünmesi, peroksit yapısından ve poliolefinlerde polar katkılardan etkilenir. Bir polimerin çapraz bağlanması için peroksit seçimi, özellikle polimer işlem sıcaklığında peroksitin termal kararlılığına bağlıdır [53]. Bir işlem için bir peroksidin uygunluğu, “yarı ömrü” veya işlem sıcaklığında kütesinin yarısının ayrışması için gereken süreye göre belirlenebilir. Bir dikünil peroksit çapraz bağlayıcısı, diğer peroksitler ile kıyaslandığında nispeten hızlı bir şekilde bozunmaktadır ve kütesinin yarısı PE işleme sıcaklığında sadece birkaç dakikalık bir sürede ayrışabilmektedir. Çapraz bağlanma işlemi, belirli sayıda yarı ömür süresinin geçmesine izin verecek şekilde zamanlanır. Daha uzun yarı ömürlü peroksitlerde ayrışma/başlatma adımı için daha fazla zaman gerekir. Daha düşük sıcaklıklarda hızla ayrışan peroksitler ise, reçinenin ekstruzyon veya kalıplama yoluyla nihai şeklini almasından önce, işlemin erken aşamalarında çapraz bağlanmayı başlatabilir. Bu nedenle işlemin sıcaklık/hız profiline uygun bir peroksit seçilmelidir [45].

Yaygın olarak kullanılan dört peroksitin kimyasal yapıları ve isimleri, klorobenzen çözeltisinde belirlenen yaklaşık yarı ömür ( $t_{1/2}$ ) sürelerine karşılık gelen ayrışma sıcaklıkları Tablo 1.4'te listelenmiştir [51].

Tablo 1.4. Yaygın kullanılan peroksitlerin yarı ömür sıcaklıkları ve kimyasal yapıları

Kimyasal/Ticari İsimlendirme	T (°C) ( $t_{1/2} = 1$ saat)	Kimyasal Yapı
1-2(2-ter Bütülperoksiizopropil)- 3-isopropenyl benzene (TBIB) (%71)	138	
2,4-Dialliloksi-6-ter-bütülperoksi- 1,3,5-triazine (DTBT) (%95)	132	
Dikümil peroksit (DCP) (Perkodox® BC-40B) (%40)	128	
Ter-bütül kümil peroksit (TBCP) (Trigonox®T) (%50)	131	

Çapraz bağlama işleminde, peroksit kendi aktivasyon sıcaklığının altında ekstruzyonla polimer içine dahil edilir. Bazı peroksitlerin uygun çapraz bağlayıcı ajanlar olarak kullanılmasıyla birlikte LDPE'nin çapraz bağlanması için en yaygın olarak dikümil peroksit (DCP) kullanılır. Çünkü ayrışma sıcaklığı, işlem sırasında erken çapraz bağlanmayı düşük bir seviyede tutmak için yeterince yüksektir ve verimli çapraz bağlanmayı sağlayıp bozunmayı en aza indirgeyecek kadar düşüktür [2]. DCP yaygın olarak kullanılmasına rağmen, daha güvenli çalışma sıcaklığı limitleri ile sıvı formda olması nedeniyle ekstrudere beslenmeyi kolaylaştıran ter-bütül kümil peroksitte (BCUP) sıklıkla kullanılmaktadır [50]. Şekil 1.14'te BCUP'nin kimyasal yapısı ve Tablo 1.5'te BCUP'nin genel özellikleri verilmektedir.

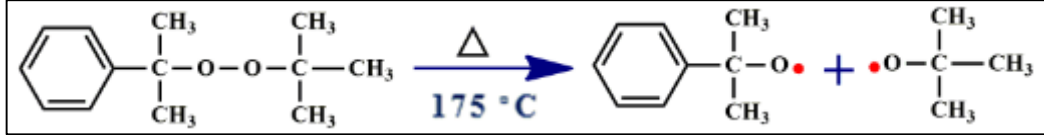


Şekil 1.14. BCUP'nin kimyasal yapısı

Tablo 1.5. BCUP'ye ait özellikler [54]

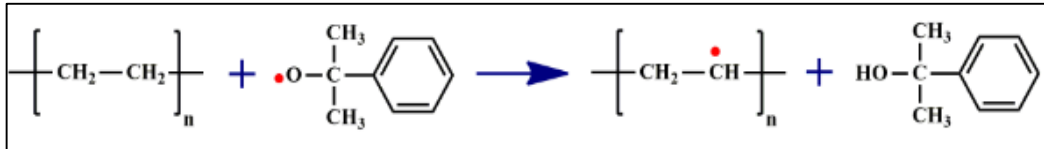
Özellikler	
Molekül ağırlığı	208,3 g/mol
Aktif oksijen miktarı	%7,68
Yoğunluk (20°C)	0,94 g/cm <sup>3</sup>
Viskozite (20°C)	4 mpa.s
T <sub>proses</sub>	135°C
T <sub>çapraz bağ</sub>	175°C
Fiziksel hal	Sıvı

PE'nin BCUP ile çapraz bağlanma süreci üç adımı içermektedir. Öncelikle PRX içerisindeki O-O bağları işlem sıcaklığında ayrışır. Böylece iki tane radikal oluşur. Şekil 1.15'te BCUP'nin termal dekompozisyonu gösterilmektedir.



Şekil 1.15. BCUP'nin termal dekompozisyonu

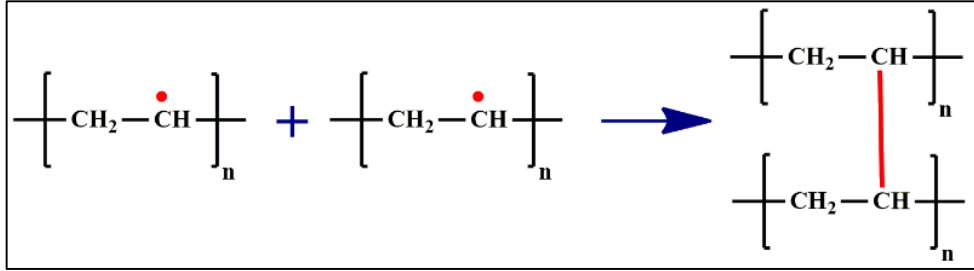
Oluşan radikaller PE'nin yapısındaki hidrojen atomlarını ayrıştırarak PE zinciri üzerinde eşleşmemiş elektron oluşturur. Şekil 1.16'da PE zincirinde çapraz bağlanma başlangıç reaksiyonu gösterilmektedir.



Şekil 1.16. Çapraz bağlanma başlatma reaksiyonu

PE zinciri üzerindeki eşleşmemiş elektronlar aynı zincirin diğer dallarındaki radikallerle veya farklı PE zincirindeki radikallerle bağ oluşturarak kimyasal çapraz

bağlanma gerçekleştirir. Şekil 1.17’de PE’nin çapraz bağlanma sonlandırma basamağına ait reaksiyon sunulmaktadır.



Şekil 1.17. Çapraz bağlanma sonlandırma adımı

### 1.7. Koajan Türleri

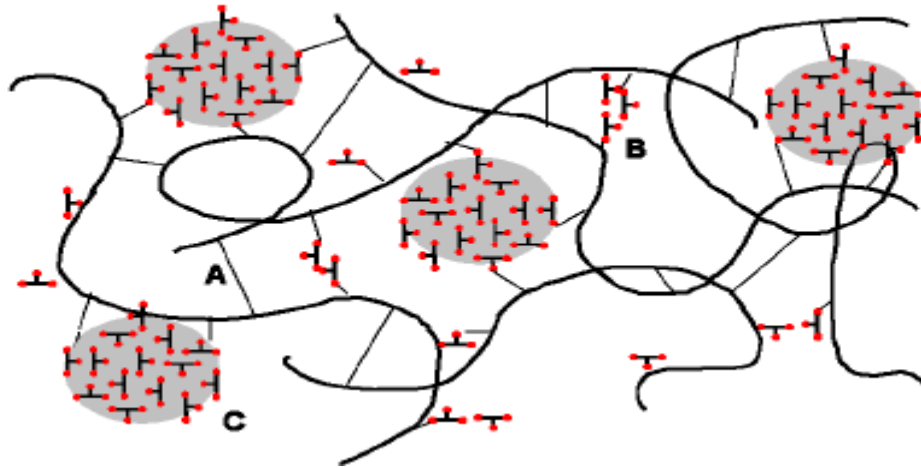
Koajanlar, serbest radikallere karşı son derece reaktif olan ve karmaşık çapraz bağlı bir ağ oluşturmak için polimer zincirlerine kolayca aşılana çok fonksiyonlu vinil monomerlerdir [55, 56]. Bu çok işlevli vinil monomerler, kolay ayrıştırılabilir allilik hidrojen atomları ve doymamışlık içermeleri nedeniyle rahatlıkla reaksiyona girebilir ve etkili çapraz bağlantı noktaları oluşturabilirler [56].

Radikalleri tüketen yan reaksiyonların ortaya çıkmasından dolayı, koajan kullanılmadığında peroksit kürleşmesinin etkinliği düşüktür. Koajanlar, zincir kesilmesi ve oransız sonlanma gibi yan reaksiyonları baskılayarak peroksit etkinliğini arttırmaları. Bununla birlikte, koajanların çapraz bağlanma verimliliğini arttırmasının temel nedeni, esas olarak, polimer zincirleri arasında ekstra çapraz bağlanma bölgeleri olarak koajan köprüleri oluşturmasıdır. Kimyasal yapılarına bağlı olarak koajanlar, doymamış elastomerlerin peroksit vulkanizasyonunda katılma reaksiyonuyla birlikte hidrojen soyutlaması veya sadece katılma reaksiyonu gerçekleştirebilir [57].

Peroksitlerle birlikte koajanların sinerjik kullanımı, çapraz bağlanma yoğunluğunu arttırarak ve çapraz bağ bileşimini değiştirerek, ısıl yaşlanma kararlılığını ve düşük sıcaklıklarda karışımların sıkıştırma özelliklerini geliştirmektedir. Yaygın olarak kullanılan koajanlar, maleimid grupları, akrilatlar, metakrilatlar, yüksek vinil içerikli 1,2-polibütadien, siyanürlerin allil esterleri, izosiyanüratlar gibi moleküllerdir [58].

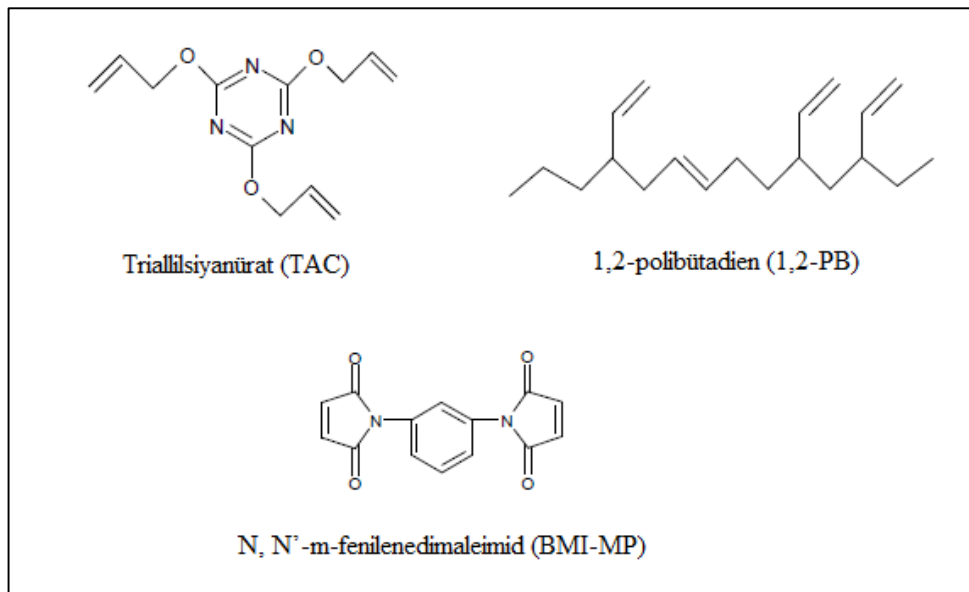
Koajanlar, çapraz bağlamaya katkılarına ve nihai fiziksel özellikler üzerindeki etkilerine göre Tip I ve Tip II olarak iki gruba ayrılırlar:

Tip I koajanlar, tipik olarak katılma reaksiyonları yoluyla çok reaktif radikaller oluşturan oldukça polar, çok fonksiyonlu düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Ayrıca bu koajanlar, homopolimerize edilebilir veya polimer zincirlerine aşılabilir. İçerdikleri aktif çift bağlarla radikallere karşı son derece reaktiftirler ve bu nedenle erken çapraz bağlanma gerçekleştirip yanık oluşturabilirler. Bu tür koajanlar kullanılarak, çapraz bağlanma hızıyla birlikte çapraz bağ yoğunluğu veya çapraz bağ oluşumu artırılır. Bu tip koajanların polariteye bağlı olarak polimer matrisi ile uyumluluğu sınırlı olmaktadır. Akrilatlar, metakrilatlar, bismaleimidler ve çinko tuzları, Tip I koajanlara örnek olarak gösterilebilir [57-62]. Polar yapılarından ötürü çoğu elastomerde bölgesel olarak faz ayrımı oluşturmaktadırlar. Kullanılan peroksitler de doğası gereği polar olduklarından, oluşan radikallerin orantısız bir miktarı radikal ekleme reaksiyonlarıyla, koajanların polimer zincir içerisinde kümelenerek termoset dolgu maddesi benzeri parçacıkları oluşturmaya neden olmaktadır. Bu koajanlar, polimer zincirlerine aşılandığında, yüksek modüllü takviye edici bir dolgu maddesi gibi davranabilmektedirler. Şekil 1.18, polimer matrisle uyumluluğu az olan bir koajanın peroksit yardımıyla oluşturduğu çapraz bağ yapılarının ideal bir temsilini sunmaktadır [61-63]. Şekil 1.18.A'da çapraz bağlanmayı sağlayan polimer zincirleri, Şekil 1.18.B'de etkili çapraz bağlar oluşturan koajanlar ve Şekil 1.18.C'de etkili bir çapraz bağ oluşturmayan aşılınmış koajan bölgeleri gösterilmektedir.



Şekil 1.18. Bir peroksit koajan sisteminden elde edilen idealleştirilmiş ağ yapısı [63]

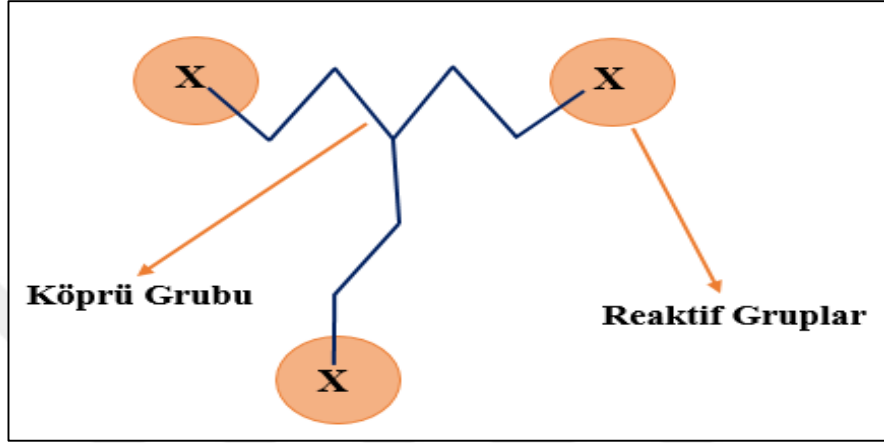
Tip II koajanlar, genel olarak daha kararlı yani daha az reaktif serbest radikaller oluşturan daha az polar olan moleküllerdir. Bu koajanların kullanımı, sadece çapraz bağlanma durumuna katkıda bulunarak, çapraz bağlanma yoğunluğunda bir artışa yol açar. Ancak Tip I'in aksine, çapraz bağlanma hızını arttıramazlar. Bu nedenle yanık oluşumu Tip I koajantlarda olduğu kadar hızlı gerçekleşmez. Tip II koajanların monomerik formları arasında allil içeren siyanürler, izosiyanüratlar ve ftalatlar bulunur. Bu koajanların polibütadien gibi sarkaç vinil doymamışlığı içeren polimerik formları da bulunmaktadır. Düşük polariteleri nedeniyle, bu koajanlar birçok elastomer ile iyi bir uyumluluğa sahiptir. Faz ayrımı oluşumu ve bölgesel olarak kümelenme tipik olarak sergilenmez. Uzama ve yırtılma mukavemetinde fazla bir gelişme göstermeseler de, sıkıştırma ve diğer gerilme özelliklerinde iyileşmeler sağlayabilirler. Temel olarak hidrojen soyutlaması yoluyla radikal oluştururlar [57-62]. Ekstrakte edilebilir allilik hidrojeni içeren bazı Tip II koajanlarının molekül içi (intra) siklizasyon reaksiyonlarının yanı sıra moleküller arası (inter) katılma reaksiyonlarına katıldığı gösterilmiştir. Tri-fonksiyonel koajanlar (TAC ve TAIC), siklopolimerizasyon ürünlerinden çapraz bağlar oluşturabilir ve aynı zamanda sarkaç allil gruplarından aşılama yapabilir. Tipik olarak yüksek vinil mikro-yapıya sahip olan polimerik koajanlar, çapraz bağlanma reaksiyonlarını daha da destekleyerek reaktif sarkaç doymamışlık konsantrasyonunu oldukça artırır [61, 62]. Şekil 1.19'da yaygın olarak kullanılan bazı koajanların kimyasal yapıları verilmektedir.



Şekil 1.19. Yaygın olarak kullanılan bazı koajanların kimyasal yapıları [9]



Bir koajan molekülü reaktif ve köprüleme grubu yapısal bileşenlerinden oluşmaktadır. Şekil 1.20'de çok işlevli bir koajanın ideal bir temsili sunulmaktadır. Reaksiyonun meydana geldiği ve işlevsellik sayısı değişen reaktif gruplar gösterilmektedir. Ayrıca temsil edilen reaktif grupları köprüleyen bir yapı elemanı da bulunmaktadır. Bu model en iyi Tip I koajanını temsil eder, fakat polimerik olmayan çoğu Tip II koajanına da uygulanabilir [62].



Şekil 1.20. Çok fonksiyonelli bir koajanın idealleştirilmiş gösterimi

Reaktif gruplar, basit allilik ve sarkaç vinil gruplarıyla maleimidlere, akrilatlarla ve metakrilatlara kadar değişebilir. Reaktif gruplar, birden başlayarak beş (penta) veya daha büyük sayılarda fonksiyonel gruba sahip olabilir. Reaktif grupların kimyasal yapısı, koajan reaktivite mekanizmasını etkilemektedir. Yapının reaktiflik üzerindeki etkisi, kürleşme kinetiğinde kendini gösterir. Genel olarak, daha reaktif fonksiyonel gruplardan daha az kararlı radikaller oluşturulur ve kürleşme oranı artırılır. Bir koajan seçilirken dikkate alınması gereken ikinci önemli yapısal parametre köprüleme grubunun doğasıdır. Çapraz bağlanma özelliklerinin birçoğu köprüleme grubunun yapısı değiştirilerek gerçekleştirilebilir. Köprü grubu, di-fonksiyonel bir düz zincir ve çok fonksiyonelli bir dal formunu alabilir veya bir siklik alkil ile aromatik halkadan oluşabilir. Koajanın köprüleme yapısı genellikle yükü ağ deformasyonu altında taşıyacak olan üyedir. Koajanın reaktivitesine doğrudan katkıda bulunmamaktadır. Fakat görünür reaksiyon oranları, köprüleme grubu polaritesine bağlı olarak gerçek reaksiyon merkezlerinin çözünürlüğünden ve lokal konsantrasyonundan etkilenebilmektedir [61, 62].

Koajanlar kullanılarak oluşturulan çapraz bağların kalitesi, kompozitin dinamik ve yorulma özellikleri üzerinde büyük bir etki gösterebilmektedir. Koajan içindeki karbon-karbon kovalent çift bağları yüksek ayrışma enerjilerine sahiptir. Bu güçlü kovalent bağlarıyla yüksek mukavemet ve ısıl yaşlanma direncine karşın zayıf esneme ve yırtılma mukavemetine sahip vulkanizatlar üretirler. Esneme ve yırtılma dayanımı gibi mekanik özellikler, gerilimleri azaltmak ve kopmayı geciktirmek için iç enerji yayılım mekanizmalarını temel alır. Kırılma ve birleşme yapan çapraz bağlar, enerjiyi dağıtabilir ve gelişmiş özellikler sağlama amacıyla bölgesel stresleri azaltabilir [61, 62].

Koajanların çapraz bağlama etkinliği polaritelerine göre farklılık göstermektedir. Apolar (PE) bir matris için polar bir koajan kullanılırsa, koajan ile polimer matris moleküler düzeyde karışamaz ve bölgesel kümelenmeler meydana getirirler. Koajan konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak kümelenme miktarı faz ayrımını belirginleştirmektedir. Polariteleri birbirine yakın olan bir koajan ile polimer matris sistemi seçilirse faz ayrımı oluşmaz. Böylelikle koajan polimer matris içerisine moleküler düzeyde dağılır ve homojen iç içe geçmiş ağ örgüsü oluşur. Koajan ve matris polimer arasında oluşacak çağraz bağların, mekanik, termal ve reolojik özelliklerinin kullanılan koajanların esnek veya rijit moleküler yapısından ve miktarından etkileneceği düşünülmektedir [9]. Bu nedenle çalışmada önceden bahsedildiği gibi Tip-1 koajan sınıfından metakrilat esaslı trimetilpropan trimetakrilat (TMPTMA) ve bisfenol a dimetakrilat (BPADM) koajanları ile Tip-2 koajan sınıfından triallil izosiyaniürat (TAIC) kullanılarak rijit koajanların PE çapraz bağlanmasına etkisi incelenecektir. Rijit grupta yer alan koajanların yapılarında bulunan düz kısa zincir uzunluğundaki köprü grubu ve aromatik halka sebebiyle zincir hareketini kısıtlayarak rijit çapraz bağlar oluşturacağı düşünülmektedir. Rijit koajan grubunda yer alan trimetilpropan trimetakrilat ile bisfenol A dimetakrilat polar yapılıdır ve Tip-1'e uygundur. Polietilen ile faz ayrımı göstermeleri beklenmektedir. Ancak trimetilpropan trimetakrilatın sahip olduğu üç reaktif grubuyla diğer Tip-1 koajan örneğine göre daha fazla çapraz bağ oluşturacağı öngörülmektedir. Triallil izosiyaniürat koajani sahip olduğu halka kararlılığıyla daha apolar yapıdadır ve Tip-2 koajan sınıfına uygundur. Tip-2 sınıfında yer alması ve üç reaktif gruba sahip olmasıyla TAIC'in PE matrisle etkili çapraz bağlar oluşturacağı düşünülmektedir.

## 1.8. Literatür Taraması

Birçok araştırmacı, koajan kullanılarak polimer zincirlerinde çapraz bağlanmanın arttırılabileceğini belirtmiştir. Melo ve Marques'in çalışmasında, HDPE ve komonomeri hekzen ve bütün olan iki LLDPE kopolimeri, dikünil peroksitle çapraz bağlanmıştır. Koajan olarak seçilen hidroksillenmiş polibütadien (HLPB)'in çapraz bağlanmaya etkileri incelenmiştir. Koajan oranı %10'a arttırıldığında daha homojen bir çapraz bağlanma sağlanarak, elastik modül ile diğer mekanik özellikler ve yağ direnci geliştirilmiştir [64]. Marcilla ve arkadaşlarının çalışmasında, farklı oranlarda polibütadien ve peroksit kullanılarak polietilenin çapraz bağlanması incelenmiştir. Koajan ve peroksit konsantrasyonu arttırıldığında çapraz bağlanma gelişmiş ve buna bağlı olarak kristalinite değerlerinde azalmayla birlikte reolojik özelliklerinde ve darbe dayanımında yükselme gözlenmiştir [65]. Kim ve arkadaşlarının çalışmasında, HDPE matrisi, koajan olarak kullanılan pentaeritritol triakrilat (PETA) ve trilallil izosiyanürat (TAIC) ile peroksit varlığında çapraz bağlanmıştır. Koajanların tek başına çapraz bağlama yeteneği ve peroksit çapraz bağlama sisteminde koajan etkisi reolojik, termal ve mekanik özellikler açısından incelenmiştir [66]. Ghasemi ve arkadaşlarının çalışmasında, LDPE ve DCP karışımlarının çapraz bağlanma reaksiyon kinetiği diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC), reometre ve dahili karıştırıcı ile incelenmiştir. Koajan olarak 2,4-difenil-4-metil-1-penten (MSD), PETA ve divinilbenzen (DVB) ilavesiyle gerçekleştirilen reaksiyonun, hız sabitinin koajan ve peroksit konsantrasyonundan bağımsız olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte MSD yüklemesiyle aktivasyon enerjisinde belirgin bir düşme gözlenmiştir [67]. Mali ve arkadaşlarının çalışmasında, HDPE ile geri kazanılmış lastik kauçuğu (RTR) karışımlarına kütlece farklı oranlarda (% 1, 3 ve 5) eklenen TAC ile 50-200 KGy gama ışınlama dozlarının etkisi araştırılmıştır. Elde edilen karışımların, artan ışınım dozu ve triallil siyanürat (TAC) yüklemesi ile üç boyutlu ağ yapısı gelişmiş olup, bunun sonucunda zincir hareketliliğinde kısıtlanmayla birlikte kristallenme miktarında azalma, mekanik ve ısıl dayanım özelliklerinde gelişmeler ile %94,8'e varan jel içeriği elde edilmiştir [68]. Sabet ve arkadaşlarının çalışmasında, LDPE ve etilen vinil asetat (EVA), TMPTMA koajani eşliğinde ışınlama yoluyla çapraz bağlanmıştır. Işınlama dozu ve koajan miktarının, karışımların jel içeriği, çekme dayanımı ve kopma uzaması gibi özelliklerine olan etkisi belirlenmiştir [69]. Shanmugan ve arkadaşlarının

çalışmasında, N-arilmaleimid koajanlarının doymuş ve doymamış polimerler ile serbest radikal reaksiyonları araştırılmıştır. Sabit sıcaklıkta, gerilimde ve frekansta kaydedilen dinamik depolama modülü ( $G_0$ ) 'nün zamana bağlı ölçüleriyle çapraz bağlanma yoğunluğu saptanmıştır. Bismaleimid (BMI) koajanının çapraz bağ yoğunluklarını belirgin şekilde iyileştirdiği ve son depo modülünü LLDPE/PRX sistemi üzerinden beş kat arttırdığı bulunmuştur [70]. Noordermeer ve arkadaşlarının çalışmasında, polipropilen/etilen-propilen-dien-kauçuk (PP/EPDM) karışımı peroksitle çapraz bağlanmış ve farklı metakrilat türleri içeren koajanların bu numuneler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Koajan olarak kullanılan TMPTMA'nın, dimetakrilat (EDMA) ve çinko dimetakrilat (ZDMA) koajanlarına göre karışım fazına daha yakın bir polariteye sahip olması sonucu, daha iyi çapraz bağlanma davranışı ve gelişmiş mekanik özellikler sergilemiştir [71]. Tikku ve arkadaşları, TMPTA'nın polietilen üzerine aşılması için çeşitli ışınlama dozlarında (5-20 Mrad) elektron demeti uygulamışlardır. Çapraz bağlanmış polietilenin yapısal özelliklerini, IR spektroskopisi, diferansiyel termal analiz, şişme davranışı, gerilme ve dielektrik özellikler ile tespit etmişlerdir. Yüksek ışınlama dozajıyla ve TMPTA içeriğiyle çapraz bağlanma yoğunluğunda belirgin bir artış gözlenmiştir. Dolayısıyla zincirlerin segmental hareketi sınırlanmış, kristalinite azalmış ve yapıdaki dipol içeriği artmıştır. Böylelikle sonuçlar, şişme direnci ve dielektrik sabiti değerlerine artış olarak yansımıştır [72]. Lyamkin ve arkadaşları, etilenin vinil asetat kopolimerinin (EVA), TMPTMA koajanı ve dikümil peroksit ile kürleşmiş LDPE kompozitlerine etkisini termodinamik kararlılıkla yapısal ve mekanik özellikler açısından araştırmıştır. EVA varlığında, LDPE'nin TMPTMA ile termodinamik uyumluluğu sağlanmış ve kimyasal ağ yoğunluğu önemli ölçüde gelişmiştir [73]. Vieira ve arkadaşları, kükürt ile hazırlanan kauçuk bileşiklerine koajanın etkisini belirlemek amacıyla, peroksit sistemlerini koajanlı ve koajansız olarak incelemişlerdir. Özellik kaybı olmaksızın, daha düşük maliyet ve daha kısa proses süresiyle lastik sırtı uygulamalarda kullanılmak üzere PRX/koajan sistemlerinin kükürtle sertleştirilen bileşiklerin yerini alma olasılığı araştırılmıştır. PRX sisteminde koajan kullanıldığında, koajan kullanılmayan sisteme kıyasla elastomer zincirleri arasında daha uzun kovalent bağlar veya köprüler oluştuğu ve zincirler arası çapraz bağlanmanın kolaylaştığı anlaşılmıştır [74]. Mitra ve arkadaşları, peroksit ve TAC ile sertleştirilen iki farklı etilen-propilen-dien kauçuğunun kimyasal bozunması üzerine araştırma yapmışlardır. Bu çalışma

sonucunda, daha yüksek molar kütle ve daha fazla UZD içeriğindeki EPDM, daha düşük seviyede UZD içeren ve düşük molar kütledeki EPDM'e kıyasla kimyasal bozunmaya daha eğilimli olduğu için daha fazla çapraz bağlanma sağlamıştır. Kauçuk seçiminin kimyasal bozunma açısından önemli bir kriter olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte peroksit çapraz bağlama sisteminde uygun koajan seçimiyle kimyasal bozunma ortamında hidrolitik stabilitenin sağlanabileceği anlaşılmıştır [75]. Wang ve arkadaşları, TAIC, TMPTMA ve yüksek vinil polibütadien (HVPB) koajanlarının, peroksitle sertleşmiş EPDM bileşiklerinin kürleşme kinetikleri, sertleşme ve mekanik özellikleri üzerine etkisini incelemiştir. Sonuçlar, her bir koajan ilavesinin EPDM örneklerinin reaksiyon hızını, sertlik derecesini ve modülünü arttırdığını göstermiştir. Bununla birlikte reaksiyon hızını en çok arttıran koajan olan TMPTMA, 165°C'de erken çapraz bağlanma gerçekleştirmiş ve sistem içinde yanık oluşturmuştur. Her üç koajan da reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürmüştür ancak TAIC eklenmesiyle en belirgin düşüş ve en yüksek sertleşme derecesi gözlenmiştir [76]. Suyama ve arkadaşları, MSD koajanının HDPE ve LDPE'nin DCP ile çapraz bağlanma reaksiyonuna etkisini araştırmıştır. MSD sistem içinde ön pişme önleyici ve çapraz bağlanma başlatıcı olarak görev almış ve bunun sonucunda yüksek çapraz bağlı PE ürünler elde etmişlerdir [77]. Suyama ve arkadaşları bir diğer çalışmalarında, PE yerine n-undekan kullanarak olası reaksiyon mekanizmasını araştırmışlardır. Çalışma sonucunda PE'nin çapraz bağlanmasının 2 adımda gerçekleştiği sonucuna varmışlardır. Reaksiyon mekanizmasının ilk adımında, MSD ve polimer radikalleri arasında katılma-parçalanma reaksiyonları meydana gelir ve reaktif radikaller oluşur. İkinci adımında ise MSD'nin parçalanmasıyla oluşan olefinler polimer radikalleri ile reaksiyona girerek PEX'i oluşturur [78]. Babu ve arkadaşlarının çalışmasında polipropilen-EOC termoplastik vulkanizatı kullanılmıştır. Koajan olarak triallil siyanürat ve üç farklı peroksit çeşidi (DCP, BCUP, di-ter bütül peroksi izopropil benzen(DTBPIB)) ile çapraz bağlanma sağlanmıştır. BCUP, daha az reaktif radikaller üretmekte, dolayısıyla DCP ve DTBPIB ile kıyaslandığında daha kötü mekanik özellikler sergilemektedir. Yırtılma dayanımı dışında, en iyi mekanik özellikler DCP kullanımı ile elde edilmiştir. Çapraz bağ verimi kıyaslandığında sırasıyla; DTBPIB, DCP ve sonuncu olarak BCUP yer almaktadır [79]. Babu ve arkadaşlarının diğer bir çalışmasında ise, 1,2-polibütadienin peroksit ile çapraz bağlanmış polipropilen (PP) ve EOC termoplastik vulkanizatlar üzerindeki etkisine odaklanılmıştır. PP/EOC ve

peroksit içeren sisteme koajan eklenmesi, PP fazında zincir kesilmesini azaltmış, EOC fazında ise çapraz bağlanmayı sağlamıştır. Sonuç olarak elde edilen karışımın, çapraz bağ yoğunluğu ile modül ve kompleks viskozite değerlerinde artış görülmüştür [80]. Murgic ve arkadaşları, TAC ilavesiyle gerçekleşen Etil-propilen dien (EPDM) ve peroksit vulkanizasyon mekanizmasını, IR spektroskopisi ve denge şişme tekniği ile incelemiştir. IR ölçümleri, koajanın polimer ağına dahil edildiğini kanıtlamıştır. Allil absorbanslarının ve triazin halkasının ölçümleri, çapraz bağlanma etkinliğinin arttığını ve TAC varlığında homopolimerizasyonun ve siklizasyonun gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca, şişme sonuçları ve IR ölçümleri, polimerin, moleküler kütle ve moleküler kütle dağılımı gibi özelliklerinin, çapraz bağlanma anında bu reaksiyonlardan hangisinin baskın olacağını belirleyeceğini doğrulamıştır [81].

## **1.9. Tezde Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri**

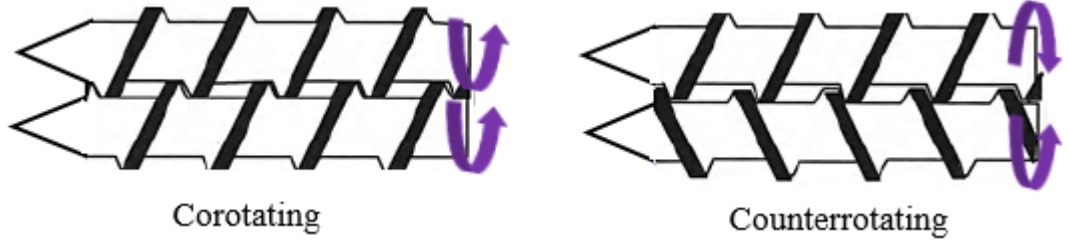
### **1.9.1. Üretim teknikleri**

#### **1.9.1.1. Çift vidalı ekstruder**

Ekstrüzyon, polimerlerin işlenmesinde en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu teknik, toz veya granül formundaki termoplastik malzemelerin sürekli bir eriyik haline dönüştürülmesini ve bir kalıptan basınç altında geçirilerek istenilen ürüne dönüştürülme sürecini içerir. Proses sıcaklıkları, vida hızı, soğutma sıcaklığı gibi parametreler işlenen polimer tipine göre belirlenir. İşlem şartlarına ve hammaddelerin özelliklerine göre tek vidalı veya çift vidalı ekstruderler endüstride yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Her iki tipteki ekstruder karşılaştırıldığında çift vidalı ekstruderle daha düşük erime sıcaklıkları ve daha iyi hammadde karışımları elde edilmektedir. Ayrıca çift vidalı ekstruder polimerik malzemeyi tek vidalı ekstruderde olduğu gibi çok yüksek kesme oranlarına maruz bırakmamaktadır [82]. Bu ekstruderler yaygın olarak, harmanlama, profil çekme, kabarcık giderme, eriyik fazda kimyasal reaksiyonlar için kullanılırlar. Tek ve çift vidalı ekstruderlerde eriyik taşınım tipi farklıdır. İç içe geçen çift vidalı ekstruderdeki taşınım pozitif yer değiştirme taşınımıdır. Tasarım, çalışma prensibi ve uygulama alanı bakımından çok büyük farklılıklar gösteren çeşitli tipte çift vidalı ekstruderler vardır. Çift vidalı ekstruderlerde aynı yönlü ve ters yönlü, iç içe geçmiş ve iç içe geçmemiş gibi vida tasarımları bulunmaktadır [83]. Her iki vidanın aynı yönde döndüğü (co-rotating) çift

vidalı ekstruderler, genellikle plastik eriğiğin kalıplanmasına ek olarak karışım ve kompozisyonun gerçekleştirilmesi gereken uygulamalarda kullanılmaktadır [82].

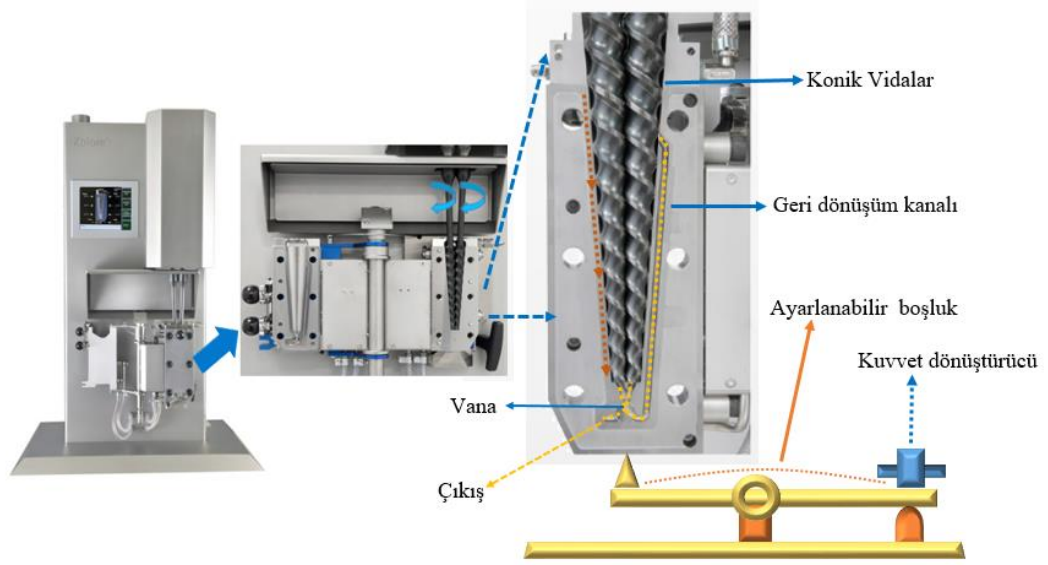
Vidaların eş yönde (co-rotating) ya da zıt yönde (counter-rotating) döndürüldüğü çift vidalı ekstruderler Şekil 1.21’de gösterilmektedir.



Şekil 1.21. Eş yönlü ve zıt yönlü dönen vidalar

Çift vidalı ekstruderlerde, ilerleyen eriğiye uygulanan basıncın konumu, kayma gerilimi oranı, eriğiğin vida üzerinde ilerleme şekli ve süresi, vidaların dönme yönünden etkilenmektedir.

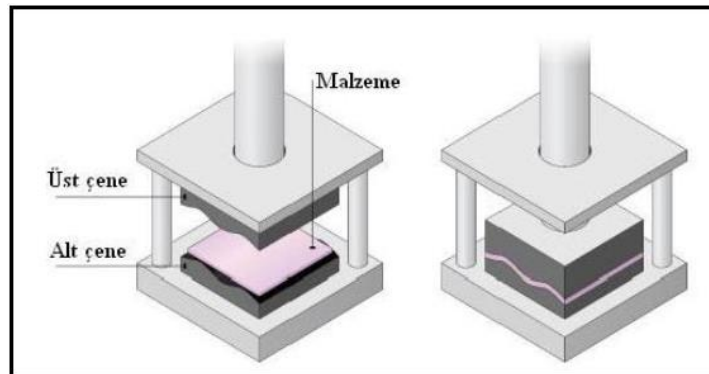
Bu çalışma kapsamında laboratuvar tipi (mikro-harmanlayıcı) Xplore Instruments marka bir ekstruder kullanılmıştır. Mikro-harmanlayıcı cihazı, dikey konumlandırılmış konik, çift burgulu ve toplam kovan hacmi  $15 \text{ cm}^3$  olan bir ekstruderdir. Kesikli ve sürekli olarak işletilebilmektedir. Kesikli işletildiğinde  $15 \text{ cm}^3$  hacmindeki eriyik bir geri döngü kanalı yardımıyla sürekli olarak vidalar üzerinde devrettirilir. Karışım alıkonma süresi sonunda bir vana yardımıyla kafa (die) kısmına aktarılabilir. Mikro-harmanlayıcıya beslenen polimer/dolgu maddesi karışımları belirlenen alıkonma süresi boyunca belirlenen vida hızında (rpm) ve belirlenen kovan sıcaklığında harmanlanır. Şekil 1.22’de Xplore marka laboratuvar modeli dikey ekstruder gösterilmektedir.



Şekil 1.22. Dikey konumlandırılmış laboratuvar tipi ekstruder

### 1.9.1.2. Sıcak pres

Termoplastik, termoset ve elastomerlere şekil verme amacıyla kullanılan bir ekipmandır. Ayrıca elastomerler de hem şekil verme hem de çapraz bağlanmanın sağlanması için uygulanmaktadır. Cihaz doğrudan kalıp yüzeyi olarak görev alan iki levhadan oluşmaktadır. Bununla birlikte, bu düz iki levha arasına yerleştirilmiş kalıpların ısıtılması ile de kullanılabilir. (Şekil 1.23) İlk adım olarak plakalar çapraz bağlama sıcaklığına ısıtılır ve sıcaklığın sabitlenmesi beklenilir. İkinci adımda, plakalar arasına yerleştirilmiş polimerik karışım önceden belirlenen çapraz bağlama süresi boyunca basınç altında tutulur. [84, 85].



Şekil 1.23. Sıcak pres ile kalıplama süreci [86]



## 1.9.2. Karakterizasyon yöntemleri

### 1.9.2.1. Reolojik analiz

Reoloji, malzemelerin gerilim altındaki deformasyonu ve akışıyla ilgilenen bilim dalıdır. Ektruderde ve kalıp içinde eriyik halde bulunan polimerin deformasyon ve akış özellikleri saptanarak optimum üretim koşulları belirlenmektedir. İşlem sıcaklığında polimerlerin iyi bir şekilde karışmasında viskozitelerinin birbirine yakın olması kritik önem taşımaktadır. Reolojik ölçümler sonucu malzemelerin üretim koşullarında karışabilirlikleri anlaşılmaktadır. [87].

Reoloji ölçümünde, malzemeye belirli bir frekans aralığında sürekli olarak artıp azalan gerinim uygulanır. En yüksek gerilim değeri ile gerinim ve gerilme arasındaki faz farkı ölçülür. Bu inceleme sırasında malzeme elastik, viskoz veya viskoelastik olmak üzere üç farklı davranış sergileyebilir [88].

İdeal elastik bir malzemede, oluşan gerilme ile gerinim doğru orantılıdır. Bu nedenle gerilme ve gerinim sinyalleri aynı fazda gelmektedir. İdeal viskoz bir malzemede ise, gerilme ile gerinim hızı doğru orantılıdır ve gerilme ile gerinim arasında 90 derecelik bir faz farklılığı vardır. Viskoelastik malzemede gerilme ve gerinim arasındaki faz farklılığı elastik ( $0^\circ$ ) ve viskoz ( $90^\circ$ ) davranışların arasında bir değer alır [88].

Reoloji analizleri sonucunda malzemenin depolama modülü ( $E'$ ), kayıp modülü ( $E''$ ) ve kompleks modül ( $E^*$ ) verileri elde edilir. Depolama modülü, elastik gerilmenin gerinime oranıdır ve bir malzemenin aldığı enerjini elastik olarak depolayabilme potansiyelini gösterir. Kayıp modülü, viskoz gerilmenin gerinime oranıdır ve bir malzemenin aldığı enerjinin harcayabildiği kısmını temsil eder. Kompleks modül ise bir malzemenin deformasyona karşı gösterdiği toplam dayanıklılık olarak ifade edilir [87, 88].

### 1.9.2.2. Çekme testi

Çekme testleri, mühendislik uygulamalarında kullanılacak malzemenin belirlenmesinde oldukça önemlidir. Çekme testleri, geliştirilen malzemelerin dayanımını kontrol etmek ve önceki malzemeler ile karşılaştırmak amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır. Malzemenin dayanımı, genellikle plastik deformasyonu sağlayan

stres olarak veya malzemenin direnç gösterebildiği maksimum stres olarak ölçülmektedir. Çekme deneylerinde kullanılan test cihazları genellikle evrensel test cihazlarıdır. Bu cihazlarla gerilme, sıkıştırma veya bükme gibi mekanik testler yapılabilmektedir. Genel olarak test mekanizmaları elektromekaniksel veya hidrolik olmak üzere iki farklı yöntem ile çalışmaktadır. Çekme testinde test cihazına yerleştirilen numunelere gerilim uygulanmaya başlar ve gerilme kuvveti boyunlar arasındaki mesafenin fonksiyonu olarak kayıt edilir [89]. Genel olarak, enine kesitte dikdörtgen veya dairesel olabilen polimer numunesi, dog-bone biçiminde kalıplanır veya kesilir. Numune, çekme cihazındaki çenelerin iki ucunda kenetlenir ve uygulanacak gerilim yönünde sabit hızla çekilir. Test örneğinin şekli, daha ince olan orta kısımda kopmayı destekleyecek biçimde tasarlanmıştır. Yük veya gerilme, mekanik, optik veya elektronik gerinim ölçerlerle belirlenen uzamanın fonksiyonu olarak bir yük dönüştürücüsü aracılığıyla sabit uçta ölçülür [90]. Kuvvet ve uzama verileri sistem tarafından gerilme-gerinim grafiği olarak çizdirilir [89]. Deneysel veriler genellikle mühendislik gerilmesi ( $\sigma$ ) ve mühendislik gerinimi ( $\epsilon$ ) olarak belirtilir [90]. Mühendislik stresi Denklem (1.2)'de tanımlanmaktadır:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (1.2)$$

Burada,  $F$ = uygulanan yük ve  $A_0$  = Numunenin orijinal kesit alanı olarak ifade edilmektedir.

Mühendislik gerinimi Denklem (1.3)'te belirtilmektedir;

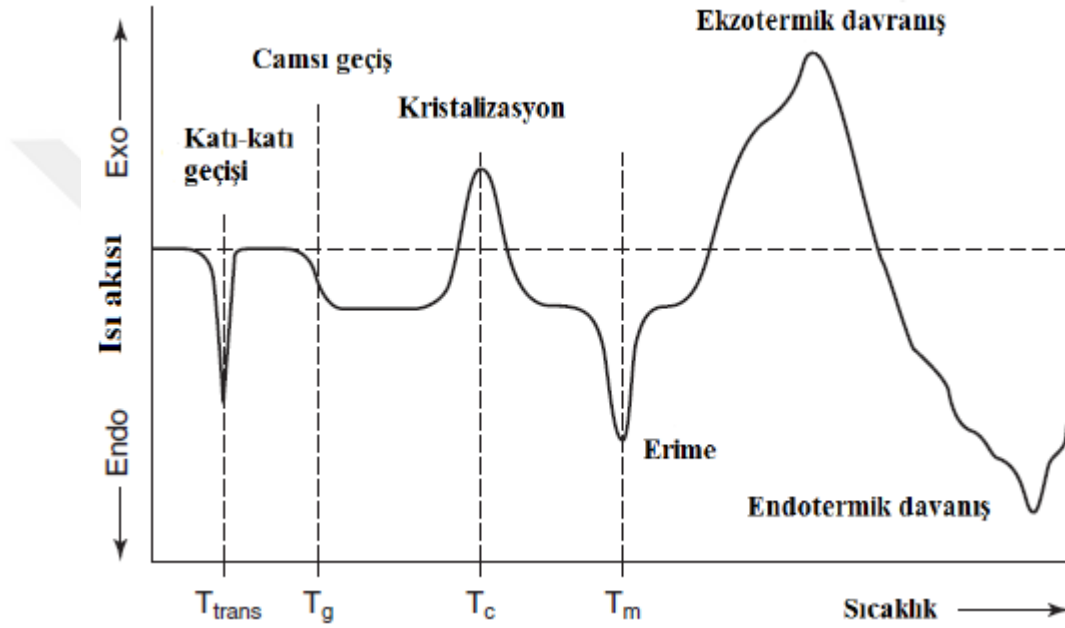
$$\epsilon = \frac{L-L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (1.3)$$

Burada,  $L_0$  = ilk boy uzunluğu,  $\Delta L$  = boydaki değişim ve  $L$  = anlık boy uzunluğu şeklinde gösterilir.

### 1.9.2.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), bir malzemenin ısı kapasitesinin ( $C_p$ ) sıcaklıkla nasıl değiştirildiğini inceleyen bir termal analiz tekniğidir. DSC analizi, farmasötikler, polimerler, gıda, kâğıt, baskı, imalat, tarım, yarı iletkenler ve elektronik malzemeler dahil olmak üzere birçok endüstride kullanılmaktadır [91].

DSC, bir numune ve referans malzeme arasındaki sıcaklık farkını ortadan kaldırmak için gereken enerji olan ısı akışını, zamanın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydeder. DSC analizinde, içi dolu bir numune ve boş bir referans olmak üzere iki örnek, kontrollü bir hızda ısıtılan veya soğutulan bir ortamda aynı sıcaklık koşullarına tabi tutulur [92]. Bu termal süreçler nedeniyle, camsı geçiş ( $T_g$ ) ve erime sıcaklığıyla ( $T_m$ ) birlikte faz değişimi ve kürleşme gibi geçişler gözlenebilir [91]. Polimer için tipik bir DSC eğrisi ve gözlemlenen temel geçişler Şekil 1.24'te gösterilmiştir [92].



Şekil 1.24. Bir polimerin tipik DSC eğrisi

#### 1.9.2.4. Termogravimetrik (TGA) analiz

TGA analizinde, sıcaklığın programlı bir şekilde artırılması sonucu analiz edilecek malzemenin kütlelerinde meydana gelen kayıplar, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmektedir. Elde edilen sıcaklık-kütle değişimi eğrilerine termogram veya ısıl bozunma eğrileri denilmektedir. Sıcaklık artışıyla beraber meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya malzemenin bozunmasından kaynaklanır. Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik bir şekilde kaydeden bir sistemle, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sürecinde gazı kesebilen veya değiştirebilen bölümlerden oluşur. TGA analizi, hava, azot ve oksijen atmosfer

koşullarında gerçekleştirilebilir. Böylelikle numunenin ısı bozunma davranışının inert veya oksidatif ortamdan nasıl etkileneceği araştırılabilir [93].

#### **1.9.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi**

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), polimer matrisi ile nanopartiküller arasındaki bağlanmanın aydınlatılmasında analizinde kullanılır. FTIR, kızılötesi radyasyonun numune materyali tarafından emilimini dalga boyuna göre ölçer. Kızılötesi absorpsiyon bantları moleküler bileşenleri ve yapıları belirtir. FTIR radyasyonu malzeme tarafından absorbe edildiğinde, genellikle molekülleri daha yüksek titreşim hallerinde uyarır. Belirli bir molekül tarafından emilen ışığın dalga boyu, durgun ve uyarılmış titreşim halleri arasındaki enerji farkının bir fonksiyonudur. Numune tarafından emilen dalga boyları, moleküler yapısının karakteristiğidir. FTIR spektrometresi, numuneye uygulanan dalga boyunu ayarlamak için bir interferometre kullanır. Bir dedektör, iletilen veya yansıtılan ışığın yoğunluğunu dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçer. Dedektörden alınan sinyaller, Fourier dönüşümleri uygulanarak tek ışınlı kızılötesi bir spektrum olarak elde edilir. FTIR spektrumları genellikle yoğunluğa karşı dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$  cinsinden) olarak sunulur. Dalga sayısı, dalga boyunun bir karşılığıdır. Yoğunluk, her bir dalga sayısında ışık geçirgenliği veya absorbans yüzdesi olarak çizilebilir [94].

#### **1.9.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi**

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, numunenin yüzeyinin elektron ışınları ile taranarak, yüksek çözünürlükte yüzey görüntülerinin elde edilmesi amacıyla gerçekleştirilir. SEM cihazının temel bölümleri; optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemidir. SEM cihazı ile görüntü elde etmek için öncelikle yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronlar numune üzerine odaklanır. Daha sonra bu elektron demetleri, numune yüzeyine taratılır. Elektronlar ve numunedeki atomlar arasında meydana gelen etkileşimler uygun algılayıcılar ile toplanır ve sinyal yükselticiden geçirilerek ekrana aktarılır. SEM cihazı ile sağlanan görüntülerin yüksek kalitede olması için incelenecek örneklerin elektrik iletkenliğinin olmaması gerekmektedir. Elektriği iletmeyen örneklerin yüzeyleri, analizden önce altın ve paladyum gibi iletken malzemeler ile kaplama işlemine tabi tutulmaktadır [95].

### 1.9.2.7. Jel içeriği analizi

Kimyasal olarak çapraz bağlanmış bir polimer, büyük miktarlarda çözücüyü absorbe ederek hacmini birkaç kat arttırabilmektedir. Şişen polimer ağı, çapraz bağlar ile dengelenir. Çapraz bağlanma yönteminden bağımsız olarak, zincir kesilmesi gibi reaksiyonlarla polimerin bir kısmı, ağ oluşumuna katılamaz ve/veya çapraz bağlama işleminden ayrı tutulur. Polimerin ağ içeriği “jel fraksiyonu” olarak nitelendirilir [96].

Etilen bazlı plastiklerde çapraz bağlanma ile elde edilen jel içeriği, dekahidronaftalen veya ksilen gibi çözücülerin kullanıldığı ekstraksiyon işlemiyle belirlenir. PE numuneler 0,5 gram ağırlığında alınır ve 110 °C'deki ksilen ile 24 saat boyunca ekstrakte edilir. Süre sonunda şişmiş numuneler tartılır ve 100 °C'lik etüvde 24 saat boyunca kurutulur. 24 saat sonunda kuru ağırlıkları tekrar tartılarak jel içeriği saptanır [97]. Jel içeriği analizi, Denklem (1.4)'te ilk ağırlık ( $W_o$ ) ile kuru ağırlık ( $W_k$ ) arasındaki farkın ilk ağırlığa oranı olarak gösterilmiştir;

$$\text{Jel içeriği (\%)} = \frac{(W_o - W_k)}{W_o} \times 100 \quad (1.4)$$

### 1.9.2.8. Optik mikroskop

Optik mikroskop (OM), bir yüzeyin topografisini incelemek için kullanılan ve ışık mikroskobu olarak adlandırılan bir tekniktir. Bu teknikte incelenen örnek bazen metalürjik montaj olarak kullanılan bir tutma malzemesine gömülüdür ve mikroskop ayarlanabilir bir kademeye sahiptir. Bu tür bir numune yerleşim düzeniyle, bitişik malzemeye birlikte kırılma yüzeyinin düzlemsel bir enine kesit görünümü elde edilmektedir. Geleneksel optik mikroskoplar, görünür ışığın (400-700 nm) dalga boyuna yaklaşan mikron altı parçacıkların boyutu ile sınırlı bir çözünürlüğe sahiptir. Opak olan malzemelerin yüzey görüntülerini elde etmek amacıyla ışık demeti örnek yüzeyine yansıtılmaktadır. Optik mikroskop, seramik, metal, plastik veya elastomerler gibi malzemelerin yüzeylerini değerlendirmek için kullanılmaktadır. Polimerlerde kullanıldığında takviye liflerinin veya partiküllerinin boyutu, şekli ve dağılımı gözlemlenebilir ve ölçülebilir. Yüzey şeklini görüntülemenin yanı sıra çatlak profilleri ve mikro çatlaklar saptanabilir [98].

## 2. MALZEME VE YÖNTEM

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında kullanılan malzemelerin özellikleri, numune üretim yöntemleri ve üretilen numunelerin karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar açıklanmıştır.

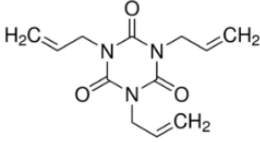
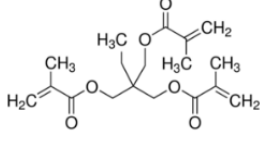
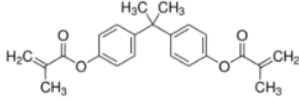
### 2.1. Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan malzemelerin özellikleri ve temin edildikleri firmalar Tablo 2.1’de, kullanılan koajanların kimyasal yapıları ise Tablo 2.2.’de gösterilmektedir.

Tablo 2.1. Çalışmalarda kullanılan malzemeler ve özellikleri

Malzeme	Ticari Ad ve Temin Edilen Firma	Özellikleri
LDPE	LDPE PG 7008 DOW™	Yoğunluk: 0,918 g/cm <sup>3</sup> MFI: 7,7 g/10 dk (190°C, 2,16 kg)
LLDPE-C6	DOWLEX 263UE DOW™	Yoğunluk: 0,935 g/cm <sup>3</sup> MFI: 7 g/10 dk (190°C, 2,16 kg)
LLDPE-C8	ELITE 5811G DOW™	Yoğunluk: 0,919 g/cm <sup>3</sup> MFI: 8 g/10 dk (190°C, 2,16 kg)
Ter-bütül kümil PRX (BCUP)	Trigonox T AknoNobel	Yoğunluk: 0,94 g/cm <sup>3</sup> (20°C) Viskozite: 4 mPa.s (20°C) Donma noktası: 16°C
Triallil izosiyanürat (TAIC)	Sigma-Aldrich	M <sub>w</sub> : 249,27 g/mol Yoğunluk: 1.159 g/mL (25°C) T <sub>m</sub> : 23-24°C, T <sub>bp</sub> :149-152°C Açık sarı, sıvı
Trimetilpropan trimetakrilat (TMPTMA)	Sigma-Aldrich	M <sub>w</sub> : 338,40 g/mol Yoğunluk: 1,06 g/mL (25°C) T <sub>m</sub> : -64°C, T <sub>bp</sub> :155-200°C Sarı, sıvı
Bisfenol A dimetakrilat (BPADM)	Sigma-Aldrich	M <sub>w</sub> : 364,43 g/mol T <sub>m</sub> : 72-74 °C, T <sub>bp</sub> >250°C Beyaz, toz

Tablo 2.2. Kullanılan koajanlar ve kimyasal yapıları

Triallil izosiyanürat	
Trimetilpropan trimetakrilat	
Bisfenol A dimetakrilat	

## 2.2. Yöntem

### 2.2.1. Deneysel tasarım

Çalışmada LDPE, LLDPE-C6 ve LLDPE-C8 matris türlerine PRX ve koajan eklenerek karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlara sabit 1 phr yükleme oranında PRX ve farklı oranlarda (0,5, 1, 2 phr) koajan ilave edilmiştir. Hazırlanan karışımlar ve yükleme oranları Tablo 2.3'te sunulmuştur.

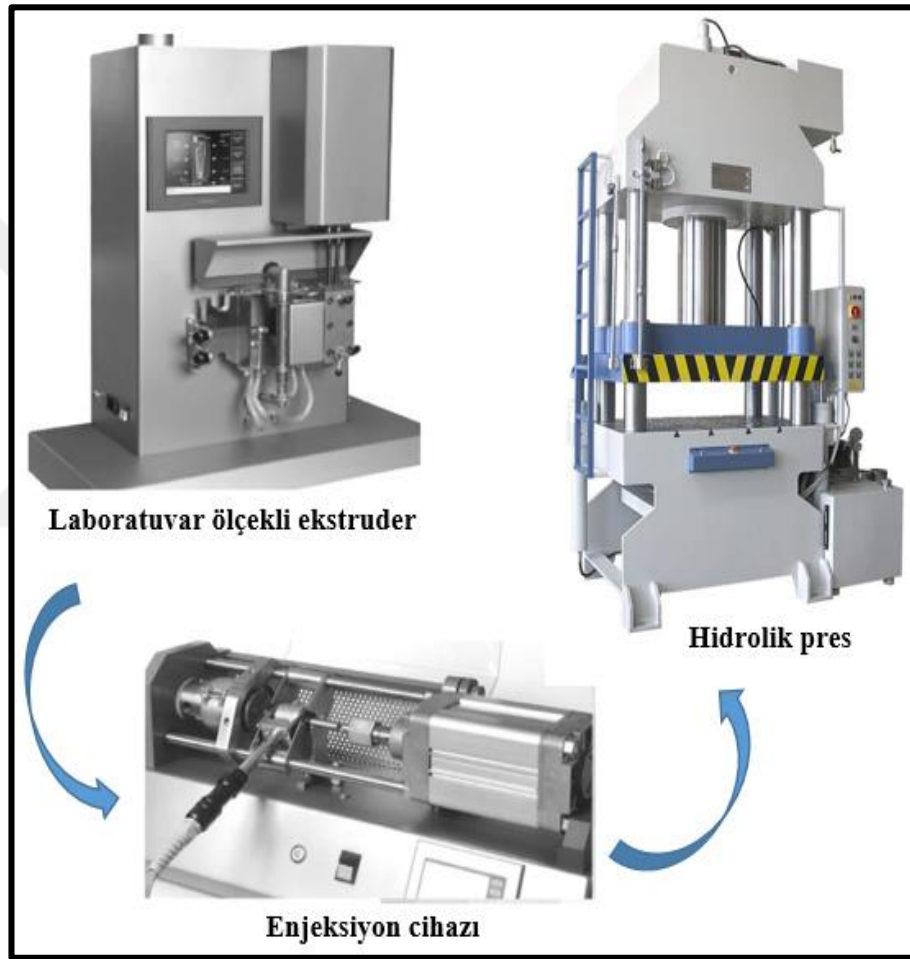
Tablo 2.3. Hazırlanan karışımlar ve yükleme oranları

Polimer Matris	Koajan Oranı (phr)			PRX Oranı (phr)
LDPE	0,5	1,0	2,0	1,0
LLDPE-C6	0,5	1,0	2,0	
LLDPE-C8	0,5	1,0	2,0	

### 2.2.2. Karışımların hazırlanması

Farklı PE matrisleri ile BCUP ve koajanlar Xplore marka laboratuvar tipi bir ekstruder yardımıyla karıştırılmıştır. Ekstruderin kovan sıcaklığı, PRX'in aktif hale gelmeyeceği ve PE'lerin de eriyik fazda bulunacağı bir sıcaklık olan 135°C olarak belirlenmiştir. Karıştırma süresince vida hızı 50 rpm ve alıkonma süresi toplam 4 dakika olarak uygulanmıştır. Karıştırma işlemine, ekstrudere beslenen PE ve koajan içeren karışımın 3 dk boyunca harmanlanmasıyla başlanmıştır. Sonrasında ekstruderdeki bu karışım üzerine PE ve PRX içeren diğer karışım eklenerek 1 dakika daha harmanlanmıştır.

Ekstruderde eriyik halde bulunan karışım alıkonma süresi sonunda, enjeksiyon ile kalıplama yöntemi yoluyla 10 bar basınç altında kalıplanmıştır. Enjeksiyon cihazı ile kalıplanan karışımlar, ardından sıcak preste 175°C’de 3 dakika tutularak ön ısıtma yapılmış, daha sonra 30 dakika boyunca 175°C sıcaklık ve 150 bar basınç uygulanarak çapraz bağlanması sağlanmıştır. Şekil 2.1’de numunelerin hazırlanma aşamasında kullanılan laboratuvar ölçekli mikro karıştırıcı, enjeksiyon cihazı ve sıcak hidrolik pres işlem sırasıyla gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Karışımları hazırlama aşamaları

Sıcak hidrolik presten alınan plaka biçimindeki numuneler, özel kalıplar ile kesme presinde kesilerek testlerde kullanılmak amacıyla hazır hale getirilmiştir. Şekil 2.2’de kesme presi ve kalıp gösterilmektedir.





Şekil 2.2. Kesme presi ve kalıplar

## 2.3. Karakterizasyon Yöntemleri

### 2.3.1. Çekme testi

Kesme presi ile ‘dog-bone’ biçiminde kesilen karışımlar, Instron (Model 3345) marka çekme cihazında önce ekstansometre ile 1 mm/dk, daha sonra ekstansometre olmadan 10 mm/dk çekme hızı ile ISO 527’ye uygun olarak teste tabii tutulmuştur. Bu test sonucunda elde edilen kopma dayanımı, kopmada uzama ve elastik modül gibi mekanik özellikler, 5 paralel örneğin ortalaması alınarak incelenmiştir.

### 2.3.2. Reolojik analiz

Çapraz bağlanmamış PE karışımlarının reolojik özellikleri, bir Anton-Paar MCR reometre ile 175°C’de ve 1 Hz osilasyon uygulanarak belirlenmiştir. Karışımlar öncelikle, erime sıcaklığı olan 135°C’de 5 dakika boyunca bekletilmiştir. Sonrasında analiz sıcaklığı ve aynı zamanda çapraz bağlanma sıcaklığı olan 175°C’ye 10 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılarak zamana karşı çapraz bağlanma davranışları araştırılmıştır. Zaman taraması, çapraz bağlanma reaksiyonu bitene kadar sürdürülmüştür. Ölçüm sonucunda, depo modülü, kayıp modülü ve kompleks viskozite değerlerinin zamanla değişimi bulunmuştur.

### 2.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre

Çapraz bağlanmış ve bağlanmamış PE karışımlarının DSC analizleri, Mettler Toledo DSC Star System cihazı kullanılarak yapılmıştır. Her karışımdan ortalama 5-10 mg ağırlığında numuneler alınmış, sonrasında bu numuneler 25°C’den 230°C’ye 10°C/dk ısıtma hızıyla ve süpürücü gaz olarak azot kullanılarak test edilmiştir.

#### **2.3.4. Termogravimetrik analiz**

TGA analizinde, çapraz bağlanmış numuneler 25°C'den 600°C'ye 10°C/dk ısıtma hızıyla ısıtılmıştır. Mettler Toledo marka TGA cihazı ile yapılan bu analizin sonucunda kül miktarı ve dekompozisyon davranışı belirlenmiştir.

#### **2.3.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi**

FTIR analizi, çapraz bağlanmış ve çapraz bağlanmamış karışımlar arasındaki yapısal farklılıkları belirlemek için gerçekleştirilmiştir. Perkin Elmer Spectrum 100 marka FTIR cihazı ile gerçekleştirilen bu analizde, numuneler elmas kristal üzerine yerleştirilmiş ve daha sonra numunelere 650-4000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında tarama yapılmıştır.

#### **2.3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)**

Bu analizde çekme testi sonucunda elde edilen kırılma yüzeylerinden alınan numuneler, Quanta 400F Field Emission markalı SEM cihazı ile incelenmiştir. Numune yüzeylerinde çapraz bağ oluşumunu gözlemlemek amacıyla yapılan bu testte farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri elde edilmiştir.

#### **2.3.7. Soxhlet ekstraksiyonu**

Çapraz bağlı numunelere, ASTM D 2765 standardı doğrultusunda, Isolab markalı dört ısıtıcı bölmesi olan soxhlet cihazında 24 saat süresince ksilen içerisinde ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Ekstraksiyon aşamasından sonra şişme dengesine gelen numuneler tartılmıştır ve 24 saat boyunca 100°C'de etüvde kurutulmuştur. 24 saat sonunda kuruyan numunelerin ağırlıkları tartılmıştır. Denklem (1.4)'teki ilgili denklem kullanılarak % jel içeriği hesaplanmıştır.

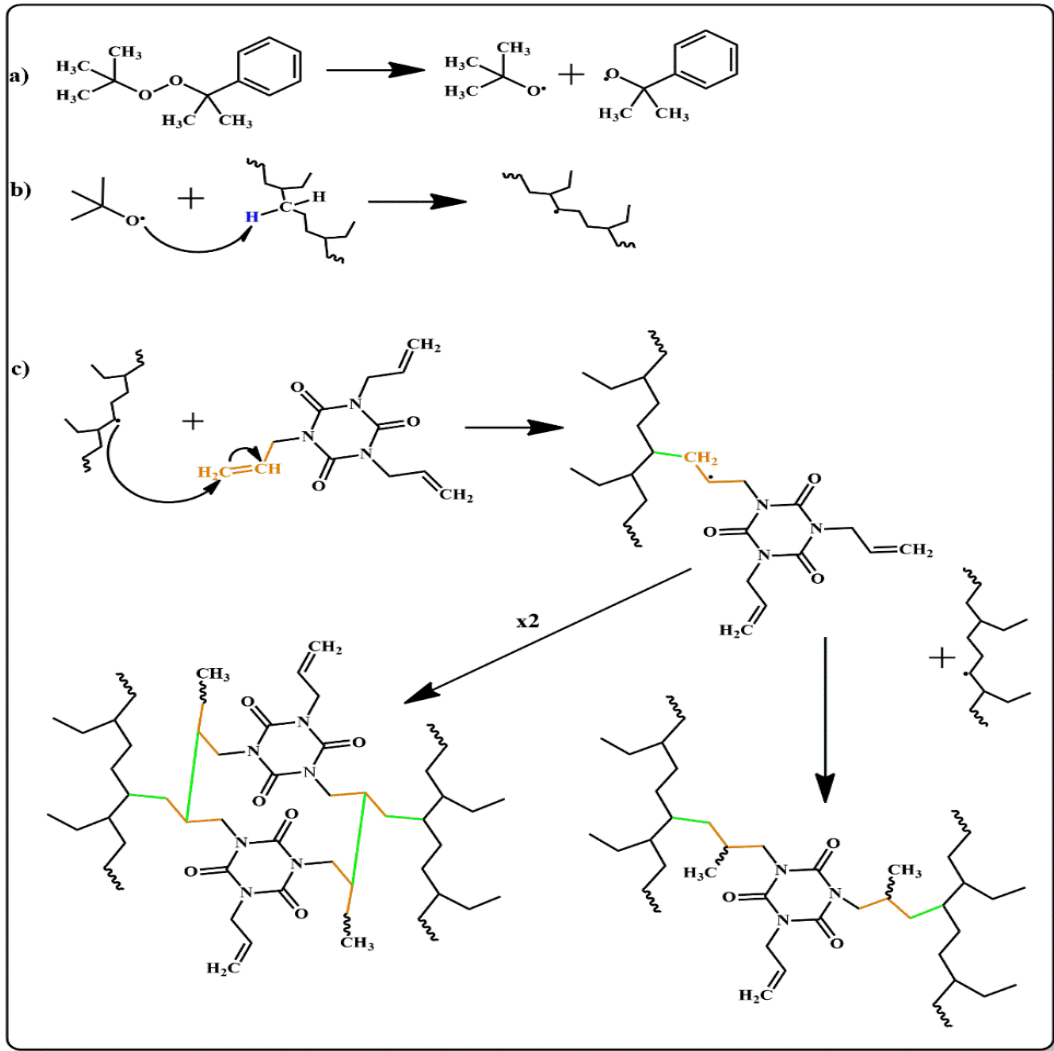
#### **2.3.8. Optik Mikroskop**

Hazırlanan numunelerin yüzeyleri, Nikon marka polarize optik mikroskobu ile 5x objektif ile 50x büyültmede 500 µm mertebesinde incelenmiştir.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

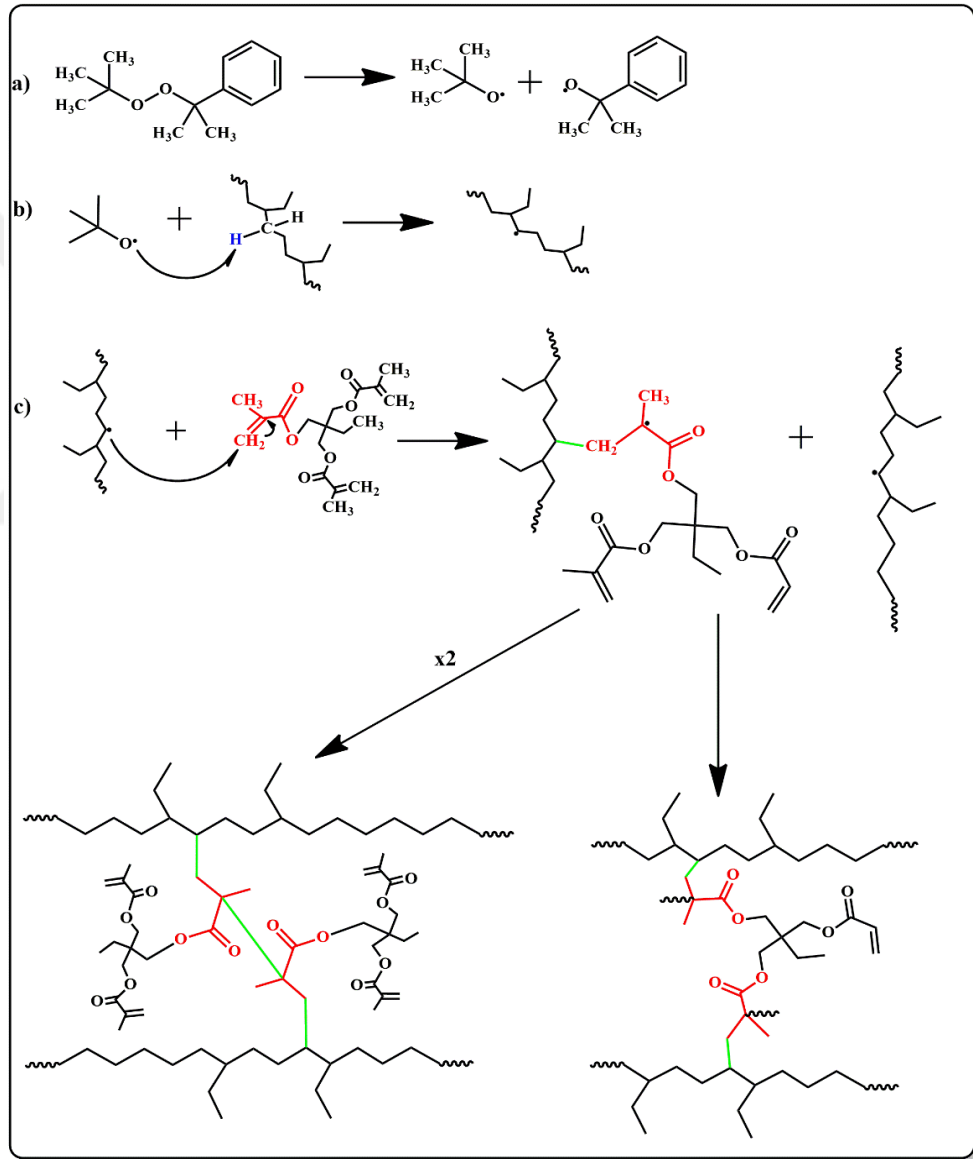
#### 3.1. Koajan-Matris Reaksiyon Mekanizması

Şekil 3.1’de TAIC ile PE matrisi arasında gerçekleştiği varsayılan reaksiyon mekanizması gösterilmiştir. Reaksiyonun a) basamağında PRX 175°C’de ayrışarak serbest radikalleri oluşturur. Reaksiyonun b) basamağında, bu serbest radikaller PE üzerindeki –CH<sub>2</sub> gruplarından H atomu koparır. Reaksiyonun c) basamağında ise TAIC’in allil reaktif grubundaki C=C çift bağı açılarak PE zincirine bağlanır. Böylece PE zincirinde koajan köprüleri oluşturulur.



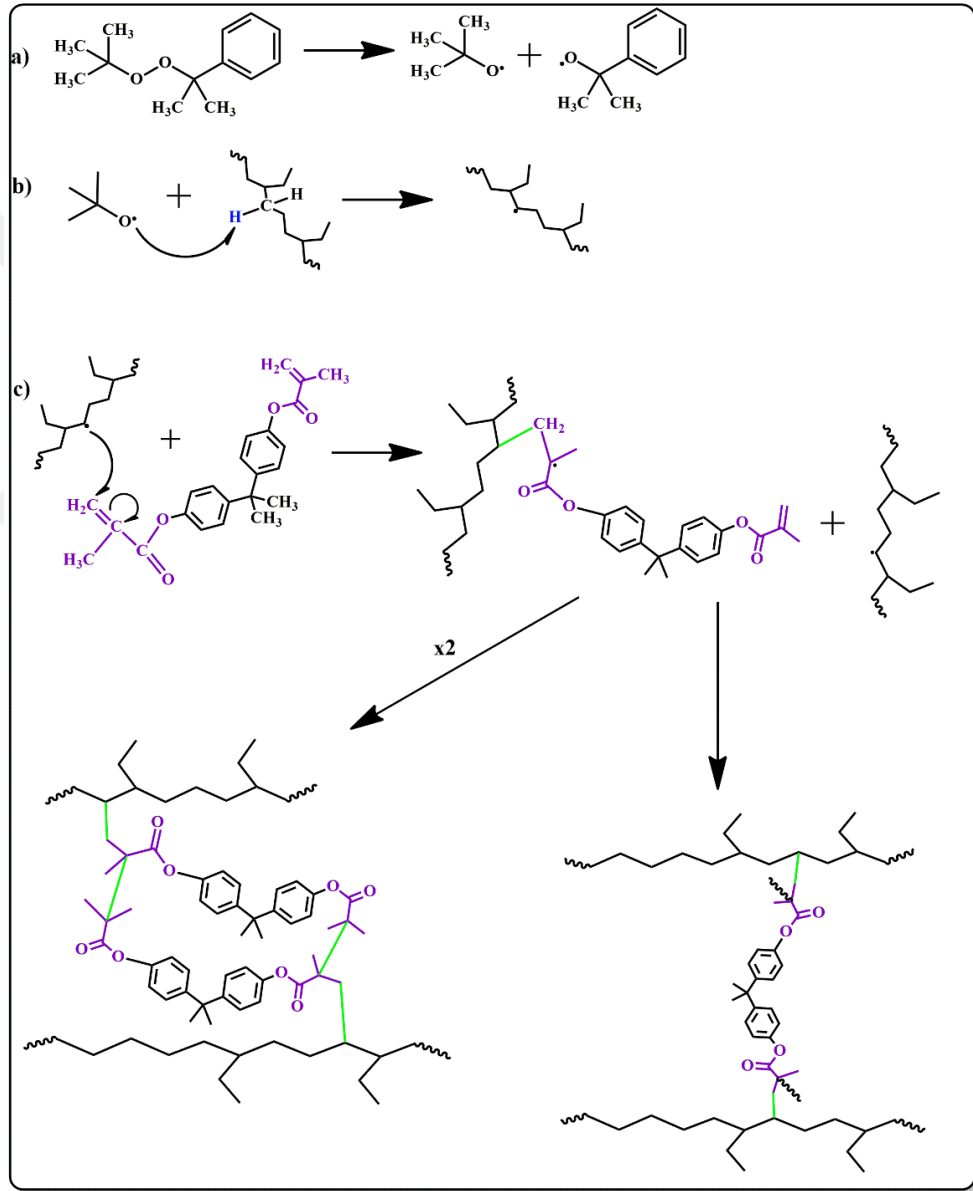
Şekil 3.1. PRX varlığında TAIC eklenmesiyle varsayılan reaksiyon mekanizması

Şekil 3.2’de TMPTMA ile PE matrisi arasında gerçekleştiği varsayılan reaksiyon mekanizması gösterilmiştir. Reaksiyonun a) basamağında PRX 175°C’de ayrışarak serbest radikaller oluşturur. Reaksiyonun b) basamağında, bu serbest radikaller PE üzerindeki –CH<sub>2</sub> gruplarından H atomu koparır. Reaksiyonun c) basamağında ise TMPTMA’nın metakrilat reaktif grubundaki C=C çift bağı açılarak PE zincirine bağlanır. Böylelikle PE zincirleri koajan köprülerle birbirine bağlanır.



Şekil 3.2. PRX varlığında TMPTMA eklenmesiyle varsayılan reaksiyon mekanizması

Şekil 3.3'te BPADM ile PE matrisi arasında gerçekleştiği varsayılan reaksiyon mekanizması gösterilmiştir. Reaksiyonun a) basamağında PRX 175°C'de ayrışarak serbest radikaller oluşturur. Reaksiyonun b) basamağında, bu serbest radikaller PE üzerindeki  $-CH_2$  gruplarından H atomu koparır. Reaksiyonun c) basamağında ise BPADM'nin metakrilat reaktif grubundaki C=C çift bağı açılarak PE zincirine bağlanır. Böylece PE zincirleri koajan köprülerle birbirine bağlanır.

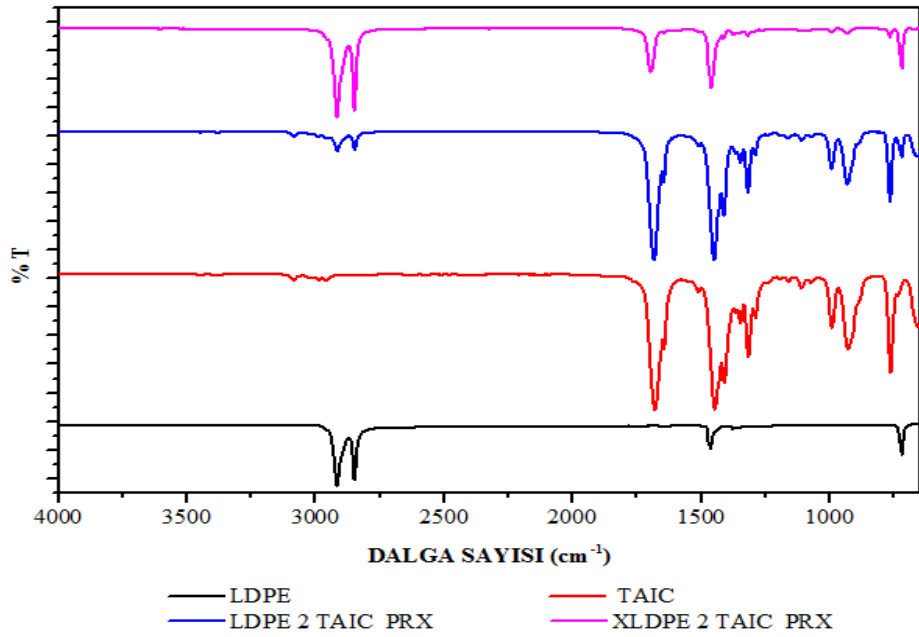


Şekil 3.3. PRX varlığında BPADM eklenmesiyle varsayılan reaksiyon mekanizması

### 3.2. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi

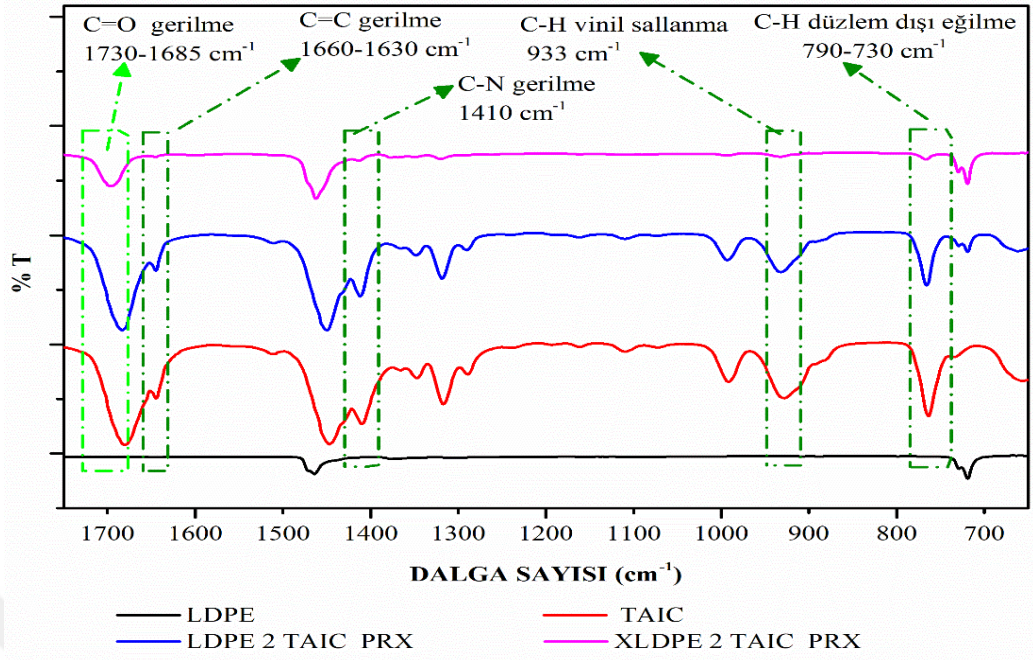
Çapraz bağlanma ile gerçekleşen yapısal değişimleri inceleme amacı ile FTIR analizi yapılmıştır. Koajanların çapraz bağlanma reaksiyonuna dahil olup olmadığının daha iyi anlaşılabilmesi için en yüksek konsantrasyon olan 2 phr oranında koajan içeren karışımlar incelenmiştir. Şekil 3.4'te LDPE/TAIC/PRX karışımlarının, çapraz bağlanmış ve çapraz bağlanmamış haline ait FTIR spektrumları karşılaştırılmıştır. TAIC'in FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikleri incelendiğinde;

- 1630-1660  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında C=C gerilme titreşimi,
- 1410  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında C-N gerilme titreşimi,
- 1730 ile 1685  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı arasında ester ve keton gruplarındaki C=O'nun simetrik gerilme titreşimi,
- 933  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında C-H vinil sallanma titreşimi,
- 790-730  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında C-H düzlem dışı eğilme titreşimi verdiği görülmektedir [99-101].



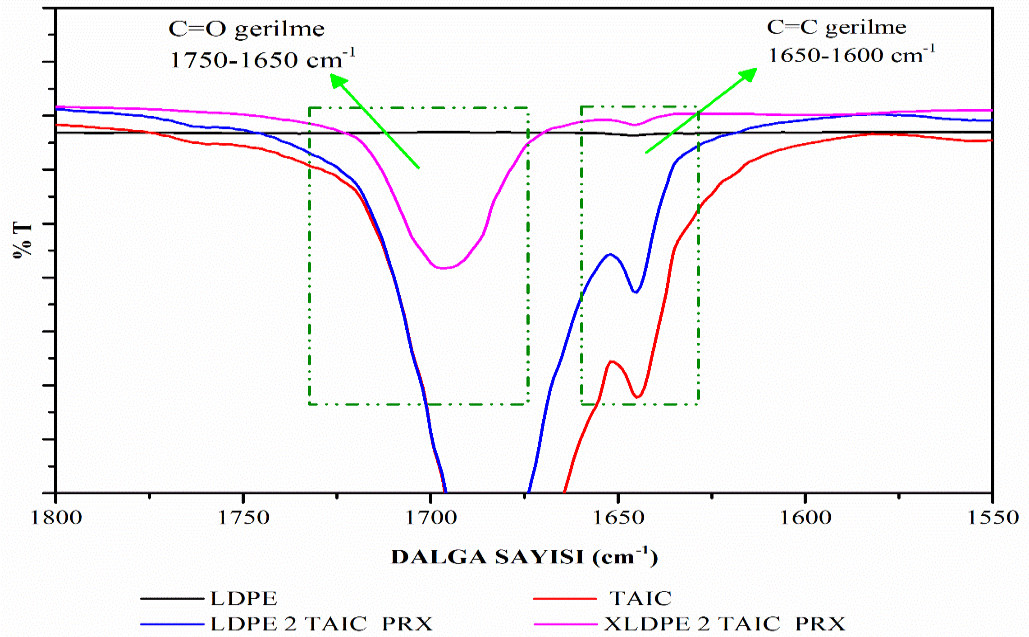
Şekil 3.4. LDPE/TAIC/PRX karışımına ait FTIR spektrumları

Şekil 3.5'te çapraz bağlanmış ve çapraz bağlanmamış LDPE/TAIC/PRX karışımlarının FTIR spektrumlarının yakınlaştırılmış hali verilmektedir.



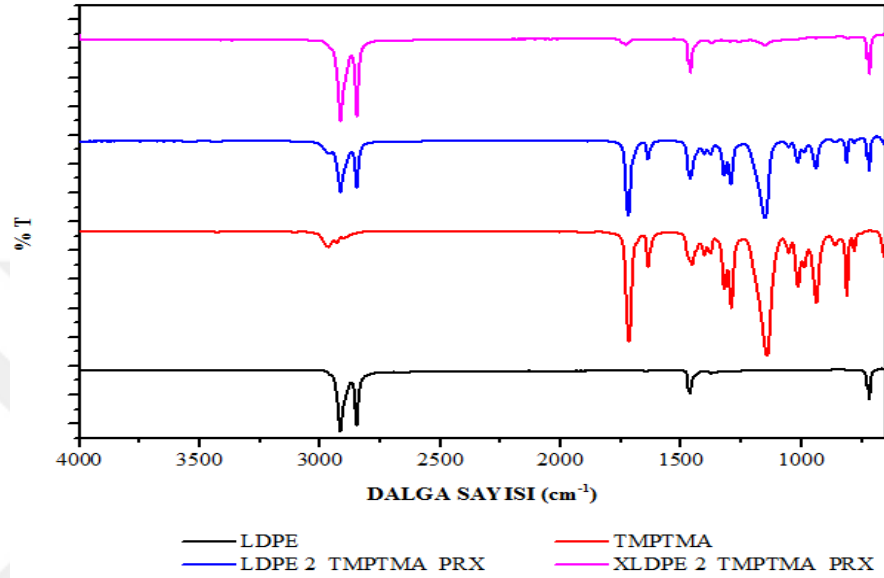
Şekil 3.5. LDPE/TAIC/PRX karışımına ait yakınlaştırılmış FTIR spektrumları

Çapraz bağlanma davranışlarını daha iyi inceleyebilmek için Şekil 3.5'in yakınlaştırılmış hali Şekil 3.6'da gösterilmektedir. Şekil 3.6'da 1750 ile 1650  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında TAIC'ten gelen C=O ve 1600 ile 1650  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında C=C gerilme titreşimleri görülmektedir. Çapraz bağlanmış LDPE/TAIC/PRX karışımında bu piklerin şiddetini kaybettiği söylenebilir.



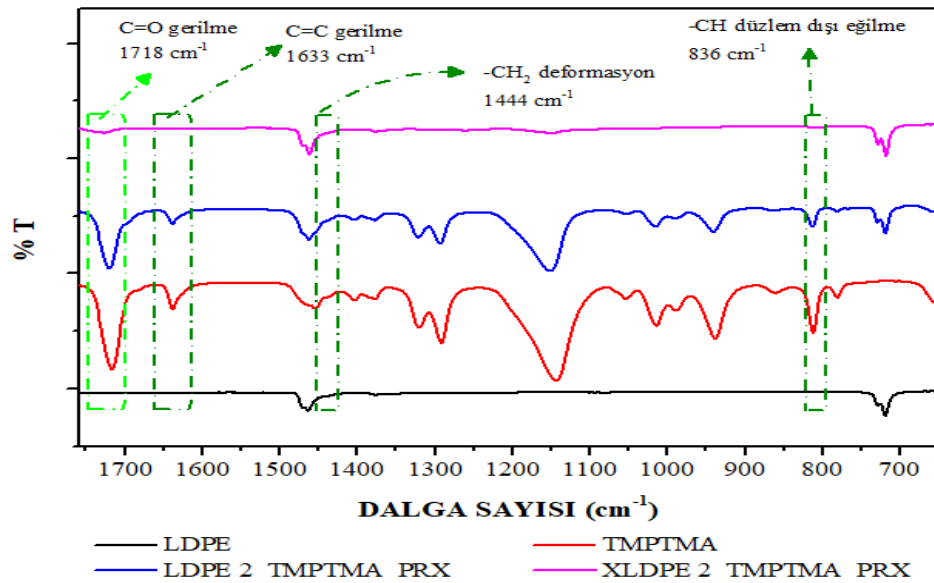
Şekil 3.6. LDPE/TAIC/PRX karışımına ait 1750-1650  $\text{cm}^{-1}$  ve 1600-1650  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki titreşimler

Şekil 3.7’de LDPE/TMPTMA/PRX karışımının, çapraz bağlanmış ve çapraz bağlanmamış hali karşılaştırılmıştır. TMPTMA’nın FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikleri incelendiğinde;  $1718\text{ cm}^{-1}$  C=O gerilme titreşimi  $1633\text{ cm}^{-1}$  C=C gerilme titreşimi,  $1444\text{ cm}^{-1}$  -CH<sub>2</sub> deformasyon titreşimi,  $836\text{ cm}^{-1}$  -CH düzlem dışı eğilme titreşimleri verdiği görülmektedir [101].



Şekil 3.7. LDPE/TMPTMA/PRX karışımına ait FTIR spektrumları

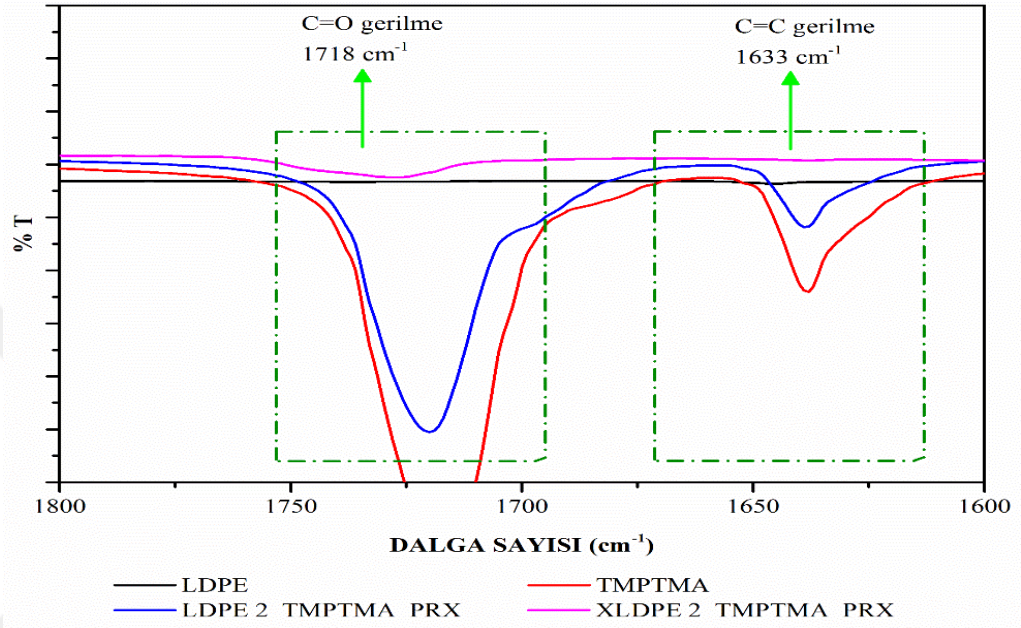
Şekil 3.8’de çapraz bağlanmış ve çapraz bağlanmamış LDPE/TMPTMA/PRX karışımlarının FTIR spektrumlarının yakınlaştırılmış hali verilmektedir.



Şekil 3.8. LDPE/TMPTMA/PRX karışımına ait yakınlaştırılmış FTIR spektrumları

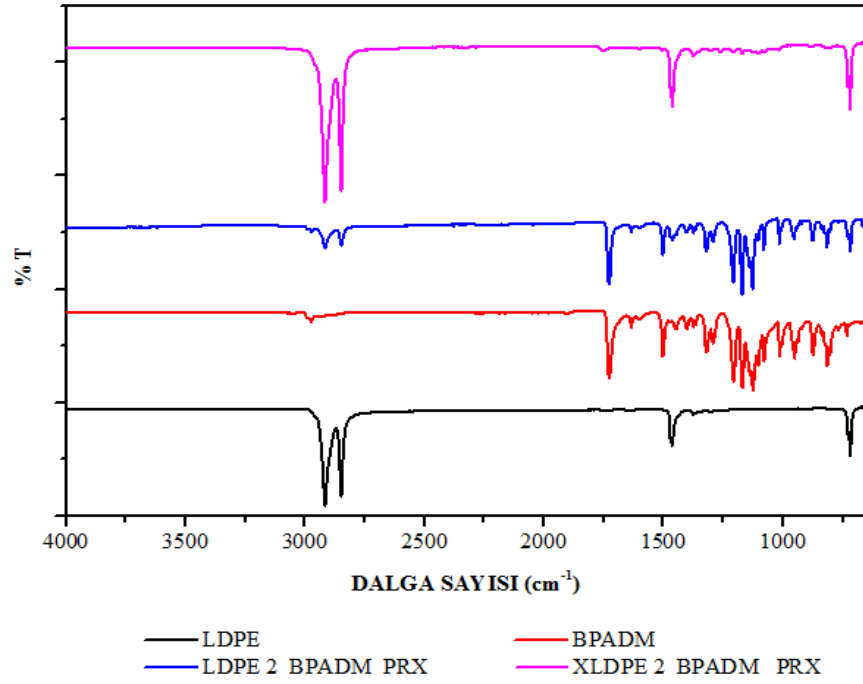


Çapraz bağlanma davranışını daha iyi inceleyebilmek için Şekil 3.8'in yakınlaştırılmış hali Şekil 3.9'da gösterilmektedir. 1750 ile 1700  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda gelen C=O gerilme titreşimi oldukça azalmış ve düşük absorpsiyon bölgesine doğru kaymıştır. 1680 ile 1630  $\text{cm}^{-1}$  de gelen C=C gerilme titreşimi ise tamamen kaybolarak C=C çift bağının açılarak yapıya katıldığını göstermiştir.



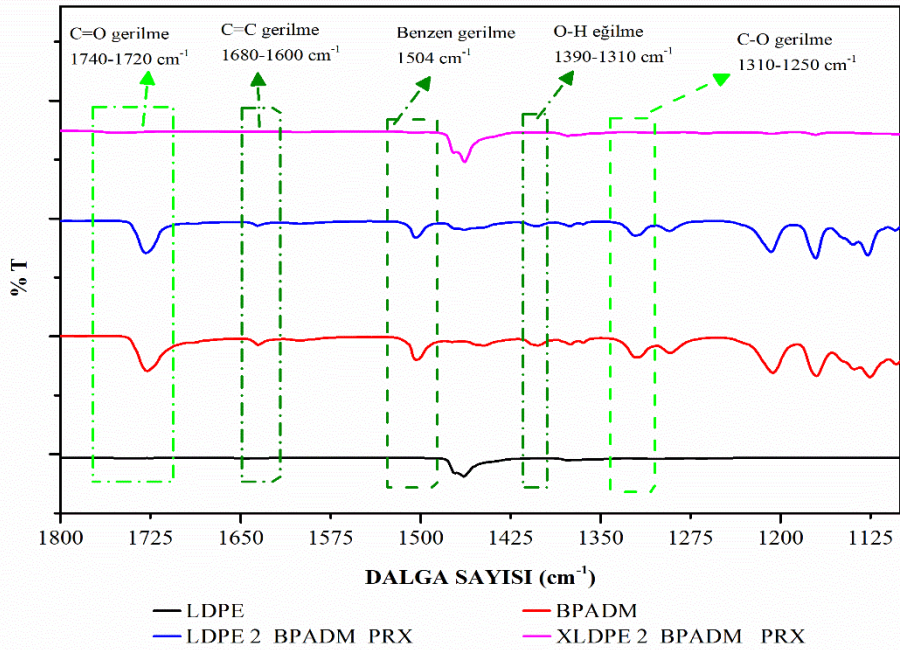
Şekil 3.9. LDPE /TMPTMA/PRX karışımına ait 1750-1700  $\text{cm}^{-1}$  ve 1680-1630  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki titreşimler

Şekil 3.10'da LDPE/BPADM/PRX karışımlarının, çapraz bağlanmış ve çapraz bağlanmamış hali karşılaştırılmıştır. BPADM'nin FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikleri incelendiğinde; 1740-1720  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında C=O gerilme titreşimleri, 1680-1600  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında C=C gerilme titreşimleri, 1504  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında benzen halkasından gelen gerilme titreşimi, 1390-1310  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında O-H eğilme titreşimi, 1310-1250  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında C-O gerilme titreşimi görülmektedir.



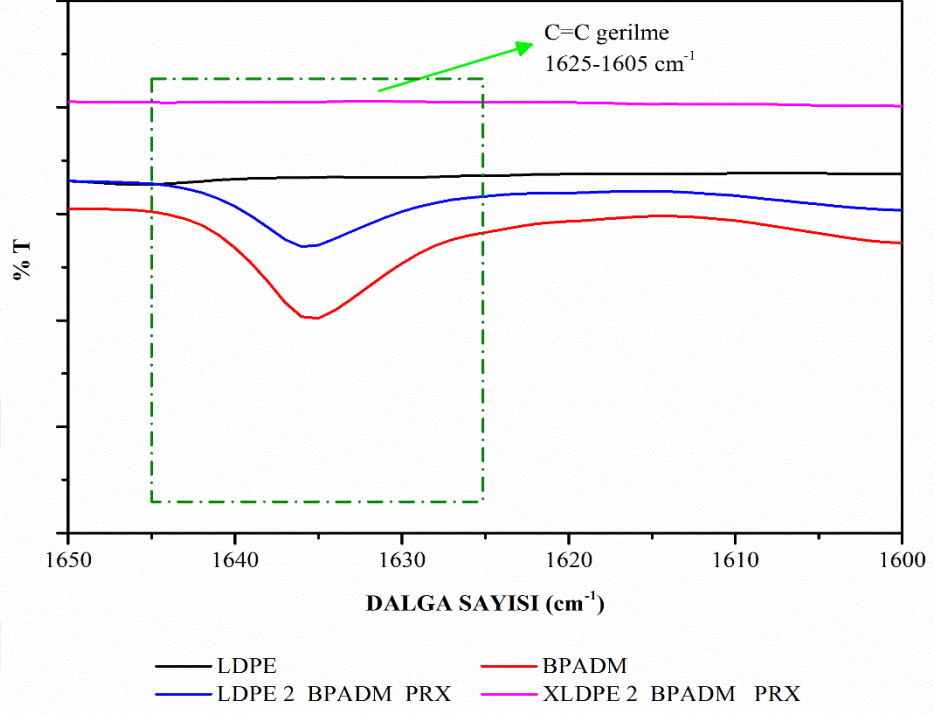
Şekil 3.10. LDPE/BPADM/PRX karışımına ait FTIR spektrumları

Şekil 3.11’de çapraz bağlanmış ve çapraz bağlanmamış LDPE/TMPTMA/PRX karışımlarının FTIR spektrumlarının yakınlaştırılmış hali verilmektedir.



Şekil 3.11. LDPE/BPADM/PRX karışımına ait yakınlaştırılmış FTIR spektrumları

Şekil 3.12’de bu pikler detaylı şekilde incelendiğinde; 1625 ile 1650  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gelen C=C gerilme titreşimlerinin çapraz bağlı LDPE/BPADM/PRX karışımında C=C çift bağının açılarak yapıya katılmasıyla ortadan kaybolduğu görülmüştür.



Şekil 3.12. LDPE/BPADM/PRX karışımına ait 1625-1650  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki titreşimler

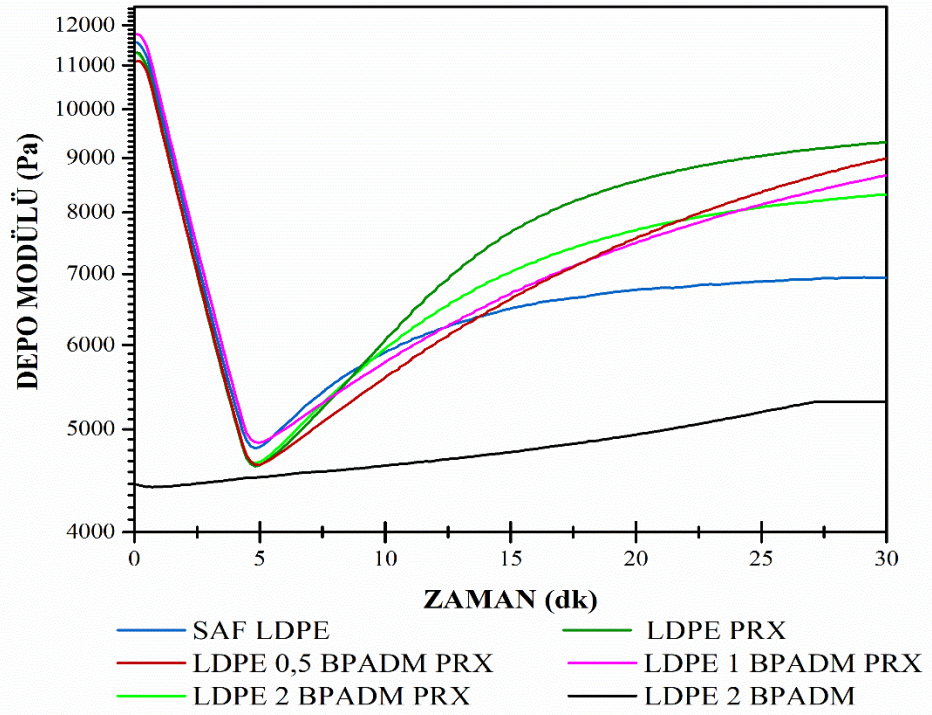
Bu sonuçlara bakıldığında; TAIC, TMPTMA ve BPADM koajanlarının PE matrisiyle kovalent çapraz bağlar oluşturduğu söylenebilmektedir. Bu durum LLDPE-C8 ve LLDPE-C6 matris türleri için de geçerlidir. EK-A’da diğer matris türleri ile koajanların FTIR spektrumları verilmektedir.

### 3.3. Reolojik Analiz

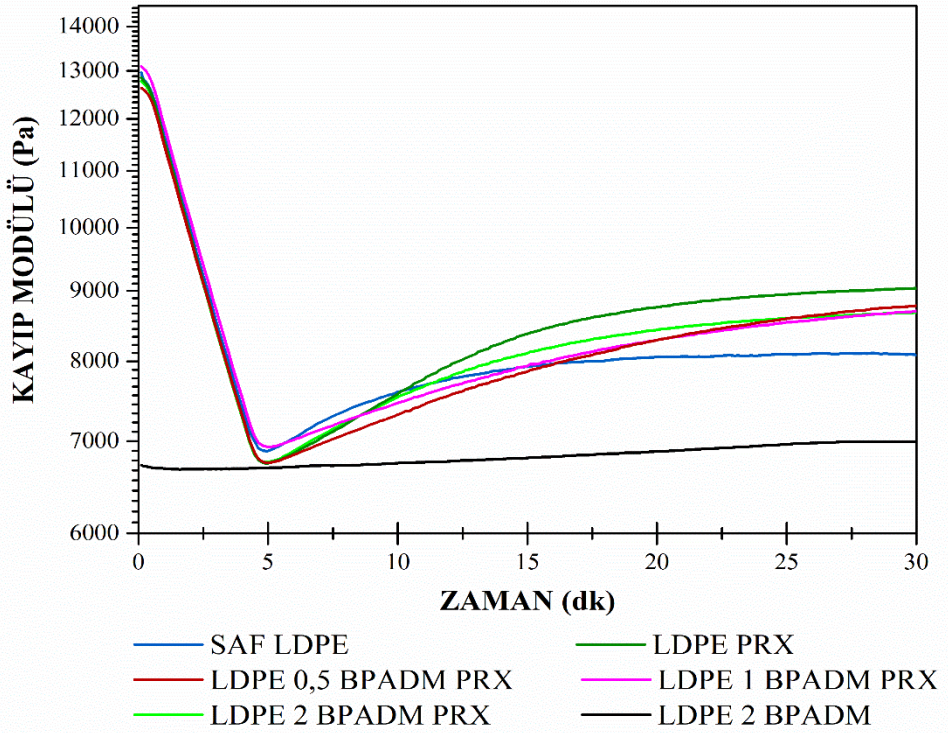
Bu bölümde farklı oranlardaki koajanları içeren LDPE, LLDPE-C6 ve LLDPE-C8 karışımlarının 1 phr PRX varlığında, 175°C’deki zamana bağlı reometre sonuçları üzerine odaklanılmıştır. Zaman taraması yapılarak incelenen karışımların depo modülü, kayıp modülü ve kompleks viskozite değişimleri elde edilmiştir. Polimer karışımlarda çapraz bağlanma gelişimine bağlı olarak depo modülü ve kompleks viskozite değerlerinde yükselme olduğu bilinmektedir [102, 103].

Bu bilgiden hareketle çapraz bağlanma yoğunluğuyla depo modülü ve kompleks viskozite arasındaki ilişki PE karışımları için incelenmiştir.

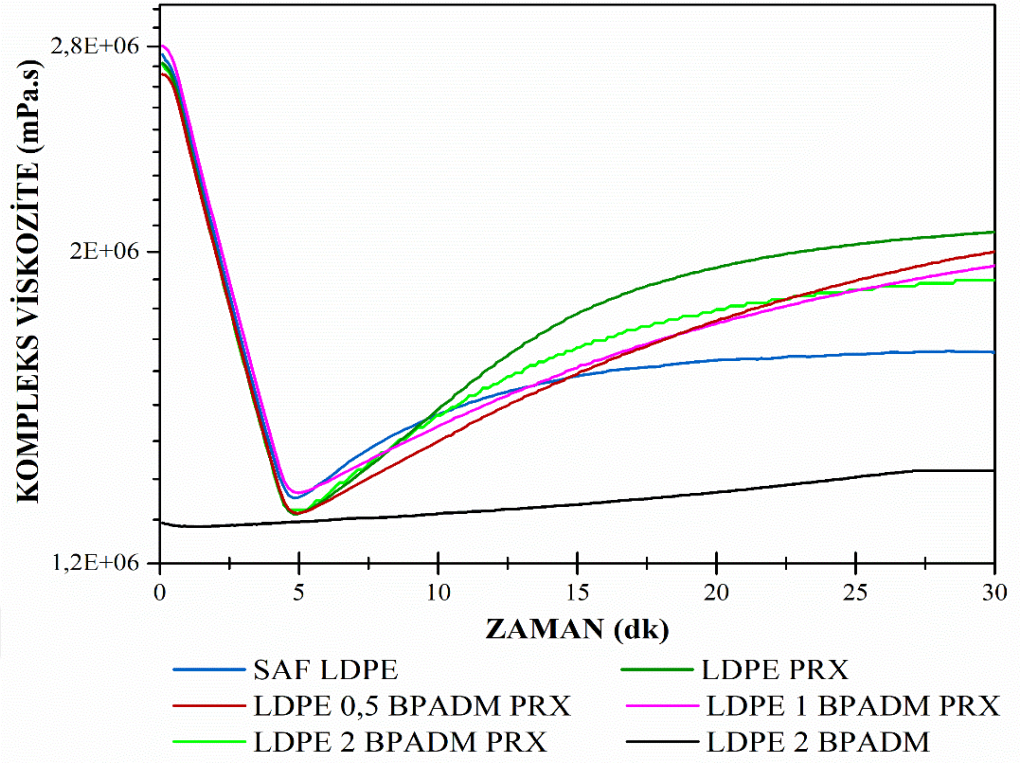
Şekil 3.13, 3.14 ve 3.15'te değişen koajan oranları ile harmanlanmış LDPE/BPADM/PRX karışımlarının, zamana bağlı 175°C'de elde edilmiş depo modülü, kayıp modülü ve kompleks viskozite grafikleri görülmektedir. Şekil 3.13 incelendiğinde, saf LDPE'nin 175°C'de test süresi boyunca neredeyse stabil davranış sergilediği gözlenmektedir. LDPE'ye PRX ilave edildiğinde çapraz bağlanma tepkimeleri sebebiyle ilk 10 dakika içerisinde eriyik viskozitesi ile depo ve kayıp modülleri şiddetli bir biçimde artmaktadır. LDPE'nin depo modülü 6,9 kPa civarında iken, 1 phr PRX eklenen LDPE karışımının depo modülünün 8,7 kPa değerine çıktığı görülmektedir. Başlangıçta 0,5 phr BPADM eklenen LDPE/PRX karışımında depo modülü 9,3 kPa değerinde iken kayıp modülü 9,0 kPa değerindedir. Depo modülü 1 phr BPADM eklendiğinde 8,7 kPa değerindeyken, 2 phr BPADM eklendiğinde 8,3 kPa değerine doğru azalan bir eğilim göstermiştir. 0,5, 1 ve 2 phr BPADM içeren karışımlarda kayıp modülü ve kompleks viskozite değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir (Şekil 3.14, Şekil 3.15). İki polimerik malzemenin birbiri içinde moleküler düzeyde dağılabilmesi için çözünürlük parametrelerinin birbirine yakın olması gerektiği bilinmektedir. BPADM koajanının çözünürlük parametresi( $\delta$ ) 19,4 MPa<sup>1/2</sup>, PE'nin çözünürlük parametresi ise 16,3 MPa<sup>1/2</sup> olarak literatürden alınmıştır. Bu durumda BPADM ve PE matrisin çözünürlük parametreleri arasındaki farkın yarattığı uyumsuzluk sebebiyle, BPADM'nin LDPE/PRX karışımına yeterli seviyede dahil olamadığı ve reaksiyona giremeyen BPADM'nin çapraz bağlanmayı geliştiremediği düşünülmektedir. LDPE/BPADM/PRX karışımlarında ilave edilen koajan miktarıyla elastikiyetin azaldığı ve bunun sonucunda depo ve kompleks viskozite değerlerinde düşüş olduğu görülmektedir.



Şekil 3.13. LDPE/BPADM/PRX karışımlarına ait depo modülü grafiği

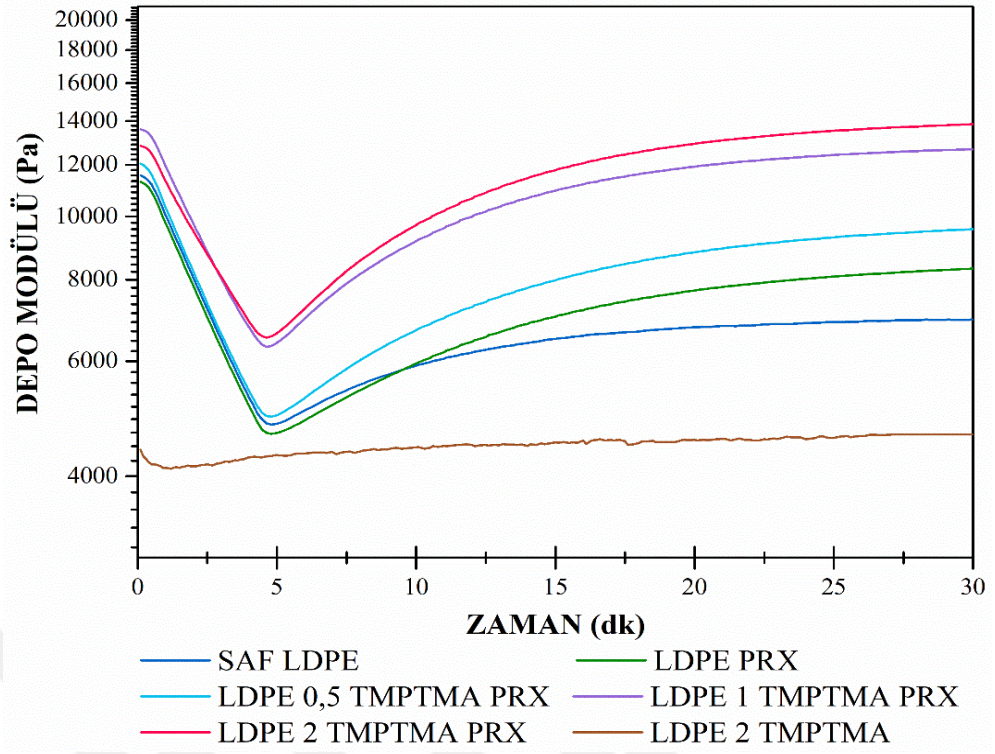


Şekil 3.14. LDPE/BPADM/PRX karışımlarına ait kayıp modülü grafiği

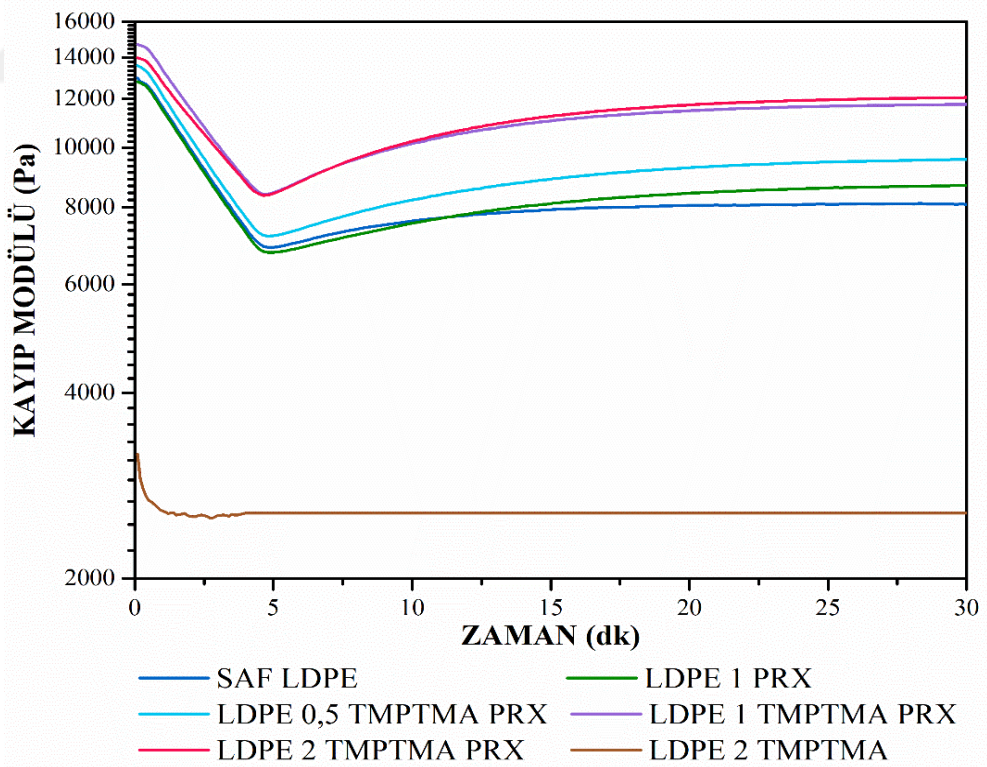


Şekil 3.15. LDPE/BPADM/PRX karışımlarına ait kompleks viskozite grafiği

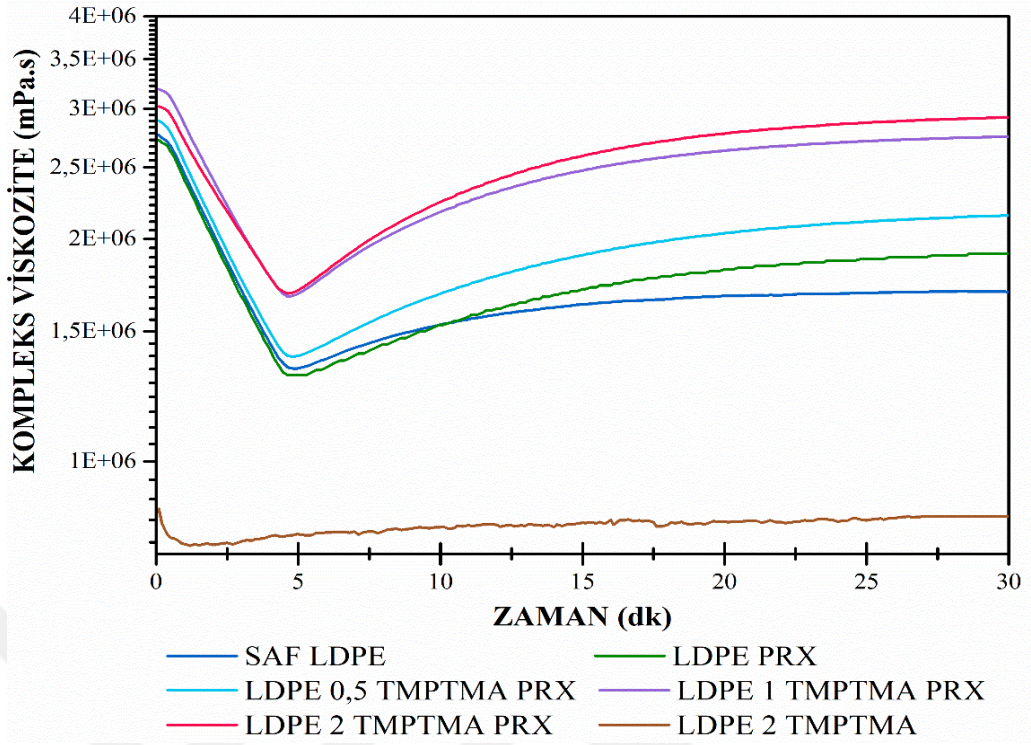
Şekil 3.16, 3.17 ve 3.18’de değişen koajan oranları ile harmanlanmış LDPE/TMPTMA/PRX karışımlarının, zamana bağlı depo modülü, kayıp modülü ve kompleks viskozite grafikleri sunulmaktadır. TMPTMA oranı artırılarak ilave edilen LDPE/PRX karışımlarında çapraz bağlanma davranışı olumlu yönde etkilenmektedir. 0,5 phr TMPTMA eklenen LDPE/PRX karışımında depo modülü 9,6 kPa değerinde iken kayıp modülünün 9,5 kPa değerinde olduğu görülmektedir. 1 phr TMPTMA eklenen LDPE/PRX karışımında depo modülü 11,7 kPa ve kayıp modülü 12,0 değerinde, 2 phr TMPTMA eklenen LDPE/PRX karışımında ise depo modülü 12,0 kPa iken kayıp modülü 12,1 kPa değerindedir. TMPTMA içeren karışımlarda koajan oranı arttıkça depo modülü ve kayıp modülü arasındaki fark belirgin bir değişim göstermemiştir. Bununla birlikte 2 phr TMPTMA ilave edilen LDPE/PRX karışımının depo modülü ve kompleks viskozite değerindeki artışın LDPE/PRX karışımına kıyasla %50’den fazla olduğu görülmektedir. LDPE/PRX karışımına artan oranlarda eklenen TMPTMA, çapraz bağlanma hızını ve depo modülü artışına bağlı olarak çapraz bağlanma yoğunluğunu kademeli bir şekilde arttırmaktadır.



Şekil 3.16. LDPE/TMPTMA/PRX karışımlarına ait depo modülü grafiği



Şekil 3.17. LDPE/TMPTMA/PRX karışımlarına ait kayıp modülü grafiği



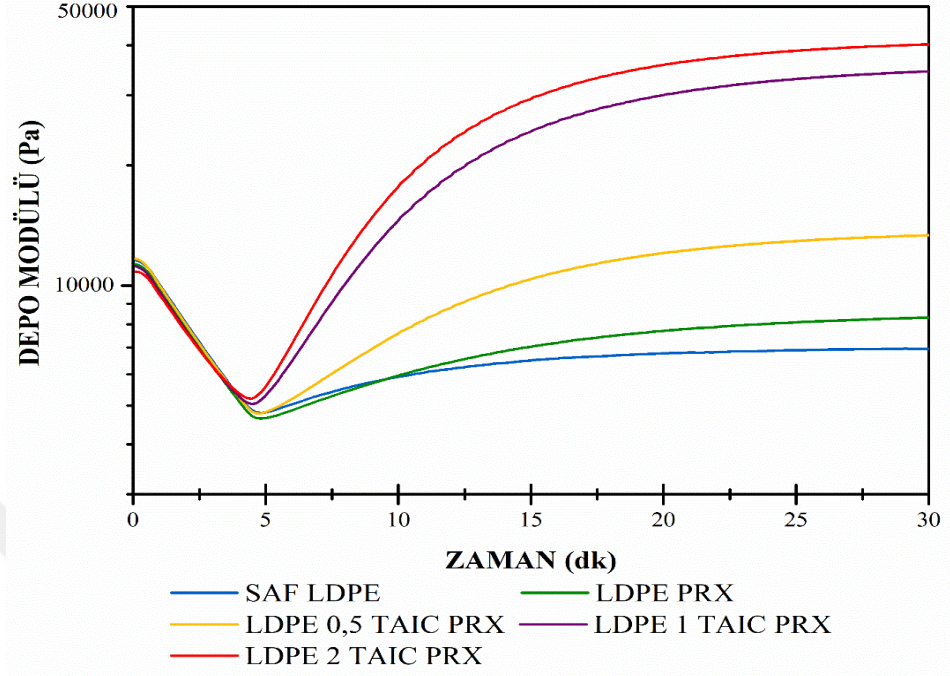
Şekil 3.18. LDPE/TMPTMA/PRX karışımlarına ait kompleks viskozite grafiği

Şekil 3.19, 3.20 ve 3.21’de değişen koajan oranları ile harmanlanmış LDPE/TAIC/PRX karışımlarının, zamana bağlı depo modülü, kayıp modülü ve kompleks viskozite grafikleri verilmektedir. LDPE/PRX karışımına 0,5 phr oranında TAIC eklendiğinde depo modülünde artış gözlenmiş ancak oran 1 ve 2 phr’ye çıkarıldığında depo modülünde belirgin bir yükselişle birlikte yüksek çapraz bağlanma yoğunluğu elde edilmiştir.

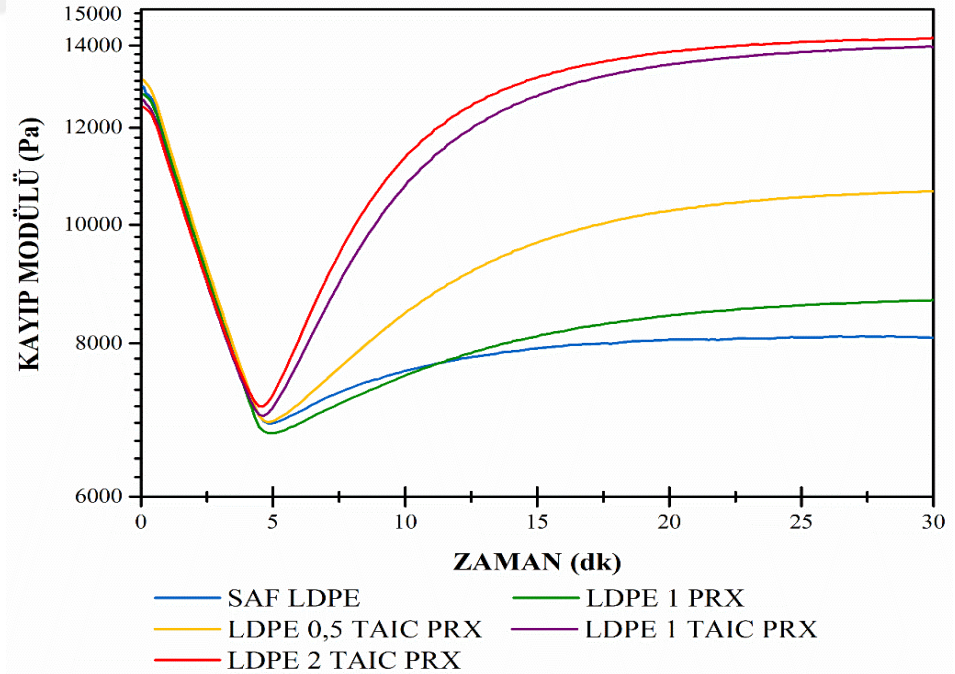
Grafikteki veriler incelendiğinde, LDPE/PRX karışımına 0,5 phr oranında TAIC eklendiğinde depo modülünün 13,4 kPa iken kayıp modülünün 10,6 kPa değerinde olduğu görülmektedir. 1 phr TAIC eklendiğinde depo modülü 40,2 kPa ve kayıp modülü 14,0 kPa değerine yükselmektedir. LDPE/PRX karışımına 2 phr TAIC eklendiğinde ise depo modülü 44,4 kPa ve kayıp modülü 14,2 kPa değerine ulaşmaktadır. TAIC içeren karışımlarda koajan oranı arttıkça depo modülü ve kayıp modülü arasındaki fark belirgin şekilde yükselmiştir. Depo modülü ve kayıp modülü arasındaki bu fark LDPE/TAIC/PRX karışımlarında viskoz davranışın yerini elastik davranışın aldığını göstermektedir. LDPE/PRX karışımına 2 phr oranında eklenen TAIC sadece peroksit içeren LDPE karışımına göre depo modülünü 5 kat, kompleks viskozite değerlerini ise 3,5 kat arttırmaktadır. Bu



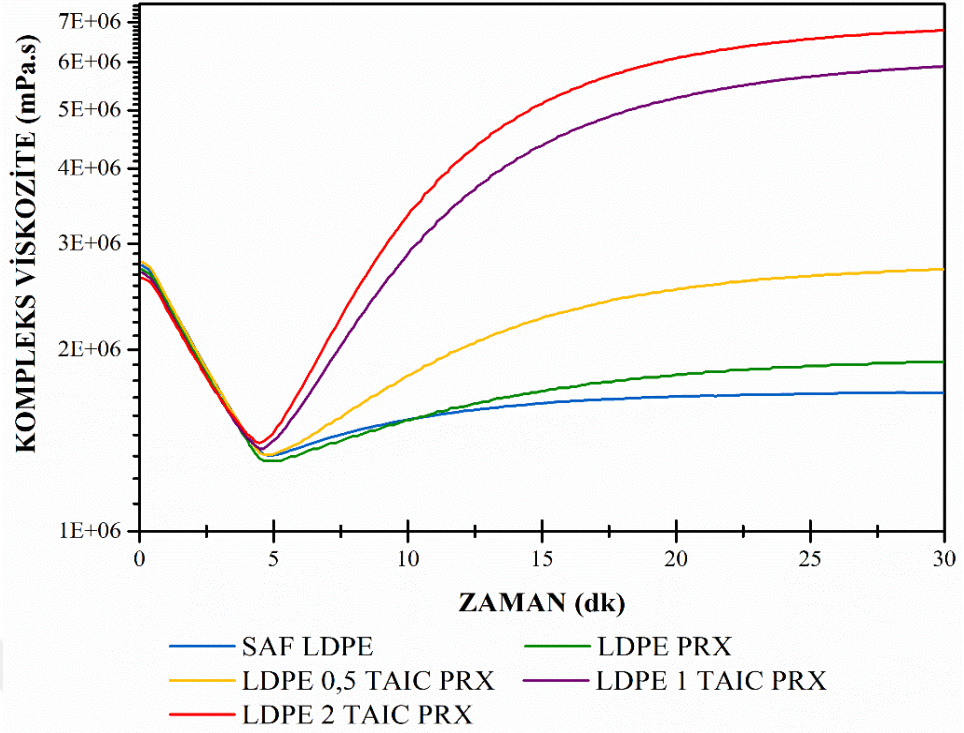
gözlemlerden yola çıkarak artan konsantrasyonlarda kullanılan TAIC'in LDPE/PRX karışımını çapraz bağlamada oldukça etkili olduğu söylenebilir.



Şekil 3.19. LDPE/TAIC/PRX karışımlarına ait depo modülü grafiği



Şekil 3.20. LDPE/TAIC/PRX karışımlarına ait kayıp modülü grafiği

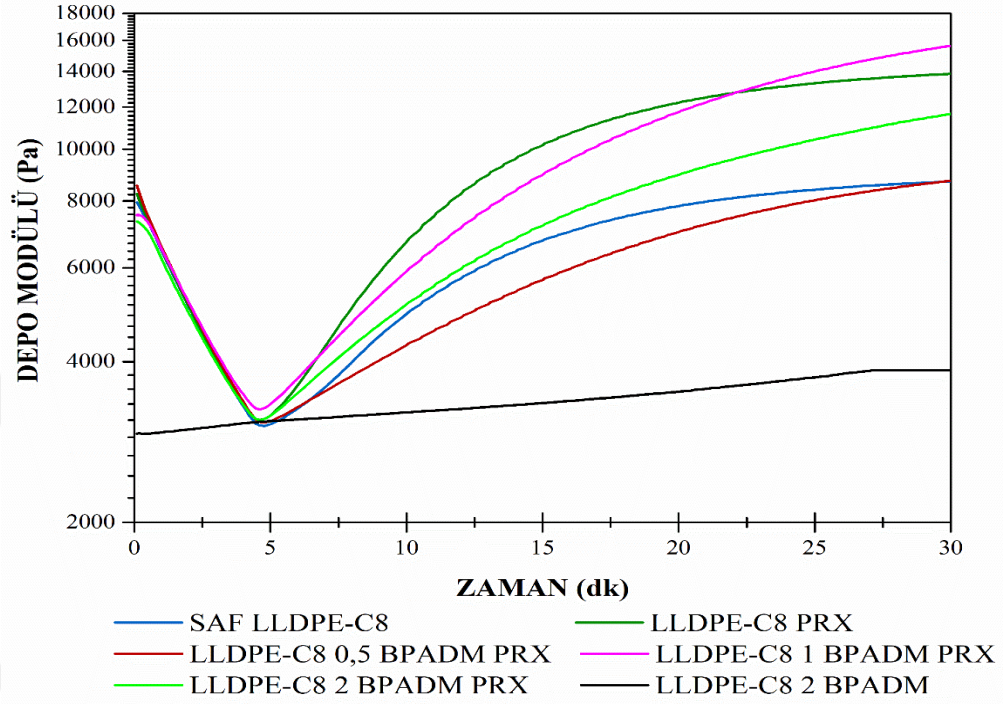


Şekil 3.21. LDPE/TAIC/PRX karışımlarına ait kompleks viskozite grafiği

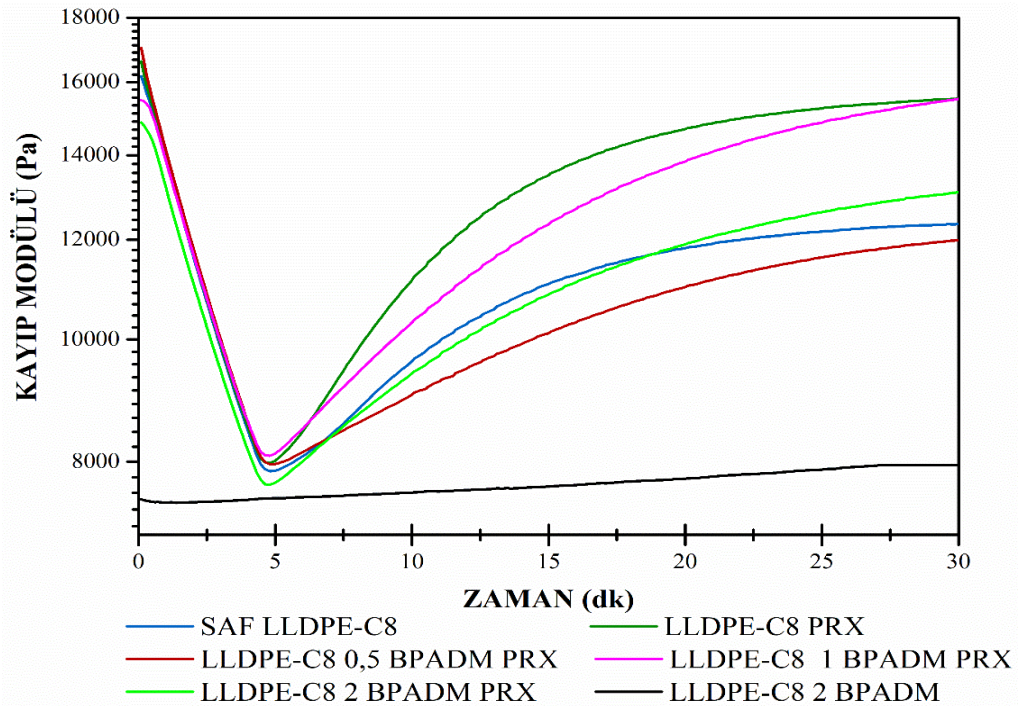
LDPE için tüm koajan türleri çapraz bağ yoğunlukları ve koajan etkinliği açısından karşılaştırıldığında; TAIC>TMPTMA>BPADM şeklinde sıralanabilir.

Şekil 3.22, 3.23 ve 3.24'te değişen koajan oranları ile harmanlanmış LLDPE-C8/BPADM/PRX karışımlarının, zamana bağlı depo modülü, kayıp modülü ve kompleks viskozite grafikleri gösterilmektedir. Başlangıçta saf LLDPE-C8'in depo modülü 8,7 kPa civarında iken, 1 phr oranında PRX eklenen LLDPE-C8 karışımının depo modülünün 15,5 kPa değerine ulaştığı görülmektedir. LLDPE-C8/PRX karışımına 0,5 phr BPADM eklendiğinde depo modülü 8,7 kPa, kayıp modülü ise 12 kPa değerine doğru azalan bir eğilim göstermektedir. 1 phr BPADM eklenen LLDPE-C8/PRX karışımında depo modülü 13,5 kPa değerindeyken 2 phr BPADM eklenen LLDPE-C8/PRX karışımında 11,7 kPa değerindedir. Kayıp modülleri incelendiğinde, LLDPE-C8/PRX karışımına 1 phr BPADM eklendiğinde 15,5 kPa, LLDPE-C8/PRX karışımına 2 phr oranında BPADM eklendiğinde ise 13,1 kPa değerleri elde edilmektedir. Bu durum içerisinde BPADM koajanı ilave edilen LLDPE-C8/PRX karışımlarında çapraz bağlanma davranışının artırılan koajan oranıyla paralel bir şekilde olumlu gelişmediğini göstermektedir. Sonuçlar incelendiğinde LLDPE-C8/1

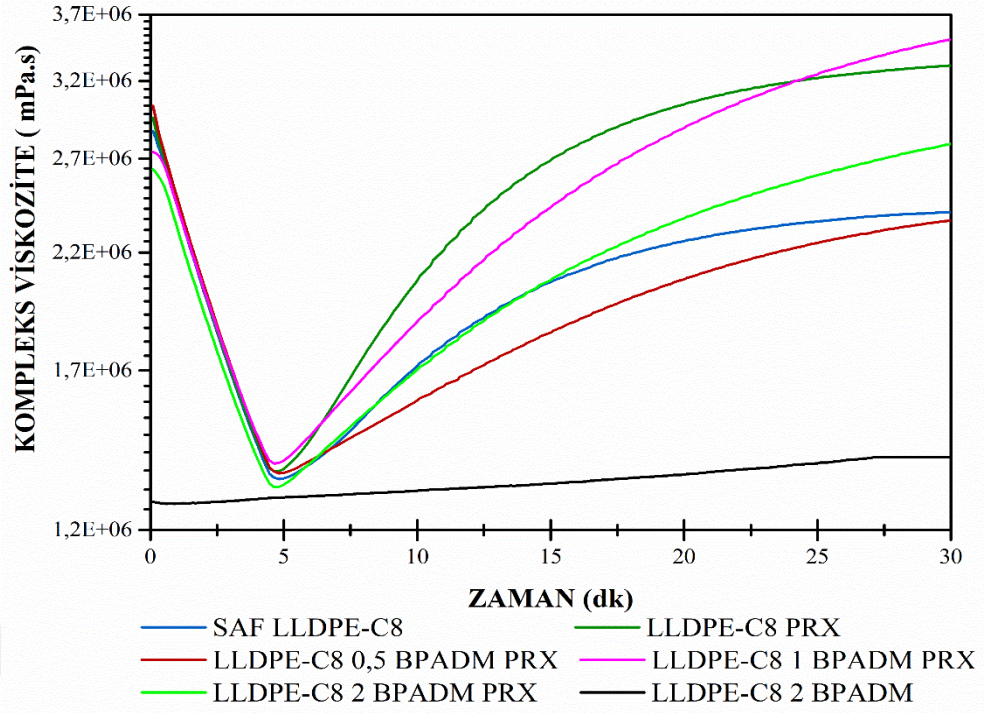
BPADM/PRX karışımının reaksiyon sonunda LLDPE-C8/PRX karışımına kıyasla daha yüksek depo modülüne ve kompleks viskoziteye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Böylelikle 1 phr BPADM oranının LLDPE-C8 zincirini çapraz bağlamada daha etkili olduğu sonucuna varılabilmektedir.



Şekil 3.22. LLDPE-C8/BPADM/PRX karışımlarına ait depo modülü grafiği



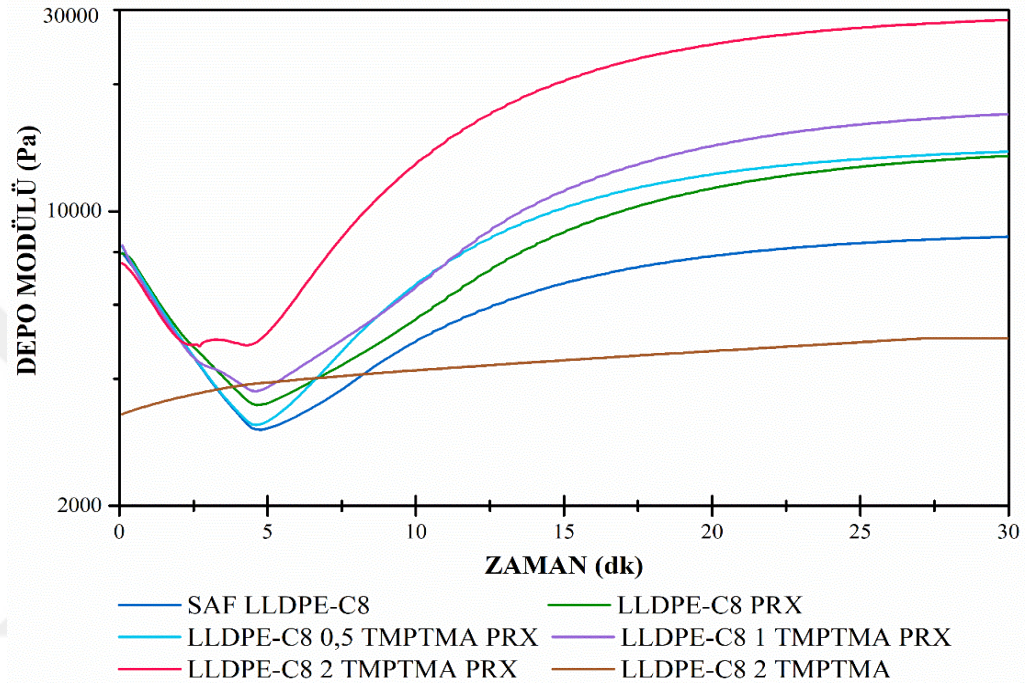
Şekil 3.23. LLDPE-C8/BPADM/PRX karışımlarına ait kayıp modülü grafiği



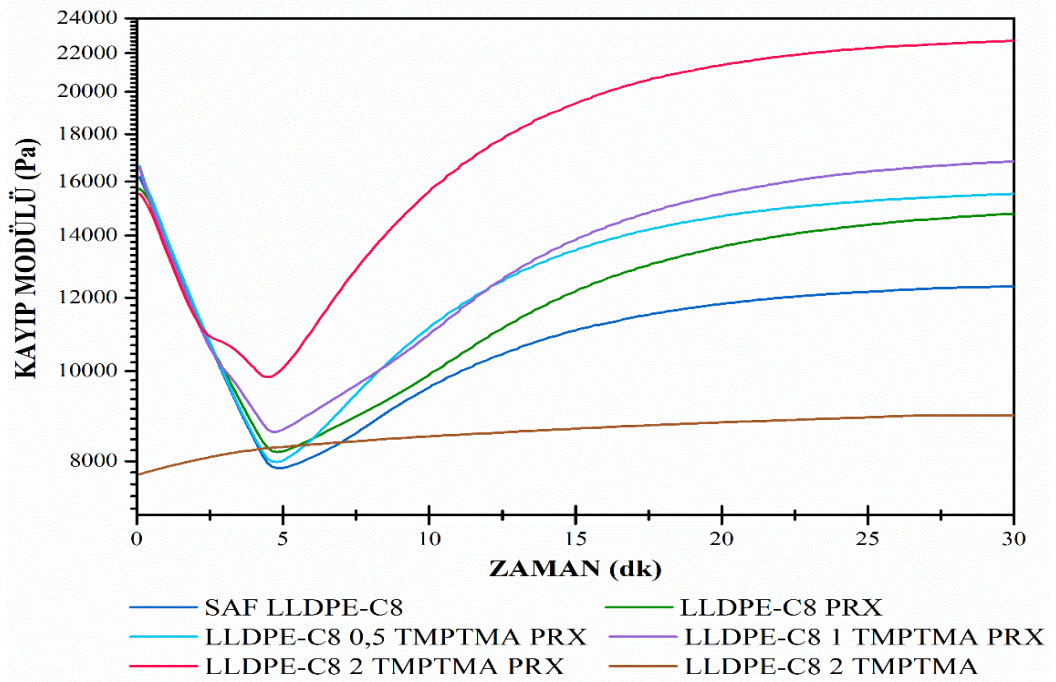
Şekil 3.24. LLDPE-C8/BPADM/PRX karışımlarına ait kompleks viskozite grafiği

Şekil 3.25, 3.26 ve 3.27’de değişen koajan oranları ile harmanlanmış LLDPE-C8/TMPTMA/PRX karışımlarının, zamana bağlı depo modülü, kayıp modülü ve kompleks viskozite grafikleri verilmektedir. TMPTMA koajanı arttırılarak ilave edilen LLDPE-C8/PRX karışımlarında çapraz bağlanma davranışı olumlu yönde etkilenmektedir. Çapraz bağlanma davranışı depo ve kayıp modülü değerleri üzerinden incelendiğinde, LLDPE-C8/PRX karışımına 0,5 phr oranında TMPTMA eklendiğinde depo modülünün 16,5 kPa olduğu ve LLDPE-C8/PRX karışımıyla neredeyse başa baş geldiği görülmektedir. Bununla birlikte LLDPE-C8/0,5 TMPTMA/PRX karışımının kayıp modülünün 15,5 kPa olması ve depo modülü değerine yakınlığı henüz elastikiyetin yeterli seviyeye ulaşmadığını göstermektedir. LLDPE-C8/PRX karışımına 1 phr TMPTMA eklendiğinde depo modülü 19 kPa ve kayıp modülü 16,8 kPa değerinde, LLDPE-C8/PRX karışımına 2 phr TMPTMA eklendiğinde ise depo modülü 28,5 kPa ve kayıp modülü 22,7 kPa değerindedir. TMPTMA’nın LLDPE-C8/PRX karışımlarına arttırılan oranlarda eklenmesi, depo modülü ve kayıp modülü arasındaki farkı açmaktadır. Depo modülündeki artış LLDPE-C8 zincirleri arasında TMPTMA köprülerinin kurulduğunu ve çapraz bağlanma reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.

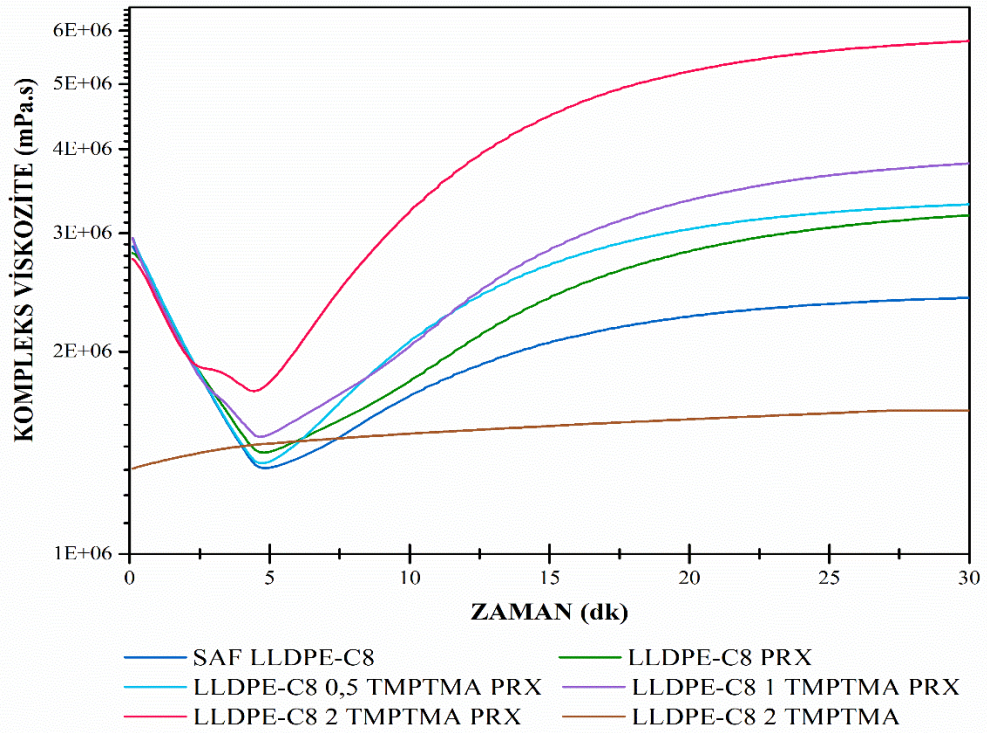
LLDPE-C8/PRX karışımına arttırılan oranlarda eklenen TMPTMA, depo modülündeki artışla birlikte kompleks viskoziteyi de geliştirmektedir. LLDPE-C8/PRX karışımına 2 phr oranında eklenen TMPTMA, depo modülü ve kompleks viskozite değerlerinde 2 kat oranında bir yükselmeyele çapraz bağlanma yoğunluğunu arttırmaktadır.



Şekil 3.25. LLDPE-C8/TMPTMA/PRX karışımlarına ait depo modülü grafiği



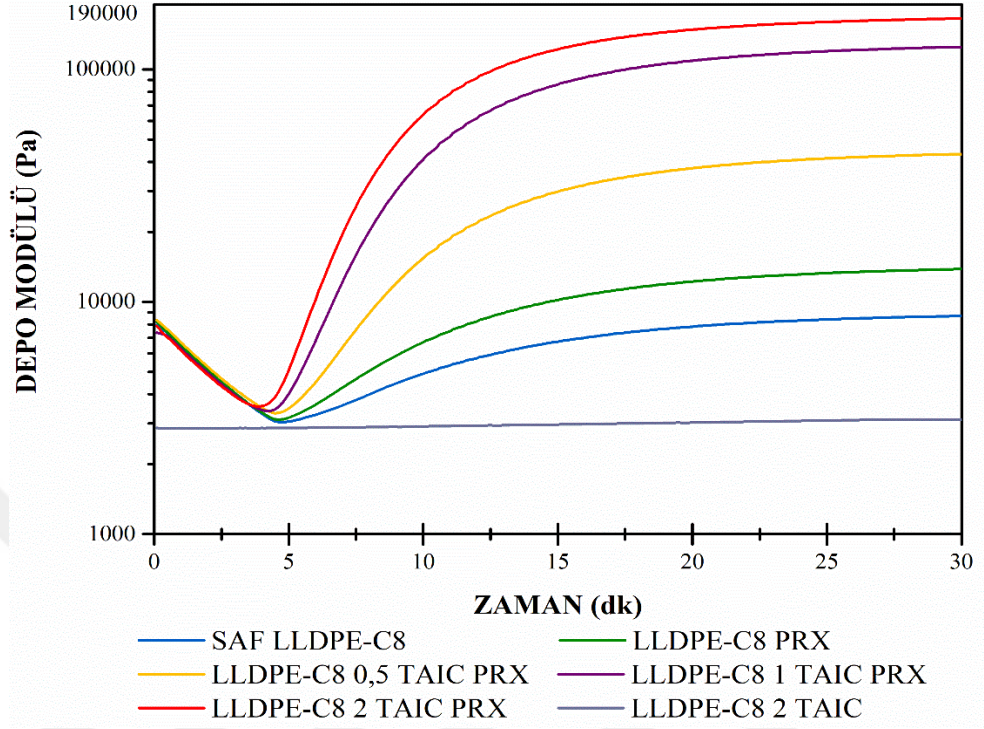
Şekil 3.26. LLDPE-C8/TMPTMA/PRX karışımlarına ait kayıp modülü grafiği



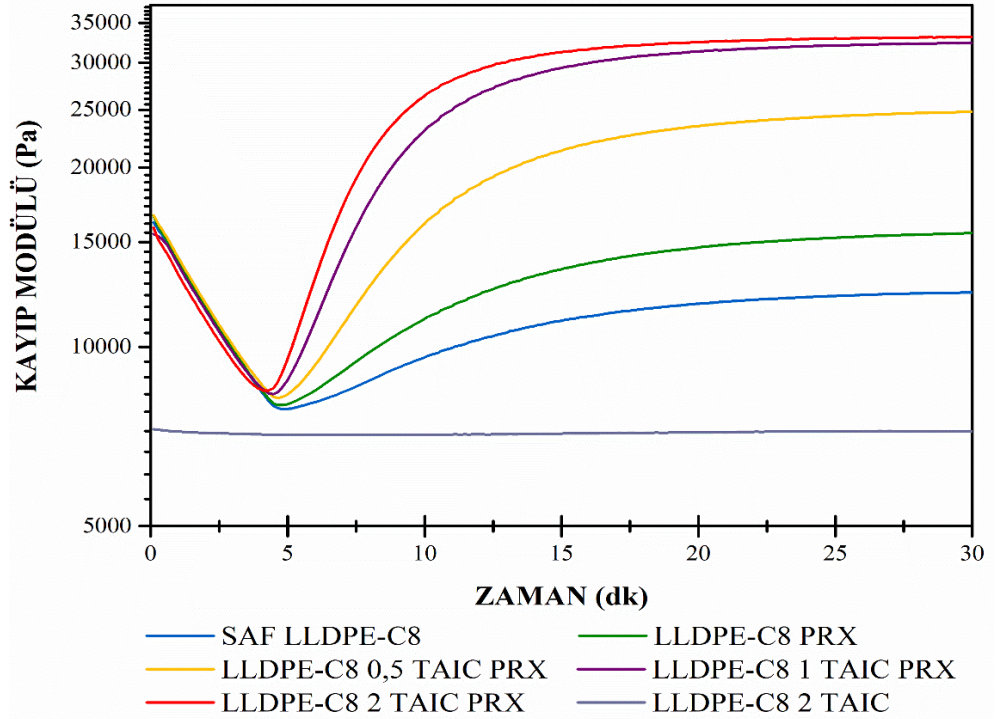
Şekil 3.27. LLDPE-C8/TMPTMA/PRX karışımlarına ait kompleks viskozite grafiği

Şekil 3.28, 3.29 ve 3.30'da değişen koajan oranları ile harmanlanmış LLDPE-C8/TAIC/PRX karışımlarının, zamana bağlı depo modülü, kayıp modülü ve kompleks viskozite grafikleri verilmektedir. LLDPE-C8/PRX karışımına artan oranlarda TAIC eklendiğinde depo modülünde ve kompleks viskozitede çarpıcı bir yükseliş izlenmektedir. LLDPE-C8/PRX karışımına 0,5 phr TAIC eklendiğinde depo modülü 43,3 kPa değerinde iken kayıp modülü 24,8 kPa değerindedir. LLDPE-C8/PRX karışımına 1 phr TAIC eklendiğinde depo modülü 125 kPa ve kayıp modülü 32,4 kPa değerine ulaşmaktadır. LLDPE-C8/PRX karışımına 2 phr TAIC eklendiğinde ise çapraz bağlanma davranışı iyice gelişerek depo modülü 165,9 kPa ve kayıp modülü 33,2 kPa değerine yükselmektedir. TAIC içeren karışımlarda koajan oranı arttıkça depo modülü ve kayıp modülü arasındaki fark belirgin şekilde açılmaktadır. 2 phr TAIC içeren LLDPE-C8/PRX karışımında depo modülündeki artıştan kaynaklanan bu fark en fazladır. Depo modülünün giderek yükselmesi, TAIC'in artan konsantrasyonlarda LLDPE-C8/PRX karışımlarının kompleks viskozitesini ve molekül ağırlığını artırdığını göstermektedir. Bu durumda daha fazla çapraz bağ içeren ve koajanın doğasından

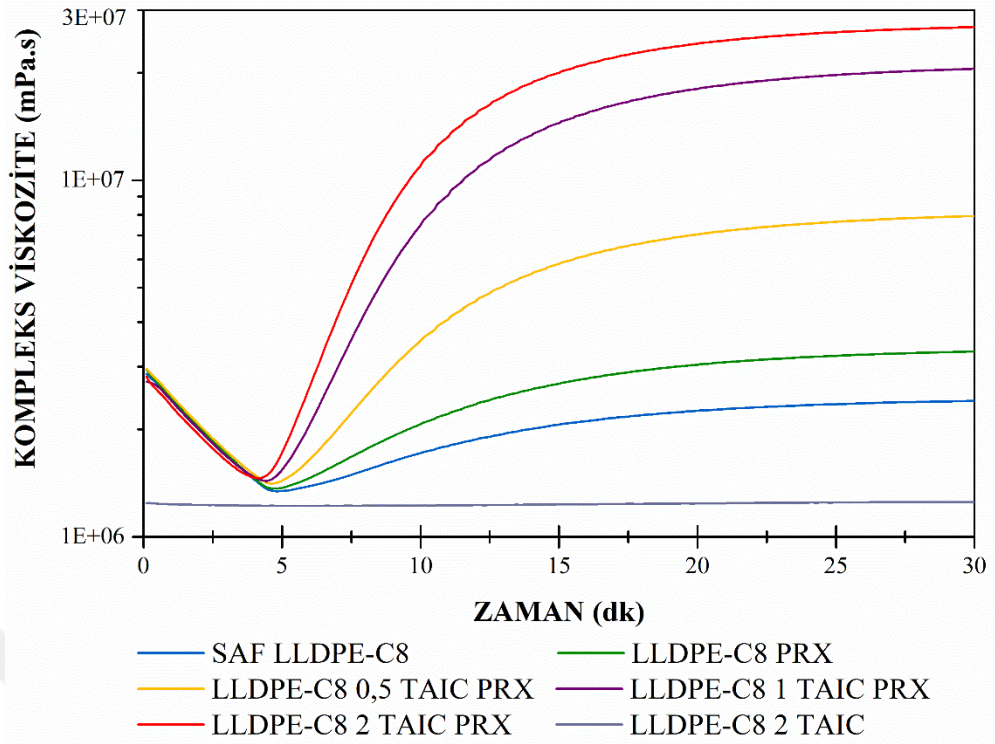
ötürü daha rijit yapıda olan karışımlar oluşturulmaktadır. Bu çapraz bağlı karışımlar uygulanan deformasyona karşı daha elastik özellikler göstermektedir.



Şekil 3.28. LLDPE-C8/TAIC/PRX karışımlarına ait depo modülü grafiği



Şekil 3.29. LLDPE-C8/TAIC/PRX karışımlarına ait kayıp modülü grafiği

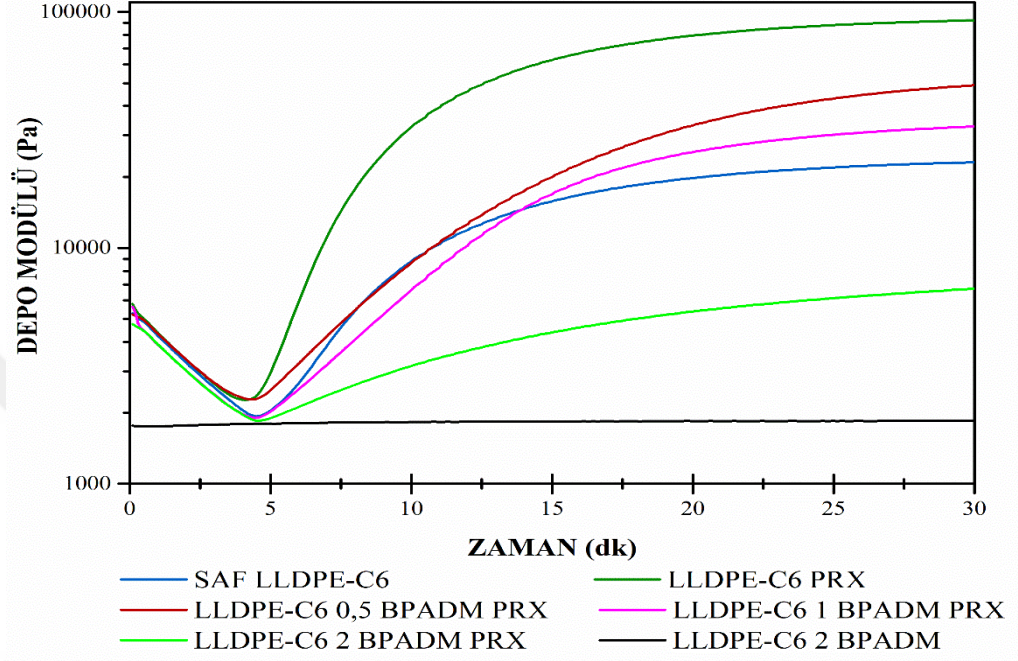


Şekil 3.30. LLDPE-C8/TAIC/PRX karışımlarına ait kompleks viskozite grafiği

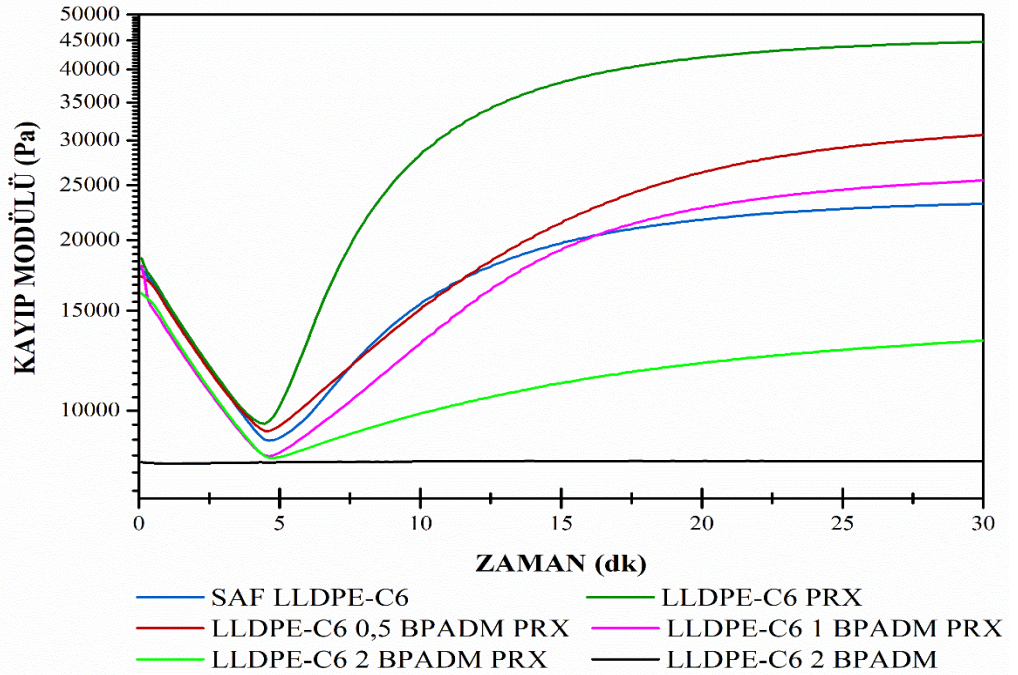
LLDPE-C8 için tüm koajan türleri çapraz bağ yoğunlukları ve koajan etkinliği açısından karşılaştırıldığında; TAIC>TMPTMA>BPADM şeklinde sıralanabilir. Şekil 3.31, 3.32 ve 3.33'te değişen koajan oranları ile harmanlanmış LLDPE-C6/BPADM/PRX karışımlarının zamana bağlı depo modülü, kayıp modülü ve kompleks viskozite grafikleri verilmektedir. Başlangıçta saf LLDPE-C6'nın depo modülü 23,1 kPa civarında iken, 1 phr PRX eklendiğinde depo modülünün 92,2 kPa değerine çıktığı görülmektedir. LLDPE-C6/PRX karışımlarına artan konsantrasyonlarda BPADM eklendiğinde ise çapraz bağlanma davranışı olumsuz yönde etkilenmektedir. LLDPE-C6/PRX karışımına 0,5 phr oranında eklenen BPADM depo modülünü 32,7 kPa değerine kayıp modülünü ise 30,6 kPa değerine düşürmektedir. LLDPE-C6/PRX karışımına 1 phr oranında BPADM eklendiğinde ise depo modülü 28,9 kPa ve kayıp modülü 25,5 kPa değerindedir. LLDPE-C6/PRX karışımına 2 phr oranında BPADM eklendiğinde depo modülünün 6,7 kPa ve kayıp modülünün 13,1 kPa değerine düştüğü görülmektedir. Depo ve kayıp modülü değerlerinin artan BPADM oranıyla azalma eğiliminde olduğu açıktır. Grafikteki değerler incelendiğinde en etkili çapraz bağlanmanın 0,5 phr oranında BPADM ile elde edildiği anlaşılmaktadır. BPADM 2 phr yükleme oranına



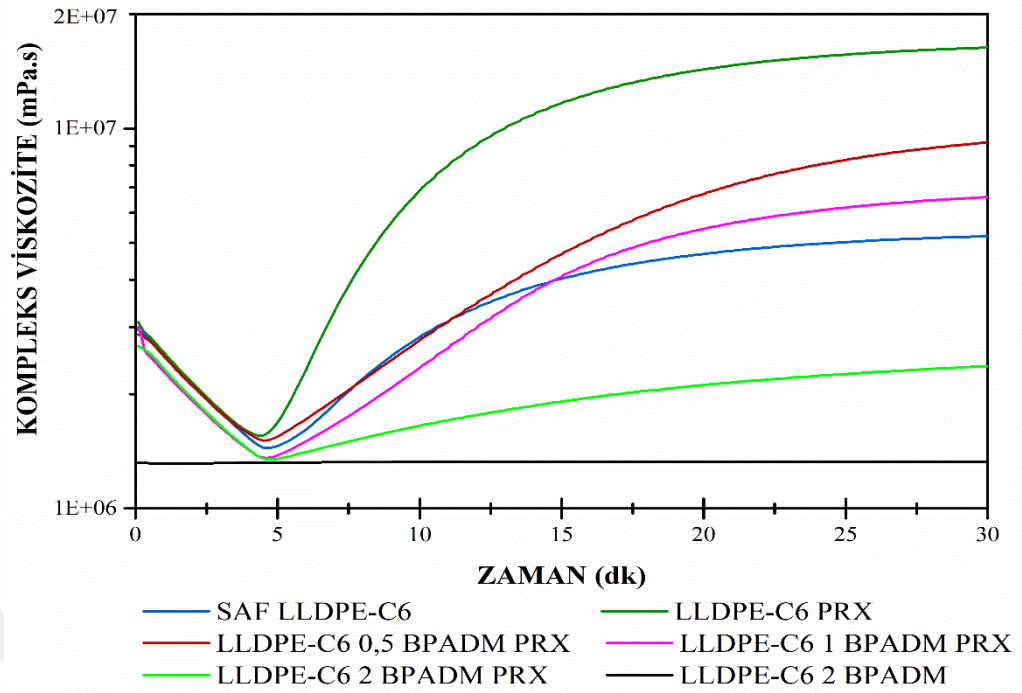
çkarıldığında depo modülü değeri neredeyse saf LLDPE-C6'nın altında kalmaktadır. Bu durumda artan oranlarda kullanılan BPADM için LLDPE-C6/PRX karışımıyla uyumsuzluk gösterdiği ve bu karışımı etkin çapraz bağlayamadığı sonucuna varılabilir.



Şekil 3.31. LLDPE-C6/BPADM/PRX karışımlarına ait depo modülü grafiği

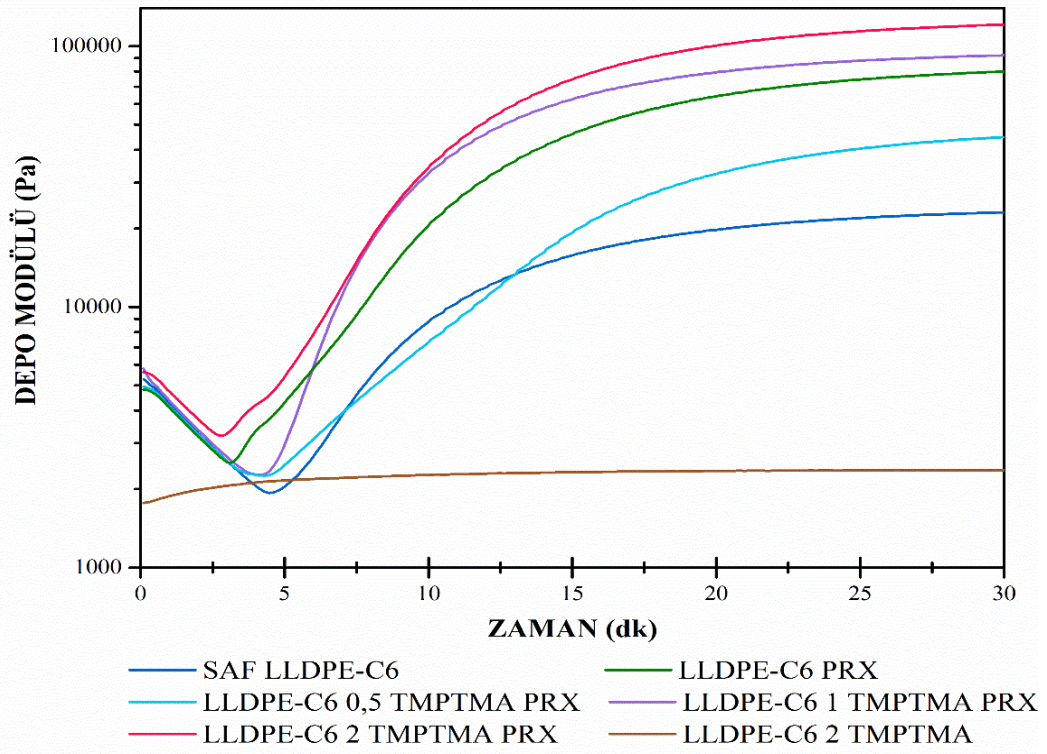


Şekil 3.32. LLDPE-C6/BPADM/PRX karışımlarına ait kayıp modülü

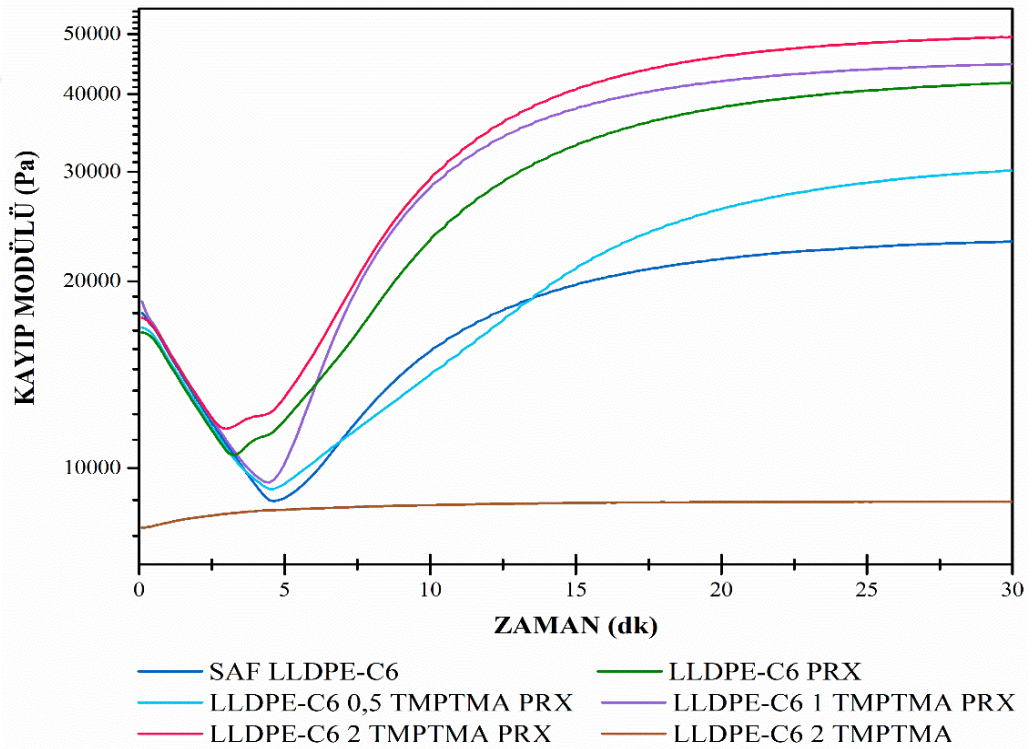


Şekil 3.33. LLDPE-C6/BPADM/PRX karışımlarına ait kompleks viskozite grafiği

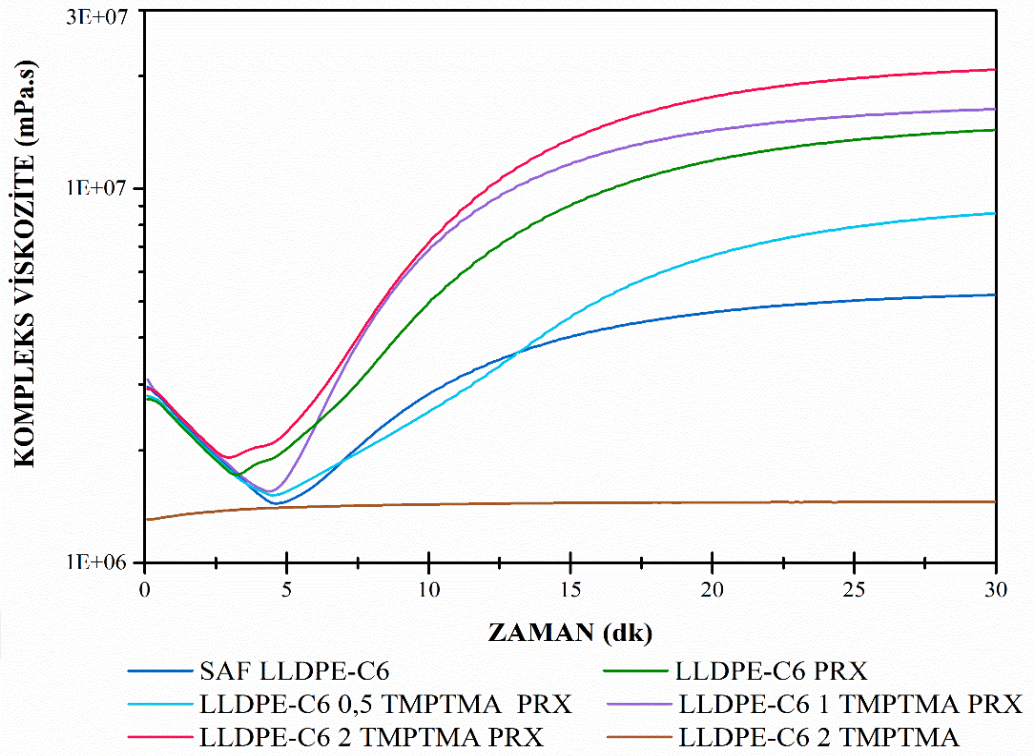
Şekil 3.34, 3.35 ve 3.36'da değişen koajan oranları ile harmanlanmış LLDPE-C6/TMPTMA/PRX karışımlarının, zamana bağlı depo modülü, kayıp modülü ve kompleks viskozite grafikleri verilmektedir. Bu grafikler incelendiğinde 0,5 phr oranında TMPTMA eklenen LLDPE-C6/PRX karışımında depo modülünün 44,8 kPa ve kayıp modülünün ise 30,1 kPa değerinde olduğu anlaşılmaktadır. 0,5 phr oranında TMPTMA eklendiğinde depo modülü değerinin LLDPE-C6/PRX karışımının biraz altında olduğu gözlemlenmektedir. Ancak 1 phr oranında TMPTMA eklenen LLDPE-C6/PRX karışımında depo modülü 121,0 kPa ve kayıp modülü 44,7 kPa değerine ulaşmaktadır. TMPTMA oranı 2 phr'ye çıkarıldığında LLDPE-C6/PRX karışımında depo modülü artarak 130,0 kPa değerine kayıp modülü ise 49,5 kPa değerine yükselmektedir. 2 phr TMPTMA içeren karışımın depo modülü ve kayıp modülü arasındaki fark belirgin bir şekilde fazladır. Ayrıca TMPTMA'nın LLDPE-C6/PRX karışımına 2 phr oranında eklenmesi, depo modülü ve kompleks viskozite değerini 0,5 phr oranında eklendiği duruma göre yaklaşık 3 kat oranında arttırmaktadır. LLDPE-C6/PRX karışımlarına TMPTMA'nın artan oranlarda eklenmesi çapraz bağlanma davranışını olumlu yönde etkilemektedir.



Şekil 3.34. LLDPE-C6/TMPTMA/PRX karışımlarına ait depo modülü grafiği



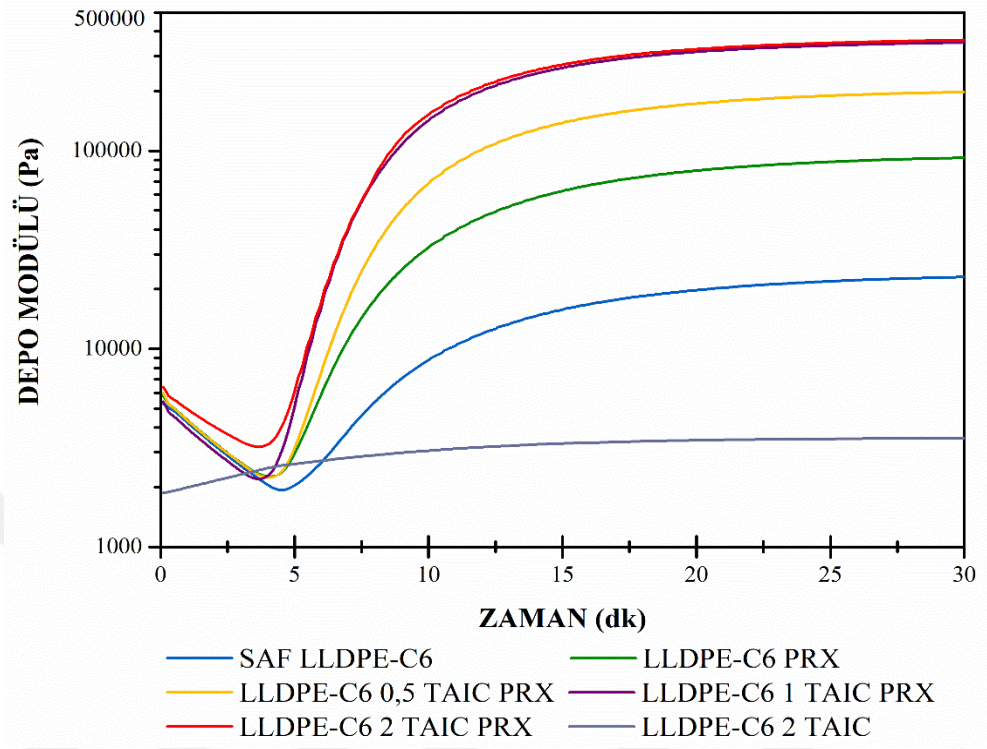
Şekil 3.35. LLDPE-C6/TMPTMA/PRX karışımlarına ait kayıp modülü grafiği



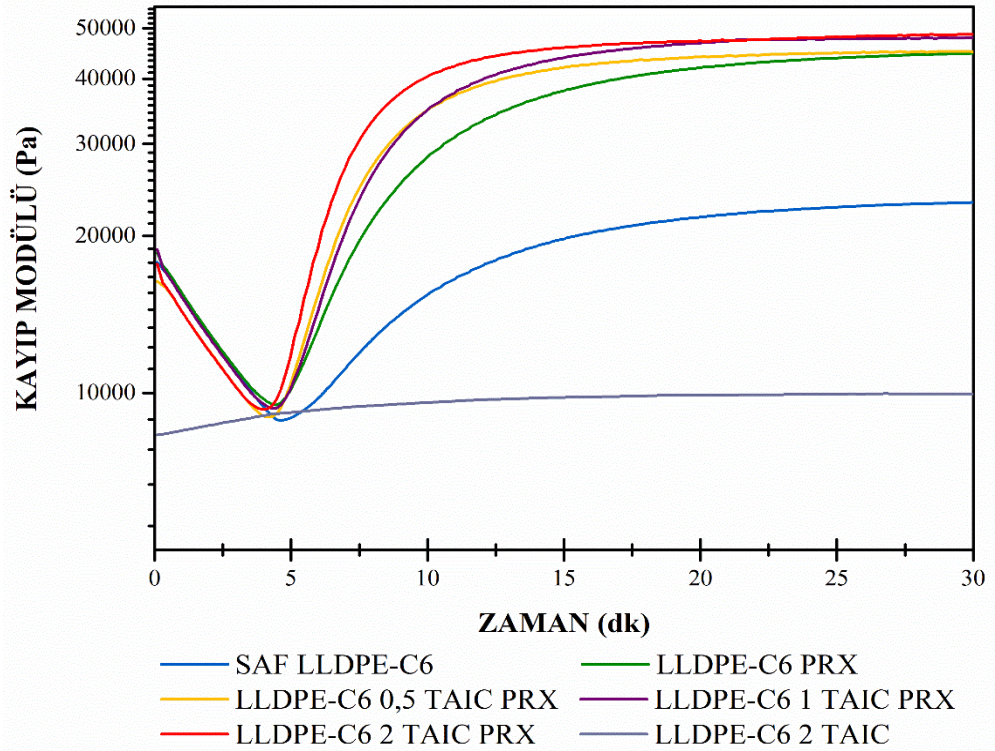
Şekil 3.36. LLDPE-C6/TMPTMA/PRX karışımlarına ait kompleks viskozite grafiği

Şekil 3.37, 3.38 ve 3.39’da değişen koajan oranları ile harmanlanmış LLDPE-C6/TAIC/PRX karışımlarının, zamana bağlı depo modülü, kayıp modülü ve kompleks viskozite grafikleri verilmektedir. Grafikler incelendiğinde 0,5 phr TAIC eklenen LLDPE-C6/PRX karışımında depo modülünün 198 kPa ve kayıp modülünün 45,1 kPa değerinde olduğu görülmektedir. 1 phr TAIC eklenen LLDPE-C6/PRX karışımında depo modülü 352,4 kPa ve kayıp modülü 47,9 kPa değerindedir. 2 phr TAIC eklenen LLDPE-C6/PRX karışımında ise çapraz bağlanma reaksiyonuyla beraber depo modülü 369,0 kPa değerine yükselirken kayıp modülü 48,7 kPa değerine ulaşmaktadır. TAIC içeren karışımlarda koajan oranı 2 phr’ye çıkarıldığında depo modülü ve kayıp modülü arasındaki fark belirgin şekilde yükselmektedir. Depo ve kayıp modülü artışına bağlı olarak LLDPE-C6/TAIC/PRX karışımlarının kompleks viskoziteleri de yükselmektedir. LLDPE-C6/PRX karışımına 2 phr oranında TAIC eklendiğinde sadece PRX içeren LLDPE-C6 karışımına kıyasla depo modülünde 4 kat, kompleks viskozite de ise 3,5 kat artış izlenmektedir. Depo modülündeki belirgin artış TAIC’in artan konsantrasyonlarda LLDPE-C6/PRX karışımlarının çapraz bağlanma davranışını

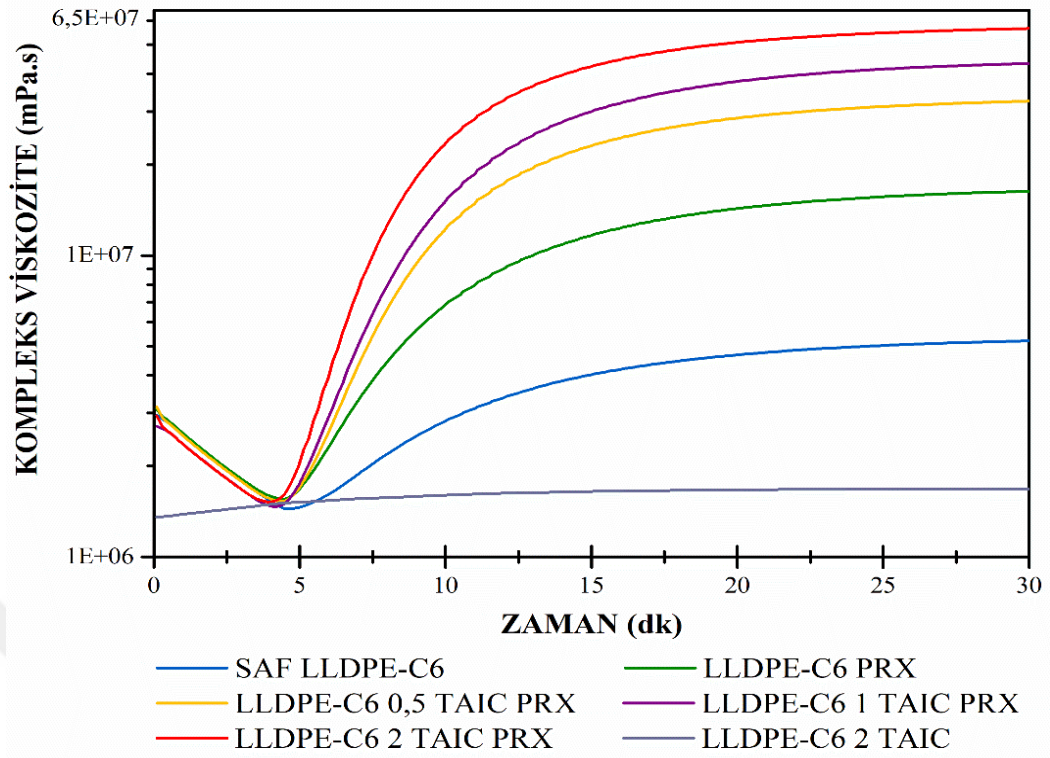
olumlu yönde etkilediğini ve bunun sonucunda viskozite ile molekül ağırlığını arttırdığını göstermektedir.



Şekil 3.37. LLDPE-C6/TAIC/PRX karışımlarına ait depo modülü grafiği



Şekil 3.38. LLDPE-C6/TAIC/PRX karışımlarına ait kayıp modülü grafiği



Şekil 3.39. LLDPE-C6/TAIC/PRX karışımlarına ait kompleks viskozite grafiği

LLDPE-C6 için tüm koajan türleri çapraz bağ yoğunlukları ve koajan etkinliği açısından karşılaştırıldığında; TAIC>TMPTMA>BPADM şeklinde sıralanabilir. Tüm PE türleri, çapraz bağ yoğunlukları ve koajan etkinliği açısından karşılaştırıldığında; LLDPE-C6>LLDPE-C8>LDPE şeklinde sıralanabilir.

İki çapraz bağ arasındaki zincirin molekül ağırlığının belirlenmesinde Denklem (3.1)'de gösterilen formül uygulanmaktadır [104, 105]. Bu hesaplama sonucu polimerin çapraz bağ miktarıyla ilgili bilgi elde edilir;

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

$G_{eq}$  denge elastik modülünü,  $\rho$  malzemenin yoğunluğunu, R ideal gaz sabitini, T sıcaklığı ve  $M_c$ 'de çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığını sembolize etmektedir. Çapraz bağ yoğunluğunun hesaplanması için Denklem (3.2) de alternatif olarak kullanılabilir [104, 105];

$$G_{eq} = 9RT \quad (3.2)$$

Burada;  $\vartheta$  birim hacim başına çapraz bağlanma sayısını simgelemektedir. Çapraz bağ yoğunluğuna Denklem (3.3)'te görüldüğü gibi geçilebilmektedir;

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

Çapraz bağlanma miktarının hesaplanması için numunelerin yoğunlukları ölçülmüştür. Reolojik analiz sonuçlarından elde edilen depo modülü grafiğinden çapraz bağlanmanın tamamlandığı, plato bölgesine ulaşılan noktadaki değer denge elastik modülü olarak alınmıştır. Denge modülü ve kayıp modülü eğrilerinin kesişiminden jelleşme süresi elde edilmiştir. Denge elastik modülü  $G_{eq}$  oluşan çapraz bağlı yapının nihai elastikiyetini göstermektedir. Buradan elde edilen değer yapıdaki çapraz bağ yoğunluğu ve esnek veya rijit koajan köprülerinin varlığıyla ilgilidir. Denklem (3.3) kullanılarak çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı hesaplanmıştır. Tablo 3.1'de farklı koajan miktarlarını ve türlerini içeren LDPE/Koajan/PRX karışımları için çapraz bağ yoğunlukları verilmektedir.

LDPE peroksit ile doğrudan çapraz bağlandığında elde edilen  $G_{eq}$  değerinin arttığı görülmektedir. Ancak özellikle TAIC ve TMPTMA koajanlarının kullanıldığı durumda söz konusu değer koajan miktarıyla kademeli olarak arttığı gözlenmektedir. 2 phr oranında TAIC kullanıldığında elde edilen  $G_{eq}$  değerleri, LDPE/PRX karışımına kıyasla yaklaşık 5 kat fazladır. TAIC sert yapısı nedeniyle eklendiği polimer matrisinde zincir hareketini kısıtlamakta ve böylece çapraz bağ yapma ihtimalini daha çok arttırmaktadır [106]. Ayrıca artan çapraz bağ yapısıyla zincir hareketliliği daha da azalmaktadır [107]. Jelleşme süresi 1518 sn olan LDPE/PRX karışımına 2 phr oranında TMPTMA ve TAIC eklendiğinde bu süreler, 420 ve 150 sn'ye kadar düşmektedir. Bu durum koajanların çapraz bağlanma verimliliğini ve hızını arttırdığının bir göstergesidir. Buna paralel olarak da çapraz bağ yoğunluğunun yüksek olduğu görülmektedir. BPADM içeren karışımlarda ise  $G_{eq}$  değerinin hafifçe arttığı görülürken buna bağlı olarak da gerek çapraz bağ yoğunluğu gerekse de jelleşme süresinde kayda değer gelişmeler elde edilememiştir.

Tablo 3.1. LDPE/Koajan/PRX karışımlarının çapraz bağlanma derecesi ve çapraz bağ yoğunlukları

ÖRNEK İSİMLERİ	Ge' (kPa)	t <sub>g</sub> (sn)	M <sub>c</sub> (g/mol)	V <sub>c</sub> *10 <sup>6</sup> (mol/cm <sup>3</sup> )
SAF LDPE	6,9	N/A	N/A	N/A
LDPE PRX	8,7	1518	3,9E+05	2,33
LDPE 0,5 TMPTMA PRX	9,6	840	3,5E+05	2,58
LDPE 1 TMPTMA PRX	11,7	582	3,0E+05	3,14
LDPE 2 TMPTMA PRX	12,0	420	2,1E+05	4,22
LDPE 0,5 TAIC PRX	13,4	920	2,6E+05	3,60
LDPE 1 TAIC PRX	40,2	210	8,5E+04	9,23
LDPE 2 TAIC PRX	44,4	150	1,1E+05	10,79
LDPE 0,5 BPADM PRX	9,3	1168	3,6E+05	2,50
LDPE 1 BPADM PRX	8,7	1260	3,9E+05	2,33
LDPE 2 BPADM PRX	8,3	1200	4,5E+05	2,23

\*N/A: uygulanmamıştır.

Tablo 3.2’de farklı koajan miktarlarını ve türlerini içeren LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımları için çapraz bağ yoğunlukları verilmektedir. LLDPE-C8 peroksit ile doğrudan çapraz bağlandığında elde edilen denge modülü  $G_{eq}$  değerinin arttığı gözlenmiştir. LLDPE-C8/PRX karışımına TAIC ve TMPTMA eklendiğinde elde edilen denge modülü, BPADM içeren LLDPE-C8/PRX karışımlarından daha yüksektir. BPADM içeren LLDPE-C8/PRX karışımlarında jelleşme süresi 1800 sn’ye yakındır. Bu durum BPADM’nin LLDPE-C8 zincirini etkili ve hızlı bir biçimde çapraz bağlayamadığını göstermektedir. TAIC ve TMPTMA içeren LLDPE-C8/PRX karışımlarına bakıldığında ise jelleşme süresi artan koajan oranıyla giderek azalmaktadır. Bu süre, TMPTMA içeren LLDPE-C8/PRX karışımlarında yaklaşık %50 oranında TAIC içerenlerde ise yaklaşık %90 oranında kısalmaktadır. 2 phr oranında TAIC içeren LLDPE-C8/PRX karışımı, LLDPE-C8/PRX karışımından 10 kat fazla çapraz bağ yoğunluğuna sahiptir. TAIC ve TMPTMA, artan konsantrasyonlarda LLDPE-C8/PRX kompozisyonlarıyla daha çok çapraz bağlanma reaksiyonuna girmekte ve rijit yapıyla daha çapraz bağlı karışımlar oluşturmaktadır.



Tablo 3.2. LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarının çapraz bağlanma derecesi ve çapraz bağ yoğunlukları

ÖRNEK İSİMLERİ	Ge' (kPa)	t <sub>g</sub> (sn)	M <sub>c</sub> (g/mol)	V <sub>c</sub> *10 <sup>6</sup> (mol/cm <sup>3</sup> )
SAF LLDPE-C8	8,7	N/A	N/A	N/A
LLDPE-C8 PRX	15,5	1212	2,2E+05	4,16
LLDPE-C8 0,5 TMPTMA PRX	16,5	1422	2,7E+05	3,62
LLDPE-C8 1 TMPTMA PRX	19,0	978	2,0E+05	4,56
LLDPE-C8 2 TMPTMA PRX	28,5	558	1,3E+05	7,65
LLDPE-C8 0,5 TAIC PRX	43,3	360	8,1E+04	11,62
LLDPE-C8 1 TAIC PRX	125,0	210	2,8E+04	33,55
LLDPE-C8 2 TAIC PRX	165,9	130	2,2E+04	44,53
LLDPE-C8 0,5 BPADM PRX	8,7	t>1800	3,9E+05	2,33
LLDPE-C8 1 BPADM PRX	13,5	1742	2,2E+05	4,16
LLDPE-C8 2 BPADM PRX	11,7	1600	3,2E+05	3,14

Tablo 3.3'te farklı koajan miktarlarını ve türlerini içeren LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarının çapraz bağ yoğunlukları verilmektedir. LLDPE-C6 peroksit ile doğrudan çapraz bağlandığında elde edilen denge modülü G<sub>eq</sub> değerinin arttığı gözlenmiştir. LDPE/PRX ve LLDPE-C8/PRX karışımlarına benzer biçimde TAIC ve TMPTMA içeren karışımların denge modülü, BPADM içeren karışımlardan daha yüksektir. BPADM içeren LLDPE-C6/PRX karışımlarında koajan oranı artırıldığında jelleşme süresi 1800 sn'ye yaklaşmaktadır. Bu durumda BPADM, LLDPE-C6/PRX karışımlarını etkin bir şekilde çapraz bağlayamamıştır. Çapraz bağlanma yoğunluğu neredeyse LLDPE-C6/PRX karışımının yarısına eşittir. BPADM, LLDPE-C6 zincirlerinin hareket yeteneğini arttırarak çapraz bağlı koajan köprülerinin kurulmasına engel olmuştur. Jelleşme süresi, TMPTMA içeren LLDPE-C6/PRX karışımlarında bir miktar azalırken, 2 phr oranında TAIC içeren LLDPE-C6/PRX karışımında yaklaşık %64 oranında azalmaktadır. 2 phr TAIC içeren LLDPE-C6/PRX karışımı, LLDPE-C6/PRX karışımından 5 kat fazla çapraz bağ yoğunluğuna sahipken 2 phr TMPTMA içeren LLDPE-C6/PRX karışımı ise 2 kat fazla çapraz bağ yoğunluğuna sahiptir. TAIC ve TMPTMA, artan konsantrasyonlarda LLDPE-C6/PRX kompozisyonlarıyla daha çok çapraz bağlanma reaksiyonuna girmekte, rijit yapılarıyla zincirlerin hareketini kısıtlayarak çapraz bağ yapma olasılığını arttırmaktadır.

Tablo 3.3. LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarının çapraz bağlanma derecesi ve çapraz bağ yoğunlukları

ÖRNEK İSİMLERİ	Ge' (kPa)	t <sub>g</sub> (sn)	M <sub>c</sub> (g/mol)	V <sub>c</sub> *10 <sup>6</sup> (mol/cm <sup>3</sup> )
SAF LLDPE-C6	23,1	N/A	N/A	N/A
LLDPE-C6 PRX	92,2	310	3,8E+04	24,75
LLDPE-C6 0,5 TMPTMA PRX	44,8	690	7,6E+04	12,02
LLDPE-C6 1 TMPTMA PRX	121,0	290	2,8E+04	32,48
LLDPE-C6 2 TMPTMA PRX	130,0	408	1,7E+04	42,47
LLDPE-C6 0,5 TAIC PRX	198,0	180	1,8E+04	53,14
LLDPE-C6 1 TAIC PRX	352,4	120	9,8E+03	94,59
LLDPE-C6 2 TAIC PRX	369,0	110	7,8E+03	102,20
LLDPE-C6 0,5 BPADM PRX	32,7	708	1,0E+05	13,12
LLDPE-C6 1 BPADM PRX	28,9	702	7,0E+04	8,78
LLDPE-C6 2 BPADM PRX	6,7	t>1800	5,6E+05	1,80

Sonuçlar genel olarak incelendiğinde, BPADM hariç PE/Koajan/PRX karışımlarında koajan miktarı arttırıldığında, çapraz bağlanmanın geliştiği ve bunun sonucunda malzemenin daha elastik bir davranış kazandığı anlaşılmıştır. Malzemenin uygulanan enerjiyi bağlarında depolayabilme ve bu enerjiyi yayabilme kabiliyeti istenilen seviyeye ulaşmaktadır. Bu durum depo modülü ve kompleks viskozite değerlerine belirgin bir artış olarak yansımaktadır. Eklenen koajan miktarıyla reaksiyon daha hızlı gerçekleşmekte ve jelleşme süresi kısalmaktadır.

Koajan türüne göre reoloji sonuçları değerlendirildiğinde, matris türünden bağımsız olarak çapraz bağlanma yoğunluğu sırasıyla; TAIC > TMPTMA > BPADM olarak belirlenmiştir.

Tip-1 koajan grubuna ait olan TMPTMA ve BPADM, içerdikleri metakrilat reaktif grubuyla oldukça polar yapıdadır. BPADM koajanının sadece iki reaktif grup ve iki benzen halkasını içerdiği göz önüne alındığında aynı gruptaki TMPTMA'ya kıyasla düşük çapraz bağ yapma ihtimali açıktır. Çünkü kararlı yapıdaki benzen halkası reaksiyona girme eğilimi göstermediği gibi metakrilat gruplarına karşı sterik etki oluşturacak ve genel reaktiviteyi düşürecektir [108].

Bununla birlikte metakrilat gruplarının yüksek polarlığı PE matrisiyle uyumunu da sınırlandıracaktır. Bu durumda BPADM'nin oranı artırılarak kullanılması sadece PE matrisinde homopolimerize olmuş koajan kümelerini arttıracak ve çapraz bağlanmaya katkı sağlamayacaktır.

Tip-1 grubundaki TMPTMA koajani ise üç reaktif grubuyla çapraz bağlanma olasılığını BPADM'ye göre arttırmaktadır. Metakrilat radikali içermesi ve rezonans yapıya sahip olmayışı bu koajani polar ve kolay tükenebilir hale getirmektedir. Hızlı parçalanmakta ve reaksiyon süresini kısaltmaktadır [61]. Çapraz bağlanma oranının arttırmasının yanında hızlı reaksiyon vermesi rakip reaksiyon olan degradasyonda arttırabilmektedir [109]. Ayrıca metakrilat yapısındaki  $-CH_3$  grubu, kısmen apolar bir yapıda olup metakrilatın reaksiyona girme eğilimine katkıda bulunmamakta ve sterik engel oluşturmaktadır [61]. Böylelikle radikallerin ömrü bir miktar arttırılabilmektedir. Bu nedenlerle, TMPTMA aynı sayıda reaktif grup içeren farklı türdeki TAIC'e göre daha az çapraz bağlanma yoğunluğu göstermektedir.

Tip-2 grubunda yer alan TAIC, üç allil grubuyla oldukça reaktif ve sahip olduğu rezonans yapıyla daha kararlı radikaller üreten bir koajandır [61]. Daha az polar bir koajan olması, PE matrisiyle uyumunu arttırmaktadır. TAIC'in yapısı incelendiğinde içerdiği izosiyanürik halka ve halka içindeki polar C=O grupları yapı içerisinde elektron yoğunluğunu arttırmaktadır. Bu durumda TAIC'in kendi içindeki allil gruplarının birbiriyle reaksiyonuna karşı sterik engel oluşturulmaktadır. Bunun sonucunda siklopolimerizasyona girmeyen TAIC, PE radikalinde verimli çapraz bağlantılar oluşturmaktadır [110].

TAIC'in yapısı aromatik halkaya bağlı bir sübstitüye üzerinden incelenirse, izosiyanürik halka içindeki C=O grubunun rezonans etki oluşturduğu düşünülebilir. Karbonil grubundaki oksijen karbondan daha elektronegatif olduğundan, bir karbon-oksijen çift bağındaki elektron çifti, oksijen atomu üzerinde delokalize edilebilir ve aromatik halka üzerinde pozitif bir yük bırakabilir. Bu pozitif yükten dolayı, halka elektrofillere karşı daha az reaktiftir. Halkaya bağlanmış olan atom üzerinde eşlenmemiş elektron çifti, rezonans ile aromatik halkaya elektronlar verir. Sonuç olarak, halka kısmi bir negatif yük

geliştirir ve elektrofillere karşı daha reaktif hale gelir. Bu süstitüyeler arasında, hidroksil (-OH), metoksi (CH<sub>3</sub>O) - ve amino (-NH<sub>2</sub>) gibi alkoksi grupları veya herhangi bir amino grubu (-NHR, -NR<sub>2</sub>) yer alır [111]. Bir benzen halkası içerisinde heteroatomların (N ve O) doğrudan yer alması, elektron yoğunluğunun düzensiz dağılımına neden olur ve bu da reaktivite ve fiziksel özellikleri etkiler [112]. TAIC içerisindeki azotun eşlenmemiş iki çift elektronunu eşit bir şekilde dağıtarak halka içinde yoğunlaştırdığı ve elektronegativitesi daha yüksek olan C=O grubundaki oksijen tarafından bu elektronların toplanabileceği varsayılabilir. Bununla birlikte C=O grubunun halka içine elektronları tekrar dağıtarak rezonans yapı oluşturacağı ve allil radikallerini elektronca destekleyip kararlı hale getirebileceği düşünülebilir. İzosiyanürik halka içerisindeki N atomu bağlı olduğu allil grubundaki C atomlarına göre daha fazla elektronegativiteye sahiptir [113]. Bu sebeple allil gruplarındaki C atomlarının elektron yoğunluğunu kendi üzerine çekmektedir. Allil gruplarından izosiyanürik halkaya ve karbonil gruplarına doğru kısmi elektron akışı olmakta ve bu nedenle CH<sub>2</sub>=CH bağı kırılmaya kolaylaşmaktadır. Bağ kuvveti azalan CH<sub>2</sub>=CH grubu radikallerin saldırısına açık hale gelmektedir. Böylelikle daha kolay çapraz bağlar oluşturulmaktadır.

Matris türüne göre reoloji sonuçları değerlendirildiğinde çapraz bağlanma yoğunluğu sırasıyla; LLDPE-C6>LLDPE-C8>LDPE olarak belirlenmiştir. Bir polietilen zincirinde etkili çapraz bağlar oluşturulabilmesi için iki farklı moleküle ait zincirlerin bir araya gelmesi gerekir. Bu iki ana zincirin birbirine kovalent bağlanmasıyla güçlü moleküller arası çapraz bağlar meydana gelir. Bir LDPE molekülündeki yan dallar aynı molar hacimdeki bir LLDPE molekülüne göre daha iç içe geçmiş ve karmaşık bir halde bulunmaktadır. Bu nedenle LDPE'nin yan dalları arasında molekül içi çapraz bağlara sebep olmaktadır ve çapraz bağlanma verimini düşürmektedir [28]. Bu durum, LLDPE-C6 ve LLDPE-C8 zincirleri için düşünüldüğünde daha uzun yan dal içeren matrisin reaksiyonun ana zincir üzerinden devam etmesini zorlaştıracığı yani sterik engel oluşturacağı anlaşılmaktadır.

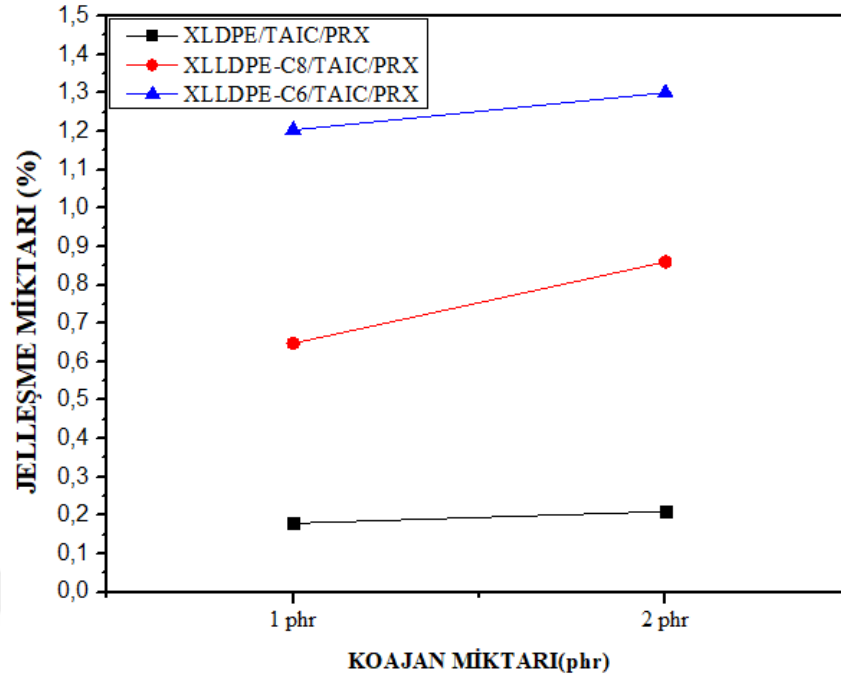
### 3.4. Jel İçeriği Tayini

Numunelerin jel içeriğinin belirlenmesinde; reolojik sonuçlara göre daha yüksek çapraz bağ yoğunluğu sergileyen TAIC ve TMPTMA koajanlarını içeren karışımlar seçilmiştir. Çalışma kapsamında farklı matris türleriyle (LDPE, LLDPE-C6 ve LLDPE-C8) hazırlanan karışımlardaki koajan oranının jel içeriğine (%) etkisi şekil 3.40 ve 3.41’de karşılaştırılmıştır.

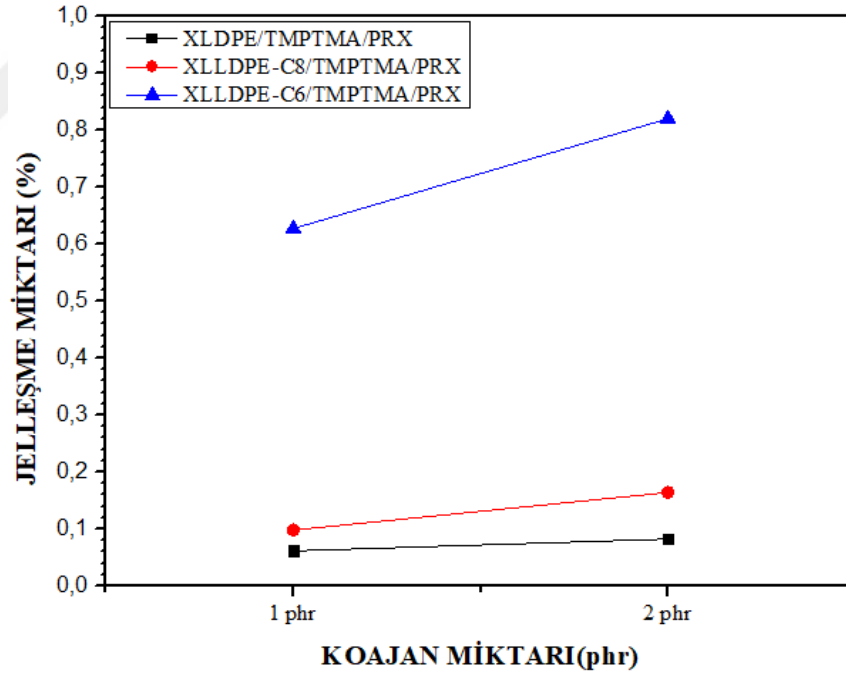
şekil 3.40’daki 1 phr TAIC ilaveli karışımlar incelendiğinde, XLDPE/PRX matrisli karışımın en düşük jel miktarına (%0,18) sahip olduğu görülmektedir. XLLDPE-C6/PRX karışımı ise diğer karışımlara oranla en yüksek jel içeriğine (%1,20) sahiptir. Aynı şekilde 2 phr TAIC ilaveli karışımlar incelendiğinde; 1 phr ilaveli karışımlarda olduğu gibi burada da en yüksek jel içeriğine %1,30 jel oranıyla daha kısa yan dallara sahip olan XLLDPE-C6/PRX matrisli karışımında rastlanılmaktadır.

şekil 3.41’deki 1 phr TMPTMA ilaveli karışımlar incelendiğinde, XLDPE/PRX matrisli karışımın en düşük jel miktarına (%0,06) sahip olduğu görülmektedir. XLLDPE-C6/PRX karışımı ise diğer karışımlara oranla en yüksek jel içeriğine (%0,63) sahiptir. Aynı şekilde 2 phr TMPTMA ilaveli karışımlar incelendiğinde; 1 phr ilaveli karışımlarda olduğu gibi burada da en yüksek jel içeriğine %0,82 jel oranıyla XLLDPE-C6/PRX matrisli karışımında rastlanılmaktadır.

şekil 3.40 ve 3.41 incelendiğinde TAIC ve TMPTMA koajan oranı arttırılarak ilave edilen XLDPE/PRX ve XLLDPE/PRX karışımlarında, koajanların PE radikalleriyle reaksiyonunun sonucu, ağ yapısı gelişmiş olup buna bağlı olarak jel miktarı (%) ve çapraz bağlanma verimliliği artmıştır. şekil 3.40’a bakıldığında 2 phr TAIC’in XLDPE/PRX ve XLLDPE/PRX karışımları içerisine daha homojen dağıldığı ve böylece jel içeriğini en verimli şekilde arttırdığı anlaşılmaktadır [65, 114].



Şekil 3.40. Farklı TAIC konsantrasyonlarındaki % jel içeriği



Şekil 3.41. Farklı TMPTMA konsantrasyonlarındaki % jel içeriği

Ayrıca PE'ye bağlı uzun etilen dalları, PE'nin PRX tarafından radikalleştirilmesini zorlaştırmakta ve buna bağlı olarak çapraz bağlanma derecesi azalmaktadır [47, 115]. Bu nedenle daha kısa zincir dallanması içeren LLDPE-C6 matrisli karışımlar, LLDPE-C8 ve LDPE matrisli karışımlara göre daha yüksek jelleşme miktarına (%) sahiptir.

### 3.5. Mekanik Özellikler

Bu bölümde farklı oranlarda rijit koajanların PRX varlığında LDPE, LLDPE-C8 ve LLDPE-C6 matrislerine eklenmesiyle oluşan karışımlara çekme testi uygulanarak mekanik özelliklerine dair bilgiler elde edilmiştir.

Tablo 3.4'te farklı oranlarda rijit koajan ilavesiyle elde edilen LDPE/Koajan/PRX karışımlarının mekanik özellikleri incelenmiştir. Şekil 3.42, Şekil 3.43 ve Şekil 3.44'te LDPE/Koajan/PRX karışımlarına ait kopmada % uzama, kopma dayanımı ve young modülü grafikleri sunulmuştur. LDPE matrisine 1 phr PRX eklendiğinde kopmada uzama değeri %75 oranında, kopma dayanımı %62 oranında ve elastik(young) modül ise %43 oranında bir artış göstermiştir. Etilen zincirlerinin oluşturduğu çapraz bağlı yapının, mikro çatlak oluşumunu zorlaştırarak kopma uzamasında ve çekme dayanımında artışa sebep olduğu düşünülmektedir. Elastik modüldeki artış ise zincirler arası çapraz bağlanmaların gelişmesinden ötürü uygulanan deformasyona karşı zincirlerin boyutsal kararlılığını korumasıyla ilişkilendirilebilir.

Tablo 3.4. Farklı rijit koajanları içeren LDPE/PRX karışımlarının mekanik özellikleri

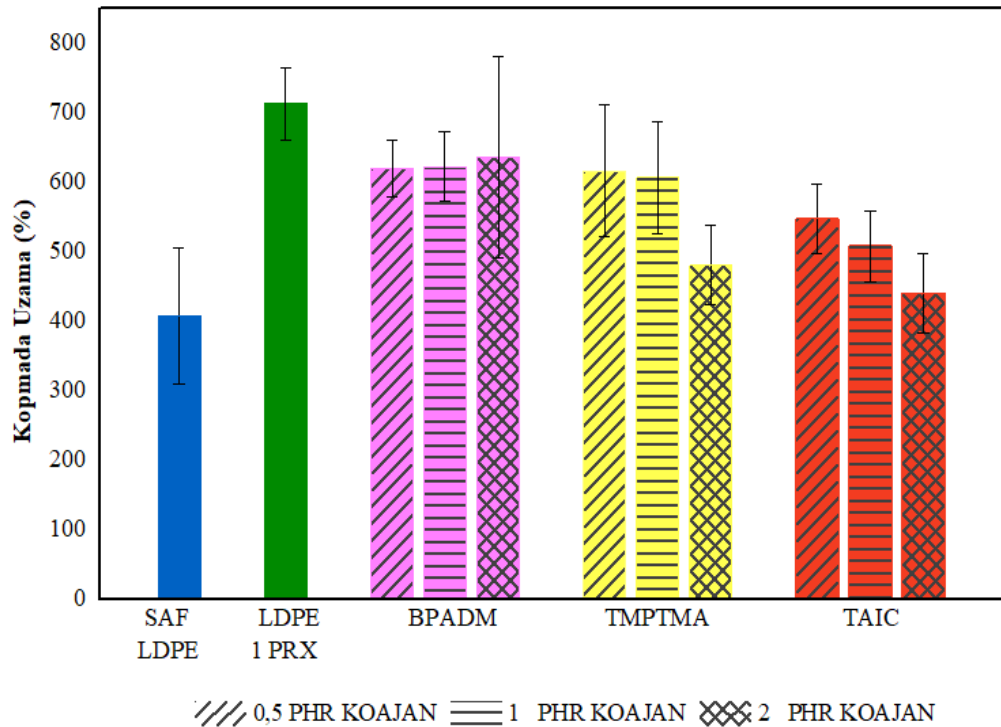
ÖRNEK İSİMLERİ	Kopmada Uzama (%)	Kopma Dayanımı (MPa)	Young Modülü (MPa)
SAF LDPE	408 ± 98	8,1 ± 0,6	187 ± 16
LDPE PRX	713 ± 51	13,1 ± 0,8	268 ± 70
LDPE 0,5 BPADM PRX	621 ± 41	10,2 ± 2,1	148 ± 32
LDPE 1 BPADM PRX	623 ± 50	9,9 ± 0,5	130 ± 21
LDPE 2 BPADM PRX	637 ± 145	10,5 ± 0,8	191 ± 49
LDPE 0,5 TAIC PRX	548 ± 50	12,0 ± 1,9	274 ± 30
LDPE 1 TAIC PRX	509 ± 51	12,4 ± 2,3	247 ± 28
LDPE 2 TAIC PRX	441 ± 57	14,5 ± 2,1	297 ± 77
LDPE 0,5 TMPTMA PRX	617 ± 95	11,4 ± 1,8	219 ± 20
LDPE 1 TMPTMA PRX	607 ± 80	12,7 ± 1,3	253 ± 21
LDPE 2 TMPTMA PRX	481 ± 57	13,9 ± 1,3	316 ± 64

Rijit koajan içeren LDPE/PRX karışımlarının çekme sonuçları incelendiğinde, kopmadaki yüzde uzama değerlerinin çapraz bağlanma ile azaldığı görülmektedir.

Koajan ilave edilen karışımlardan ise BPADM içerenlerde kopmadaki uzama koajan miktarıyla birlikte hafifçe artarken, TAIC ve TMPTMA içeren karışımlarda düşmektedir. Bu bulgudan hareketle BPADM'nin LDPE ile kimyasal olarak uyumsuz olduğu ve çapraz bağlanma verimliliğinin düşük olduğu anlaşılırken, TAIC'in ve TMPTMA'nın LDPE ile nispeten daha uyumlu oldukları ve çapraz bağlanmaya katıldıkları gözlenmektedir.

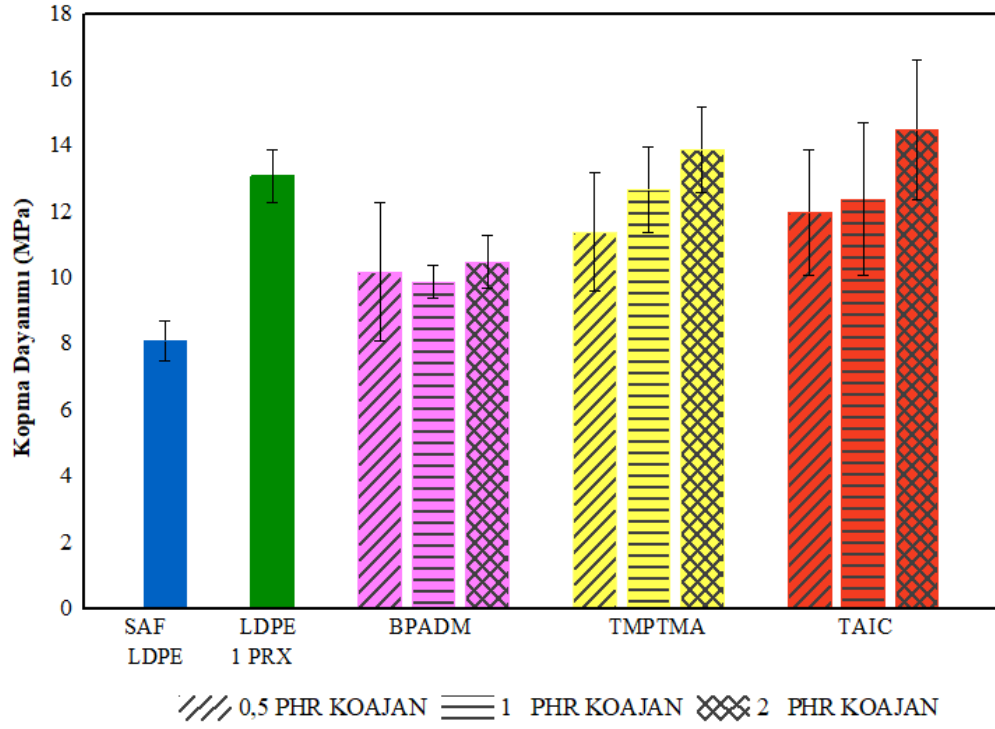
Kopma dayanımları incelendiğinde, koajan ilavesiyle BPADM içeren karışımlarda dayanım değeri azalırken TAIC ve TMPTMA içeren karışımlarda koajan miktarıyla dayanım değerinin arttığı gözlenmektedir. Literatürde, çapraz bağ yoğunluğu arttıkça dayanım değerinin arttığı, uzama değerinin ise azaldığı görülmüştür [106, 116]. Bu bilgiye dayanarak TAIC ve TMPTMA ile üretilen karışımların çapraz bağlanmasının daha fazla olduğu söylenebilir. Benzer şekilde elastik modülde de çapraz bağ yoğunluğuna paralel bir değişim gözlenmektedir.

Rijit koajan içeren LDPE/PRX karışımları genel olarak ele alındığında, BPADM'nin çapraz bağlanma verimliliğini negatif etkilediği ancak TAIC ve TMPTMA'da ise çapraz bağlanma verimliliğinin yükseldiği sonucuna varılmaktadır.

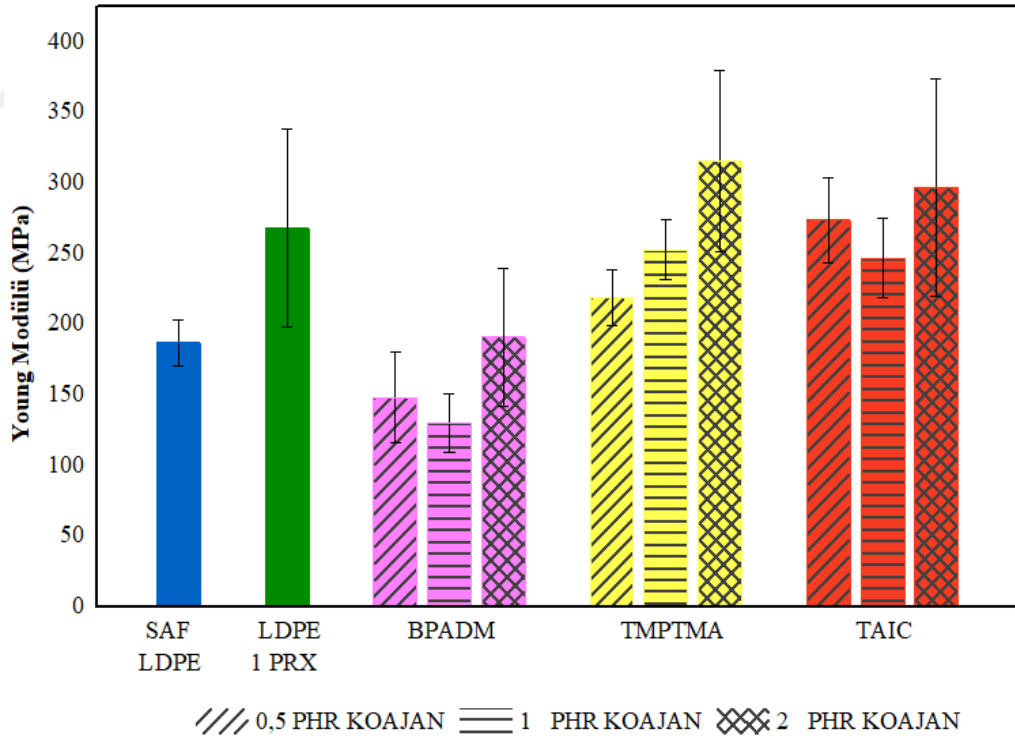


Şekil 3.42. LDPE/Koajan/PRX karışımlarına ait kopmada uzama (%)





Şekil 3.43. LDPE/Koajan/PRX karışımlarına ait kopma dayanımı (MPa)



Şekil 3.44. LDPE/Koajan/PRX karışımlarına ait Young modülü (MPa)

Tablo 3.5'te farklı oranlarda rijit koajan ilavesiyle elde edilen LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarının mekanik özellikleri incelenmiştir. Şekil 3.45,

Şekil 3.46 ve 3.47’de LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarına ait kopmada % uzama, kopma dayanımı ve young modülü grafikleri sunulmuştur.

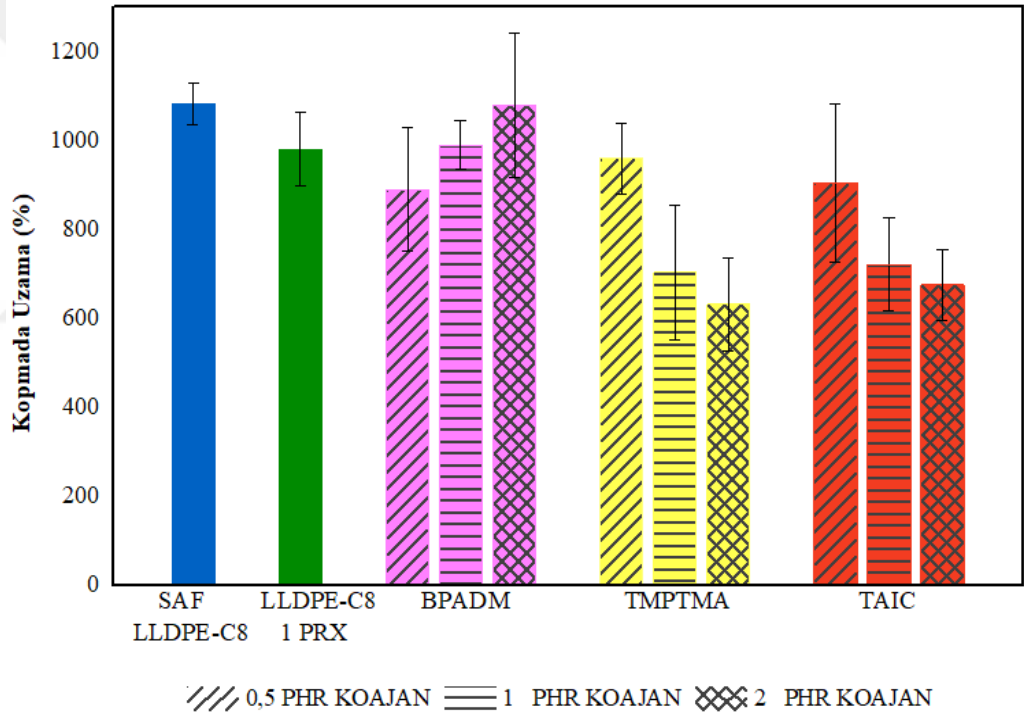
Tablo 3.5. Farklı rijit koajanları içeren LLDPE-C8/PRX karışımlarının mekanik özellikleri

<b>ÖRNEK İSİMLERİ</b>	<b>Kopmada Uzama (%)</b>	<b>Kopma Dayanımı (MPa)</b>	<b>Young Modülü (MPa)</b>
LLDPE-C8	1082 ± 46	21,9 ± 1,7	178 ± 28
LLDPE-C8 PRX	980 ± 83	21,5 ± 1,1	352 ± 103
LLDPE-C8 0,5 BPADM PRX	890 ± 139	20,4 ± 3,7	210 ± 25
LLDPE-C8 1 BPADM PRX	990 ± 55	18,4 ± 2,6	145 ± 39
LLDPE-C8 2 BPADM PRX	1080 ± 162	15,5 ± 3,1	198 ± 25
LLDPE-C8 0,5 TAIC PRX	905 ± 177	19,0 ± 4,2	413 ± 28
LLDPE-C8 1 TAIC PRX	722 ± 104	21,7 ± 2,5	574 ± 26
LLDPE-C8 2 TAIC PRX	676 ± 80	22,5 ± 3,6	634 ± 43
LLDPE-C8 0,5 TMPTMA PRX	960 ± 79	19,9 ± 2,4	418 ± 15
LLDPE-C8 1 TMPTMA PRX	704 ± 151	22,2 ± 1,3	568 ± 49
LLDPE-C8 2 TMPTMA PRX	632 ± 105	22,6 ± 2,6	514 ± 87

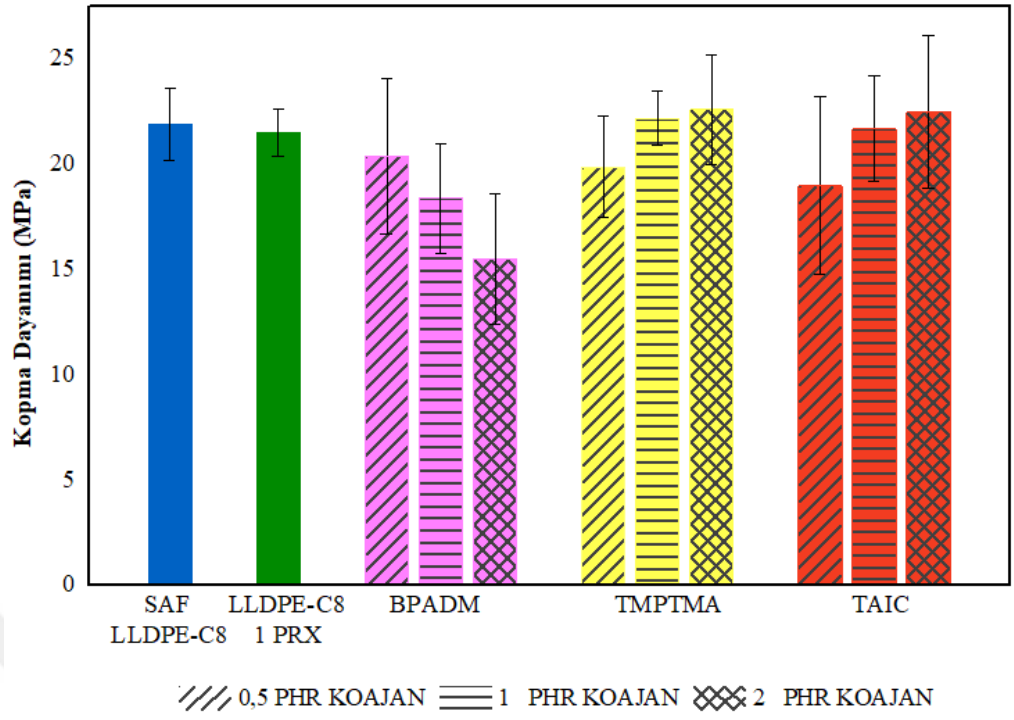
LDPE karışımlarında olduğu gibi LLDPE-C8 karışımlarında da çapraz bağlanma ile birlikte uzama değeri düşerken elastik modül artmaktadır. Bununla birlikte LLDPE-C8, sahip olduğu kısa yan zincirler sebebiyle ana zincir üzerinden çapraz bağlanmayı desteklemekte ve koajan çapraz bağlanmasını ana zincir üzerinden devam ettirmektedir. Böylelikle LDPE karışımlarına göre daha gelişmiş mekanik özellikler elde edilmektedir. Koajandan BPADM kullanıldığında koajan miktarıyla uzama değeri artarken dayanım ve elastik modül düşmektedir. Bu durum bu koajanın LLDPE-C8 ile kimyasal olarak uyumlu olmadığını ve çapraz bağlanma verimliliğinin düşük olduğunu göstermektedir. Ayrıca plastikleştirici etki oluşturarak etilen zincirinin hareketini kolaylaştırmaktadır ve böylelikle malzemenin uzama değerlerini arttırmaktadır. Ancak gerek TAIC ve gerek TMPTMA kullanıldığında hem dayanım hem de elastik modül değerleri koajan miktarıyla artmaktadır. Öyle ki koajan kullanılmadığı duruma göre hem dayanım hem de modülde önemli artışlar gözlenmektedir.

LLDPE-C8/TAIC/PRX karışımlarında TAIC miktarı 2 phr olduğunda çapraz bağlanmanın daha fazla olmasından dolayı kopmadaki uzama değerlerinde belirgin bir düşüş olduğu görülmüştür. Artan çapraz bağlanmayla birlikte sıklaşan ağ örgüsü üzerine uygulanan gerilimin, çapraz bağlar arasındaki düşük molekül ağırlıklı zincir bölümlerini daha kolay kırabileceği düşünülebilir [59]. Bu durumda TAIC'in rijit yapısının karışımları rijitleştirerek, kırılabilirliğini artırdığı sonucuna varılabilir.

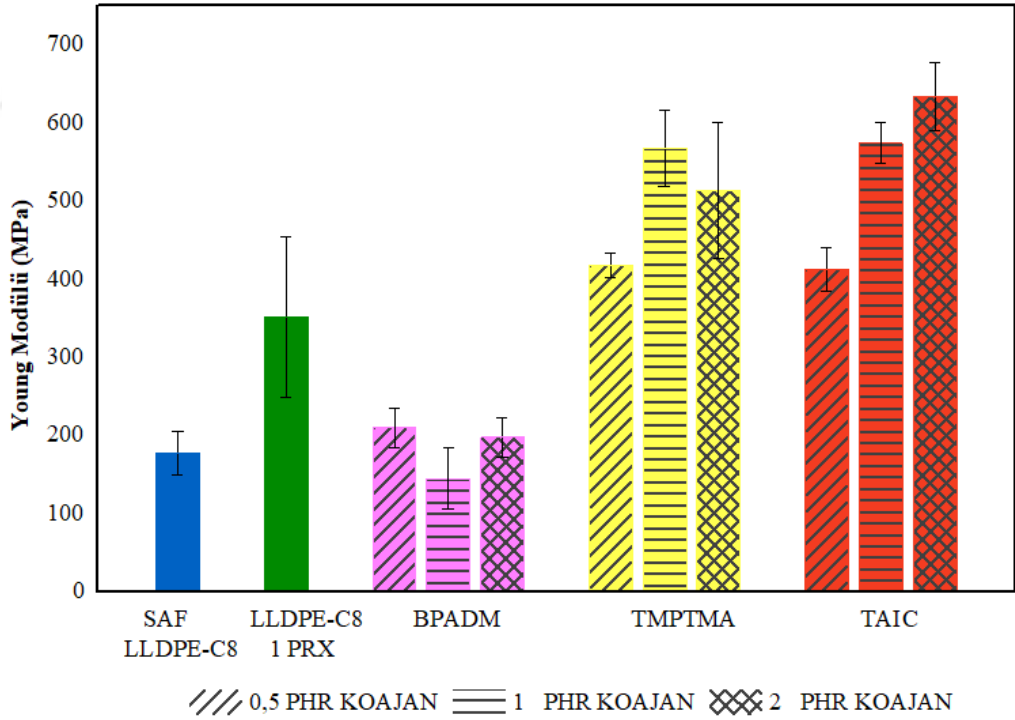
Rijit koajan içeren LLDPE-C8 karışımları ele alındığında, BPADM'nin çapraz bağlanma verimliliğini negatif etkilediği ancak TAIC ve TMPTMA'da ise çapraz bağlanma verimliliğinin yükseldiği sonucuna varılmaktadır.



Şekil 3.45. LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarına ait kopmada uzama (%)



Şekil 3.46. LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarına ait kopma dayanımı (MPa)



Şekil 3.47. LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarına ait Young modülü (MPa)

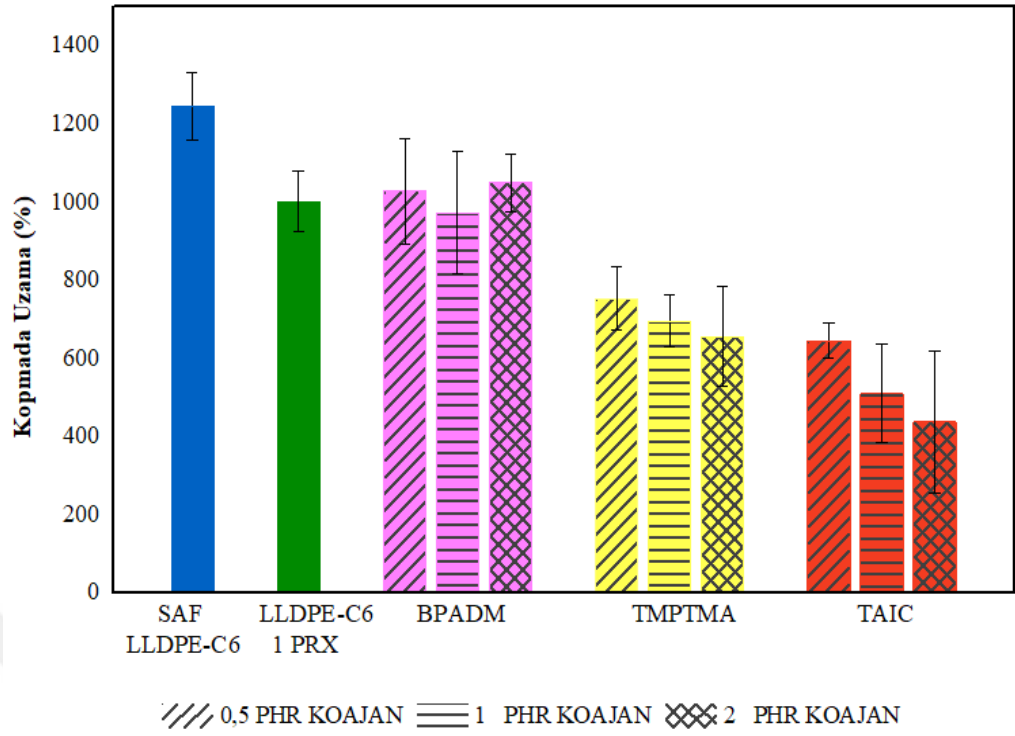
Tablo 3.6'da farklı oranlarda rijit koajan ilavesiyle elde edilen LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarının mekanik özellikleri incelenmiştir.

Şekil 3.48, Şekil 3.49 ve 3.50’de LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarına ait kopmada % uzama, kopma dayanımı ve young modülü grafikleri sunulmuştur. Ek-B kısmında farklı oranlarda koajan eklenen LDPE, LLDPE-C8 ve LLDPE-C6 matrisli karışımların mekanik özelliklerine ilişkin grafikler gösterilmektedir.

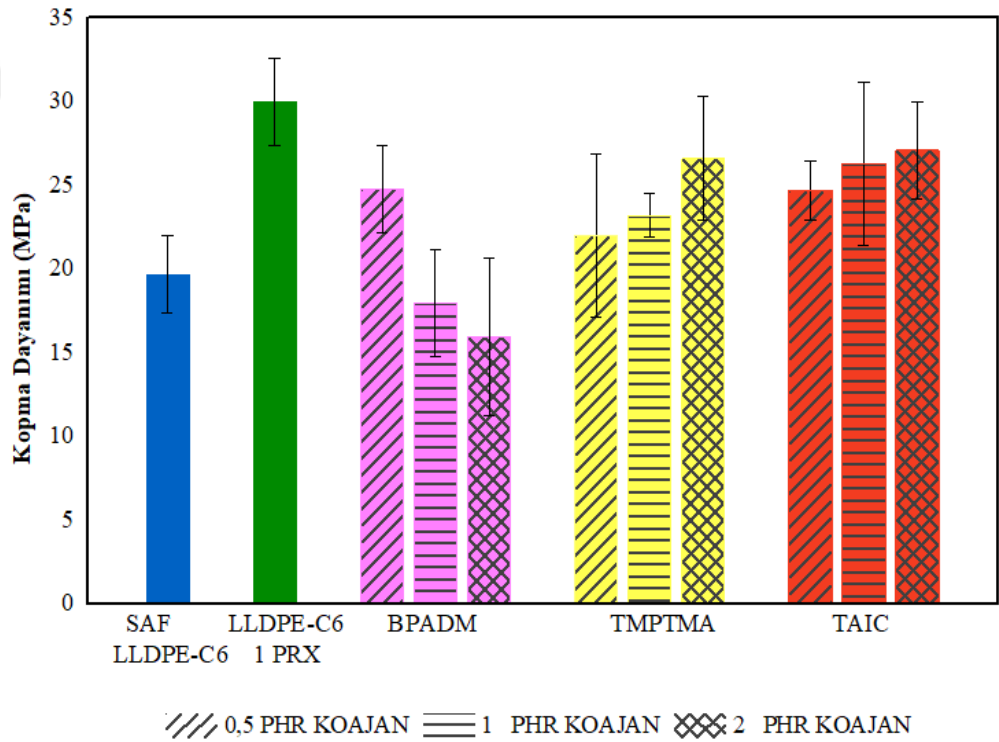
Tablo 3.6. Farklı rijit koajanları içeren LLDPE-C6/PRX karışımlarının mekanik özellikleri

<b>ÖRNEK İSİMLERİ</b>	<b>Kopmada Uzama (%)</b>	<b>Kopma Dayanımı (MPa)</b>	<b>Young Modülü (MPa)</b>
LLDPE-C6	1246 ± 86	19,7 ± 2,3	277 ± 35
LLDPE-C6 PRX	1002 ± 78	30,0 ± 2,6	510 ± 87
LLDPE-C6 0,5 BPADM PRX	1028 ± 134	24,8 ± 2,6	390 ± 37
LLDPE-C6 1 BPADM PRX	973 ± 156	18,0 ± 3,2	256 ± 40
LLDPE-C6 2 BPADM PRX	1050 ± 73	16,0 ± 4,7	232 ± 76
LLDPE-C6 0,5 TAIC PRX	646 ± 44	24,7 ± 1,8	478 ± 48
LLDPE-C6 1 TAIC PRX	510 ± 126	26,3 ± 4,9	596 ± 42
LLDPE-C6 2 TAIC PRX	438 ± 183	27,1 ± 2,9	670 ± 91
LLDPE-C6 0,5 TMPTMA PRX	754 ± 80	22,0 ± 4,9	362 ± 30
LLDPE-C6 1 TMPTMA PRX	696 ± 66	23,2 ± 1,3	423 ± 24
LLDPE-C6 2 TMPTMA PRX	657 ± 127	26,6 ± 3,7	583 ± 63

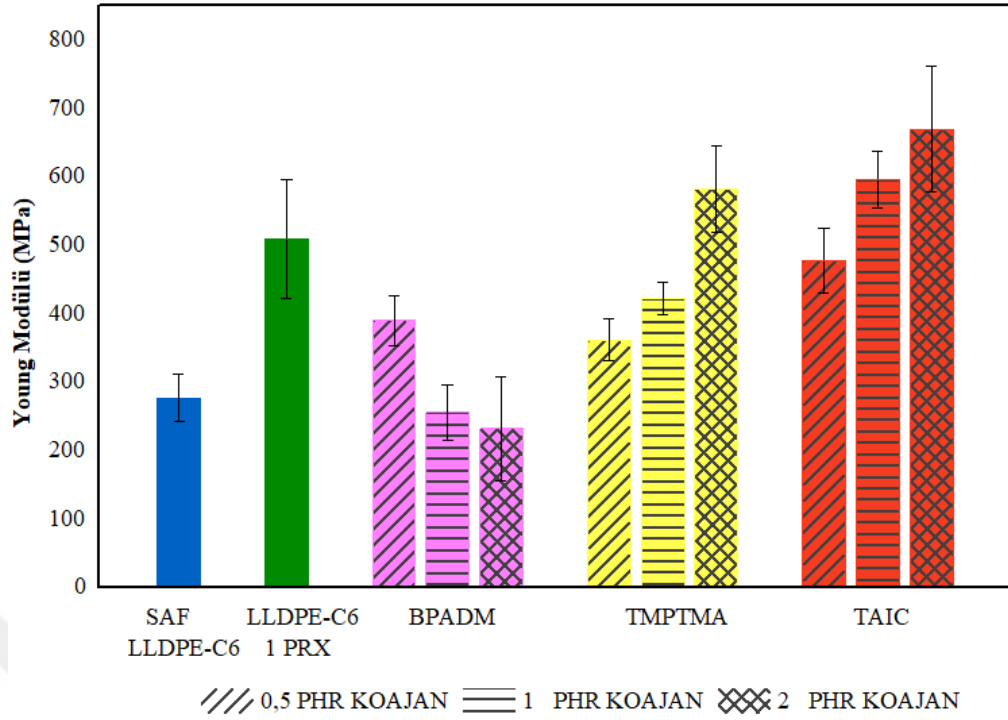
LLDPE-C8 karışımlarında olduğu gibi LLDPE-C6 karışımlarında da peroksit ile çapraz bağlanma neticesinde kopmadaki uzama azalırken dayanım ve elastik modül artmaktadır. Bununla birlikte sahip olduğu daha kısa uzunluktaki yan zincirler ile LLDPE-C6, daha etkili koajan köprüler oluşturarak mekanik özellikleri daha fazla geliştirmektedir. Ancak BPADM tüm diğer karışımlarda olduğu gibi karışımın çapraz bağlanma sonrası değerlerini olumsuz etkilemektedir. Bunun yanı sıra TAIC ve TMPTMA’da uzama değerlerinde kayda değer bir azalma meydana gelmektedir. Bu azalma çapraz bağlanma sonucu zincir hareketliliğinin azalmasıyla ilgilidir. Diğer taraftan koajan oranıyla kopma dayanımında artış görülürken, elastik modül değerlerinde ise belirgin bir yükseliş görülmektedir. Genel olarak değerlendirildiğinde, rijit koajanların çapraz bağlanma verimlilikleri karşılaştırıldığında TAIC > TMPTMA > BPADM şeklinde bir sıra elde edilmektedir.



Şekil 3.48. LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarına ait kopmada uzama (%)



Şekil 3.49. LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarına ait kopma dayanımı (MPa)



Şekil 3.50. LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarına ait Young modülü (MPa)

### 3.6. Termal Özellikler (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)

Bu bölümde LDPE, LLDPE-C8 ve LLDPE-C6 matrisli karışımlara ait erime sıcaklıkları, kristalinite yüzdeleri ve kristal kalınlıkları sunulmaktadır. Karışımların termal analizi DSC ile 10°C/dk ısıtma hızıyla 25°C'den 230°C'ye ısıtılarak yapılmıştır. Karışımların DSC verileriyle  $\Delta H$  değerleri hesaplatılmıştır. Çapraz bağlanma öncesinde ve sonrasında örneklerin kristalinite yüzdeleri ( $X_c$ ) Denklem (3.4)'te gösterildiği gibi hesaplatılmıştır;

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

Denklem (3.4)'te  $X_c$ , % kristalinite değerini,  $\Delta H_m$ , örneklerin erime entalpisini ve  $\Delta H^*_m$  ise standart erime entalpisini ifade etmektedir.  $\Delta H^*_m$  değeri literatürden 293 J/g olarak alınmıştır [117]. PE'nin haricinde kullanılan katkı maddelerinin ağırlık fraksiyonu da  $\Phi$  ile sembolize edilmiştir. Ayrıca Denklem (3.5)'te yer alan Gibbs-Thompson deneysel eşitliği uygulanarakta, çapraz bağlanma öncesi ve sonrası oluşan kristal tabakanın kalınlığı hesaplanmıştır;

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

Denklem (3.5)'te;  $T_m$  numunelerin DSC'den elde edilen erime noktalarını,  $T_m^\circ$  polimerin denge erime noktasını,  $\Delta H_f$  erime entalpi değişim değerini ve aynı zamanda kristalin fazın füzyon enerjisini,  $\Delta l_c$  kristal tabakanın kalınlığını,  $\sigma$  ise PE için zincir katlanma enerjisini ifade eder.  $T_m^\circ$  değeri  $144^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_f$  değeri  $293 \text{ J/g}$ ,  $\sigma$  değeri ise  $93,4 \text{ erg/cm}^2$  olarak literatürden alınmıştır [117, 118]. Reometrede çapraz bağlanmış örnekler isminin başına "X" olarak gösterilmektedir.

Tablo 3.7'de rijit koajanları içeren LDPE/PRX karışımlarına ait termal analiz sonuçları ve kristal kalınlıkları gösterilmektedir. Çapraz bağlanma öncesinde gerek saf LDPE gerekse peroksit ve koajan içeren LDPE karışımlarının erime başlangıç sıcaklığı, erime tepe sıcaklığı ve erime bitiş sıcaklıkları değişmemekle birlikte çapraz bağlanma sonrası bu değerlerde kayda değer değişiklikler meydana gelmektedir. Özellikle TAIC ve TMPTMA varlığında çapraz bağlanma ile azalan zincir hareketliliği, oluşan kristallerin mükemmeliyetini negatif etkileyerek erime başlangıç ve erime tepe sıcaklıklarının düşmesine sebep olmuştur. Bu düşüş bazı kompozisyonlarda  $12^\circ\text{C}$ 'ye kadar varmaktadır. Kristalinite yüzdesi rijit koajanlar kullanıldığında bir miktar artmaktadır. Ancak kristal lamel kalınlığı düşmektedir.

Tablo 3.7. Farklı oranlarda rijit koajan içeren LDPE/PRX karışımlarının termal özellikleri

ÖRNEK İSİMLERİ	$T_m$ , baş ( $^\circ\text{C}$ )	$T_m$ , tepe ( $^\circ\text{C}$ )	$T_m$ , son ( $^\circ\text{C}$ )	Kristalinite yüzdesi (%)	$l_c$ (nm)
SAF LDPE	101,8	110,3	115,2	19,5	3,0
LDPE PRX	103,2	110,1	114,7	18,4	3,0
LDPE 0,5 TAIC PRX	99,8	111,7	116,1	22,8	3,1
LDPE 1 TAIC PRX	99,0	112,6	114,3	23,4	3,2
LDPE 2 TAIC PRX	99,3	109,3	114,7	23,2	2,9
LDPE 0,5 TMPTMA PRX	100,1	110,6	115,0	24,4	3,0
LDPE 1 TMPTMA PRX	99,3	110,2	115,5	24,4	3,0
LDPE 2 TMPTMA PRX	98,4	111,6	115,3	23,1	3,1
LDPE 0,5 BPADM PRX	100,3	110,4	114,1	26,6	3,0
LDPE 1 BPADM PRX	101,2	110,7	115,4	27,0	3,0
LDPE 2 BPADM PRX	101,6	109,6	116,1	24,8	2,9



Tablo 3.7. (Devam) Farklı oranlarda rijit koajan içeren LDPE/PRX karışımlarının termal özellikleri

ÖRNEK İSİMLERİ	T <sub>m</sub> , baş (°C)	T <sub>m</sub> , tepe (°C)	T <sub>m</sub> , son (°C)	Kristalinite yüzdesi (%)	l <sub>c</sub> (nm)
XLDPE PRX	102,3	108,6	112,1	12,1	2,9
XLDPE 0,5 TAIC PRX	88,7	106,9	112,7	30,3	2,7
XLDPE 1 TAIC PRX	87,7	104,2	111,5	28,7	2,5
XLDPE 2 TAIC PRX	89,1	106,4	111,7	27,9	2,7
XLDPE 0,5 TMPTMA PRX	95,9	108,6	114,0	27,4	2,5
XLDPE 1 TMPTMA PRX	97,4	112,3	117,8	28,7	2,4
XLDPE 2 TMPTMA PRX	96,3	108,4	113,0	28,1	2,8
XLDPE 0,5 BPADM PRX	100,4	109,7	115,6	27,8	3,0
XLDPE 1 BPADM PRX	101,6	109,9	114,3	28,6	2,9
XLDPE 2 BPADM PRX	101,0	110,1	114,2	25,9	2,9

Tablo 3.8’de rijit koajanları içeren LLDPE-C8/PRX karışımlarına ait termal analiz ve kristal kalınlıkları gösterilmektedir. Çapraz bağlanmamış karışımlarda gerek erime başlangıç gerekse erime tepe sıcaklıkları değişim sergilememiştir. Ancak yüzde kristalinite değerlerinde ise çapraz bağlanmamış karışımlardaki koajanalardan özellikle TAIC ve TMPTMA içeren karışımlarda %13’e varan artışlar gözlenmiştir. Bu artışların temelinde ilave edilen koajanların çekirdeklendirici gibi davranmasının olduğu düşünülmektedir. BPADM içeren karışımda ise herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Benzer biçimde lamel kalınlıklarında da çapraz bağlanma öncesinde kayda değer bir değişim gözlenmemektedir. Literatürde TAIC gibi koajanların varlığında çapraz bağlanan polimerlerin zincir hareketliliğinin kısıtlanması sonucu kristalliğin azaldığı rapor edilmektedir. Çapraz bağlanmış rijit koajanları içeren LLDPE-C8/PRX karışımlarında ise erime başlangıç ve erime tepe sıcaklıkları düşmektedir. Bu düşüş bazı kompozisyonlarda 20°C’ye ulaşmaktadır. Kristalinite yüzdelерinde ise yaklaşık 6-7°C aralığında azalmalar söz konusudur. Çapraz bağlı LDPE karışımlarıyla kıyaslandığında LLDPE-C8 karışımlarında kristalinite değerleri azalan bir eğilim göstermiştir. Bu durum LLDPE-C8’nin daha az yan dal içermesiyle ve azalan zincir hareketliliğinin çapraz bağlanmayı arttırma

eğiliminde olmasıyla açıklanabilir. Lamel kalınlıkları incelendiğinde ise, yine BPADM hariç, çapraz bağlanma ile 2-3 nm aralığında düşüşler gözlenmektedir.

Tablo 3.8. Farklı oranlarda rijit koajan içeren LLDPE-C8/PRX karışımlarının termal özellikleri

ÖRNEK İSİMLERİ	T <sub>m, baş</sub> (°C)	T <sub>m, pik</sub> (°C)	T <sub>m, son</sub> (°C)	Kristalinite Yüzdesi (%)	l <sub>c</sub> (nm)
SAF LLDPE-C8	110,5	126,7	130,7	17,4	5,8
LLDPE-C8 PRX	116,1	124,9	129,4	19,6	5,2
LLDPE-C8 0,5 TAIC PRX	116,4	128,3	133,3	32,9	6,1
LLDPE-C8 1 TAIC PRX	117,7	125,7	130,9	31,9	5,8
LLDPE-C8 2 TAIC PRX	118,8	127,5	130,2	29,0	6,0
LLDPE-C8 0,5 TMPTMA PRX	119,8	126,3	129,4	31,4	5,0
LLDPE-C8 1 TMPTMA PRX	117,4	126,4	130,5	33,9	5,8
LLDPE-C8 2 TMPTMA PRX	117,2	125,0	131,5	31,4	5,8
LLDPE-C8 0,5 BPADM PRX	117,5	126,5	129,8	22,9	5,6
LLDPE-C8 1 BPADM PRX	118,9	125,8	131,0	23,4	5,9
LLDPE-C8 2 BPADM PRX	118,8	126,6	130,8	23,5	5,7
XLLDPE-C8 PRX	110,3	122,3	126,6	11,6	4,6
XLLDPE-C8 0,5 TAIC PRX	100,9	116,2	123,7	23,9	3,6
XLLDPE-C8 1 TAIC PRX	91,2	113,6	123,5	24,5	3,2
XLLDPE-C8 2 TAIC PRX	89,1	113,2	123,3	27,4	3,2
XLLDPE-C8 0,5 TMPTMA PRX	107,4	121,9	126,6	19,0	3,5
XLLDPE-C8 1 TMPTMA PRX	106,4	120,5	126,2	23,8	3,2
XLLDPE-C8 2 TMPTMA PRX	110,9	122,9	128,7	24,6	3,7
XLLDPE-C8 0,5 BPADM PRX	110,2	124,4	128,4	22,1	5,4
XLLDPE-C8 1 BPADM PRX	97,9	122,1	126,0	28,7	5,5
XLLDPE-C8 2 BPADM PRX	113,4	125,3	128,8	22,2	5,3

Tablo 3.9’da rijit koajanları içeren LLDPE-C6/PRX karışımlarına ait termal analiz ve kristal kalınlıkları gösterilmektedir. Çapraz bağlanmamış karışımlarda gerek erime başlangıç gerekse erime tepe sıcaklıkları değişim sergilememiştir. Kristalinite yüzdeleri ve kristal lamel kalınlığı incelendiğinde de benzer biçimde kayda değer bir değişim görülmemektedir. Çapraz bağlanma sonrasında erime başlangıç sıcaklığı düşmektedir. TAIC ve TMPTMA koajan olarak

kullanıldığında bu düşüş 6-14°C aralığında olmakla birlikte koajan miktarıyla kademeli olarak devam etmektedir. BPADM kullanıldığında ise 3°C'lik bir düşüş gözlenmekle birlikte bu düşüş koajan miktarıyla değişmemektedir.

Çapraz bağlanmayla birlikte kristalinite yüzdelerinde yaklaşık 6-10°C aralığında azalmalar görülmektedir. Kristal lamel kalınlığı da çapraz bağlanma ile birlikte ortalama 1 nm düşmektedir.

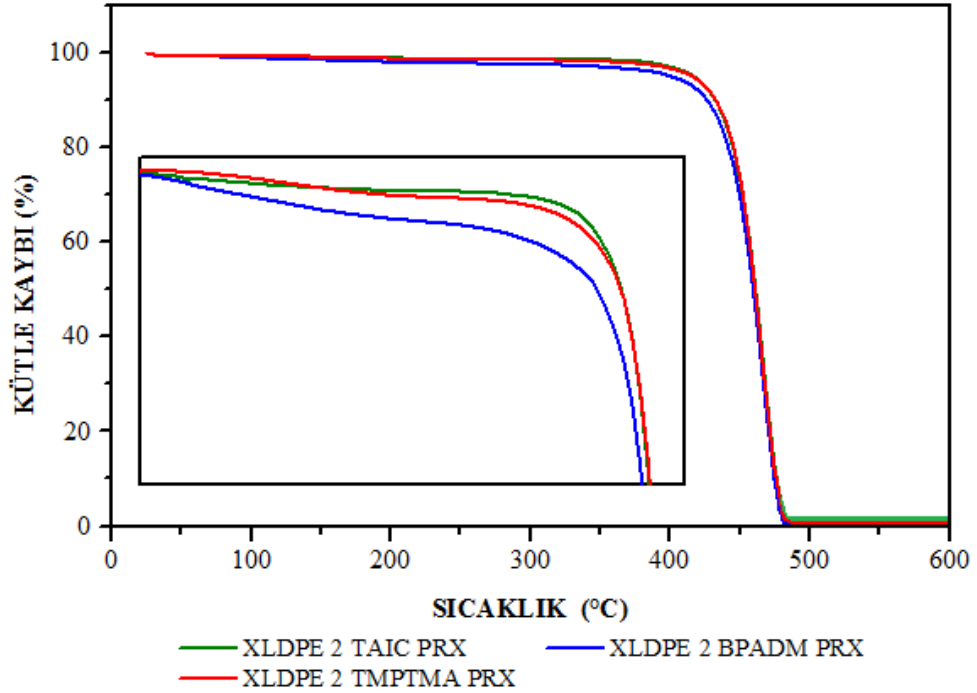
Tablo 3.9. Farklı oranlarda rijit koajan içeren LLDPE-C6/PRX karışımlarının termal özellikleri

ÖRNEK İSİMLERİ	T <sub>m, baş</sub> (°C)	T <sub>m, pik</sub> (°C)	T <sub>m, son</sub> (°C)	Kristalinite Yüzdesi (%)	l <sub>c</sub> (nm)
SAF LLDPE-C6	119,4	125,7	131,8	39,2	5,2
LLDPE-C6 PRX	118,0	126,0	131,0	38,4	5,6
LLDPE-C6 0,5 TAIC PRX	118,5	126,2	131,9	39,2	5,4
LLDPE-C6 1 TAIC PRX	117,6	125,7	132,8	38,4	5,4
LLDPE-C6 2 TAIC PRX	117,6	125,8	131,8	38,8	5,4
LLDPE-C6 0,5 TMPTMA PRX	118,4	127,5	132,6	39,9	5,4
LLDPE-C6 1 TMPTMA PRX	118,9	125,9	131,9	41,5	5,5
LLDPE-C6 2 TMPTMA PRX	119,1	126,0	132,5	40,9	5,3
LLDPE-C6 0,5 BPADM PRX	119,0	125,1	131,7	40,7	4,7
LLDPE-C6 1 BPADM PRX	119,2	126,7	132,5	39,5	5,2
LLDPE-C6 2 BPADM PRX	118,6	126,3	131,8	38,6	5,3
XLLDPE-C6 PRX	111,6	120,7	127,9	32,2	4,3
XLLDPE-C6 0,5 TAIC PRX	108,6	119,8	126,3	33,4	4,1
XLLDPE-C6 1 TAIC PRX	105,7	119,5	122,6	35,4	4,0
XLLDPE-C6 2 TAIC PRX	103,4	118,9	126,0	36,1	3,9
XLLDPE-C6 0,5 TMPTMA PRX	112,0	119,0	129,6	30,6	3,8
XLLDPE-C6 1 TMPTMA PRX	110,1	123,3	131,5	32,1	3,7
XLLDPE-C6 2 TMPTMA PRX	105,9	123,3	130,6	33,1	4,1
XLLDPE-C6 0,5 BPADM PRX	116,3	123,2	128,4	38,8	4,3
XLLDPE-C6 1 BPADM PRX	117,7	123,1	129,2	34,7	4,2
XLLDPE-C6 2 BPADM PRX	118,6	124,7	130,8	36,4	4,4

### 3.7. Termogravimetrik (TGA) Analiz

Bu bölümde 2 phr koajan içeren çapraz bağlanmış numunelerdeki kül miktarı ve dekompozisyon analizleri incelenmiştir. Karışımların termal dayanımlarını belirlemek amacıyla, 10°C/dk ısıtma hızıyla 25°C'den 600°C'ye ısıtma işlemi uygulanmıştır.

Şekil 3.51'de çeşitli rijit koajan içeren LDPE/PRX karışımlarının TGA termogramlarına yer verilmiştir. Termal bozunma davranışları değerlendirildiğinde, XLDPE/Koajan/PRX karışımlarının bozunma reaksiyonunun tek adımda ve 430-480°C aralığında gerçekleştiği gözlenmektedir. Termal bozunma tamamlandıktan sonra numunelere ait kül kalıntısı görülmemektedir. Tablo 3.10'da ise XLDPE/Koajan/PRX karışımlarında kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar verilmektedir. 2 phr TAIC ve TMPTMA ilaveli XLDPE/PRX karışımlarının %5'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklığın ( $T_5$ ) ve %10'luk kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklığın ( $T_{10}$ ) BPADM içeren karışıma göre daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum TAIC ve TMPTMA koajanlarının karışımın termal dayanımını arttırdığını göstermektedir.

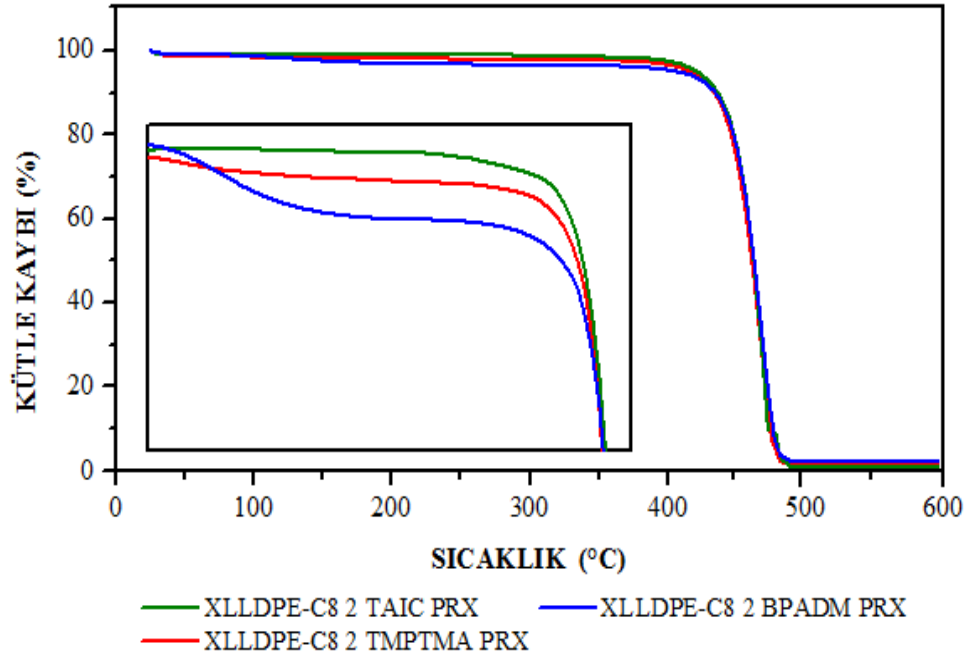


Şekil 3.51. XLDPE /Koajan/PRX karışımlarının TGA termogramları

Tablo 3.10. XLDPE /Koajan/PRX karışımlarının TGA analiz sonuçları

Karışımlar	T <sub>5</sub> (°C)	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)
XLDPE 2 BPADM PRX	398,3	424,5	465,8
XLDPE 2 TMPTMA PRX	415,8	431,0	466,6
XLDPE 2 TAIC PRX	415,8	431,3	465,8

Şekil 3.52’de XLLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarının termal dekompozisyon davranışları listelenmiştir. Çapraz bağlı karışımların termal dekompozisyonu tek adımda gerçekleşmektedir ve bozunma sonrasında kül kalıntısına rastlanılmamaktadır. Tablo 3.11’de kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar verilmektedir. XLLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarında %5 ve %10 kütle kaybının görüldüğü sıcaklıklarda, en belirgin artış TAIC ilavesiyle gözlenmektedir. Karışıma TMPTMA eklenmesiyle de artış meydana gelmekle birlikte, en az termal dayanım BPADM koajanıyla elde edilmektedir.

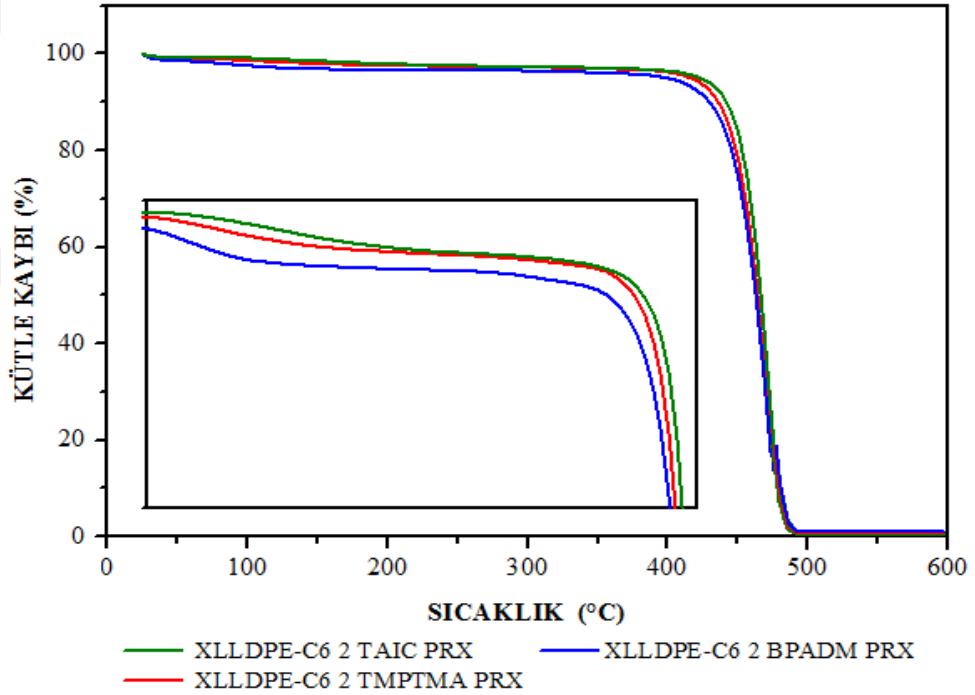


Şekil 3.52. XLLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarının TGA termogramları

Tablo 3.11. XLLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarının TGA analiz sonuçları

Karışımlar	T <sub>5</sub> (°C)	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)
XLLDPE-C8 2 BPADM PRX	398,3	427,5	470,0
XLLDPE-C8 2 TMPTMA PRX	415,8	433,3	467,1
XLLDPE-C8 2 TAIC PRX	421,7	437,2	470,8

Şekil 3.53'te XLLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarının termal dekompozisyon davranışlarına yer verilmiştir. Karışımların termal dekompozisyon reaksiyonu tek adımda gerçekleşmektedir ve reaksiyon sonunda kül kalıntısına rastlanılmamaktadır. Tablo 3.12'de verilen %5 ve %10'luk kütle kayıplarının meydana geldiği sıcaklıklar değerlendirildiğinde; XLLDPE-C6/2 TAIC/PRX karışımında kütle kaybı, diğer koajan ilaveli karışımlara göre daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. Böylelikle TAIC ilaveli karışımın en iyi termal dayanıma sahip olduğu sonucuna varılmaktadır. En kötü termal dayanım ise, bozunma reaksiyonunun diğer karışımlardan daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi sebebiyle XLLDPE-C6/2 BPADM/PRX karışımında görülmektedir.



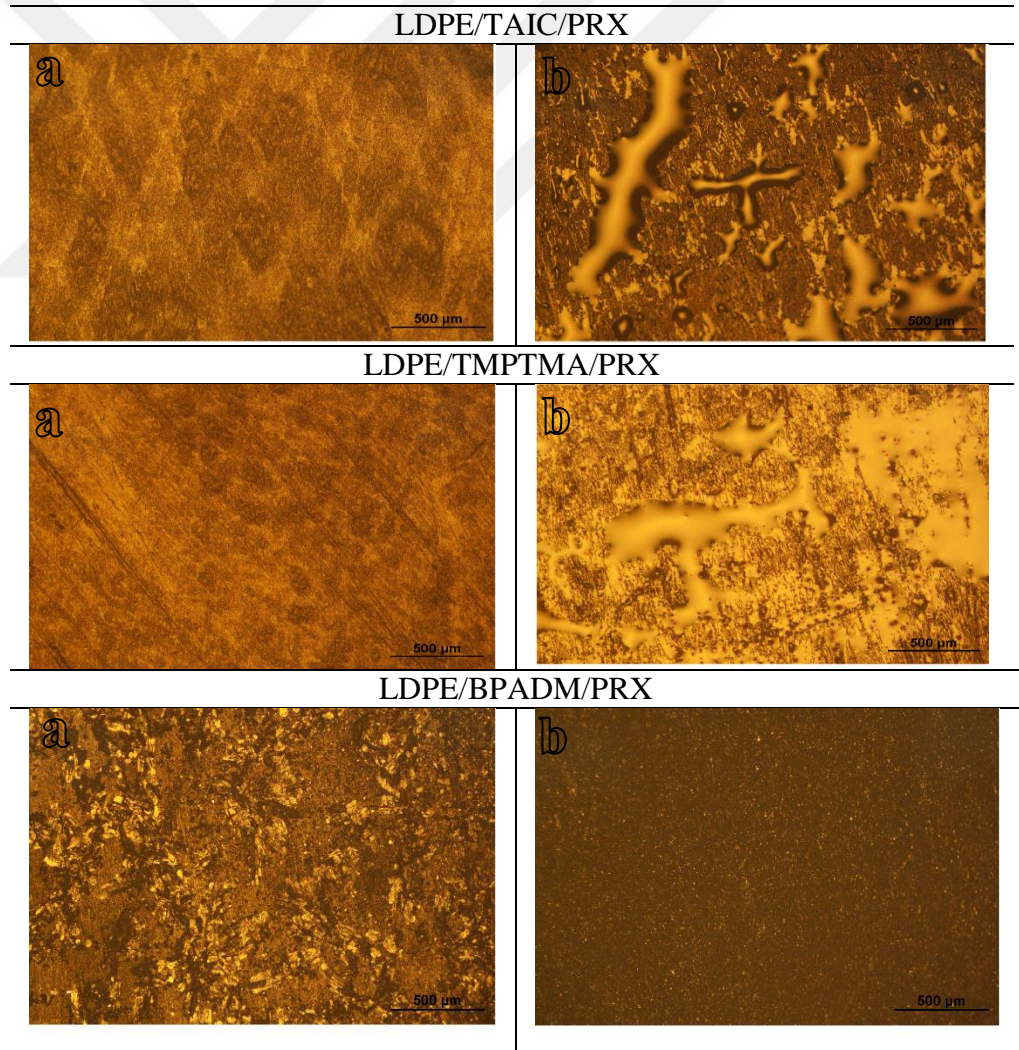
Şekil 3.53. XLLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarının TGA termogramları

Tablo 3.12. XLLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarının TGA analiz sonuçları

Karışımlar	T <sub>5</sub> (°C)	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)
XLLDPE-C6 2 BPADM PRX	404,2	433,3	467,5
XLLDPE-C6 2 TMPTMA PRX	415,8	435,0	469,6
XLLDPE-C6 2 TAIC PRX	421,7	441,0	470,8

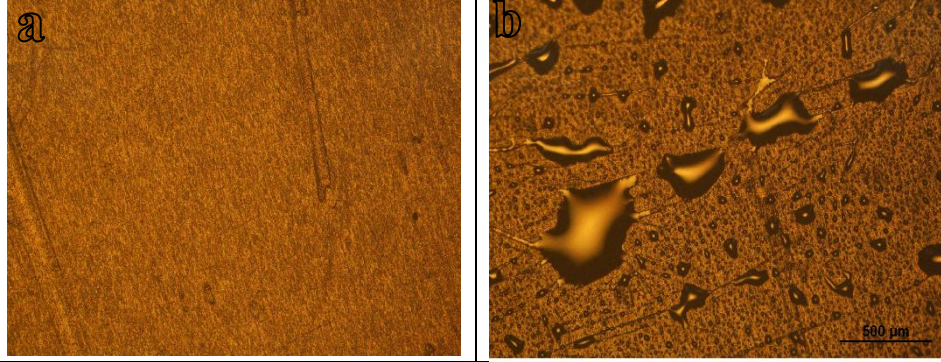
### 3.8. Optik Mikroskop

Şekil 3.54 – Şekil 3.56'daki PRX ile çapraz bağlanmış, 0,5 ve 2 phr rijit koajan ilaveli LDPE, LLDPE-C8 ve LLDPE-C6 matrisli numune yüzeyleri optik mikroskopta incelenmiştir. BPADM koajanının PE/PRX karışımlarının yüzeyinde partiküller halinde biriktiği görülmektedir. TAIC ve TMPTMA koajanlarının ise LDPE/PRX karışımına daha fazla oranda eklenmesinin karışımda bir uyumsuzluk meydana getirdiği düşünülmektedir. Matris türüne göre incelenecek olursa LLDPE-C6 matrisinde yüzeyde koajan birikmesi daha azdır ve dolayısıyla koajanların bu matris türünde daha reaktif olduğu sanılmaktadır. TAIC ve TMPTMA koajanlarının BPADM koajanına göre PE matrisiyle daha uyumlu olduğu görülmektedir.

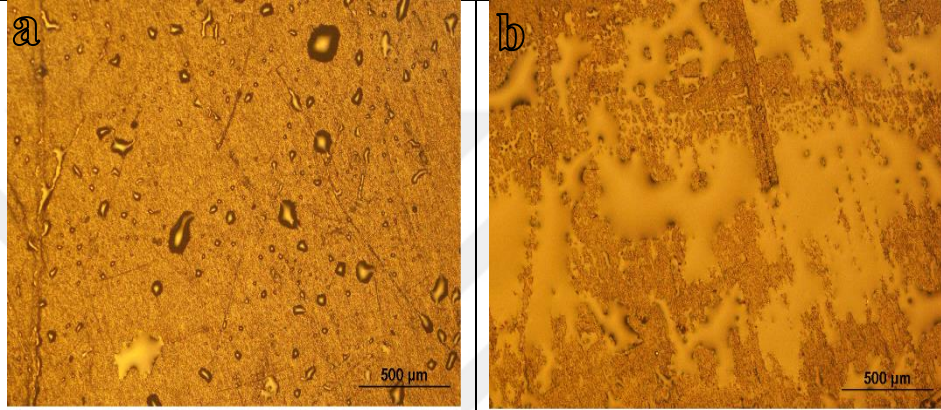


Şekil 3.54. LDPE/Koajan/PRX karışımlarına ait optik mikroskop görüntüleri a)0,5 phr koajan içeren karışımlar b)2 phr koajan içeren karışımlar

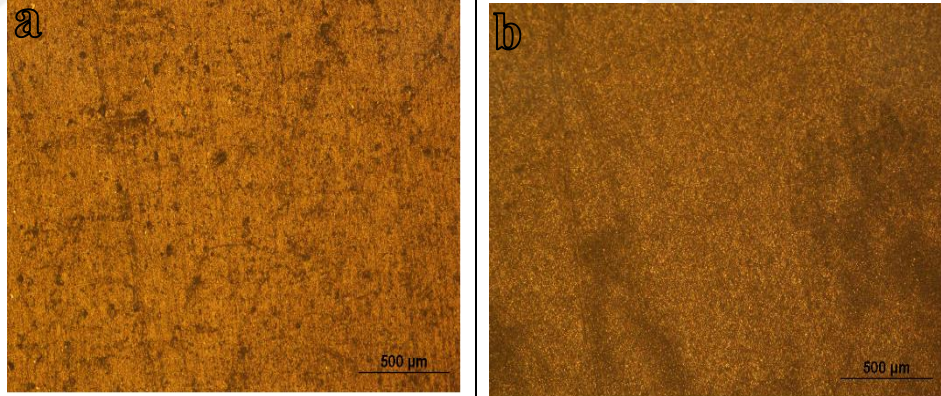
LLDPE-C8/TAIC/PRX



LLDPE-C8/TMPTMA/PRX

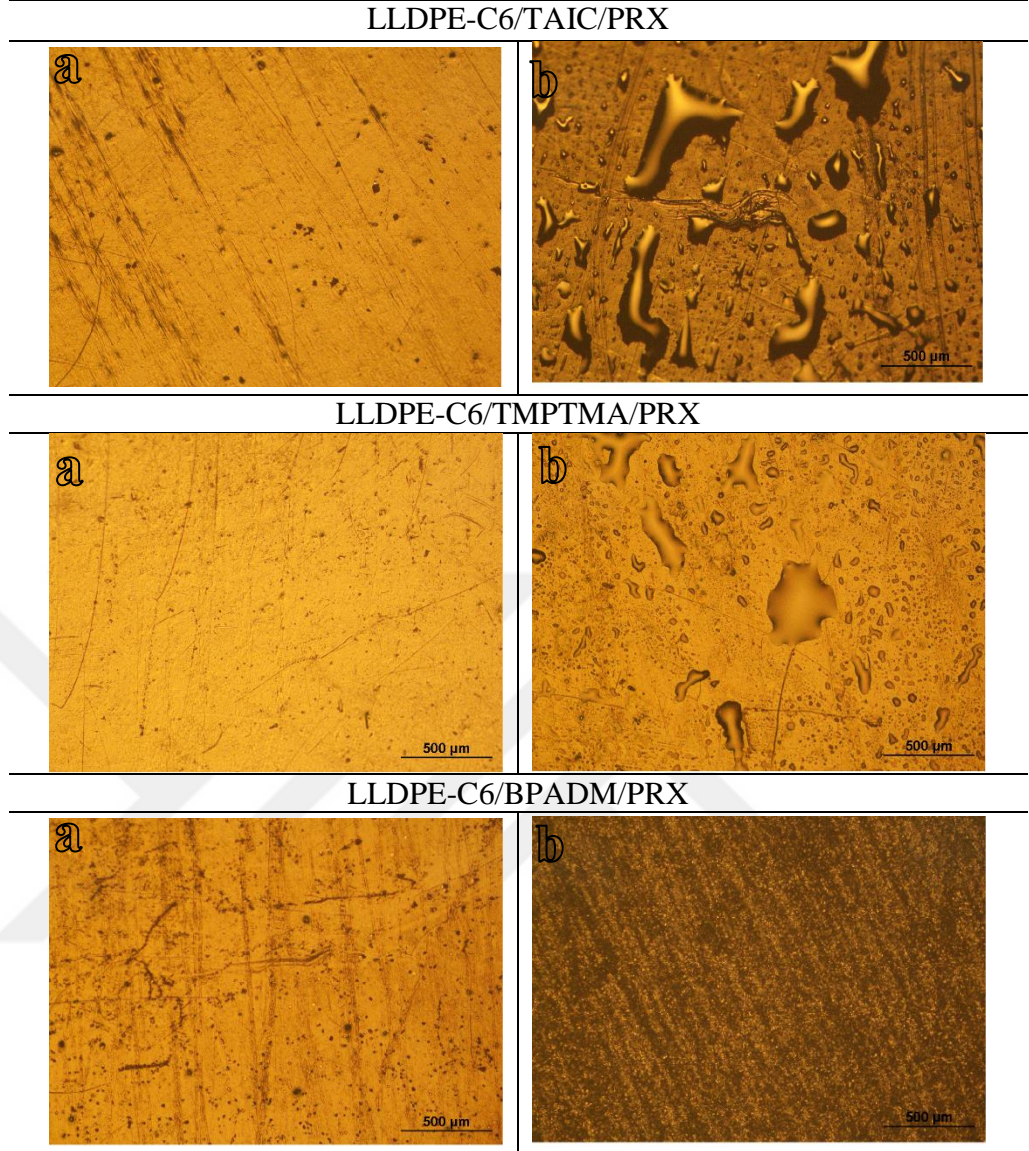


LLDPE-C8/BPADM/PRX



Şekil 3. 55. LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarına ait optik mikroskop görüntüleri a)0,5 phr koajan içeren karışımlar b)2 phr koajan içeren karışımlar





Şekil 3. 56. LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarına ait optik mikroskop görüntüleri a)0,5 phr koajan içeren karışımlar b)2 phr koajan içeren karışımlar

### 3.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

2 phr oranında TAIC, TMPTMA ve BPADM içeren LDPE, LLDPE-C8 ve LLDPE-C6 matrisli karışımların morfolojik özelliklerinin incelenmesi için kırılma yüzeylerinden SEM görüntüsü alınmıştır.

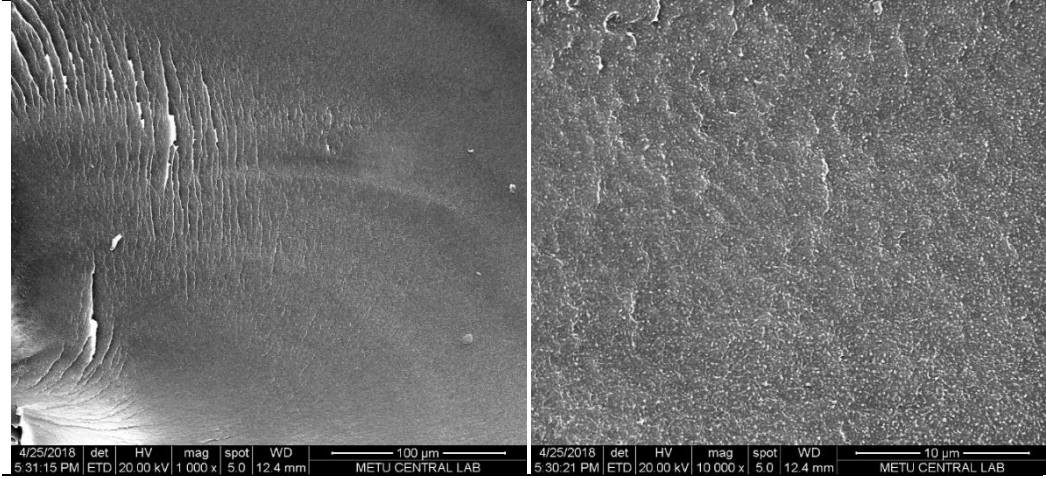
Şekil 3.57’de TAIC, TMPTMA ve BPADM koajanları içeren LDPE matrisli karışımların farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri sunulmaktadır. TAIC, LDPE/PRX karışımına homojen boyutlarda dağılmış olup karışımda belirgin bir faz ayrımı görülmemektedir. Dağılmış olan faz boyutlarının

monodispers olması karışımın iyi gerçekleştiğini ifade etmektedir. LDPE/2 TMPTMA/PRX karışımlarında da homojen bir faz dağılımı görülmektedir. Ancak çatlaklar arasında kalan bölgede plastik deformasyonların daha belirgin olduğu söylenebilir. LDPE/2 BPADM/PRX karışımları incelendiğindeyse belirgin bir faz ayrımı görülmektedir. Yüzlerce nanometre ile en fazla 0,5 mikrometre büyüklüğünde kübik şekilli BPADM kristallerinin LDPE matrisinde ikinci fazı oluşturduğu düşünülmektedir [117]. Bu üç karışım incelendiğinde kırılma yüzeylerindeki deformasyon türünün sünek olduğu anlaşılmaktadır.

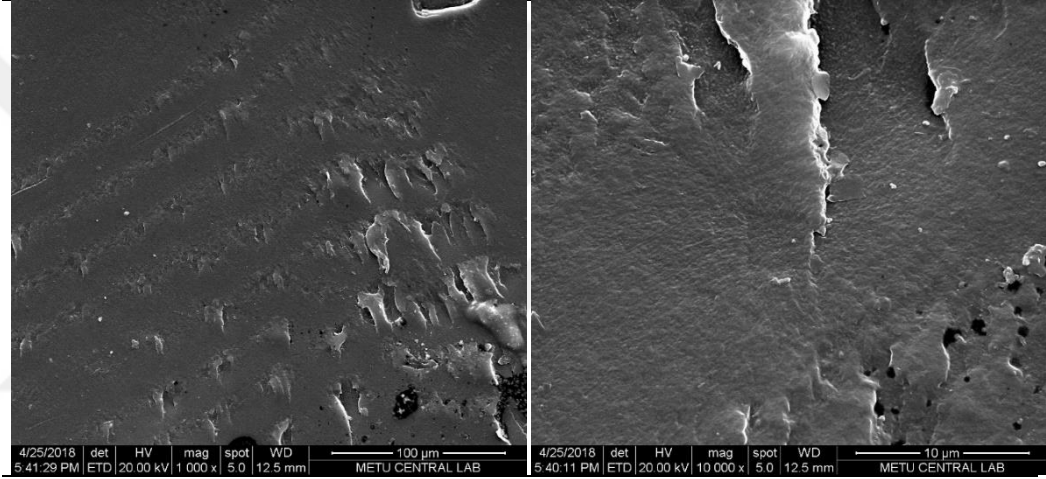
Şekil 3.58’de TAIC, TMPTMA ve BPADM koajanları içeren LLDPE-C8 matrisli karışımların farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri sunulmaktadır. LLDPE-C8/2 TAIC/PRX ve LLDPE-C8/2 TMPTMA/PRX karışımlarında plastik deformasyonun daha belirgin olduğu gözlenmektedir. Ayrıca TAIC ve TMPTMA’nın BPADM’ye kıyasla karışımında homojen bir şekilde dağıldığı ve faz ayrımı oluşturmadığı açıkça görülmektedir. Deformasyon türü sünektir.

Şekil 3.59’da TAIC, TMPTMA ve BPADM koajanları içeren LLDPE-C6 matrisli karışımların farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri sunulmaktadır. TAIC ve TMPTMA koajanı içeren karışımlarda tek fazlı bir kırılma yüzey morfolojisi elde edilmiştir. TMPTMA içeren karışımların TAIC içeren karışımlara kıyasla daha fazla plastik deformasyona uğradığı ve daha sünek bir yapıda olduğu görülmektedir. BPADM içeren LLDPE-C6 karışımı incelendiğindeyse faz dağılımının LLDPE-C8 ve LDPE matrisli karışımlara göre bir miktar geliştiği söylenebilir. Ancak karışımında çok sayıda bulunan mikrometre boyutundaki koajan fazı, BPADM’nin tüm PE matris türleri için TAIC ve TMPTMA’ya kıyasla daha uyumsuz olduğunu göstermektedir. Ayrıca LDPE, LLDPE-C6 ve LLDPE-C8 matris türlerinden bağımsız olarak kırılma yüzeyindeki deformasyonun sünek olduğu anlaşılmaktadır.

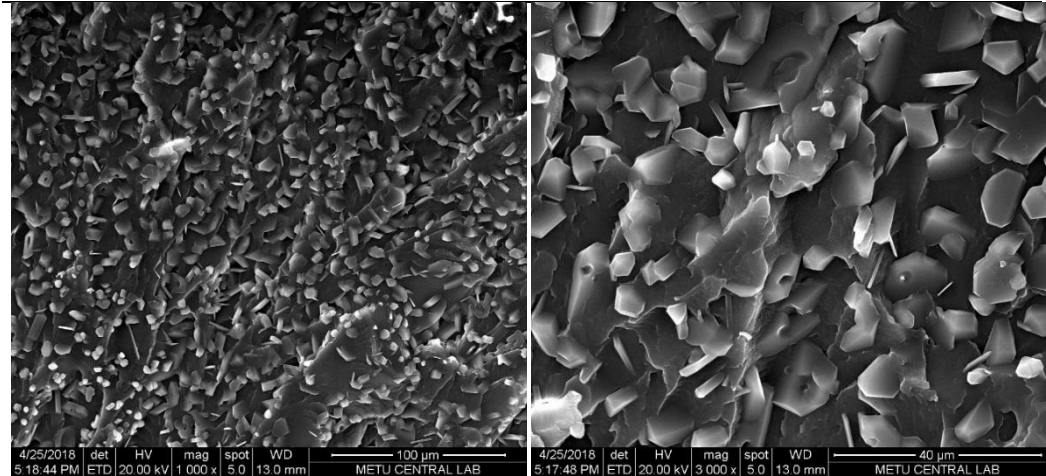
### LDPE/2 TAIC/PRX



### LDPE/2 TMPTMA/PRX

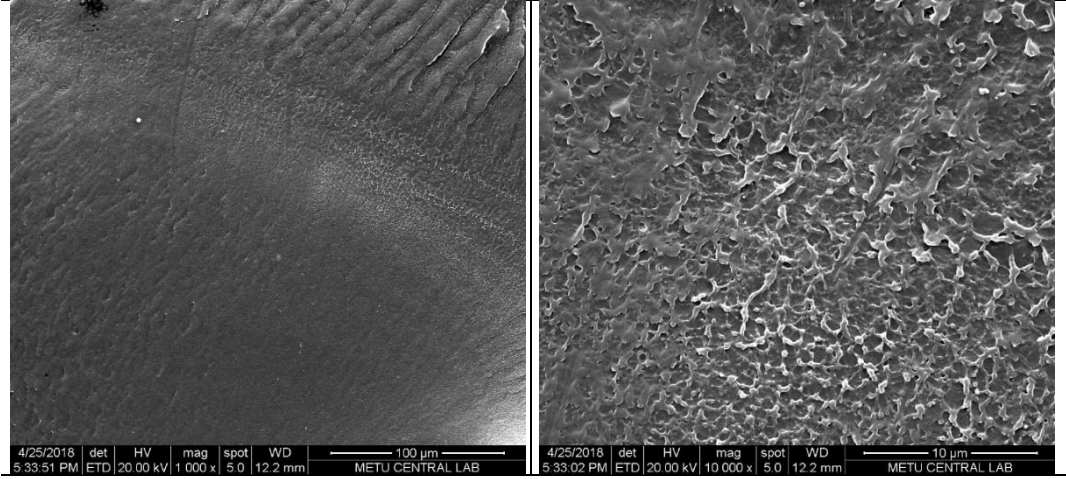


### LDPE/2 BPADM/PRX

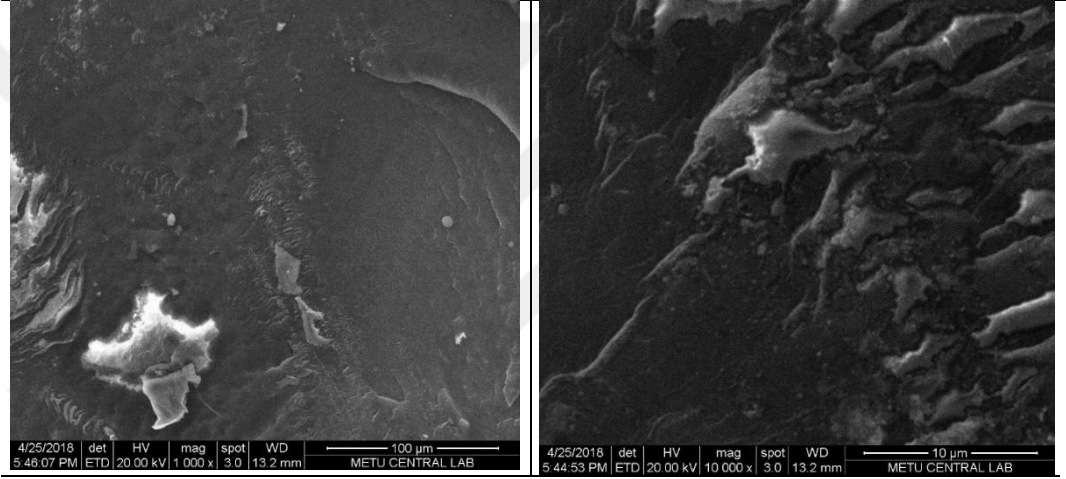


Şekil 3.57. TAIC, TMPTMA ve BPADM içeren LDPE matrisli karışımların SEM görüntüleri

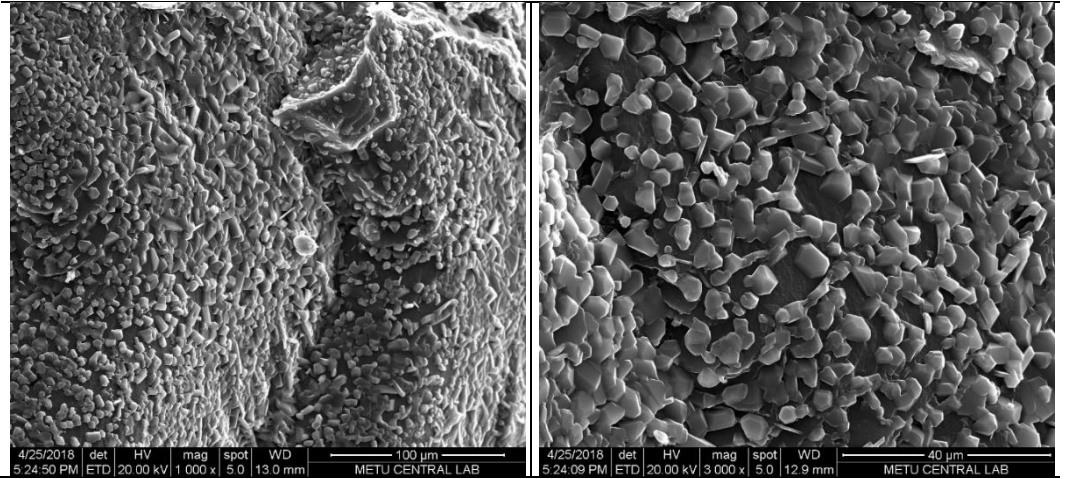
### LLDPE-C8/2 TAIC/PRX



### LLDPE-C8/2 TMPTMA/PRX

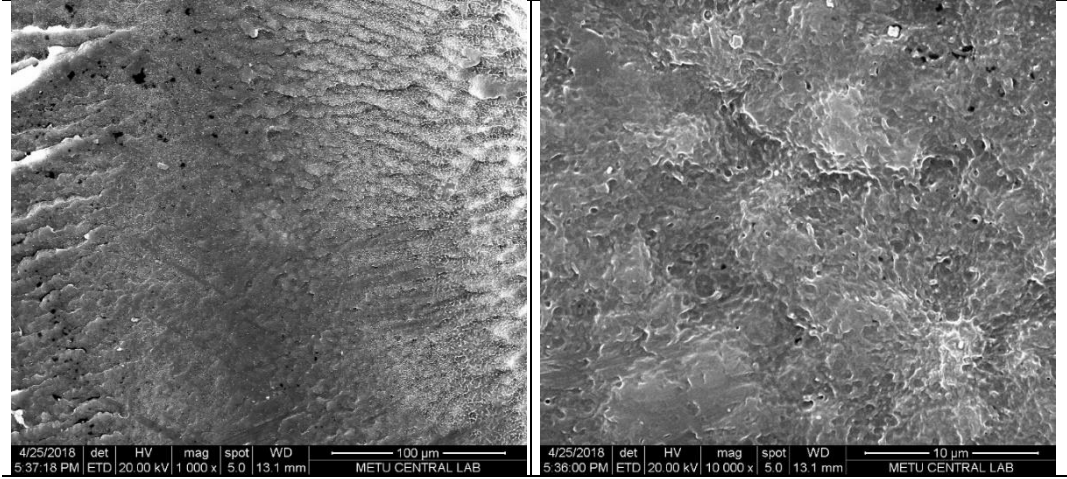


### LLDPE-C8/2 BPADM/PRX

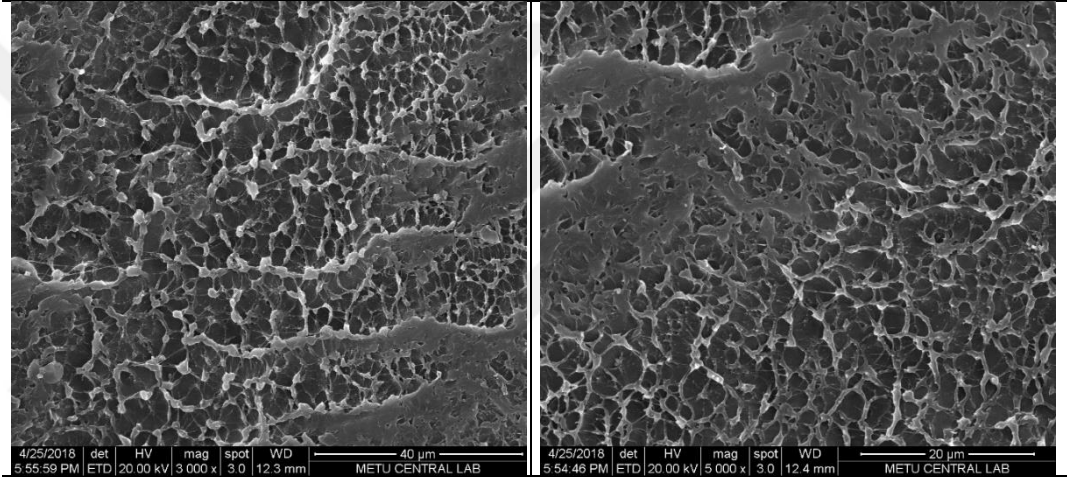


Şekil 3.58. TAIC, TMPTMA ve BPADM içeren LLDPE-C8 matrisli karışımların SEM görüntüleri

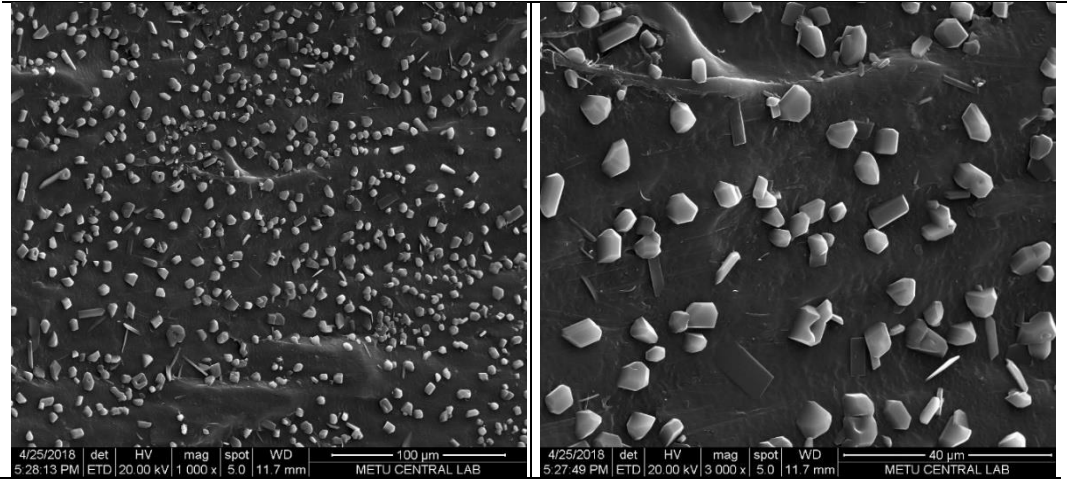
### LLDPE-C6/2 TAIC/PRX



### LLDPE-C6/2 TMPTMA/PRX



### LLDPE-C6/2 BPADM/PRX



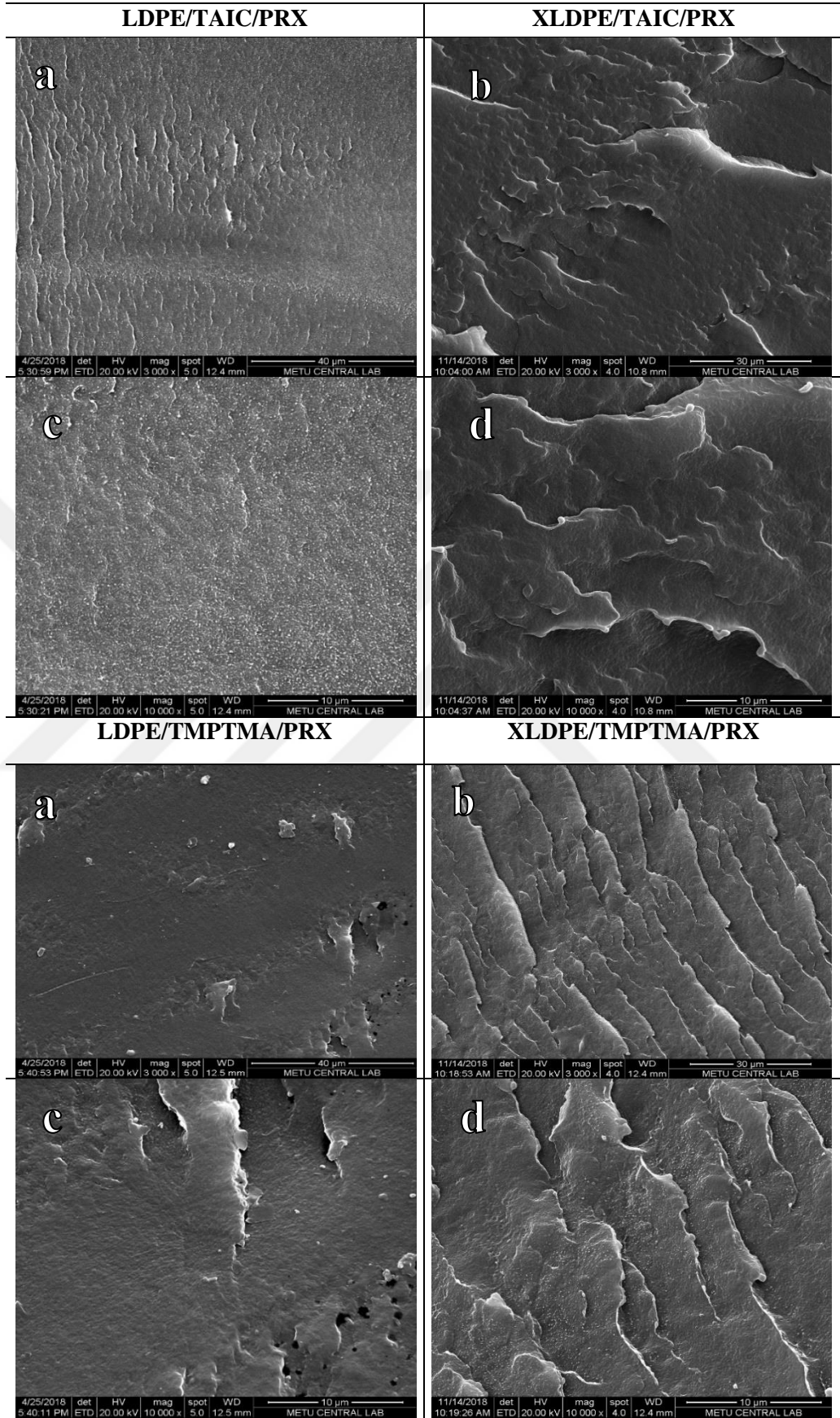
Şekil 3.59. TAIC, TMPTMA ve BPADM içeren LLDPE-C6 matrisli karışımların SEM görüntüleri

LDPE, LLDPE-C8 ve LLDPE-C6 matrisleriyle daha homojen faz dağılımı gösteren TAIC ve TMPTMA koajanlarının, karışım içerisindeki çapraz bağ oluşumunun incelenmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle 2 phr TAIC ve TMPTMA içeren çapraz bağlı karışımların kırık yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri, çapraz bağlanmamış örneklerinkine karşılaştırılmıştır.

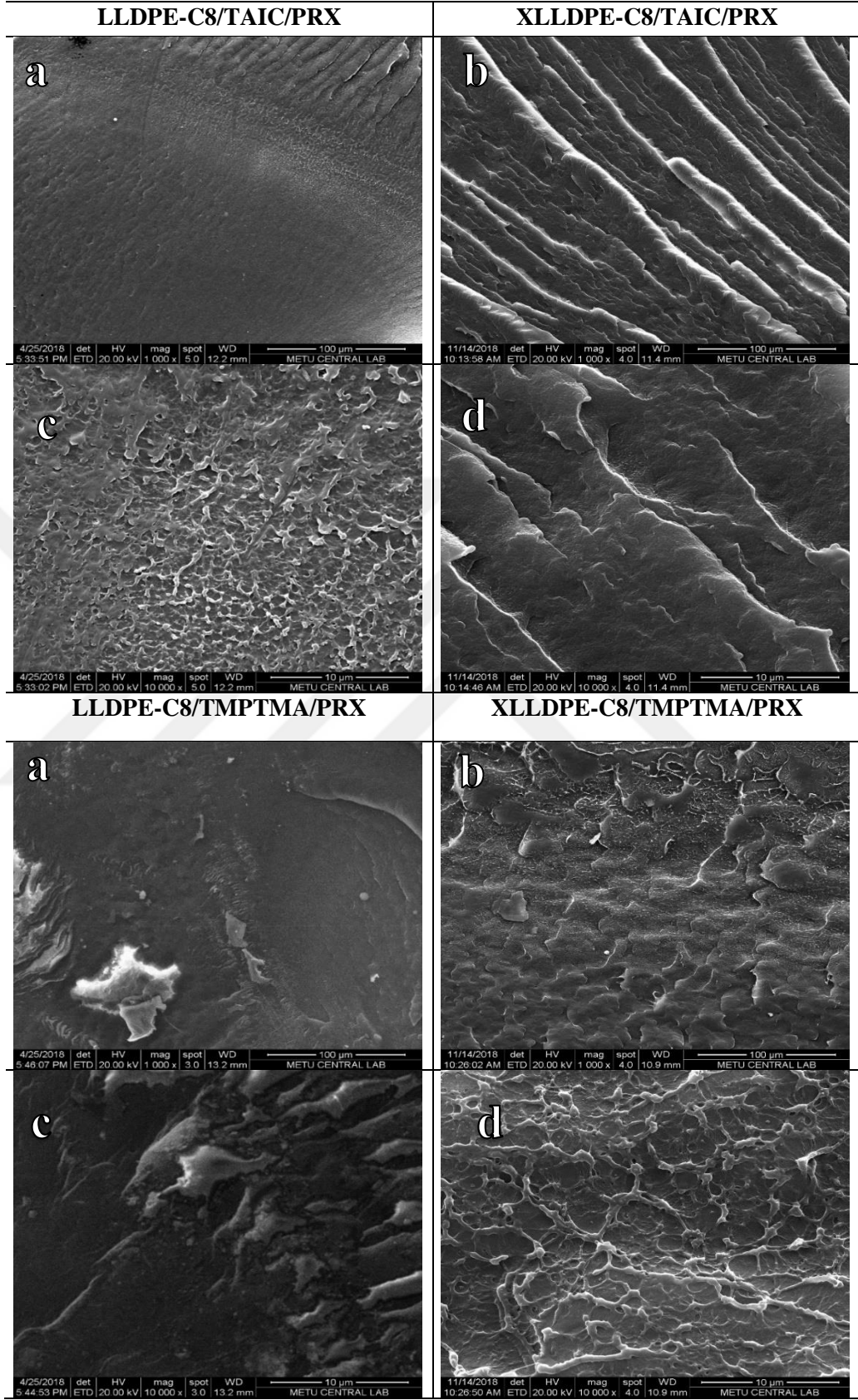
Şekil 3.60'da TAIC ve TMPTMA koajanlarını içeren LDPE matrisli çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlanmış karışımların farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri sunulmaktadır. LDPE matrisinde TAIC ve TMPTMA varlığında ağ örgüsünün oluştuğuna dair bir bulguya rastlanmamaktadır. Bununla birlikte XLDPE/2 TMPTMA/PRX karışımında XLDPE/2 TAIC/PRX karışımına göre çatlaklar arasında kalan bölgede plastik deformasyonların daha belirgin olduğu söylenebilir.

Şekil 3.61'de TAIC ve TMPTMA koajanlarını içeren LLDPE-C8 matrisli çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlanmış karışımların farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri sunulmaktadır. Çapraz bağlı TAIC ve TMPTMA koajanı içeren LLDPE-C8 karışımlarının, çapraz bağlanmamış karışımlara kıyasla kırılma yüzeylerinde çatlaklar daha belirgindir ve süneklik azalmaktadır. Çatlaklar arasında kalan bölgede çapraz bağlı ağ örgüsü oluşmaktadır. Bu ağ örgüsü oluşumu XLLDPE-C8/TMPTMA/PRX karışımında XLLDPE-C8/TAIC/PRX karışımına kıyasla oldukça fazladır.

Şekil 3.62'de TAIC ve TMPTMA koajanlarını içeren LLDPE-C6 matrisli çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlanmış karışımların farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri sunulmaktadır. LLDPE-C6 matrisinde çapraz bağlanmayla birlikte nanometre boyutlarındaki partiküller yapıya tamamen katılmaktadır. Yapıya katılan koajanın etkisiyle çatlak bölgeler arasındaki çapraz bağlı oluşumlar açıkça görülmektedir. Özellikle XLLDPE-C6/TAIC/PRX karışımında yüzeyde gözlenen çapraz bağlanma XLLDPE-C6/TMPTMA/PRX karışımına kıyasla çok daha belirgindir.

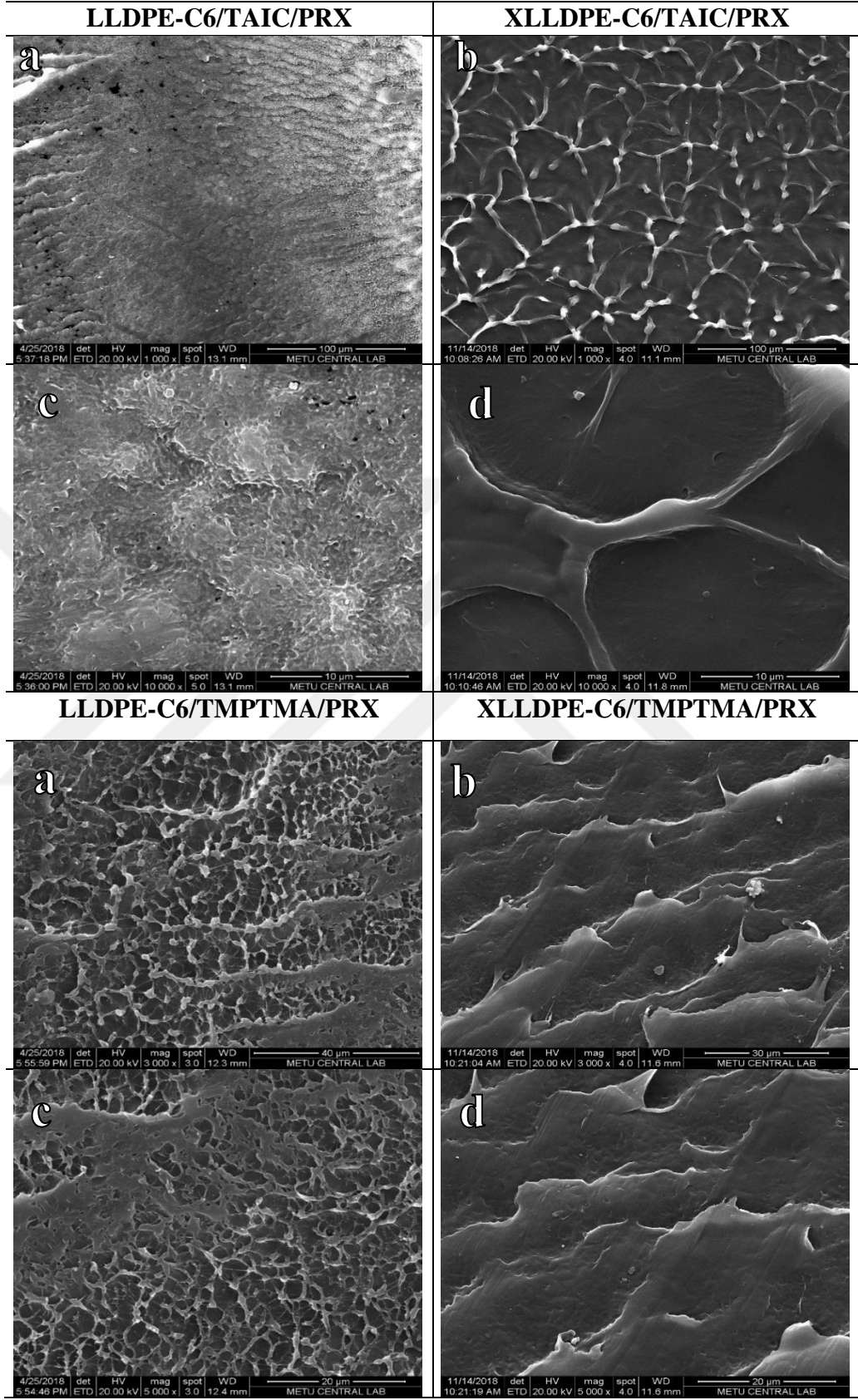


Şekil 3.60. LDPE/Koajan/PRX karışımlarına ait SEM görüntüleri (a-c) çapraz bağlanmamış karışımlar (b-d) çapraz bağlanmış karışımlar



Şekil 3.61. LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarına ait SEM görüntüleri (a-c) Çapraz bağlanmamış karışımlar (b-d) çapraz bağlanmış karışımlar





Şekil 3.62. LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarına ait SEM görüntüleri (a-c) Çapraz bağlanmamış karışımlar (b-d) çapraz bağlanmış karışımlar

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında PE'nin düşük olan erime noktasının sebep olduğu olumsuz özelliklerini geliştirmek ve farklı koajan türleri kullanarak çapraz bağlanma etkinliğini arttırmak amaçlanmıştır. Bu hedef doğrultusunda, reolojik, mekanik, termal, yapısal ve morfolojik özellikleri çeşitli testler yardımıyla incelenmiştir.

Bu tez çalışması ile literatürde ilk defa çeşitli PE türlerinin özellikleri, düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE-C6, LLDPE-C8), için karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır.

FTIR analizleri sonucunda; LDPE, LLDPE-C8 ve LLDPE-C6 matrisleriyle hazırlanan karışımlarda çapraz bağlanma etkileşimlerine bağlı olarak yapısal değişimler gözlenmiştir. Koajanların içerdiği C=C ve C=O bağları polimer matrisle reaksiyona girerek kimyasal yapıya dahil edilmiştir. Koajanların polimer yapısına katıldığı, FTIR spektrumlarındaki piklerin değişimiyle anlaşılmıştır.

Reometre sonuçları incelendiğinde, BPADM ilave edilen PE/Koajan/PRX karışımları hariç koajan miktarı arttırıldığında, çapraz bağlanmanın geliştiği ve bunun sonucunda malzemenin daha elastik bir davranış kazandığı görülmektedir. Bu durum matris türünden bağımsız olarak TAIC ve TMPTMA içeren karışımlarda, depo modülü ve kompleks viskozite değerlerine belirgin bir artış olarak yansımaktadır. LDPE/PRX, LLDPE-C8/PRX ve LLDPE-C6/PRX karışımları için en yüksek çapraz bağlanma yoğunluğu 2 phr oranındaki TAIC koajanının ilavesiyle elde edilmektedir. Bu durumun temel sebebinin, üç reaktif grup içeren TAIC'in yapısındaki izosiyanürik halkaya bağlı allil gruplarının kolay parçalanabilmesi olduğu düşünülmektedir. Matris türüne göre çapraz bağlanma yoğunluğu değerlendirildiğinde, LLDPE-C6 matrisi  $102,2 \text{ mol/cm}^3$ 'lük çapraz bağ yoğunluğu ile en yüksek değere ulaşmaktadır. LLDPE-C6 matrisi, LDPE ve LLDPE-C8'e kıyasla daha kısa etilen yan dallarını içermektedir ve dolayısıyla zincir dolaşıklığı daha azdır. Bu nedenle de daha kolay çapraz bağlanma reaksiyonları gerçekleştirmektedir.

Termal testler sonucunda, TAIC ve TMPTMA varlığında çapraz bağlı LDPE/PRX, LLDPE-C8/PRX ve LLDPE-C6/PRX karışımlarında azalan zincir hareketliliği, oluşan kristallerin mükemmeliyetini olumsuz etkileyerek özellikle erime başlangıç sıcaklıklarının ve kristalinite yüzdesinin düşmesine sebep olmuştur. Çapraz bağlanmayla birlikte % kristalinite değerlerinde yaklaşık %6-10 aralığında azalmalar görülmektedir. Ancak erime başlangıç sıcaklığındaki ve kristalinite yüzdesindeki azalma ile kullanılan koajan türü ve koajan miktarı arasında bir ilişki bulunamamıştır.

Termogravimetrik analiz sonucuna göre ise, çapraz bağlı karışımların tek adımda bozunduğu ve kül kalıntısının bulunmadığı görülmektedir. XLLDPE-C6/2 TAIC/PRX karışımının, kütesinin %5'ini ve %10'unu kaybettiği sıcaklık diğer karışımlara göre daha yüksektir. Bu nedenle karışıma TAIC eklenmesiyle termal dayanımın daha çok arttığı varsayılmaktadır.

Çekme testi sonuçları incelendiğinde; LDPE/PRX, LLDPE-C8/PRX ve LLDPE-C6/PRX karışımlarına TAIC ve TMPTMA koajanları eklendiğinde, çapraz bağlanma yoğunluğundaki artışa bağlı olarak uzama miktarının belirgin şekilde azaldığı ve dayanım değerlerinin arttığı görülmüştür. Uzama miktarındaki bu düşüş, özellikle artan oranlarda eklenen TAIC'in rijit yapısıyla daha sık çapraz bağlar oluşturması sonucu karışımı daha kırılğan bir hale getirmesiyle ilişkilendirilmektedir. BPADM içeren karışımlarda dayanım değerlerinde giderek azalma ve uzama değerlerinde bir miktar artış gözlenmektedir. Uzama miktarındaki bu artış, BPADM'nin PE matris türleriyle yeterli çapraz bağlanamaması ve plastikleştirici etki oluşturması ile açıklanmaktadır.

Jel tayini sonuçlarına bakıldığında, artan oranlarda eklenen TAIC ve TMPTMA koajanlarının %jel oranını arttırdığı görülmektedir. Matris türü açısından sonuçlar incelendiğinde, LLDPE-C6 matrisli karışımlarda jelleşme miktarı daha fazladır. LLDPE-C6'nin içerisindeki kısa yan zincirler sayesinde çapraz bağlanma reaksiyonlarına girme eğilimi daha fazladır. Bu nedenle LDPE ve LLDPE-C8 zincirlerine göre daha fazla jelleşme elde edilmektedir.

SEM görüntülerine göre; LDPE, LLDPE-C6 ve LLDPE-C8 olmak üzere üç farklı matris türüne 2 phr oranında eklenen TAIC ve TMPTMA koajanlarının karışım içerisinde homojen dağıldığı gözlemlenmiştir. BPADM eklenen matris yüzeylerinde

ise faz ayrımı açıkça görülmüştür. Bu sonuçlardan hareketle, üç matris türüyle TAIC ve TMPTMA koajanı içeren çapraz bağlı karışımların morfolojik özellikleri incelenmiştir. XLLDPE-C8/PRX karışımında TMPTMA, XLLDPE-C6/PRX karışımında ise TAIC ağ örgü yapısını oluşturmuştur. XLDPE/PRX karışımlarının SEM görüntülerinde yüzeyde çapraz bağ oluşumuna ilişkin bir bulguya rastlanmamıştır.

Genel olarak, tez çalışmasında kullanılan rijit moleküler yapılı koajanlar arasından TAIC ve TMPTMA'nın, BPADM koajanına oranla çapraz bağlanmayı geliştirdiği çalışma kapsamında öngörülmektedir.

Bu çalışma boyunca kazanılan bilgi ve deneyimler ışığında, ileride yapılabilecek çalışmalara katkı sağlaması amacıyla aşağıda birtakım öneriler sunulmaktadır:

- PE'nin düşük üst kullanım sıcaklığı uygulama alanlarını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle PE farklı yöntemlerle çapraz bağlanarak özellikleri geliştirilmektedir. Bu çalışmada PRX ile çapraz bağlama yöntemi kullanılmıştır. PRX olarak BCUP seçilmiştir. BCUP haricinde farklı PRX türlerinin PE'nin çapraz bağlanma verimi üzerindeki etkisi araştırılabilir. Farklı PRX oranları da deneyerek çapraz bağlanma etkinliği incelenebilir.
- PE matris/Koajan/PRX karışımlarında; koajanların, karışım özellikleri üzerindeki etkisinin belirgin bir şekilde görülebilmesi için daha yüksek yükleme oranlarıyla çalışılabilir.
- PE matris ile heterojen faz oluşturan BPADM koajanı yerine matris faz içine daha homojen dağılan ve uyumlu olan bir koajan seçilebilir.
- PE matris/Koajan/PRX karışımlarında farklı koajan türlerinin karışım özellikleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, verimliliği yüksek olan Tip-1 grubundaki TAIC ile Tip-2 grubundaki TMPTMA birlikte kullanılabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Khonakdar H. A., Morshedian J., Wagenknecht U., Jafari S. H., An Investigation of Chemical Crosslinking Effect on Properties of High-Density Polyethylene, *Polymer*, 2003, **44**(16), 4301–4309.
- [2] Liu S. Q., Gong W. G., Zheng B. C., The Effect of Peroxide Cross-Linking on the Properties of Low-Density Polyethylene, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 2014, **53**(1), 67–77.
- [3] Dadbin S., Frounchi M., Haji Saeid M., Gangi F., Molecular Structure and Physical Properties of E-Beam Crosslinked Low-Density Polyethylene for Wire and Cable Insulation Applications, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, **86**(8), 1959–1969.
- [4] Wang Z., Hu Y., Gui Z., Zong R., Halogen-Free Flame Retardation and Silane Crosslinking of Polyethylenes, *Polym Test*, 2003, **22**(5), 533–538.
- [5] Smedberg A., Hjertberg T., Gustafsson B., The Role of Entanglements in Network Formation in Unsaturated Low Density Polyethylene, *Polymer*, 2004, **45**(14), 4867–4875.
- [6] Anbarasan R., Babot O., Maillard B., Crosslinking of High-Density Polyethylene in the Presence of Organic Peroxides, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, **93**(1), 75–81.
- [7] Boye W. M., Utilizing Coagents in the Electron Beam Cure of Elastomers, *Rubber World*, 2009, **241**(1), 38–44.
- [8] Chandra A. K., *Advances in Elastomers II*, Springer-Verlag, Berlin, 2013.
- [9] Alvarez Grima M. M., Novel Co-Agents for Improved Properties in Peroxide Cure of Saturated Elastomers, PhD Thesis, University of Twente, Enschede, 2007.
- [10] Pascu M., Practical Guide to Polyethylene, Rapra Technology, 2005.
- [11] Zhang Y., Polyolefin Formulations for Improved Foaming: Effects of Molecular Structure and Material, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, Queen's University, Kingston, 2013.
- [12] Shan C. L. P., Approaches to Tailoring the Structure and Properties of Polyethylene, PhD Thesis, University of Waterloo, Department of Chemical Engineering, Waterloo, 2002.

- [13] Yang B., Yang M., Wang W. J., Zhu S., Effect of Long Chain Branching on Nonisothermal Crystallization Behavior of Polyethylenes Synthesized With Constrained Geometry Catalyst, *Polymer Engineering And Science*, DOI: 10.1002/pen.
- [14] Demirors M., The History of Polyethylene, *ACS Symposium Series*, 2011.
- [15] Spalding M. A., Chatterjee A. M., *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology: Definitive Guide to Manufacturing, Properties, Processing, Applications and Markets*, Scrivener Publishing, Beverly, 2018.
- [16] Peacock A. J., *Handbook of Polyethylene Structures, Properties, and Applications*, Marcel Dekker Inc., New York, 2000.
- [17] Ndiripo A., Comparative Study on the Molecular Structure of Ethylene / 1-Octene , Ethylene/1-Heptene and Ethylene/1-Pentene Copolymers Using Advanced Analytical Methods, MSc Thesis, Polymer Science, University of Stellenbosch, 2015.
- [18] Patel R. M., Jain P., Story B., Chum S., Polyethylene: An account of Scientific Discovery and Industrial Innovations, *ACS Symposium Series*, 2009.
- [19] Kutz M., *Applied Plastics Engineering Handbook Processing, Materials, and Applications*, 2nd ed., Elsevier, 2017.
- [20] Subramaniam C., Morphology, Crystallization and Melting Behaviors of Random Copolymers of Ethylene with 1-Butene, 1-Pentene and 1-Hexene, PhD Thesis, Chemistry, Faculty of Virginia Polytechnic Institute & State University, Virginia, 1999.
- [21] Ndiripo A., Joubert D., Pasch H, Ethylene/1-Heptene Copolymers as Interesting Alternatives to 1-Octene-Based LLDPE: Molecular Structure and Physical Properties, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2016, **54**(7), 962–75.
- [22] Golriz M., Khonakdar H. A., Morshedjian J., Abedini H., Jafari S. H., Lederer A., Wagenknecht U., Correlation Between Reactive Modification Conditions and Degree of Long-Chain Branching in Chemically Modified Linear Low Density Polyethylene Using Response Surface Experimental Design, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2013, **299**(2), 154–164.
- [23] Svoboda P., Poongavalappil S., Theravalappil R., Svobodova D., Mokrejs P., Effect of Octene Content on Peroxide Crosslinking of Ethylene-Octene Copolymers, *Polymer International*, 2013, **62**(2), 184–189.
- [24] McDaniel M. P., Review of Phillips Chromium Catalyst for Ethylene Polymerization, Editors: Hoff R., Mathers R. T., *Handbook of Transition Metal Polymerization Catalyst*, John Wiley & Sons, 2010, 291–446.

- [25] Kılıç S., New-Generation Metallocene Catalysts For Olefin Polymerization, Department Of Chemistry, Ph.D. Thesis, Istanbul Technical University, 2013.
- [26] Hussein I. A., Rheological Investigation of the Influence of Molecular Structure on Natural and Accelerated UV Degradation of Linear Low Density Polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, 2007, **92**(11), 2026–2032.
- [27] Spalding M. A., Chatterjee A. M., *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology Definitive Guide to Manufacturing, Properties, Processing, Applications and Markets*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2017.
- [28] Smedberg A., Hjertberg T., Gustafsson B., Effect of Molecular Structure and Topology on Network Formation in Peroxide Crosslinked Polyethylene, *Polymer*, 2003, **44**(11), 3395–3405.
- [29] Vega J. F., Muñoz-Escalona A., Santamaría A., Muñoz M. E., Lafuente P., Comparison of the Rheological Properties of Metallocene-Catalyzed and Conventional High-Density Polyethylenes, *Macromolecules*, 1996, **29**(3), 960–965.
- [30] Cho H. S., Chung J. S., Lee W. Y., Control of Molecular Weight Distribution for Polyethylene Catalyzed over Ziegler-Natta/Metallocene Hybrid and Mixed Catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, **159**(2), 203–213.
- [31] Marks S. B., *Multilayer Flexible Packaging. Multilayer Flexible Packaging*, 2nd ed., Elsevier, 2016.
- [32] Parmar B. H., Rheology of Peroxide Modified Recycled High Density Polyethylene, MSc Thesis, The RMIT School of Civil, Environmental and Chemical Engineering, 2007.
- [33] Yan D., Wang W.-J., Zhu S., Effect of Long Chain Branching on Rheological Properties of Metallocene Polyethylene, *Polymer*, 1999, **40**, 1737–1744.
- [34] Stadler F. J., Karimkhani V., Correlations Between the Characteristic Rheological Quantities and Molecular Structure of Long-Chain Branched Metallocene Catalyzed Polyethylenes, *Macromolecules*, 2011, **44**(13), 5401–5413.
- [35] Cheng S., Phillips E., Parks L., Improving Processability of Polyethylenes by Radiation-Induced Long Chain Branching, *Radiation Physics and Chemistry*, 2009, **78**, 563–566.
- [36] Gupta P., Wilkes G. L., Sukhadia A. M., Krishnaswamy R. K., Lamborn M. J., Wharry S. M., Beyer F. L., Does the Length of the Short Chain Branch Affect the Mechanical Properties of Linear Low Density

Polyethylenes? An Investigation Based on Films of Copolymers of Ethylene/1-Butene, Ethylene/1-Hexene and Ethylene/1-Octene Synthesized by a Single Site Metallocene Catalyst, *Polymer*, 2005, **46**(20), 8819–8837.

- [37] Alkhazaal A., Characterization of Ethylene/ $\alpha$ -Olefin Copolymers Made with a Single Site Catalyst Using Crystallization Elution Fractionation, MSc Thesis, University of Waterloo, Department of Chemical Engineering, Waterloo, 2011.
- [38] Gownder M., Branching of LLDPE as Studied by Crystallization-Fractionation and Its Effect on Mechanical Properties of Films, *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2001, **17**, 53-61.
- [39] Ramachandran R., Beaucage G., McFaddin D., Merrick-Mack J., Galiatsatos V., Mirabella F., Branch Length Distribution in TREF Fractionated Polyethylene, *Polymer*, 2011, **52**, 2661-2666.
- [40] Peacock A. J., The Chemistry of Polyethylene, *Journal of Macromolecular Science Part :C Polymer Reviews*, 2001, **41**(4), 285–323.
- [41] Azizi H., Morshedian J., Barikani M., Silane Grafting and Moisture Crosslinking of Polyethylene: The Effect of Molecular Structure, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2009, **15**(3), 184–190.
- [42] Shieh, Y., Liu, C., Silane Grafting Reactions of LDPE, HDPE and LLDPE, *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, **74**, 3404–3411.
- [43] Hosseinpour P., Polyethylene Cross-Linking by Two-Step Silane Method: A Review, *Iranian Polymer Journal*, 2009, **18**(2), 103–128.
- [44] Hussin N., The Effects of Crosslinking Byproducts on the Electrical Properties of Low Density Polyethylene, PhD Thesis, University of Southampton, Faculty of Physics and Applied Sciences, 2011.
- [45] Tolinski M., *Additives for Polyolefins*, 2nd ed., Elsevier, 159–162, 2015.
- [46] Tamboli S. M., Mhaske S. T., Kale D. D., Crosslinked Polyethylene, *Indian Journal of Chemical Technology*, 2004, **11**(6), 853–864.
- [47] Yussuf A. A., Kosior E., Alban L., Silane Grafting and Crosslinking of Metallocene-Catalysed LLDPE and LDPE, *Malaysian Polymer Journal*, 2007, **2**(2), 58–71.
- [48] Molinari E. C., Failla M. D., Tuckart W. R., The Effect of Crosslinks on the Sliding Wear of High-Density Polyethylene, *Tribology Letters*, DOI:10.1007/s11249-016-0763-y.
- [49] Açıkgöz M., Termoplastik Polimerler Üzerine Peroksit Etkisi ve Reolojik Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 2014, 360499.



- [50] Koltuksuz B., Preparation of Crosslinkable High Density Polyethylene and Polypropylene Polyblends, MSc Thesis, Middle East Technical University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara, 2015, 418321.
- [51] Naskar K., Noordermeer J. W. M., Dynamically Vulcanized PP/EPDM Blends: Multifunctional Peroxides as Crosslinking Agents–Part I, *Rubber Chemistry and Technology*, 2004, **77**, 955–971.
- [52] Thitithammawong A., Nakason C., Sahakaro K., Noordermeer J., Effect of Different Types of Peroxides on Rheological, Mechanical, and Morphological Properties of Thermoplastic Vulcanizates Based on Natural Rubber/Polypropylene Blends, *Polymer Testing*, 2007, **26**, 537–546.
- [53] Lazár M., Rado R., Rychlý J., Crosslinking of Polyolefins, *Advances in Polymer Science*, Springer, Berlin, 151-197, 1990.
- [54] <https://www.akzonobel.com>, (Ziyaret Tarihi: 19 Şubat 2019).
- [55] Likozar B., Krajnc M., Influence of Morphology on the Dynamic Mechanical Properties of Hydrogenated Acrylonitrile Butadiene Elastomer/Coagent Nanodispersions, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110, 183–195.
- [56] George B., Alex R., Stable Free Radical Assisted Scorch Control in Peroxide Vulcanization Of EPDM, *Rubber Science*, 2014, **27**(1), 135-145.
- [57] Kruželák J., Sýkora R., Hudec I., Peroxide Vulcanization of Natural Rubber. Part II: Effect of Peroxides and Co-Agents, *Journal of Polymer Engineering*, 2015, 35(1), 21–29.
- [58] Rajan R, Studies on Peroxide Vulcanization Of Natural Rubber, PhD Thesis, Cochin University, Rubber Research Institute, Kerala, 2015.
- [59] Stelescu M. D., Manaila E., Zuga N., The Use of Polyfunctional Monomers in the Radical Cure of Chlorinated Polyethylene, *Polymer Journal*, 2011, **43**(9), 792–800.
- [60] Manaila E., Gabriela C., Stelesc, M., Ighigeanu D., Ficai M., Radiation Vulcanization of Natural Rubber with Polyfunctional Monomers, *Polymer Bulletin*, 2014, **71**, 57–82.
- [61] Henning S. K., Costin R., Fundamentals of Curing Elastomers with Peroxides and Coagents, *Rubber World*, 2007, **233**(5), 28–35.
- [62] Henning S. K., Costin R., Fundamentals of Curing Elastomers with Peroxides and Coagents I: Coagent Structure-Property Relationships, *167th Technical Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society*, San Antonio, May 16-18, 2005.
- [63] Henning S. K., The Use of Coagents in the Radical Cure of Elastomers, *56th IWCS Conference*, 2007.

- [64] De Melo R. P., Marques M. F. V., PEX Synthesized via Peroxide for Oil Pipes, Starting from Different Commercial Polyethylenes: Influence of Comonomer and Catalyst Type, *Macromolecular Symposia*, 2011, **299–300**(1), 246–253.
- [65] Marcilla A., Garcia-Quesada J. C., Hernandez J., Ruiz-Femenia R., Perez J. M., Study of Polyethylene Crosslinking with Polybutadiene as Coagent, *Polymer Testing*, 2005, **24**(7), 925–931.
- [66] Kim K. J., Ok Y. S., Kim B. K., Crosslinking of Polyethylene with Peroxide and Multifunctional Monomers During Extrusion, *European Polymer Journal*, 1992, **28**(12), 1487-1491.
- [67] Ghasemi I., Morshedian J., The Effect of Co-Agent on the Peroxide Cross-Linking of LDPE, *Iranian Polymer Journal*, 2003, **12**(2), 119–125.
- [68] Mali M. N., Arakh A. A., Dubey K. A., Mhaske S. T., Influence of Triallyl Cyanurate as Co-Agent on Gamma Irradiation Cured High Density Polyethylene/Reclaimed Tire Rubber Blend, *Radiation Physics and Chemistry*, 2017, **131**, 66–72.
- [69] Sabet M., Savory R. M., Hassan A., Ratnam C. T., The Effect of TMPTMA Addition on Electron-Beam Irradiated LDPE, EVA and Blend Properties, *International Polymer Processing*, 2013, **28**(4), 386–392.
- [70] Shanmugam K. V. S., Parent J. S., Whitney R. A., C-H Bond Addition and Copolymerization Reactions of N-Arylmaleimides: Fundamentals of Coagent-Assisted Polymer Cross-Linking, *European Polymer Journal*, 2012, **48**(4), 841–849.
- [71] De Risi F. R., Noordermeer J. W. M., Effect of Methacrylate Co-Agents on Peroxide Cured PP/EPDM Thermoplastic Vulcanizates, *Rubber Chemistry and Technology*, 2007, **80**(1), 83-99.
- [72] Tikku V. K., Biswas G., Despande R. S., Majali A. B., Chaki T. K., Bhowmick A. K., Electron Beam Initiated Grafting of Trimethylol Propane Trimethacrylate onto Polyethylene-Structure and Properties, *Radiation Physics and Chemistry*, 1995, **45**(5), 829–833.
- [73] Lyamkin D. I., Skroznikov S. V., Zhemerikin A. N., Cherkashin P. A., Cherepennikov S. V., The Effect of Ethylene Copolymers on the Properties of Crosslinking Polyolefin Composites Modified with Trimethylolpropane Trimetacrylate, *International Polymer Science and Technology*, 2016, **43**(3), 9-12.
- [74] Vieira E. R., Mantovani J. D., De Camargo Forte M. M., Comparison Between Peroxide/Coagent Cross-Linking Systems and Sulfur for Producing Tire Treads From Elastomeric Compounds, *Journal of Elastomers and Plastics*, 2013, **47**(4), 347–359.

- [75] Kingshott P., Almdal K., Abildgaard H., Rehmeier H. K., Mitra S., Ghanbari-Siahkali A., Chemical Degradation of Crosslinked Ethylene-Propylene-Diene Rubber in an Acidic Environment. Part II. Effect of Peroxide Crosslinking in the Presence of a Coagent, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**(1), 81–93.
- [76] Wang H., Ding Y., Zhao S., Effects of Co-Agents on the Properties of Peroxide-Cured Ethylene-Propylene Diene Rubber (EPDM), *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2016, **55**(5), 433–444.
- [77] Suyama S., Ishigaki H., Watanabe Y., Nakamura T., Crosslinking of Polyethylene by Dicumyl Peroxide in the Presence of 2,4-Diphenyl-4-methyl-1-pentene, *Polymer Journal*, 1995, **27**(4), 371–375.
- [78] Suyama S., Ishigaki H., Watanabe Y., Nakamura T., Mechanism for the Peroxide-Initiated Crosslinking of Polyethylene in the Presence of 2,4-Diphenyl-4-methyl-1-pentene, *Polymer Journal*, 1995, **27**(5), 503–507.
- [79] Babu R. R., Singha N. K., Naskar K., Studies on the Influence of Structurally Different Peroxides in Polypropylene/Ethylene Alpha Olefin Thermoplastic Vulcanizates (TPVs), *Polymer Letters*, 2008, **2**(3), 226–236.
- [80] Babu R. R., Singha N. K., Naskar K., Influence of 1,2-Polybutadiene as Coagent in Peroxide Cured Polypropylene/Ethylene Octene Copolymer Thermoplastic Vulcanizates, *Materials and Design*, 2010, **31**(7), 3374–3382.
- [81] Murgic Z. H., Jelencic J., Murgic L., The Mechanism of Triallylcyanurate as a Coagent in EPDM Peroxide Vulcanization, *Polymer Engineering and Science*, 1998, **38**(4), 689–692.
- [82] Coşkunes F. I., Ternary Nanocomposites of Low Density, High Density and Linear Low Density Polyethylenes with the Compatibilizers E-Ma-Gma And E-Ba-Mah, PhD Thesis, Middle East Technical University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara, 2011, 286221.
- [83] Rauwendaal C., *Polymer Extrusion*, 5th ed., Hanser Publishers, New York, 2014.
- [84] Brüning K., *In-situ Structure Characterization of Elastomers during Deformation and Fracture*, 1st ed., Springer International Publishing, Switzerland, 2014.
- [85] Biçer E., Çapraz Bağlanmış Polietilen/POSS Kompozitlerinin Fiziksel Özellikleri ve Şekil Hafıza Davranışı, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2017, 466633.
- [86] Çelik H., Silikon Elastomer/Sürekli Elyaf Kompozitlerinde Arayüzey Yapışmasının ve Matris Özelliklerinin Fonksiyonel Nanoparçacıklar ile Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2016, 438577.

- [87] Wagner J. R., Eldridge M. M., Giles H. F., *Polymer Rheology, Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook*, 2nd ed., William Andrew, 233–240, 2013.
- [88] Goodwin J. W., Hughes R. W., *Rheology for Chemists: An Introduction*, 2nd ed., RSC Publishing, 2008.
- [89] Davis J. R., *Tensile Testing*, 2nd ed., ASM International.
- [90] Ebewele R. O., *Polymer Science and Technology*, 1st ed., CRC Press LLC, New York, 2000.
- [91] <https://www.perkinelmer.com> (Ziyaret Tarihi: 24 Temmuz 2019).
- [92] Stuart B. H., *Analytical Techniques in Materials Conservation*, 1st ed., John Wiley & Sons Ltd, 2007
- [93] Cheremisinoff N. P., *Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis*, Noyes Publications, 1996.
- [94] Al-Khidhri S. M. H. A., Role of Interphase and Characterization of Polymer Nanocomposites using FTIR, TGA and SEM, Msc Thesis, University of Turkish Aeronautical Association, Institute Of Science And Technology, Ankara, 2017.
- [95] Brundle C., Evans C., Wilson S., *Encyclopedia of Materials Characterization*, 1st ed., Elsevier, Oxford, 1992.
- [96] Nandi S., Winter H. H., Swelling Behaviour of Partially Cross-Linked Polymers: A Ternary System, *Macromolecules*, 2005, **38**, 4447-4455.
- [97] D2765-16, Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics, *American Society for Testing and Materials*. USA, 2011.
- [98] Ebnesajjad S., Ebnesajjad C., Surface and Material Characterization Techniques, Editors: Ebnesajjad S., *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*, 2nd ed, William Andrew Publishing, 39-75, 2014.
- [99] Huang X., Guo J., An Q., Gong X., Gong Y., Zhang S., Preparation and Characterization of Di-Hexadecanol Maleic/Triallyl Isocyanurate Crosslinked Copolymer as Solid–Solid Phase Change Materials, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI:10.1002/app.44065.
- [100] Zhang W., Yang L., Zhang H., Lin W., Wang Y., Investigation on Multifunctional Monomer Modified Polypropylene and Its Foamability, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI:10.1002/app.39345.
- [101] Rajan, R., Varghese S., George K. E., Role of Coagents in Peroxide Vulcanization of Natural Rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, 2013, **86**(3), 488–502.

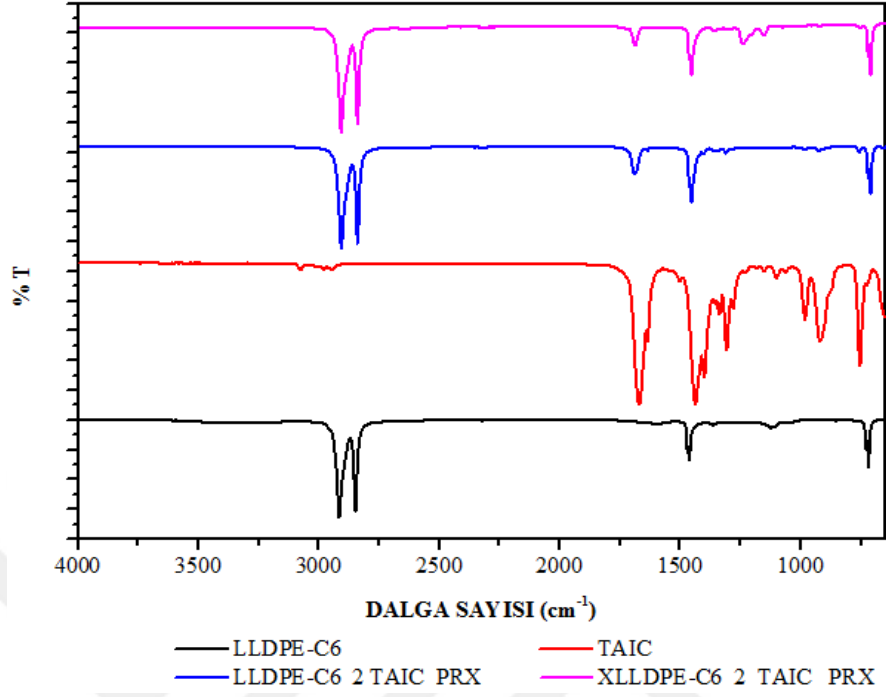
- [102] Winter H. H., Chambon F., Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point, *Journal of Rheology*, 1986, **30**, 367–382.
- [103] Aho J., Rheological Characterization of Polymer Melts in Shear and Extension: Measurement Reliability and Data for Practical Processing, PhD Thesis, University of Technology, Institute of Technology, Tampere, 2011.
- [104] Jiang H., Su W., Mather P.T., Bunning T.J., Rheology of Highly Swollen Chitosan/Polyacrylate Hydrogels, *Polymer*, 1999, **40**, 4593–4602.
- [105] Ogura K., Takahashi M., Uniaxial and Biaxial Extension Behavior of a Lightly Cross-Linked PMMA Melt at Constant Strain Rates, *Journal of the Society of Rheology*, 2003, **31**(2), 79-83.
- [106] Yang S., Wu Z., Yang W., Yang M., Thermal and Mechanical Properties of Chemical Crosslinked Polylactide (PLA), *Polymer Testing*, 2008, **27**(8), 957–963.
- [107] Akbar S., Beyou E., Chaumont P., Cassagnau P., Rheological Study of Diffusion-Controlled Crosslinking of Poly(Ethylene–Octene) Elastomer via Peroxide-Trapped Fumed Silica, *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **117**, 482–488.
- [108] Uhl F. M., Levchik G. F., Levchik S. V, Dick C., Liggat J. J., Snape, C. E., Wilkie C. A., The Thermal Stability of Cross-Linked Polymers: Methyl Methacrylate with Divinylbenzene and Styrene with Dimethacrylates, *Polymer Degradation and Stability*, 2001, **71**, 317–325.
- [109] Chowdhury R., Banerji M. S., Electron Beam Irradiation of Ethylene-Propylene Terpolymer: Evaluation of Trimethylol Propane Trimethacrylate as a Crosslink Promoter, *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, **97**, 968–975.
- [110] Matsumoto A., Inoue H., Matsumoto T., Oiwa M., Kimura T., Saito H., Comparison of Gelation in the Free-Radical Polymerization of Triallyl Isocyanurate and its Isomer Triallyl Cyanurate, *Journal of Macromolecular Science: Part A-Chemistry*, 1989, **26**(9), 1279–1289.
- [111] Ouellette R. J., Rawn J. D., *Organic Chemistry: Structure, Mechanism, and Synthesis*, 1st ed., Elsevier, 2014.
- [112] Katritzky A. R., Ramsden C. A., Joule J. A., Zhdankin, V. V., Structure of Six-Membered Rings, *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, 3rd ed., Elsevier, 37–86, 2010.
- [113] Matsumoto, A., Matsumoto, T., Inoue, H., Oiwa, M., Saito, H., Steric Effect On The Radical Polymerization Of Triallyl Isocyanurate: Possibility of Chain Length Enlargement in Allyl Polymerization, *European Polymer Journal*, 1990, **26**(6), 661–665.

- [114] Sims G. L. A., Sipaut C. S., Crosslinking of Polyolefin Foams I. Effect of Triallyl Cyanurate on Dicumyl Peroxide Crosslinking of Low-Density Polyethylene, *Cellular Polymers*, 2001, **20**(4), 255-278.
- [115] Melo R. P., Aguiar V. O., Marques M. F. V., Silane Crosslinked Polyethylene from Different Commercial PE's: Influence of Comonomer, Catalyst Type and Evaluation of HLPB as Crosslinking Coagent, *Materials Research*, 2015, **18**(2), 313-319.
- [116] Rajesh Babu R., Singha N. K., Naskar K., Influence of 1,2-Polybutadiene as Coagent in Peroxide Cured Polypropylene/Ethylene Octene Copolymer Thermoplastic Vulcanizates, *Materials and Design*, 2010, **31**, 3374–3382.
- [117] Wu J., Wu Z. L., Yang H., Zhheng Q., Crosslinking of Low Density Polyethylene with Octavinyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane as the Crosslinker, *RSC Advances*, 2014, **4**(83), 44030-44038.
- [118] Hoffman J. D., Miller R. L., Kinetics of Crystallization from the Melt and Chain Folding in Polyethylene Fractions Revisited: Theory and Experiment, *Polymer*, 1997, **38**(13), 3151-3212.

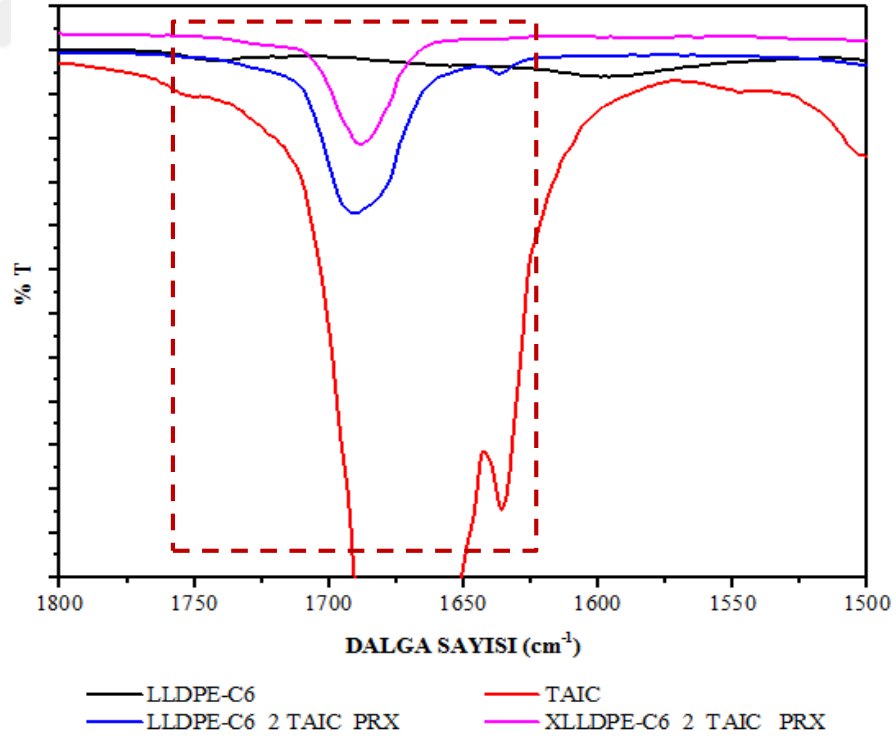


**EKLER**

Ek-A

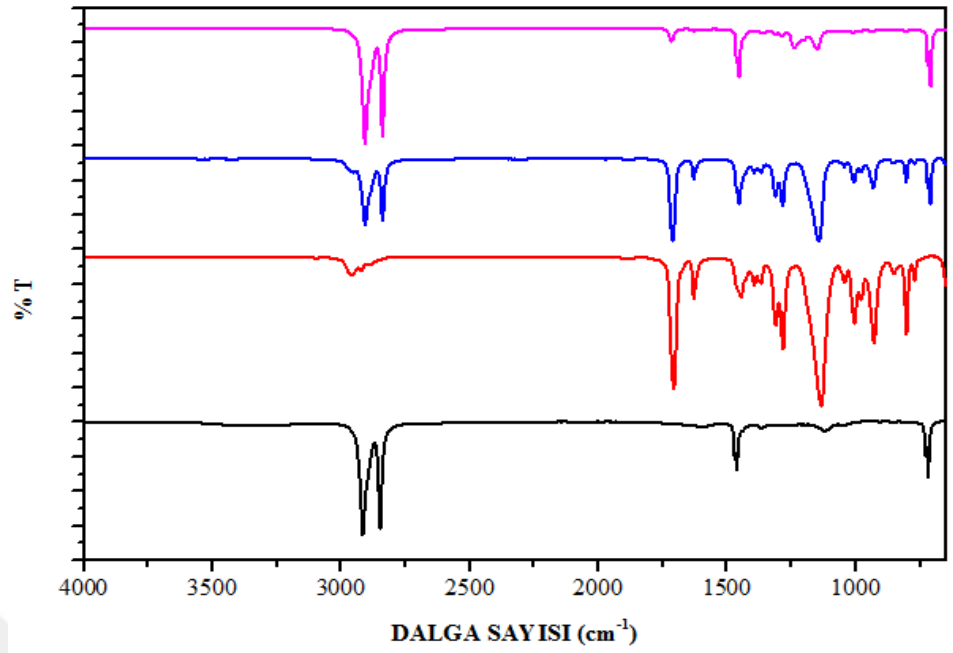


Şekil A.1. LLDPE-C6/TAIC/PRX karışımına ait FTIR spektrumları



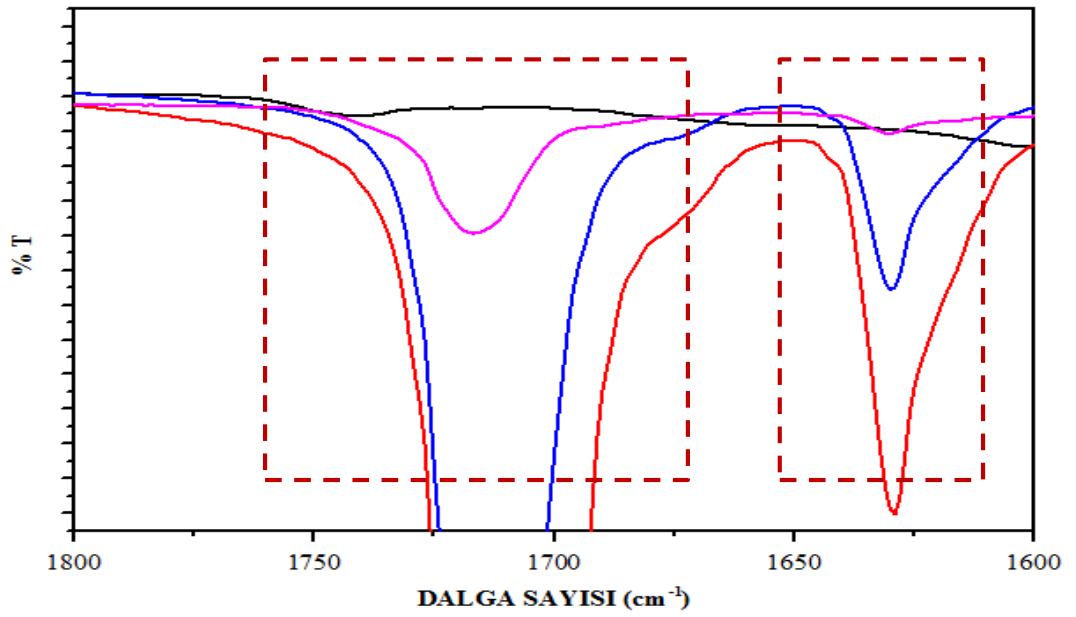
Şekil A.2. LLDPE-C6 /TAIC/PRX karışımına ait 1750 ile 1675  $\text{cm}^{-1}$  ve 1675 ile 1630  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki titreşimler





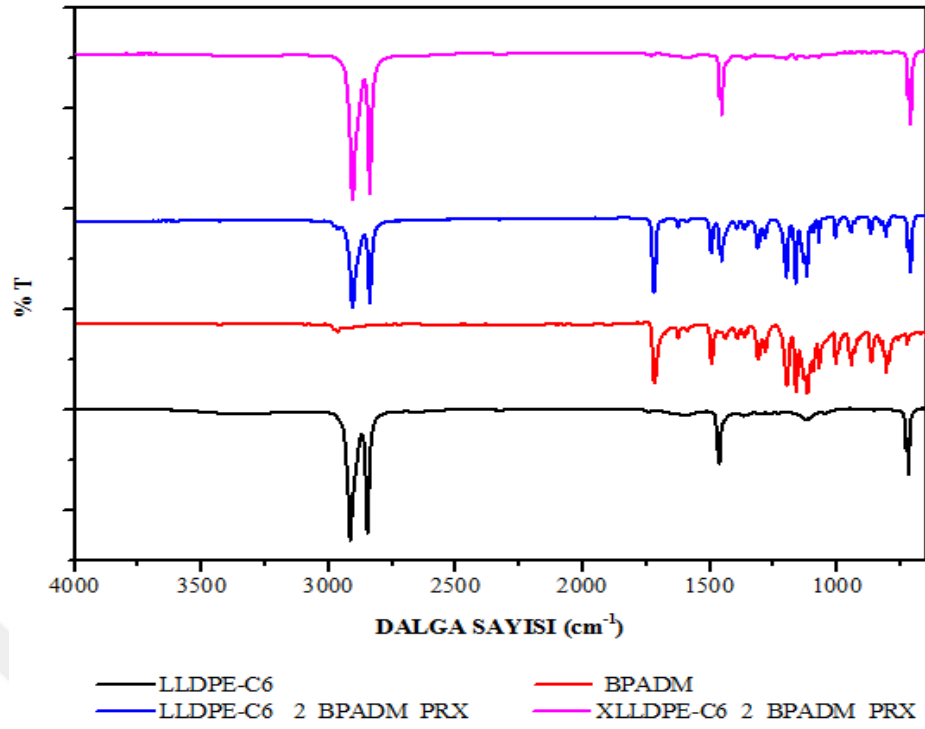
— LLDPE-C6  
 — LLDPE-C6 2 TMPTMA PRX  
 — TMPTMA  
 — XLLDPE-C6 2 TMPTMA PRX

Şekil A.3. LLDPE-C6/TMPTMA/PRX karışımına ait FTIR spektrumları

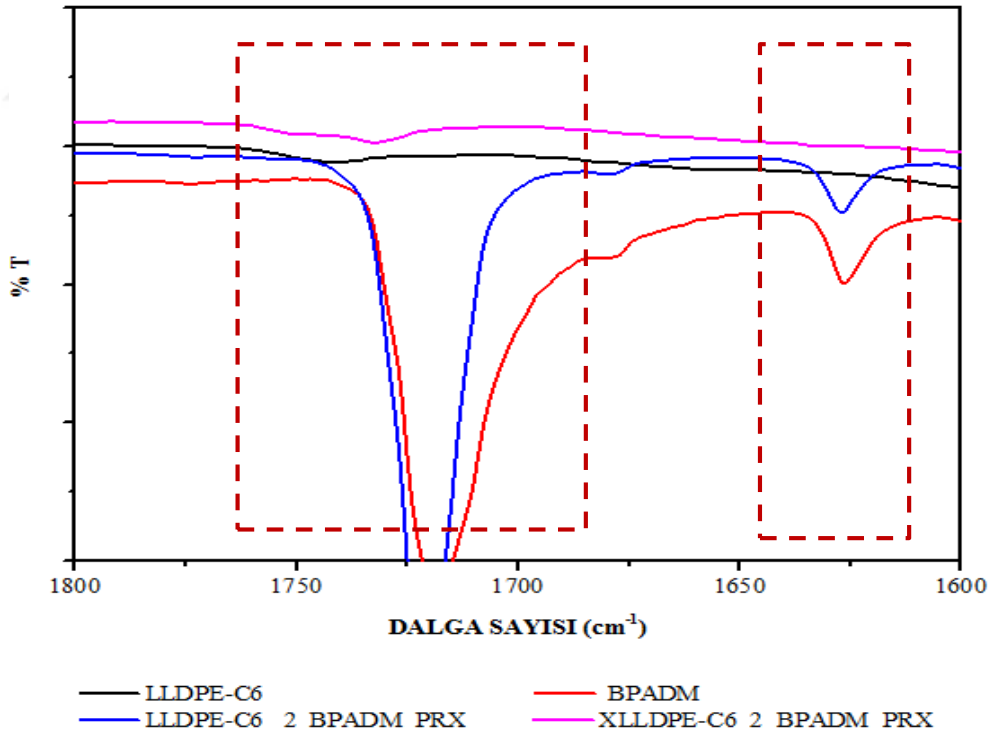


— LLDPE-C6  
 — LLDPE-C6 2 TMPTMA PRX  
 — TMPTMA  
 — XLLDPE-C6 2 TMPTMA PRX

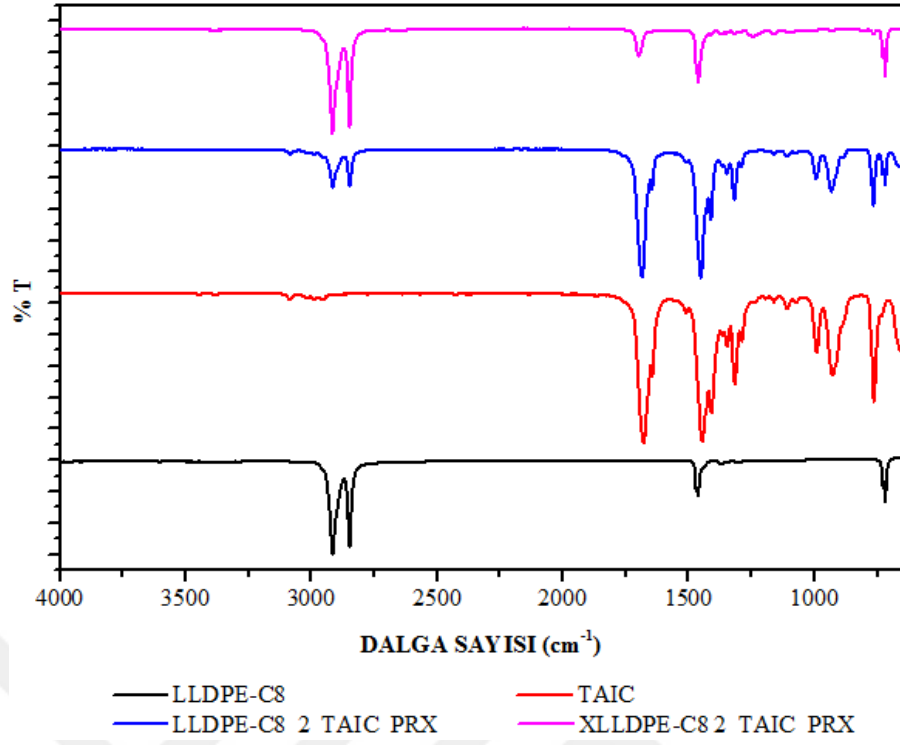
Şekil A.4. LLDPE-C6 /TMPTMA/PRX karışımına ait 1750 ile 1675  $\text{cm}^{-1}$  ve 1650 ile 1600  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki titreşimler



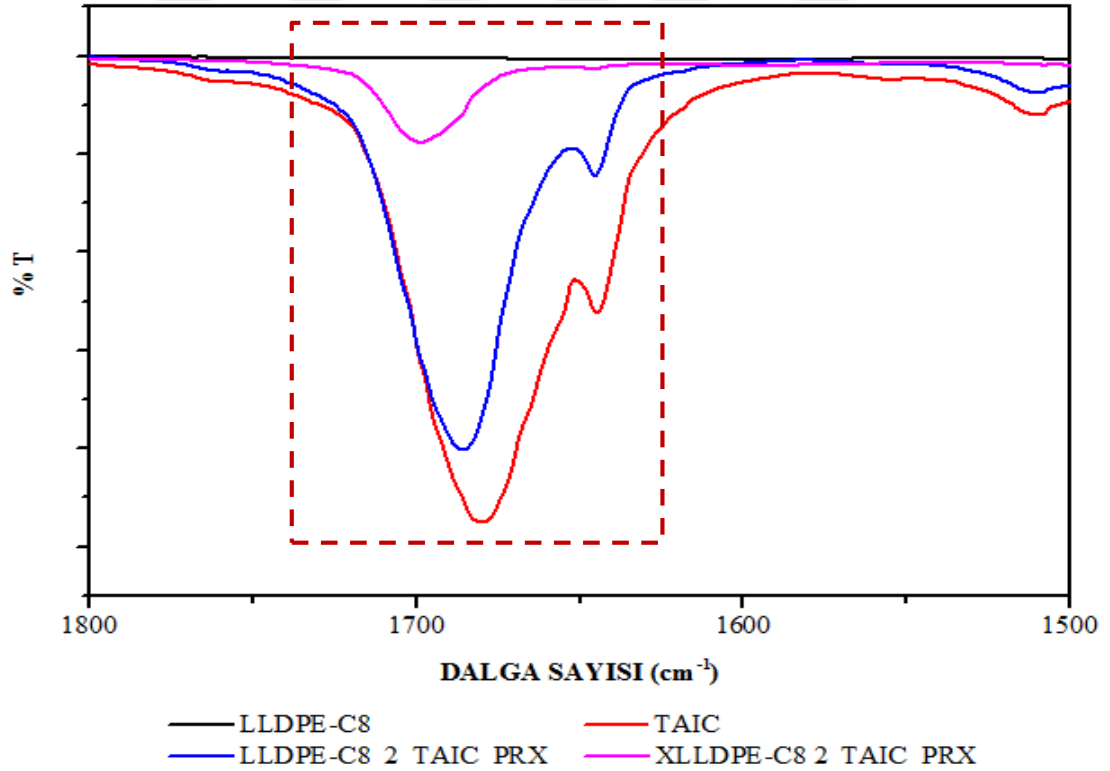
Şekil A.5. LLDPE-C6/BPADM/PRX karışımına ait FTIR spektrumları



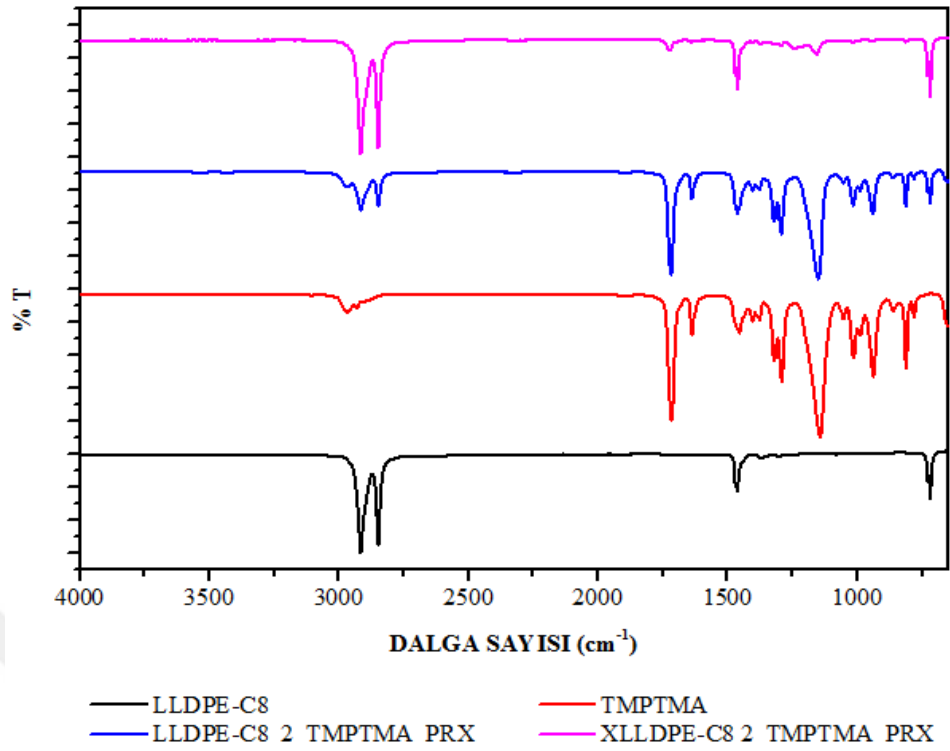
Şekil A.6. LLDPE-C6 /BPADM/PRX karışımına ait 1750 ile 1675 cm<sup>-1</sup> ve 1650 ile 1600 cm<sup>-1</sup> dalga boyundaki titreşimler



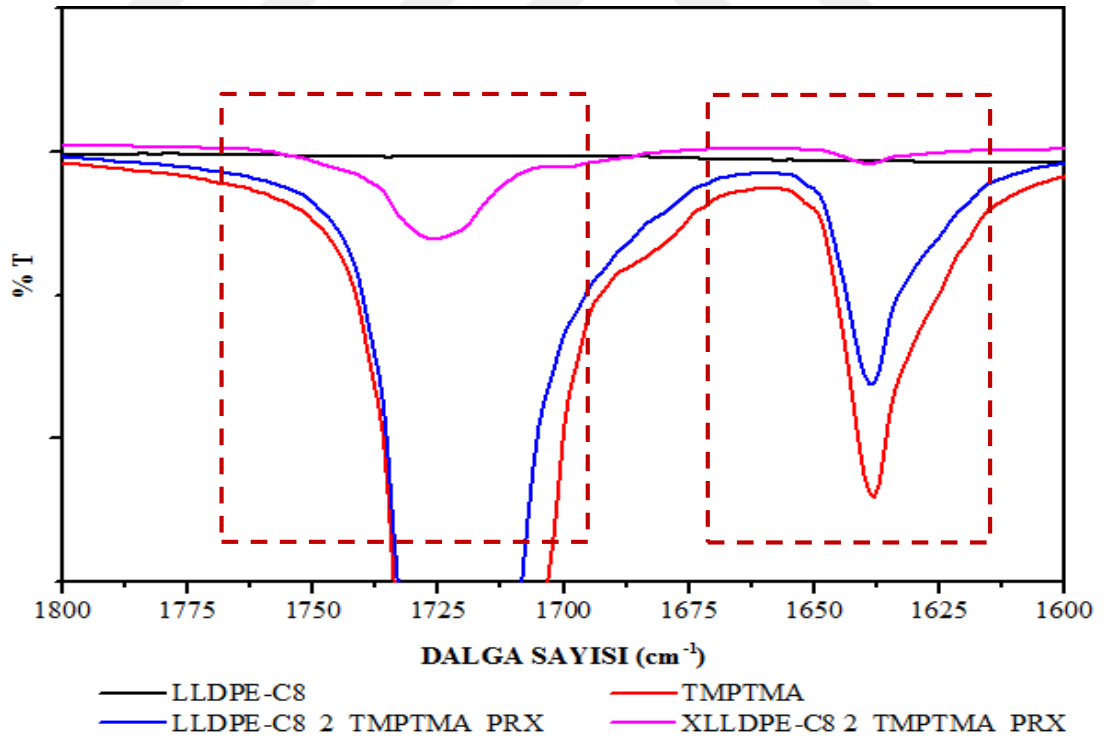
Şekil A.7. LLDPE-C8/TAIC/PRX karışımına ait FTIR spektrumları



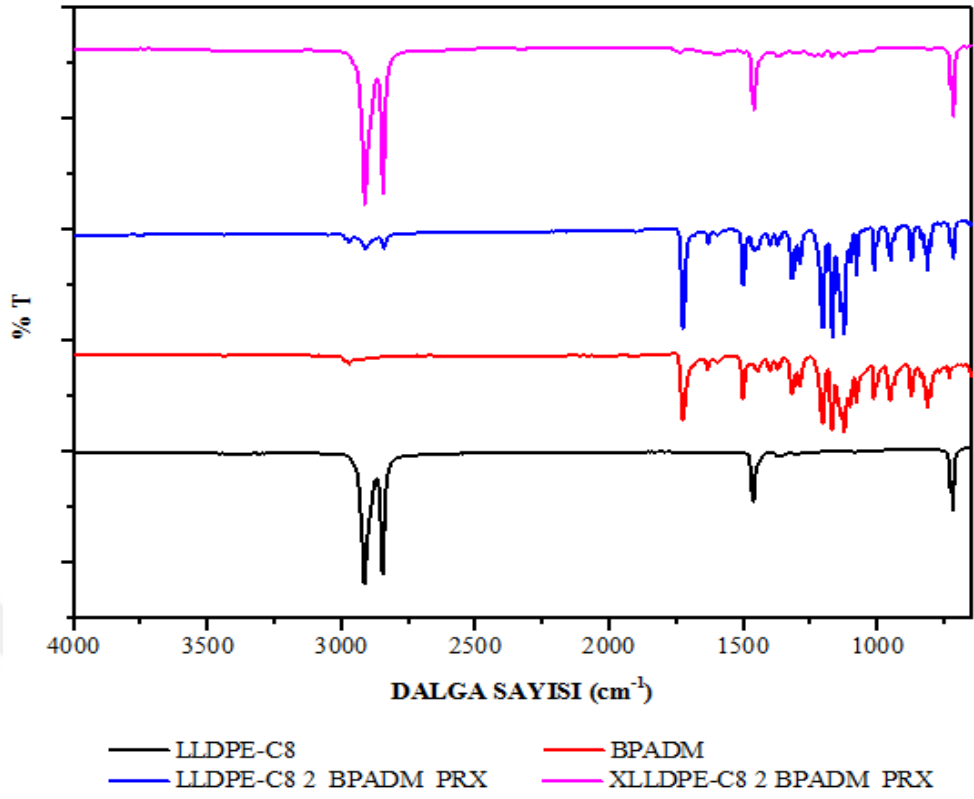
Şekil A.8. LLDPE-C8/TAIC/PRX karışımına ait 1750-1650  $\text{cm}^{-1}$  ve 1650-1600  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki titreşimler



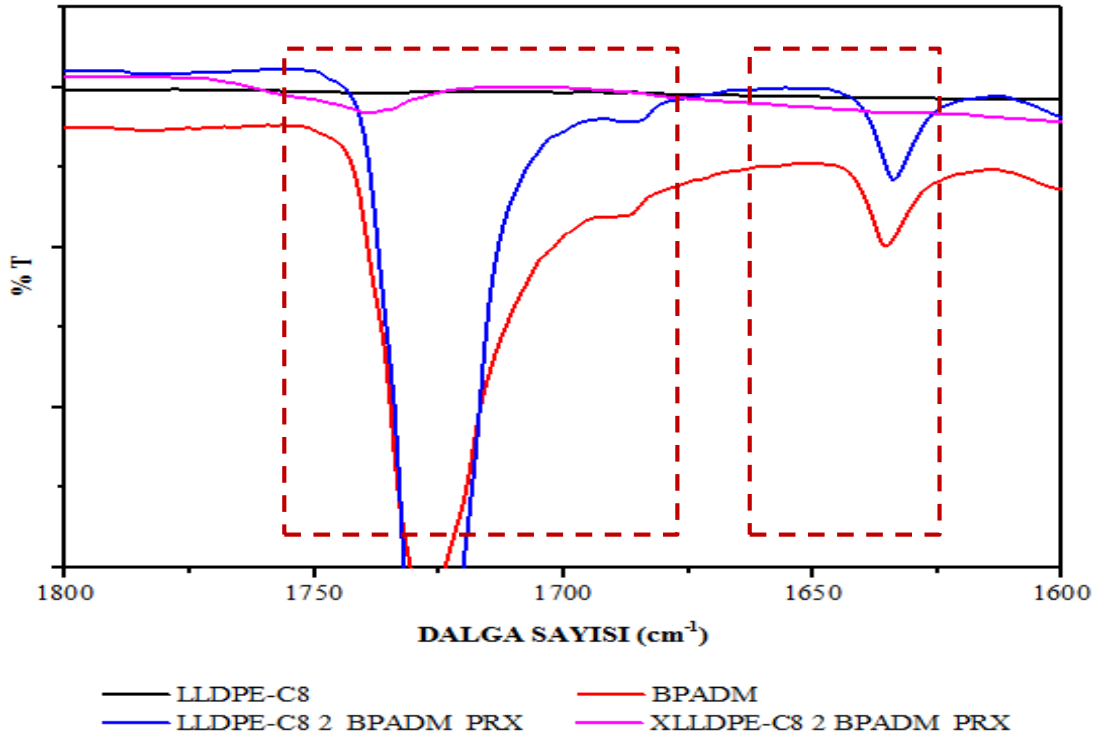
Şekil A.9. LLDPE-C8/TMPTMA/PRX karışımına ait FTIR spektrumları



Şekil A.10. LLDPE-C8/TMPTMA/PRX karışımına ait 1750 ile 1700  $\text{cm}^{-1}$  ve 1675 ile 1620  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki titreşimler

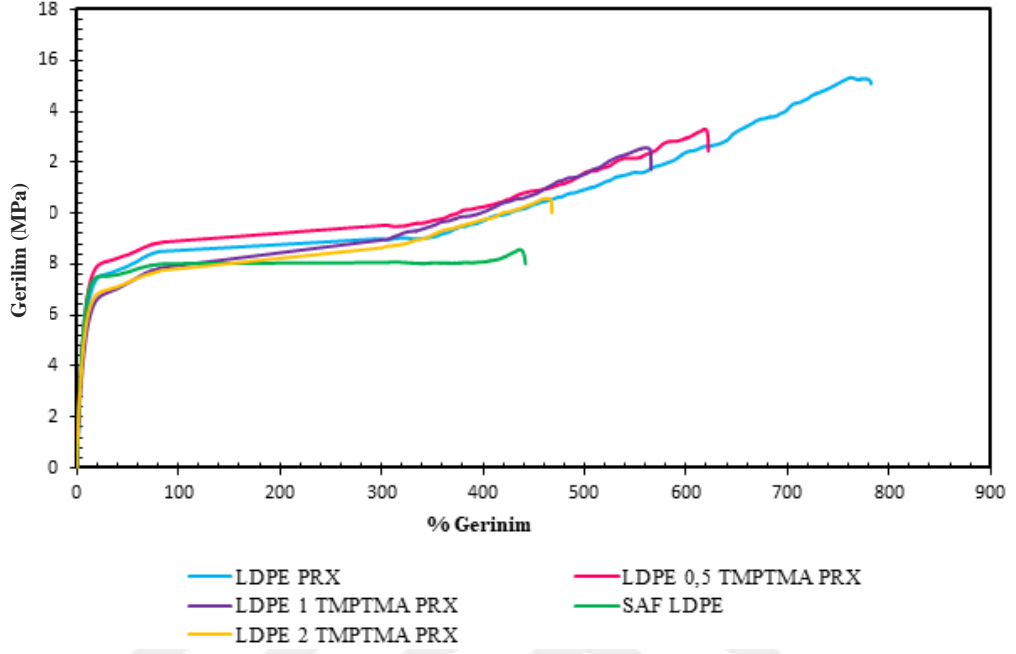


Şekil A.11. LLDPE-C8/BPADM/PRX karışımına ait FTIR spektrumları

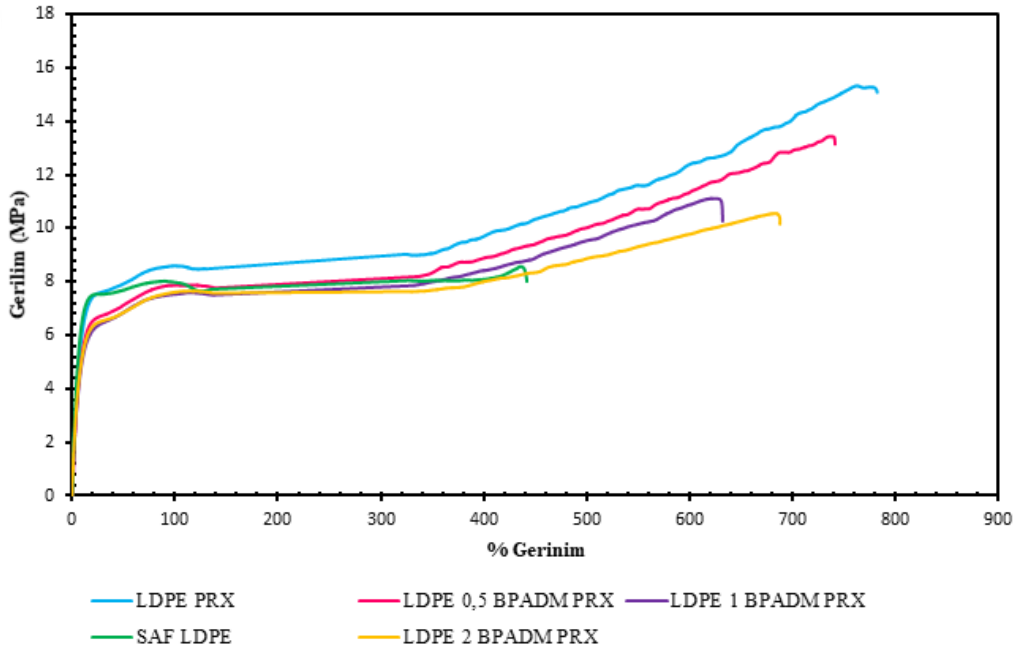


Şekil A.12. LLDPE-C8/BPADM/PRX karışımına ait 1750 ile 1700 cm<sup>-1</sup> ve 1650 ile 1600 cm<sup>-1</sup> dalga boyundaki titreşimler

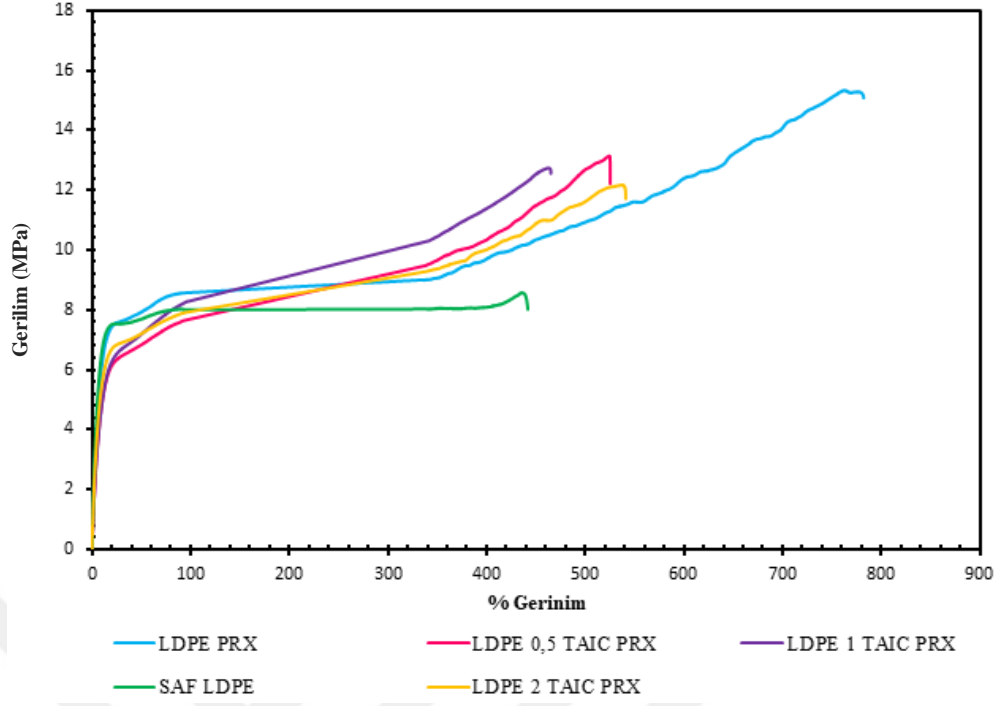
## EK-B



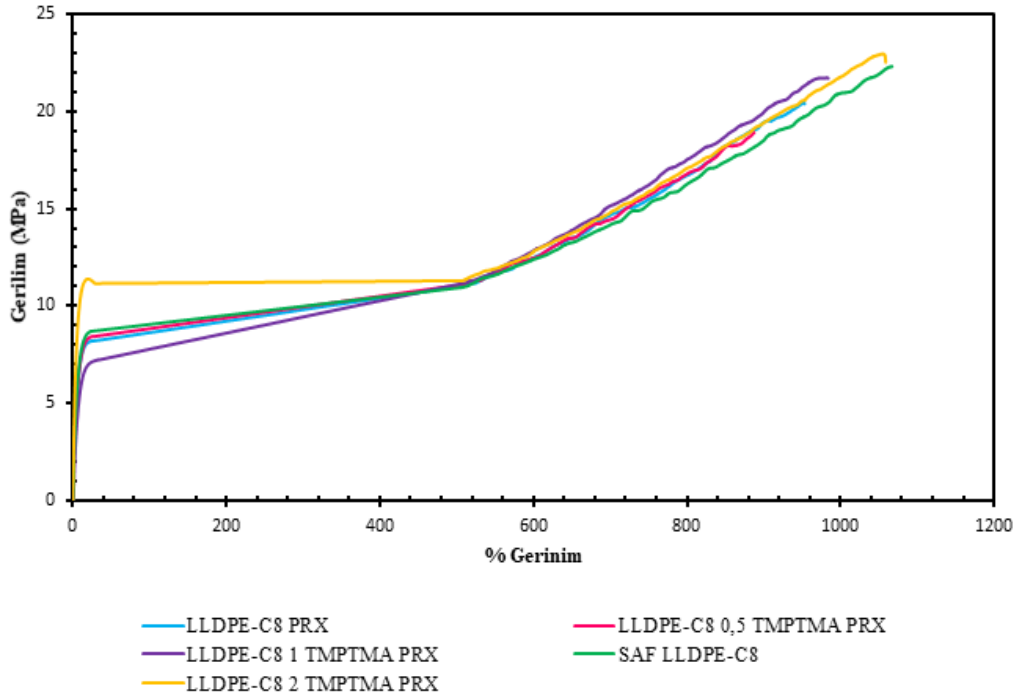
Şekil B.1. LDPE/TMPTMA/PRX Karışımlarının Gerilim-Gerinim Grafiği



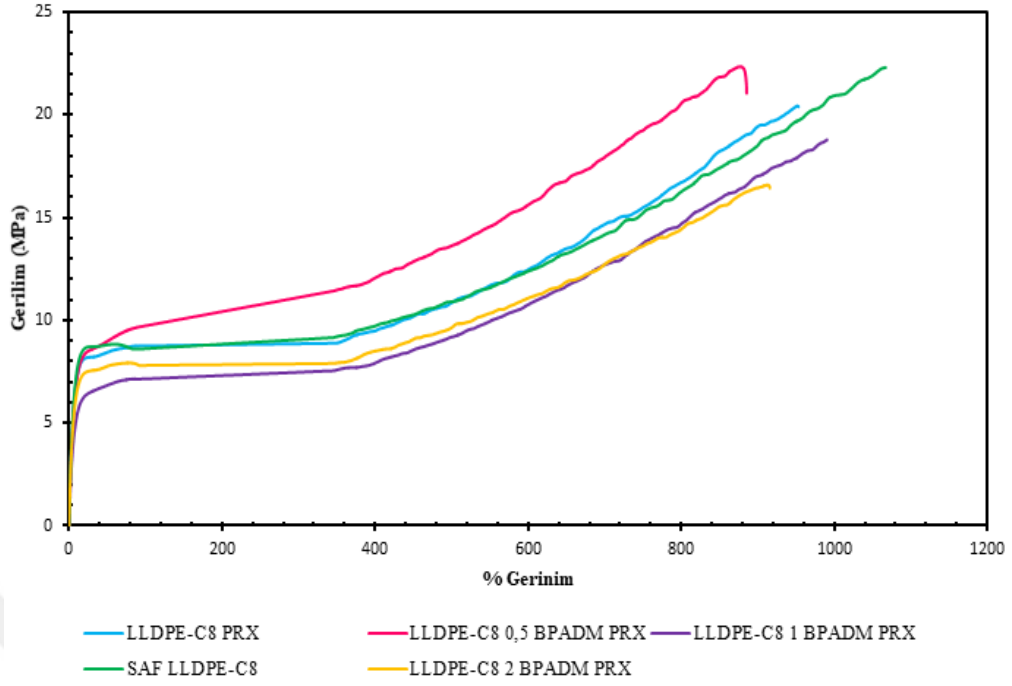
Şekil B.2. LDPE/BPADM/PRX Karışımlarının Gerilim-Gerinim Grafiği



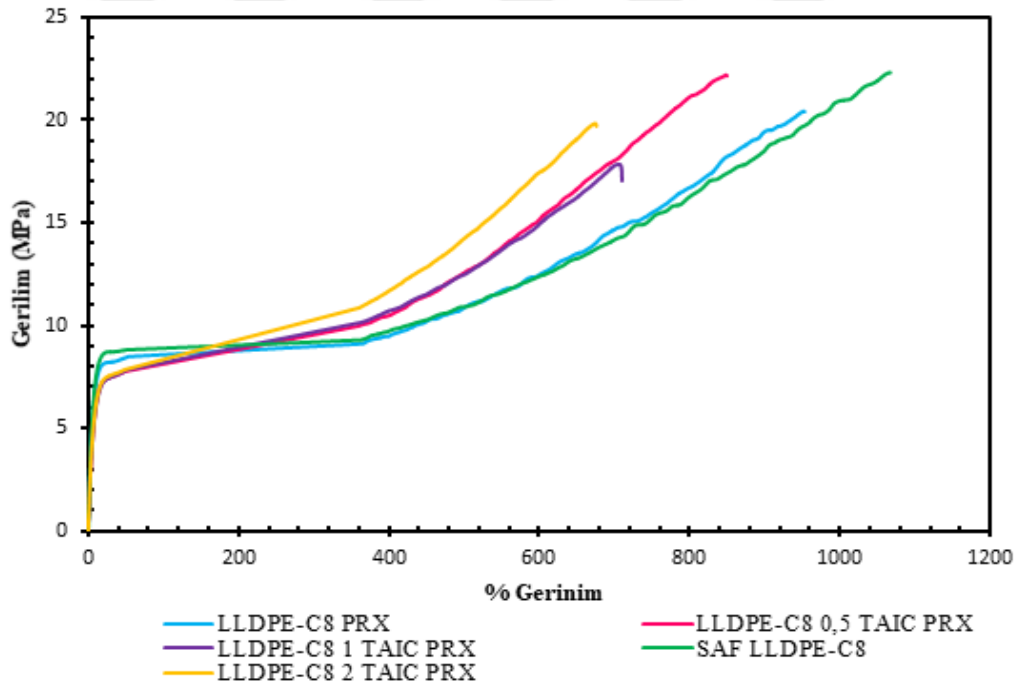
Şekil B.3. LDPE/TAIC/PRX Karışımlarının Gerilim-Gerinim Grafiği



Şekil B.4. LLDPE-C8/TMPTMA/PRX Karışımlarının Gerilim-Gerinim Grafiği

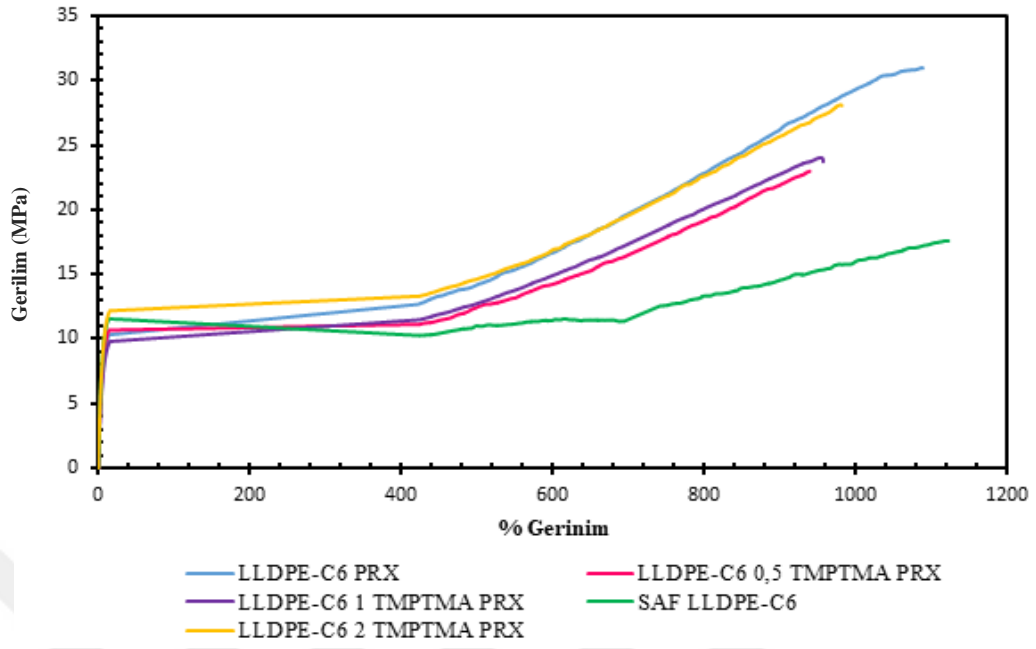


Şekil B.5. LLDPE-C8/BPADM/PRX Karışımlarının Gerilim-Gerinim Grafiği

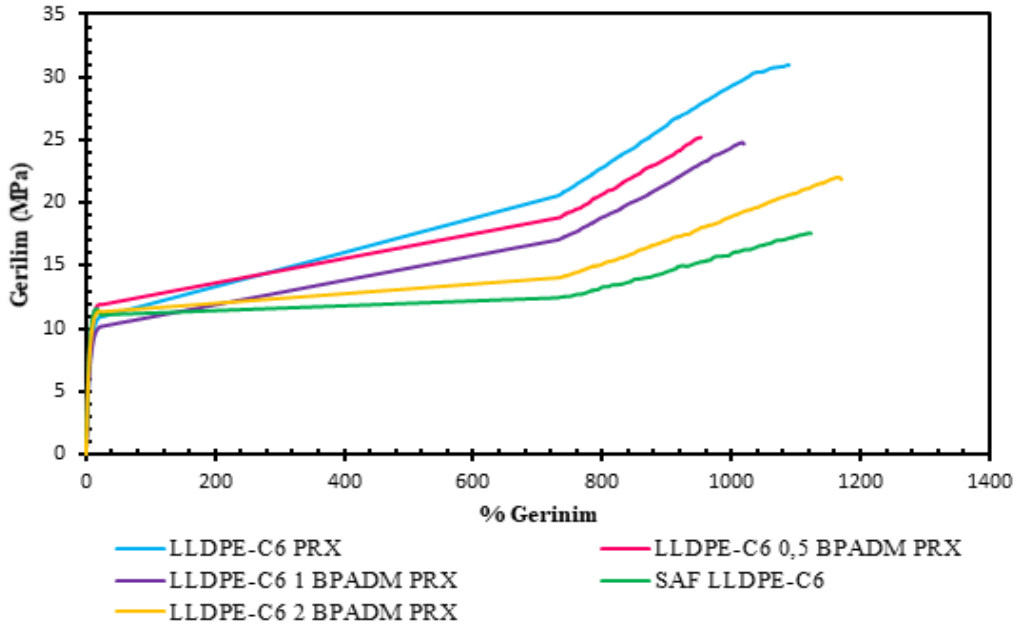


Şekil B.6. LLDPE-C8/TAIC /PRX Karışımlarının Gerilim-Gerinim Grafiği

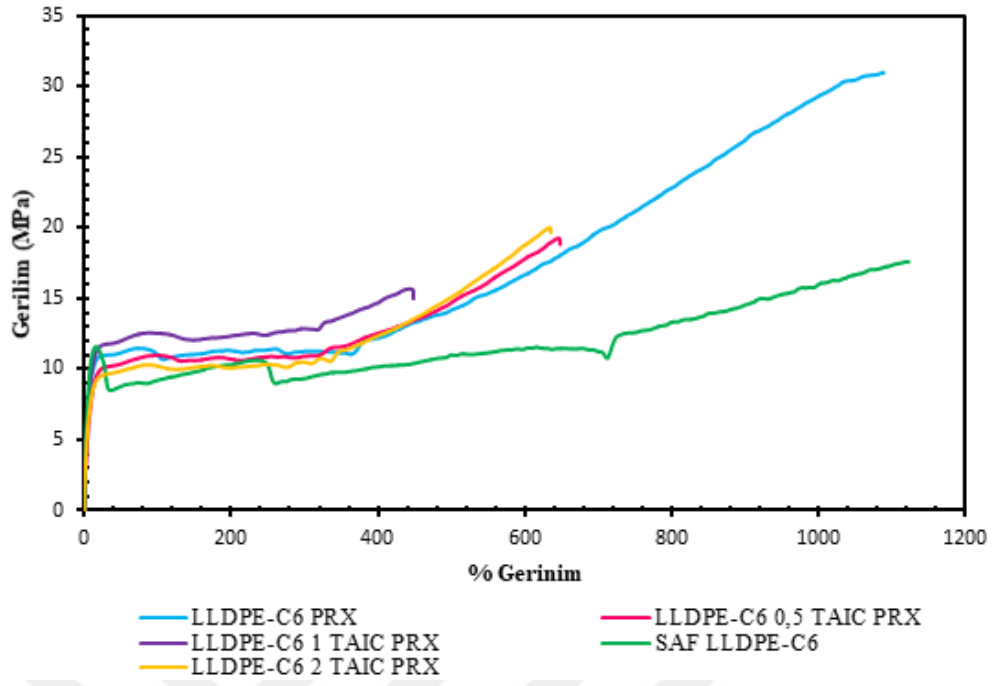




Şekil B.7. LLDPE-C6/TMPTMA/PRX Karışımlarının Gerilim-Gerinim Grafiği



Şekil B.8. LLDPE-C8/BPADM/PRX Karışımlarının Gerilim-Gerinim Grafiği



Şekil B.9. LLDPE-C6/TAIC/PRX Karışımlarının Gerilim-Gerinim Grafiği

## KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

- [1] **Güler F.**, Biçer E., Kurt Demir G., Kodal M., Özkoç G., Farklı Oranlarda TMPTMA ile Çapraz Bağlanmış LLDPE Karışımlarının Özelliklerinin İncelenmesi, *VII. Uluslararası Katılımlı Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Eskişehir, Türkiye, 9-12 Eylül 2018.
- [2] **Güler F.**, Biçer E., Kurt Demir G., Kodal M., Özkoç G., The Investigation of the Effect of Taic Loading Rate on the Properties of LLDPE/PRX Blends, *35<sup>th</sup> International Conference of the Polymer Processing Society*, Turkey, 26-30 May 2019.



## ÖZGEÇMİŞ

1993 yılında İstanbul'da doğdu. 2011 yılında İhsan Kurşunoğlu Anadolu Lisesi'nden mezun olduktan sonra Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde üniversite eğitime başladı. Lisans eğitimini 2016 yılında tamamladı. 2018 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başladığı yüksek lisans öğrenimine halen devam etmektedir.

