

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ÜZERİNE KALIPLAMA İLE TPV VE PP BAZLI KOMPOZİT  
MALZEMELER ARASINDAKİ YAPIŞMA DAVRANIŞININ  
İNCELENMESİ**

**MERVE METİN**

**KOCAELİ 2021**

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

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ÜZERİNE KALIPLAMA İLE TPV VE PP BAZLI KOMPOZİT**  
**MALZEMELER ARASINDAKİ YAPIŞMA DAVRANIŞININ**  
**İNCELENMESİ**

**MERVE METİN**

**Prof. Dr. Güralp Özkoç**  
**Danışman, Kocaeli Üniversitesi** .....

**Doç. Dr. Mehmet Kodal**  
**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi** .....

**Doç. Dr. Feray Bakan Mısırhoğlu**  
**Jüri Üyesi, Sabancı Üniversitesi** .....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 23.06.2021**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Günümüzde gelişen teknoloji yeni ihtiyaçları da beraberinde getirmektedir. Artan nüfus ve buna bağlı enerji tüketimi de günümüzün gerçekleri arasındadır. Enerji tüketiminde otomotiv, uçak ve havacılık sanayi de büyük paya sahiptir. Enerji tüketimini azaltmak adına araçlara dayanımını kaybetmeden hafiflik kazandırmak bu sektörün hedefleri arasındadır. Elyaf takviyeli kompozit malzemeler bu amaçla kullanım için son dönemin trendleri arasında yer almaktadır. Ayrıca kompozit malzemeler kullanılırken farklı türde malzemelerle bir arada tutulmasını sağlamak amacıyla birçok farklı yöntemler geliştirilmektedir. Bunlardan biri de üzerine kalıplama (overmold) yöntemidir. Bu yöntem sayesinde hazırlanan parçalar kimyasal bir yapıştırıcı veya ek bir perçin sistemi olmaksızın bir arada tutulabilmektedir.

Birçok farklı malzeme ile üzerine kalıplama işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Bu tez çalışması kapsamında da TPV malzemeler ile cam elyaf takviyeli PP matrisli kompozit malzemelerin üzerine kalıplama ile ara yüzey yapışma davranışı incelenmiştir. TPV harmanı içerisinde geleneksel olarak kullanılan TAC koajanı yerine alternatif ve daha verimli olabileceği düşünülen farklı türde POSS nano parçacıkları koajan olarak kullanılmıştır. Kullanılan farklı koajan türlerinin üzerine kalıplama işleminde ara yüzey yapışmasına olan etkisi incelenmiştir.

Engin bilgi ve tecrübesi ile polimer alanına yönelmemi sağlayan, güler yüzü ve hoş sohbeti ile kendini dinleten değerli hocam, tez danışmanım Prof. Dr. Güralp Özkoç'a bana kattığı birçok şey için sonsuz teşekkür ederim.

Her zaman desteği ile yanımda olan Doç. Dr. Mehmet Kodal'a teşekkür ederim. Ayrıca yüksek lisans başlamamda destekçi ve çalışmalarına yardımcı olan Serkan Akpınar'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışması esnasında beraber yol aldığım arkadaşlarım Nazlı Yazıcı, Özge Nur İnan, Gizem Urtekin, Ayşegül Uzuner, Hürol Koçoğlu ve Cansın Usuel'e sabrından, bana olan inançlarından ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Polimer Laboratuvarında bulunan tüm arkadaşlarıma destekleri ve arkadaşlıkları için teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince 119M378 numaralı projede bursiyer olarak çalışma imkânı sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Şimdiye kadar bir an olsun desteğini ve tecrübelerini benden esirgemeyen her zaman önümü açan, yol gösteren ve fikirleriyle yol almamı sağlayan abilerim Ercan Metin ve Aytekin Metin'e teşekkür ederim.

Bana güvenen ve başaracağıma her daim inanan, hep destek olan, eğitim hayatımda benimle birlikte ilerleyen ve başarılarımda benimle birlikte sevinip heyecanlanan annem Nefiye Metin'e, babam Necmi Metin'e, dedeme ve babaanneme çok teşekkür ederim.

Ayrıca bugüne kadar üzerimde emeği olan tüm öğretmenlerim, arkadaşlarım, eş dost ve akrabalarımın teşekkür ederim.

Haziran-2021

Merve METİN



## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
TABLolar DİZİNİ .....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT .....	xi
GİRİŞ .....	1
1. TEORİK BİLGİLER.....	4
1.1. Termoplastik Elastomerler (TPE) .....	4
1.2. Termoplastik Vulkanizatlar (TPV).....	10
1.3. Dinamik Vulkanizasyon .....	12
1.4. Elyaf Takviyeli Termoplastik Kompozit Malzemeler .....	17
1.5. Polimerlerde Üzerine Kalıplama (Overmolding) Yöntemi .....	19
1.6. TPV'nin SCT-PP Kompozit Üzerine Kalıplanması.....	22
1.7. Kullanılan Cihazlar ve Malzeme Üretimi .....	22
1.7.1. Numunelerin hazırlanması .....	22
1.7.2. Karakterizasyon yöntemleri .....	24
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	37
2.1. Çalışmanın Özgünlüğü ve Literatüre Yapacağı Katkı .....	39
3. MALZEME YÖNTEM VE KARAKTERİZASYON .....	41
3.1. Kullanılan Malzemeler .....	41
3.2. Numunelerin Hazırlanması .....	43
3.3. Karakterizasyon.....	46
3.3.1. Çapraz bağ yoğunluğu.....	46
3.3.2. Diferensiyel taramalı kalorimetre (DSC) .....	46
3.3.3. Polarize optik mikroskop (POM) .....	47
3.3.4. Reolojik analiz.....	47
3.3.5. Termogravimetrik analiz (TGA) .....	47
3.3.6. Termodinamik yapışma işi (TWA) .....	48
3.3.7. Yapışma kuvveti ölçümü.....	48
3.3.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....	49
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	50
4.1. Çapraz Bağ Yoğunluğu .....	50
4.2. Diferensiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	51
4.3. Polarize Optik Mikroskop (POM).....	54
4.4. Reolojik Analiz .....	61
4.5. Termogravimetrik Analiz (TGA) .....	66
4.6. Yapışma Kuvveti Ölçümü .....	68
4.7. Termodinamik Yapışma İş (TWA) .....	72
4.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	77
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	81
KAYNAKLAR .....	86

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER .....	92
ÖZGEÇMİŞ .....	94



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Termoplastik/Elastomer harmanı şeklinde elde edilen TPE malzeme morfolojisi.....	5
Şekil 1.2.	Blok ko-polimer varyasyonları.....	5
Şekil 1.3.	TPE malzemelerin sınıflandırılması.....	6
Şekil 1.4.	TPE'lerin kauçuklar ve termoplastiklere göre sertlik değerleri.....	6
Şekil 1.5.	DM sonrası elde edilen TPV malzeme morfolojik görüntüsü.....	9
Şekil 1.6.	TPV malzemelerin araçlarda kullanımı.....	11
Şekil 1.7.	Çin'in yıllara ve sektörlere göre TPV market dağılımı.....	12
Şekil 1.8.	Konvansiyonel (Statik) yöntemle göre çapraz bağlanma şematik gösterimi.....	13
Şekil 1.9.	Dinamik vulkanizasyon ile TPV harmanında faz dönüşüm.....	14
Şekil 1.10.	EVA/PLA içeren TPV harmanına eş süreklilik morfolojisi ve birbiri içerisinde dağılan morfolojisi SEM görüntüleri.....	15
Şekil 1.11.	POSS nano parçacığının kafes yapısı ve bulundurabileceği -R fonksiyonel grupları.....	16
Şekil 1.12.	Kompozit malzemelerin genel olarak sınıflandırılması.....	18
Şekil 1.13.	Cam elyaflı kompozitlerde, elyaf formları.....	19
Şekil 1.14.	Üzerine kalıplama yönteminde kullanılan farklı malzemele.....	20
Şekil 1.15.	Üzerine kalıplama yönteminin basit görseli.....	20
Şekil 1.16.	Eş yönlü dönen çift vidalı laboratuvar tipi ekstruder ve kovan görseli.....	23
Şekil 1.17.	Laboratuvar tipi enjeksiyon cihazı.....	24
Şekil 1.18.	DSC cihazı numune yerleştirme ve fırın görseli.....	26
Şekil 1.19.	DSC şematik gösterimim ve saf PET için DSC termogramı.....	27
Şekil 1.20.	Polarize optik mikroskop genel görüntüsü ve kısımları.....	28
Şekil 1.21.	Paralel plaka reometre cihazı şematik gösterimi.....	29
Şekil 1.22.	TGA cihazı ve kesit görseli.....	31
Şekil 1.23.	Saf PVC malzeme için TGA termogramı.....	31
Şekil 1.24.	Düz bir yüzey üzerinde sıvı damlasının hidrofob hidrofob veya kısmi ıslatılabilir olması durumlarında açısı.....	32
Şekil 1.25.	Ara yüzey yapışma kuvvetini test etmek amacıyla kullanılan farklı geometrilerde numuneler.....	34
Şekil 1.26.	Çekme cihazında ara yüzey yapışmasını test etmek amacıyla kullanılan çekme aparatı.....	35
Şekil 1.27.	SEM cihazına ait kesit.....	36
Şekil 3.1.	a) 5 dk boyunca DV işlemi gören TPV grubu üretim prosesi b) 3 dk harmanlanıp ardından 2 dk DV işlemi gören TPV grubu üretim prosesi.....	44

Şekil 3.2.	Isı tabancaları ile SCT-PP kompozitin ön ısıtmasının gerçekleştirilmesi.....	45
Şekil 3.3.	Ön ısıtmadan sonra prepreg (kompozit) yüzeyinin termal kamera görüntüsü .....	45
Şekil 3.4.	Enjeksiyonlu kalıplama ile T şekilli yapışma testi numunesinin eldesi .....	46
Şekil 3.5.	Yapışma kuvveti belirlenirken kullanılan aparat ve kullanım şekli .....	48
Şekil 4.1.	a) Yöntem 1'e göre hazırlanan TPV harmanlarına ait çapraz bağ yoğunluğu b) Yöntem 2'ye göre hazırlanan TPV malzemelere ait çapraz bağ yoğunluğu değerleri .....	51
Şekil 4.2.	TPE ve koajan içermeyen TPV harmanlarına ait eriyikten kristallenme DSC termogramları.....	53
Şekil 4.3.	Koajan içeren TPV harmanlarına ait eriyikten kristallenme DSC termogramları .....	53
Şekil 4.4.	50/50 oranına göre hazırlanan (a) ve 60/40 oranına göre hazırlanan (b) Yöntem 1'e göre hazırlanmış TPE ve koajan içermeyen TPV harmanlarına ait kompleks viskozite grafikleri .....	62
Şekil 4.5.	Yöntem 1 ve 2'ye göre hazırlanan A-POSS içerikli TPV grupları kompleks viskozite değerleri (a, b). Yöntem 1 ve 2'ye göre hazırlanan TAC ve OV-POSS içerikli TPV grupları kompleks viskozite değerleri (c, d).....	63
Şekil 4.6.	50/50 oranına göre hazırlanan (a) ve 60/40 oranına göre hazırlanan (b) Yöntem 1'e göre hazırlanmış TPE ve koajan içermeyen TPV harmanlarına ait depo modülü ve kayıp modülü değerleri.....	64
Şekil 4.7.	Yöntem 1'e göre hazırlanan sırasıyla 50/50 ve 60/40 oranına ait koajan içeren TPV grupları depo ve kayıp modülleri (a, b). Yöntem 2'e göre hazırlanan sırasıyla 50/50 ve 60/40 oranına ait koajan içeren TPV grupları depo ve kayıp modülleri (c, d) .....	65
Şekil 4.8.	50/50 oranına ait grupların sırasıyla yöntem 1 ve 2'ye göre hazırlanmış TPV'lerinin TGA eğrileri (a, c, e). 60/40 oranına ait grupların sırasıyla yöntem 1 ve 2'ye göre hazırlanmış TPV'lerinin TGA eğrileri (b, d, f) .....	67
Şekil 4.9.	TPV malzeme ve SCT-PP kompozit malzeme yapışma kuvveti a) TPE ve koajan içermeyen TPV harmanları b) Yöntem 1'e göre hazırlanan koajan içeren TPV harmanları c) Yöntem 2'ye göre hazırlanan koajan içeren TPV harmanları.....	69
Şekil 4.10.	Temas açısı ölçümleri ile hesaplanan a) EPDM/PP ve EPDM/PP/DCP harmanlarının yapışma işine karşılık yapışma kuvveti korelasyonu. 50/50 oranına ait, sırasıyla Yöntem 1 ve 2'ye göre hazırlanan numunelerin yapışma işine karşılık yapışma kuvveti korelasyonu (b, c). 60/40 oranına ait, sırasıyla Yöntem 1 ve 2'ye göre hazırlanan numunelerin yapışma işine karşılık yapışma kuvveti korelasyonu (d, e) .....	76



Şekil 4.11.	Üzerine kalıplanan numunelerin çekme testi sonucu ara yüzey den ve TPV kısmından kopmaları.....	77
Şekil 4.12.	50/50 EPDM/PP harmanlarının SEM görüntüleri, a)SCT-PP kompozit yüzeyi b) TPV kısmı .....	78
Şekil 4.13.	50/50 EPDM/PP/A-POSS+DCP harmanının SEM görüntüleri a)SCT-PP kompozit yüzeyi b) TPV kısmı.....	78
Şekil 4.14.	50/50 EPDM/PP/OV-POSS+DCP harmanının SEM görüntüleri a)SCT-PP kompozit yüzeyi b) TPV kısmı.....	78
Şekil 4.15.	60/40 EPDM/PP harmanlarının SEM görüntüleri, a)SCT-PP kompozit yüzeyi b) TPV kısmı .....	79
Şekil 4.16.	60/40 EPDM/PP/A-POSS+DCP harmanının SEM görüntüleri a)SCT-PP kompozit yüzeyi b) TPV kısmı.....	79
Şekil 4.17.	60/40 EPDM/PP/OV-POSS+DCP harmanının SEM görüntüleri a)SCT-PP kompozit yüzeyi b) TPV kısmı.....	79



## TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1.	Pazar alanlarına göre dünya genelinde TPE talebi (1000 metrik ton).....	9
Tablo 1.2.	Polimer Malzemeye ait DSC cihazı ile belirlenebilir özellikler.....	26
Tablo 3.1.	Tez çalışmasında kullanılan malzemeler ve özellikleri.....	41
Tablo 4.1.	Kullanılan PP malzeme ve elde edilen harmanların DSC verileri ve % kristallenme değerleri .....	52
Tablo 4.2.	50/50 oranına göre hazırlanan TPE ve TPV malzemelere ait POM görüntüleri.....	55
Tablo 4.3.	60/40 oranına göre hazırlanan TPE ve TPV malzemelere ait POM görüntüleri.....	58
Tablo 4.4.	TPE ve TPV malzemelere ait TGA analizi sonuçları.....	66
Tablo 4.5.	Referans sıvılara ait yüzey gerilimi değerleri.....	72
Tablo 4.6.	TPE ve TPV malzemeler ile referans sıvılarının verdiği ortalama temas açısı değerleri .....	73
Tablo 4.7.	Malzemelerin yüzey enerjisi bilşenleri.....	73
Tablo 4.8.	SCT-PP kompozit ile TPE ve TPV malzemeler arasındaki yapışma işi verileri .....	74
Tablo 4.9.	SCT-PP kompozit ile TPE ve TPV malzemeler arasındaki yapışma işi değerleri ile yapışma kuvveti değerleri .....	75

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$G'$	: Depo modülü (MPa)
$G''$	: Kayıp modülü (MPa)
$T_o$	: Eriyikten kristallenme başlangıç sıcaklığı (°C)
$T_{m,c}$	: Eriyikten kristallenme pik sıcaklığı (°C)
$T_f$	: Eriyikten kristallenme bitiş sıcaklığı (°C)
$\gamma^{TOT}$	: Toplam yüzey enerjisi (mJ/m <sup>2</sup> )
$\gamma^-$	: Bazik bileşen (mJ/m <sup>2</sup> )
$\gamma^+$	: Asidik bileşen (mJ/m <sup>2</sup> )
$\gamma^{AB}$	: Asit-Baz bileşeni (mJ/m <sup>2</sup> )
$\gamma^{LW}$	: Dispersif bileşen (mJ/m <sup>2</sup> )
$\theta$	: Temas açısı (°)
$X_c$	: Yüzde kristallenme miktarı (%)
$\nu_e$	: Çapraz bağ yoğunluğu

## Kısaltmalar

ABS	: Akrilo nitril bütadien stiren
A-POSS	: Akrilik-Polihebral oligomerik silseskuiokzan
DCP	: Dikümü l peroksit
DSC	: Differential Scanning Calorimetri (Diferensiyel taramalı kalorimetre)
DV	: Dinamik vulkanizasyon
EPDM	: Etilen-propilen-dien monomeri
FEA	: Final Elelmantery Analysis (Sonlu elemanlar analizi)
OV-POSS	: Oktavinil-Polihebral oligomerik silseskuiokzan
PC	: Polycarbonate (Polikarbonat)
PE	: Polietilen
POM	: Polarize optik mikroskop
PP	: Polipropilen
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı elektron mikroskobu)
SCT-PP kompozit	: Sürekli cam elyaf takviyeli polipropilen matrisli kompozit
TAC	: Triallyl cyanurate (Triallil siyanürat)
TAIC	: Triallyl izocyanurate (Triallil isosiyanürat)
TGA	: Termal gravimetrik analiz
TPE	: Termoplastik elastomer
TPV	: Termoplastik vulkanizat
TWA	: Thermodynamicly work of adhesion (Termodinamik yapışma işi)

## ÜZERİNE KALIPLAMA İLE TPV VE PP BAZLI KOMPOZİT MALZEMELER ARASINDAKİ YAPIŞMA DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

### ÖZET

Üzerine kalıplama prosesi ürün hafifletme veya renklendirme gibi çeşitli süreçlerde kullanılmaktadır. Bunların örnekleri ise otomotivde daha hafif ürünler elde etmek amacıyla metal parçaların yerini alabilecek parçalar için kompozit üzerine polimer kalıplanması veya temizlik ürünü olan diş fırçalarında plastik malzeme üzerine ürünün kozmetik olarak ön plana çıkması için renklendirme amaçlı farklı renkte polimerlerin üzerine kalıplanması şeklinde gerçekleştirilmektedir. Termoplastik vulkanizatlar (TPV) ise elastomer fazın sağladığı yumuşak etki sebebi ile tutuş kolaylığı ve konfor arttırmak, yalıtım sağlamak ve ergonomik uygunluk sağlamak amacıyla üzerine kalıplama için kullanılabilen malzemelerdir. Üzerine kalıplamada önemi olan parametrelerden en önemlisi substrat ve enjekte edilen polimer malzeme ara yüzeyindeki yapışmanın etkinliğidir. TPV'nin üzerine kalıplamada kullanıldığı durumda elastomer faz içerisinde bulunan katkı malzemeleri de ara yüzey yapışmasının verimliliğini etkilemektedir. Son zamanlarda çeşitli fonksiyonel gruplara sahip nano-parçacıklar, farklı malzemeler için uyumlaştırma ve çapraz bağlanmaya yardımcı olmaları sebebi ile polimer harmanlamada sıkça kullanılmaktadır. Bu çalışma için ise TPV malzeme içerisinde elastomer fazın çapraz bağlanmasını kontrol eden nano parçacıkların kullanılmasıyla, üzerine kalıplama metodu kullanılarak bu çapraz bağlayıcı ajanların, polipropilen matrisli sürekli cam elyaf takviyeli kompozit (SCT-PP) ile ara yüzey yapışma davranışına etkisi incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Ara Yüzey Yapışması, POSS Nano Parçacıkları, Termoplastik Vulkanizat, Üzerine Kalıplama, Yapışma Davranışı.

## **INVESTIGATION OF ADHESION BEHAVIOR BETWEEN TPV AND PP BASED COMPOSITE MATERIALS WITH OVERMOLDING**

### **ABSTRACT**

The overmolding process is used in various processes such as product lightening or coloring. Examples of these are made by overmolding polymers on the composite for parts that can replace metal parts in order to obtain lighter products in automotive, or overmolding on polymers of different colors for coloring purposes in order to make the product come to the forefront of cosmetics on plastic material in toothbrushes with cleaning products. Thermoplastic vulcanizates (TPV), on the other hand, are materials that can be used for overmolding to increase ease of grip and comfort, provide insulation and provide ergonomic convenience due to the soft effect provided by the elastomer phase. The most important parameter on overmolding is the effectiveness of the adhesion on the substrate and the interface of the injected polymer material. When used in overmolding on TVP, additives in the elastomer phase also affect the efficiency of the interface adhesion. Recently, nanoparticles with various functional groups have been used frequently in polymer blending, as they help to harmonize and crosslink for different materials. For this study, the effect of these crosslinking agents on the interface adhesion behaviour will be examined by using nanoparticles controlling the cross-linking of the elastomer phase in TPV material by using the overmolding method.

**Keywords:** Adhesion Behavior, POSS Nanoparticles, Thermoplastic Vulcanizate, Overmolding, Interfacial Adhesion.

## GİRİŞ

Üzerine kalıplama işlemi altta substrat olarak adlandırılan nispeten daha sert polimer malzeme ve üzerine enjekte edilen diğer bir polimerik malzemenin bir araya getirilmesiyle oluşur. Bu işlemler ardışık olarak sürdürülür ve elde edilen ürünün kullanım süresi boyunca her iki malzemenin birbirine sağlıklı bir biçimde yapışması gerekir. Ayrıca elde edilen ürün atık durumuna geldiğinde çevresel açıdan geri dönüşümü sağlamak adına kullanılan iki malzeme ayrışabilir olmalıdır.

Polipropilen (PP) sahip olduğu mekanik özellikleri düşük maliyeti ve geri dönüştürülebilir bir termoplastik polimer malzeme olmasıyla ön plana çıkmaktadır ve bu özellikleri sayesinde pek çok kullanım alanına sahiptir (Nguyen vd., 2013a).

Termoplastik elastomerler (TPE) ise plastik üretim proseslerinde işlenebilen kauçuk ürünler olarak adlandırılmaktadır ve dinamik vulkanizasyon ile üretilen TPE'ler ise termoplastik vulkanizat olarak isimlendirilir. TPV'lerin en büyük avantajlarından biri de plastik faza ait geri dönüştürülebilirlik ve kolay işlenebilir özellikler ile elastomer faza ait esneklik ve yüksek mekanik özellikleri bir arada bulundurmasıdır. Bu özellikleri ile TPV'ler klasik termoset kauçuk diye tabir edilen malzemelerden ayrılırlar. Bu sebeple termoplastik vulkanizatlar, geleneksel kauçuklara göre çevreci malzemeler olarak nitelendirilirler (Ning vd., 2018).

TPV malzemeler çoğunlukla eriyik harmanlama ile hazırlanırlar. Geleneksel polimer harmanlamanın yanında TPV içerisinde bulunan elastomer fazın parçacık boyutu ve çapraz bağlanması faktörleri ile daha komplike bir işlemdir. Çapraz bağlanmanın kontrol edilebilmesi adına üç farklı besleme yöntemi uygulanabilir. Bunlardan ilk ikisinde basit bir harmanlamanın ardından dinamik vulkanizasyon DV ile çapraz bağlanmanın gerçekleşmesi sağlanır. Başlangıçta elastomer fazın ve plastik fazın hacimsel oranlarına göre (çoğunlukla elastomer faz başlangıçta büyük hacmi oluşturur) sürekli faz olan malzeme DV sonrasında dağılan faz konumuna gelir. TPV'ler ayrıca üçüncü bir yöntem kullanılarak da hazırlanabilir. İlk önce kauçuk faz

oda sıcaklığında sertleştirici maddelerle karıştırılır. Ardından, ön karıştırma işlemi uygulanan malzeme ile plastikler ve diğer katkı maddeleri aynı anda eritilir ve dinamik olarak vulkanize edilir (H. Wu vd., 2016).

Sıklıkla üretimi yapılan TPV türü EPDM/PP içerikli termoplastik vulkanizatlarıdır. Bu polimer çiftinin büyük avantajı yüksek sıcaklıklarda işlenebilmeleridir. Ancak EPDM fazın çapraz bağlanmasını kontrol ederken, PP fazın zincir kesilmelerinin engellenmesi gerekmektedir. Çapraz bağlanma için kullanılan yaygın ajanlar peroksitlerdir ve bu katkılar PP fazın zincir kesilmelerine sebep olmaktadır. Bu durumun ortadan kaldırılabilmesi için ise koajanlar kullanılmaktadır. Koajanlar çapraz bağlanmanın verimliliğini kontrol ederken PP fazın da zincir kesilmelerini önler. Sıklıkla kullanılan koajan türleri TAC (Tri Alil Siyanürat) ve TAIC'tir (Tri Alil İzosiyanürat) (H. Wu vd., 2016). Bu geleneksel koajanların yanı sıra günümüz çalışmalarında polioliomerik silseskuokzan (POSS) nano parçacıkları da çapraz bağlanma reaksiyonlarında kullanılmaya başlanmıştır (Biçer vd., 2018). POSS nano parçacıklarının tercih edilmelerindeki en büyük etken farklı reaktiflikte uç gruplara sahip olmalarıdır. Reaktif uç gruplar uygun sıcaklık ve kayma kuvveti altında çapraz bağlayıcı ajanlar veya doymamış bağ içeren zincirler ile reaksiyon vererek dinamik vulkanizasyon süreçlerinde aktif yer almaktadır.

Literatür çalışmalarına bakıldığında TPV'nin üzerine kalıplama işleminde kullanıldığı sıklıkla görülmektedir. Candal vd. yaptığı çalışmada PP sert substrat üzerine TVP yumuşak malzeme kalıplanması ile bu iki malzemenin ara yüzey yapışmasını değerlendirilmiştir. Burada yapışma verimini kontrol edebilmek adına uygun geometriye karar verilmesi ve bağlanma dayanımının artırılması amaçlanmıştır. Çekme çubuğu şeklinde hazırlanan ve çift kenar çentikli (SENT) hazırlanan numunelerde artan bir ara yüzey yapışması gözlenmiştir. Buna bağlı olarak da iki malzemenin bağlanma dayanımında artış olmuştur (Candal vd., 2019).

Bir diğer çalışmada ise, izotaktik PP üzerine TPE kalıplanmış ve test numunesi şekli olarak yine çekme çubuğu kullanılmıştır. Önceden kalıplanan iPP kalıptan çıkarıldıktan sonra ortadan ikiye bölünmüş ve ardından bir yarısı kalıba tekrar yerleştirilerek üzerine TPE enjeksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada hem kalıp sıcaklığının ara yüzey yapışmasına etkisi hem de enjeksiyon basıncının yapışmaya

etkisi incelenmiştir. Basınç değerlerinin artmasıyla yapışmada belirgin bir artış gözlenmezken hem sıcaklığın hem de basıncın arttığı durumda ara yüzey bağlanma kuvvetinin arttığı gözlenmiştir (Chandran vd., 2018).

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında EPDM/PP bazlı TPV malzemelerin züzerine kalıplama ile substrat arasındaki yapışma mukavemetini arttırmak adına POSS nano parçacıklarının geleneksek koajanlar yerine kullanılabilmesi amaçlanmıştır. POSS nano parçacıkları uç gruplarında bulunan reaktif grupları sayesinde reaksiyon verme eğilimi yüksek olan kimyasal malzemelerdir. Tez çalışması kapsamında POSS'ların aktif uç grupları sayesinde TPV harmanı içerisinde dinamik vulkanizasyon esnasında EPDM fazın çapraz bağlanma verimini artırırken PP matrisin de DCP varlığında zincir kesilme reaksiyonlarını kontrol altına alması ön görülmektedir.

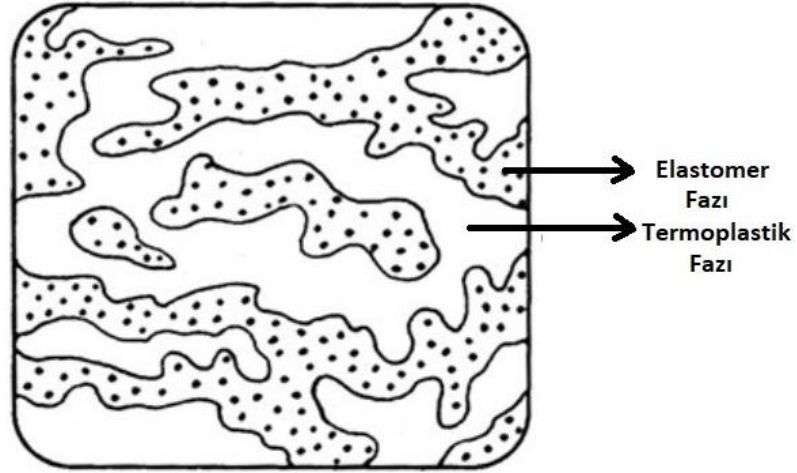


## 1. TEORİK BİLGİLER

### 1.1. Termoplastik Elastomerler (TPE)

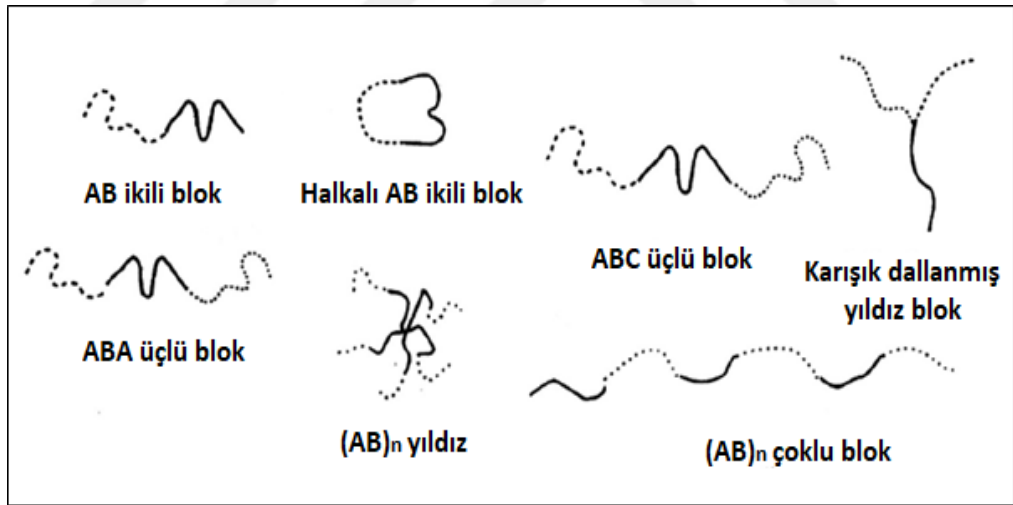
Kauçuğumsu özelliklere sahip polimerler, bünyesinde oldukça uzun ve ağsı yapıda zincirler barındırmaktadır. Bu uzun zincirler polimere hareket kolaylığı ve aynı zamanda esnek bir yapı kazandırmaktadır. Esneklik ve hareketlilik sayesinde kauçuğumsu malzemeler yüksek deforme olabilme potansiyeline sahiptir. Dışarıdan bir etki söz konusu olduğunda uzun zincir yapıları hızlı bir şekilde konumunu değiştirerek yeni bir konfigürasyona geçebilirler. Tüm bu özellikler ile kauçuk malzeme stres altında olmaksızın mevcut uzunluğunun, stres uygulanmasıyla birlikte 10 katı uzunluğa çıkabilir ve geri eski konumuna dönebilir. Polimer zincirlerinin oluşturduğu ağsı yapılar kimyasal veya fiziksel bağlanma ile meydana gelebilir. Eğer ki kauçuğumsu malzemede bulunan ağsı yapı fiziksel bağlanma ile oluşmuş ise bu bağlar şişme veya sıcaklık altında açılırlar. Bu durum termoplastik malzemelerin bir davranışdır ve çoğu termoplastik elastomer (TPE) bu özelliğe sahiptir. TPE malzemelerin en dikkat çekici özelliği termoplastik malzemeler gibi işlenebilirken oda koşullarında kauçuk malzeme özelliği sergilemektedir (Drobny, 2014).

TPE malzemelerin çoğu yapısal olarak bakıldığında faz ayrımına sahiptir (Şekil 1.1). Mevcut fazlardan biri ortam koşullarında katı ve sert yapıda bulunurken diğer faz ise elastomer yapılıdır. Bu iki faz birbirine kimyasal yolla blok veya aşırı kopolimerizasyonu oluşturarak bağlanabilir. Kimyasal bağlanma olmadığı durumda ise fazlara ait moleküllerin birbiri içerisinde mükemmel dağılımı yeterlidir. Mükemmel dağılımın elde edilmesi durumunda ise iki fazın birbiri ile uyumluluğunun oldukça iyi olması istenir (Holden, 1987). İki farklı fazı barındıran TPE'lerde sert fazın  $T_m$  değeri altında plastik faz hareketsiz zincirlere sahip olduğundan elastomer fazın zincir hareketliliğini kısıtlar ki bu durum geleneksel kauçuğun kükürt ile çapraz bağlanmasına veya karbon siyahının zincir hareketliliğini kısıtlamasına benzetilebilir. Tersinir şekilde termoplastik fazın  $T_m$  sıcaklığının üzerine çıkarılan TPE malzeme tekrar eriyik faza geçer (Karakaya, 2007).



Şekil 1.1. Termoplastik/Elastomer harmanı şeklinde elde edilen TPE malzeme morfolojisi (Naskar ve Babu, 2015)

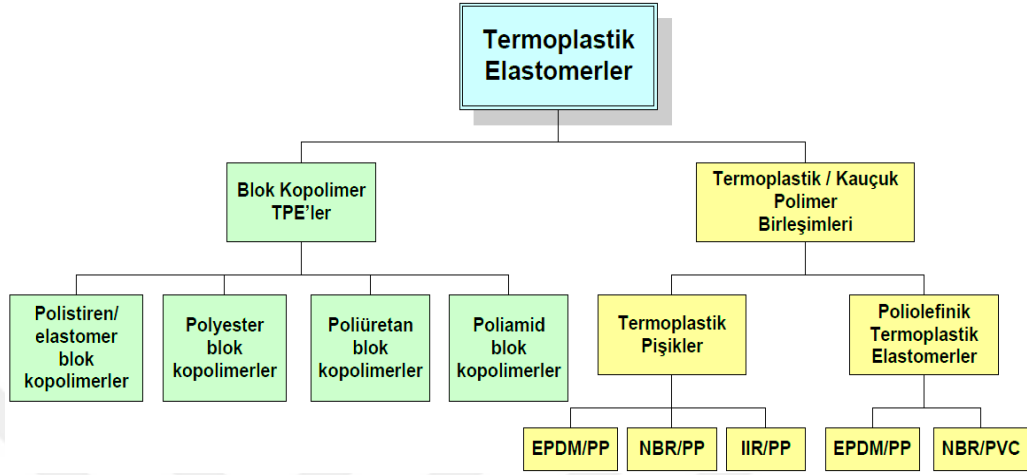
Endüstriyel olarak kullanılan TPE malzemelerin çoğu ikili veya daha fazla polimer zincirinin anyonik veya katyonik polimerizasyon, kontrollü radikalik polimerizasyon, Ziegler-Natta katalizörleri ile gerçekleştirilen polimerizasyonlar ile Şekil 1.2’de gösterildiği gibi blok ko-polimerler oluşturarak üretilebilir.



Şekil 1.2. Blok ko-polimer varyasyonları (Drobny, 2014)

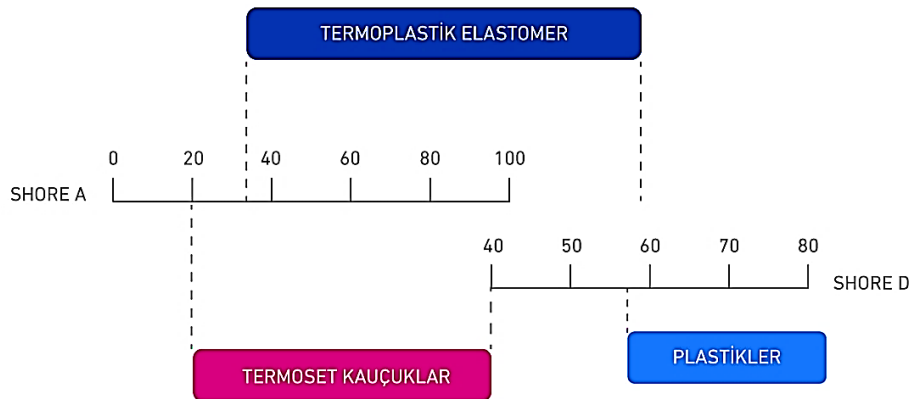
Bunların yanı sıra TPE’ler; poliamid elastomerler için esterifikasyon ve polikondenzasyon ile kopoliester elastomerler için transesterifikasyon ile termoplastik poliolefinler (TPO) için olefinlerin katalitik kopolimerizasyonu ile iyonomerik TPE’ler için doğrudan kopolimerizasyon veya kopolimerizasyon ile ve termoplastik vulkanizatlar (TPV) için ise dinamik vulkanizasyon (DM) ile üretilmektedirler.

Blok kopolimerler ve sert polimer/elastomer harmanı TPE polimerlerin sınıflandırılması Şekil 1.3'te gösterilmiştir (Drobny, 2014). Ayrıca TPE malzemelerin sınıflandırılmasında diğer bir önemli faktör ise sertlik değerleridir.



Şekil 1.3. TPE malzemelerin sınıflandırılması (Karakaya, 2007)

Sertlik değeri 90 Shore A değerinden düşük olanlar gerçek kauçuk malzemeler olarak tanımlanırken 90 Shore A-38 Shore D sertliği arasında bulunanlar sert termoplastik sınıfına yakındır. Şekil 1.4'e bakıldığında TPE malzemeler bilinen kauçuk malzeme ve termoplastik malzeme arasındaki keskin farkı kapatarak, kauçuk malzemeye ait elastikiyet özellikleri ile termoplastik malzemeye ait kolay işlenebilirlik ve geri dönüşüm özelliklerine sahip bir malzeme olarak iki malzeme arasında yer almaktadır. Ayrıca her iki malzemeye yakın veya her iki malzemenin arasında sertlik değerine sahip olarak köprü görevi üstlenmektedir.



Şekil 1.4. TPE'lerin kauçuklar ve termoplastiklere göre sertlik değerleri

TPE malzemelerin avantaj ve dezavantajlarına bakıldığında ise geleneksel kauçuklar ile kıyaslaması ve bariz farkları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- TPE malzemeler geleneksel kauçuklara göre daha az çevrim ekipmanına ve daha kısa çevrim sürelerine ihtiyaç duyarlar. Bu da son ürün maliyetini oldukça düşürür.
- Geleneksel olan kauçuklarda kalıplama döngüsü dakikalar ile ölçülürken TPE malzemelerle bu saniyelerle belirlenir.
- TPE malzemelerin en büyük avantajı termoplastik işleme yöntemlerinde işlenebilmeleridir. Geleneksel kauçuklar ile bu mümkün değildir. Kauçuk üreticisi tarafından TPE malzeme işlenmesi söz konusu olduğunda ekstra ekipman gereksinimi olacaktır ki bu da fazladan maliyet demektir.
- Kauçuk malzemeler için ham kauçuk, dolgular, çapraz bağlayıcılar vb. önce harmanlama aşamasına ardından pişirme aşamasına şeklinde yol izlenirken TPE malzemeler formülasyonu tamamlanmış ve işlemeye hazır halde tedarik edilebilir.
- Termoset kauçuklarda nihai ürün elde edilene dek basamakların çoğunda hurda malzeme oluşurken TPE malzemeler geri dönüştürülebilirlikleri ile avantaj sağlamaktadır.
- TPE malzemelerin işleme döngüsünün termoset kauçuğa göre daha kısa olması, üretim için gerekli enerji tüketiminin de daha az olmasını sağlar.
- Basit formülasyona sahip TPE'ler için kalite kontrolü daha basit ve takip edilebilirliği kolaydır.
- Birçok TPE malzeme termoset kauçuğa göre düşük yoğunluğa sahiptir ki bu da TPE'nin hacim maliyetini düşürür. TPE malzemeler ağırlık temelinde satın alınırken, kullanım aşamasında hacimsel değerlendirilmektedir.

TPE malzemelerin avantajlarının yanı sıra eksiklikleri ve dezavantajları da mevcuttur. TPE malzemeler  $T_m$  sıcaklığına sahiptir ve yapısında bulundurduğu termoplastik fazın erime sıcaklığının çok altında kullanılmalıdır. Kauçuk malzeme yüksek sıcaklığa belirli süre ile dayanabilirken TPE malzeme erir ya da bozunur. Son yapılan iyileştirmeler ile yüksek  $T_m$  sıcaklığına sahip termoplastiklerle hazırlanan TPE malzemeler 150°C'ye kadar çıkabilmektedir. Ayrıca TPE malzemeler işlenmeden önce kurutulmalıdır. Plastik işleyicileri için bu durum yabancılık oluşturmaz ancak termoset kauçuk üreticileri için bu durum alışılmış değildir. Geleneksel kauçuk üreticisi TPE malzeme işleyecek olduğunda karşılaşacağı bir diğer sorun ise işleme

ekipmanı olacaktır. Geleneksel kauçuk işleme prosesinde kullanılan bamburi, mil, pres gibi ekipmanlar TPE malzemelerin işlenmesinde kullanılmazken, termoplastik malzeme üreticilerinin sahip oldukları çift burgulu ekstruderler TPE malzemelerin üretimine uygun olan ekipmanlardır. Plastik işleyicisi mevcut ekipmanı ile TPE malzeme işleyebilecekken kauçuk işleyicisinin yeni ekipmana ihtiyacı olacaktır (Drobny, 2014).

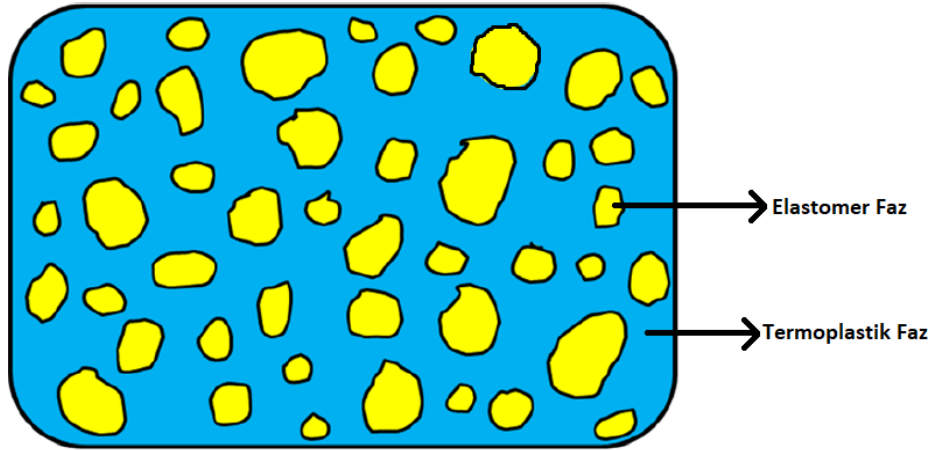
TPE malzemelere otomotiv, ayakkabı, tıbbi malzemeler, spor malzemeleri gibi çok çeşitli alanlarda ihtiyaç duyulmaktadır (W. Wang vd., 2019). TPE malzemelerin en çok yer aldığı pazarlar arasında otomotiv ve ayakkabı sektörü gelmektedir. Otomotivde kaput altı uygulamaları, iç, gövde ve döşeme malzemelerinde TPE malzemelerden faydalanılmaktadır. Bunun yanında yalıtım malzemeleri ve tıbbi malzemelerde de TPE malzemeler tercih edilmektedir. Direkt olarak canlı dokuya temas söz konusu olduğunda termoset kauçuğun toksik özelliklerine karşın TPE/TPV malzemelerin avantajı yüksektir. Şırınga piston ucu, aerosol valf contaları, enjeksiyon iğne tıpları ve tek kullanımlık kitlerde TPE malzemeler tercih edilmektedir (Naskar ve Babu, 2015). Diğer taraftan bazı TPE malzemeler oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda  $T_g$  değerine sahiptir ki bu malzemeler şekillendirildiği takdirde oda sıcaklığında ve altında sert yapılı, oda sıcaklığının üzerine çıkıldığında esnek yapılı hale gelebilir. Bu malzemeler şekil hafızalı polimerler olarak adlandırılmaktadır ve cerrahi uygulamalarda kullanılabilmektedir (Drobny, 2014).

TPE malzemelerin kullanım alanları, dünya çapında üretimi ve kullanım alanlarına bakıldığında ise en yüksek talebin kullanım alanı doğrultusunda otomotiv sektörü olduğunu görüyoruz (Tablo 1.1). Sektörden bağımsız olarak ise yıllara göre TPE'ye olan talep her geçen yıl artmaktadır. 2022 yılı için ön görülen toplam talep edilen TPE miktarının ise 7 375 000 metrik ton olması tahmin edilmektedir. TPE malzemeler arasında ise en yüksek talep alan ilk üç grup sırasıyla SBC, TPO ve TPV'lerdir (%33,2 %26,6, %17,0-2013). Bu ilk üç grubun asıl hedef pazarı otomotiv sanayidir (Drobny, 2014). Üretilen TPE'nin %50'si otomotiv sektörü tüketmektedir. Sektördeki sızdırmazlık sistemleri, iç ve dış uygulamalar, kaporta altı uygulamaları ve hava yastığı kapakları TPV, SBC, ve TPO sınıfının başlıca kullanım alanlarıdır (Eller ve Llc, 2013).

Tablo 1.1. Pazar alanlarına göre dünya genelinde TPE talebi (1000 metrik ton) (Drobny, 2014)

Pazar	Yıllar				
	2002	2007	2012	2017	2022
Motorlu Araçlar	920	1226	1469	1917	2390
Tüketim Malları	597	775	902	1120	1384
Asfalt ve Çatı malzemeleri	430	555	622	840	1051
Yapıştırıcılar sızdırmazlık malzemeleri ve kaplamalar	288	400	501	673	890
Endüstriyel ürünler	252	361	432	567	731
Diğer pazarlar	320	443	536	713	929
<b>Toplam Talep</b>	<b>2807</b>	<b>3760</b>	<b>4462</b>	<b>5830</b>	<b>7375</b>

TPE malzemeler arasında en önde gelen sınıfı ise termoplastik vulkanizatlardır (TPV). Dinamik vulkanizasyon (DM) ile üretilen TPV malzemeler için kilit nokta ise vulkanizasyon sırasında faz dönüşümünün gerçekleşmesidir. Başlangıçta yüzde bileşim olarak fazla olan elastomer fazı sürekli faz iken dinamik vulkanizasyon sonrasında Şekil 1.5'te olduğu gibi elastomer fazı dağılan faz olarak sürekli faz olan termoplastik fazın içerisinde yer alır.



Şekil 1.5. DM sonrası elde edilen TPV malzeme morfolojik görüntüsü (Bhattacharya vd., 2020)

TPV malzemelerin DM ile üretilmesi morfolojik özelliklerini belirleyen en önemli etkidir ve morfolojik yapı mekanik özellikleri, termal dayanımı, organik

çözücülerdeki şişme oranını, kalıcı deformasyon değerini, yorulma direncini ve stres gevşemesi değerlerini önemli derecede etkilemektedir (Gheller ve Jacobi, 2014).

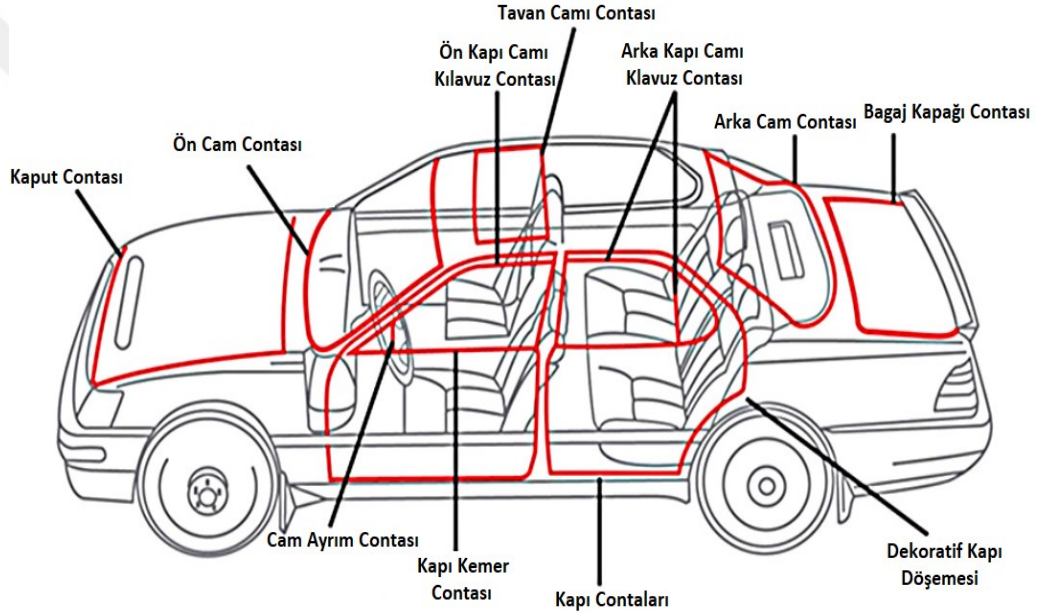
## 1.2. Termoplastik Vulkanizatlar (TPV)

TPE polimerlerin en önde gelen sınıfı TPV malzemelerdir. TPV malzemeler içerisinde bulunan elastomer faz ile kauçuğumsu esnek özellikler gösterirken aynı zamanda termoplastik faz sayesinde ise eriyik harmanlama koşullarında üretilebilmektedir. Termoplastiklerin bilinen en belirgin özelliği hurda malzeme veya ömrü tamamlanan ürünler için geri dönüştürülebilir olmalarıdır. TPV içerisinde bulunan plastik fazı da bu özellik sayesinde geleneksel kauçuğa kıyasla çevre dostu bir malzeme üretimi sağlamaktadır (Fazli ve Rodrigue, 2020).

TPV'leri özel kılan bir diğer önemli etken dinamik vulkanizasyon ile üretilerek yerinde çapraz bağlanmanın (ing: in-situ crosslinking) gerçekleşmesidir. DM ardından içerik olarak fazla miktarda bulunan ve mikro veya nano boyutta çapraz bağlanmış kauçuk fazı daha az içerikte olan termoplastik faz içerisinde dağılmış durumda bulunur (Ning vd., 2017). Morfolojik özellikler, sürekli termoplastik faz içerisinde dağılmış durumda olan elastomer fazın tanecik boyutu ile belirlenmektedir (Jinrong Wu vd., 2007). TPV harmanının özellikleri, içerisinde bulunan fazların özelliklerine ve DM sırasında meydana gelen faz morfolojisine bağlıdır. Karışımın morfolojisi bileşenlerin hacimsel fraksiyonundan, her bir bileşene ait reolojik özelliklerden, fazların ara yüzey geriliminden ve süreç koşullarından etkilenir (Antunes, van Duin, vd., 2011). TPV malzemelerin üretiminde tercih edilen termoplastik fazlar, poliamitler (PA), polipropilen (PP), stiren ve akrilonitril kopolimerleri, akrilonitril bütadien stiren (ABS), akrilatlar, poliesterler, polikarbonatlar ve polistiren malzemeler olabilmektedir. Elastomer faz olarak ise dien kauçuklar, doğal kauçuk (NR), stiren bütadien kauçuk (SBR), etilen propilen dien monomeri (EPDM) kullanılabilir. Elastomer/Termoplastik vulkanizatlar arasında ticari olarak en çok tercih edilen, etilen propilen dien monomeri (EPDM)/polipropilen (PP) ile hazırlanan TPV malzemelerdir ve ilk kez ticari anlamda başarılı olan TPV yine EPDM/PP ile hazırlanan SANTOPRENE'dir (Drobny, 2014). PP'nin plastik faz olarak tercih edilmesinin sebebi yüksek eriyik sıcaklığı ve kristallenebilen yapıda olmasıyla TPV'nin yüksek sıcaklıklarda dayanımını sağlamış olur. EPDM faz sayesinde de yüksek sıcaklık,

oksijen ve ozona karşı kararlılık sağlanır. Ayrıca bu harmanların birbiri içerisinde dağılımı ve faz dönüşümünün gerçekleşebilmesi için mevcut fazların uyumluluğu da önem kazanmaktadır. PP ve EPDM fazları birbiri ile uyumlulukları sayesinde ekstra bir uyumlaştırıcıya gerek duyulmaksızın harmanlanabilmektedir (Van Duin ve MacHado, 2005).

TPV malzemelerin en yaygın kullanım alanı otomotiv sektörüdür (Mishra vd., 2004). Genel olarak araç kapılarında bulunan kapı iç ve dış plastik parçalarında ve cam kanallarında ayrıca ön camda Şekil 1.6'da görüldüğü gibi TPV malzemeler kullanılabilmektedir.

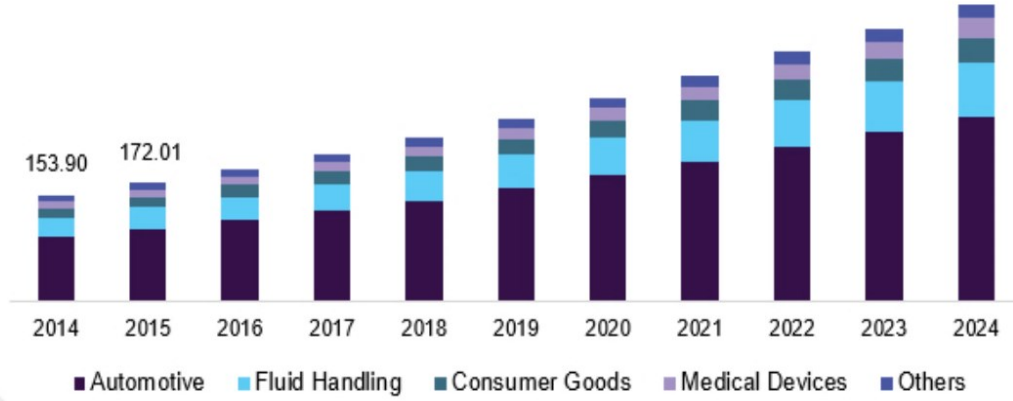


Şekil 1.6. TPV malzemelerin araçlarda kullanımı

İş gücü maliyetinin uygun olması sebebiyle Çin'in TPV üretiminde ve kullanımında pazar payı 2015 verilerine göre 17201 milyon ABD dolarının üzerine çıkmıştır (Şekil 1.6). Otomotivdeki enerji gereksinimini azaltmak amaçlı hafif malzemelerin kullanımına olan talep ile birlikte TPV malzemelerin de pazardaki yeri giderek artmıştır. Otomotiv sektörünün yanı sıra endüstriyel, evsel elektrikli aletlerde, inşaat malzemelerinde, paketlenme ambalajlarında, kablolarda ve yalıtım gerektiren yerlerde termoplastik vulkanizatlar geri dönüştürülebilir olmaları ile tercih edilmektedir. Şekil 1.7'de Çin'in yıllara göre farklı sektörlerde TPV malzeme kullanımı verilmiştir. Otomotiv, sızdırmazlık ürünleri, tüketim malları, medikal ve diğer sektörler olmak üzere pek çok alanda Çin TPV üretimini gerçekleştirmektedir. Tüm bu alanlar



içerisinde de yine en yüksek paya sahip sektörün otomotiv sektörü olduğu görülmektedir.



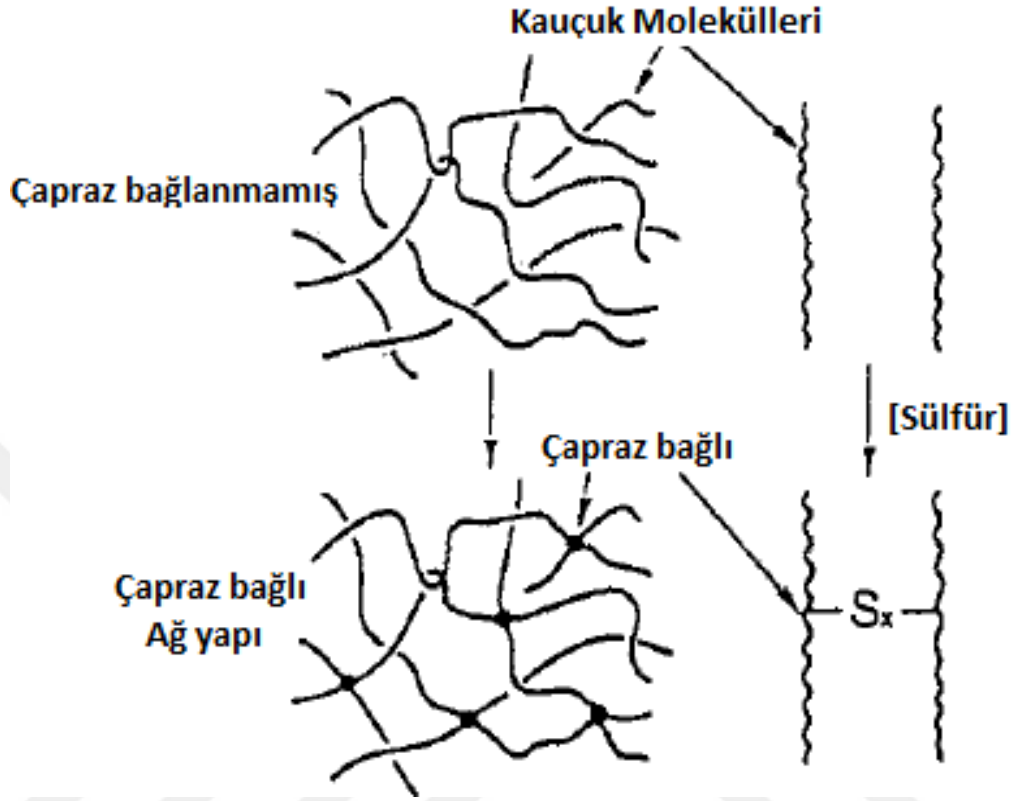
Şekil 1.7. Çin'in yıllara ve sektörlere göre TPV market dağılımı

### 1.3. Dinamik Vulkanizasyon

Elastomerler ya da diğer adıyla kauçuk malzemeler üzerine etki eden kuvvet ortadan kalktığında orijinal halini neredeyse tam olarak alabilen malzemeler olarak nitelendirilir. Bu geri dönüşümsel şekil alabilme kabiliyetini, malzeme içerisinde yer alan vulkanizasyon ile elde edilen esnek-ağsı yapılar belirler. Vulkanizasyon sayesinde kauçuk malzemenin kendini toparlama kuvveti (elastik kuvvet) artarken, kuvvet etkisinde deforme olma özelliği azalmaktadır. Vulkanizasyon elastikiyeti artırırken plastik özelliği azaltır (Coran, 1995).

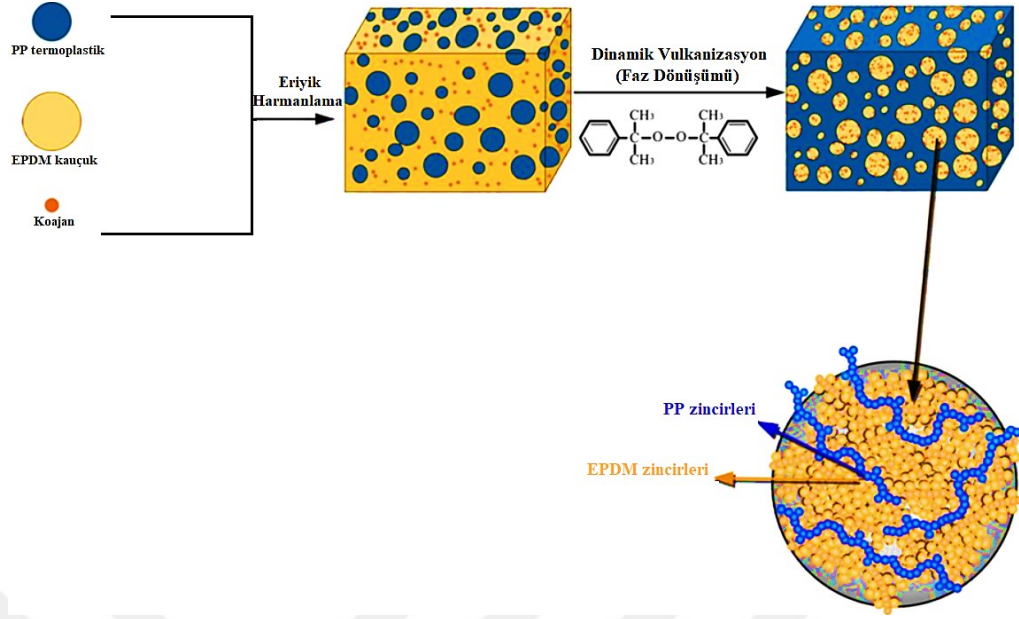
Vulkanizasyon çeşitleri incelendiğinde ise iki tür vulkanizasyon ile karşılaşılmaktadır. Bunlardan ilki Charles Goodyear tarafından keşfedilen statik vulkanizasyondur. Bu vulkanizasyon yöntemi kükürt (sülfür) ve karbon-karbon (C=C) bağları arasında gerçekleşen reaksiyonları temel almaktadır. Şekil 1.8'de şematik olarak gösterilen statik vulkanizasyon türünde kükürt (sülfür) varlığında uzun kauçuk zincirleri kimyasal bağ ile birbirine bağlanır ve ağsı bir yapı meydana getirirler. Konvansiyonel vulkanizasyon olarak da adlandırılan statik vulkanizasyon ile oluşan bağların geri dönüşümü söz konusu değildir. Statik vulkanizasyon ile polimer zincirleri arasında yeni bağ oluşumları gerçekleşir ve bunlar kuvvetli kimyasal bağlardır. Tersinir bir işlem uygulanması durumunda ise ısı, basınç ve kuvvet etkisinde bu bağlar kırılmaya uğrar. Bağların kırılması demek malzemenin artık bozunduğu anlamına gelmektedir.

Dolayısıyla statik vulkanizasyon işlemi gören poimer malzemelerin geri dönüşümü söz konusu değildir.



Şekil 1.8. Konvansiyonel (Statik) yönteme göre çapraz bağlanma şematik gösterimi (Coran, 1995)

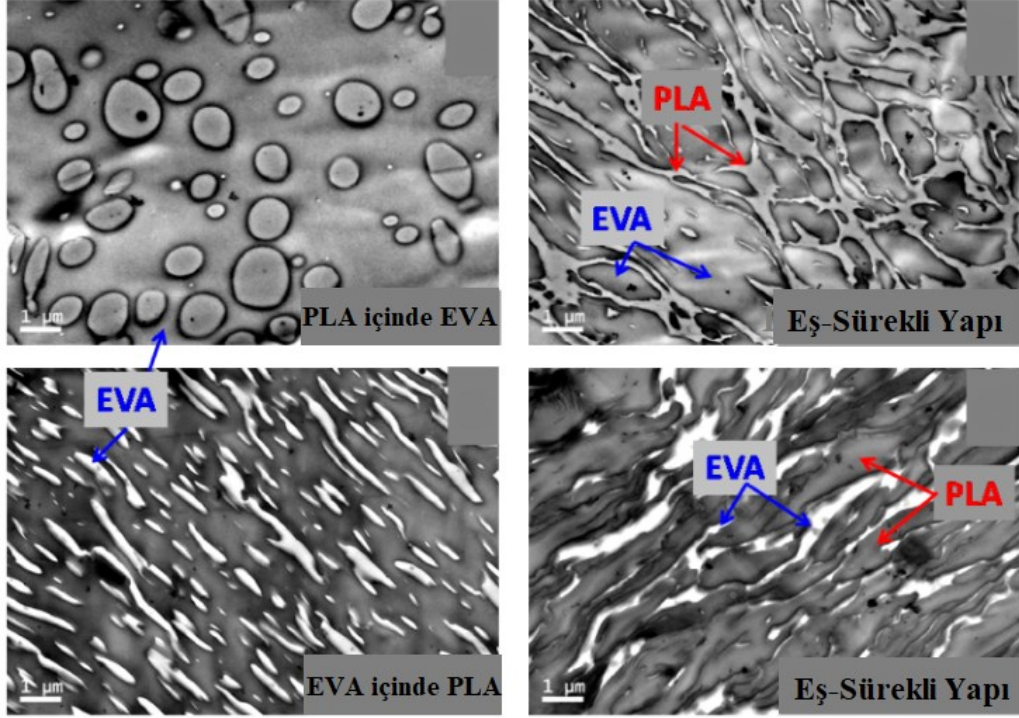
Diğer vulkanizasyon türü ise dinamik vulkanizasyondur (DV). 1962 yılında G. Fisher'in bulduğu dinamik vulkanizasyon yöntemi elastomer ve termoplastik fazın bir arada kullanılarak konvansiyonel yönteme kıyasla geri dönüştürülebilir bir malzeme elde edilebilmesiyle büyük avantaj kazanmıştır. DV ile TPE malzemelerin bir alt dalı olan TPV malzemeler üretilmektedir. Bakıldığında statik vulkanizasyonda öncelikle kauçuk hamurunun hazırlanmasının ardından yüksek basınç ve sıcaklık altında belirli bir sürede hamur kürlendirilmektedir. Dinamik vulkanizasyonda elastomer-termoplastik harmanı, fazlardan biri olan termoplastik fazın eriyik olduğu şartlarda karıştırılmakta ve aynı zamanda vulkanizasyon ile elastomer fazı çapraz bağlanmaktadır. Statik vulkanizasyonda süreç parametrelerinden olan basınç ve zaman alan ısıtma işlemleri dinamik vulkanizasyon ile saf dışı bırakılmıştır. Dinamik vulkanizasyonda temel olan termoplastik fazın eriyik durumda elastomer faz ile harmanlanması ve çapraz bağlayıcı ajan sayesinde de dinamik olarak ekstra işlem gerektirmeden elastomer fazın çapraz bağlanması sağlanabilmektedir (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. Dinamik vulkanizasyon ile TPV harmanında faz dönüşümü (Liang vd., 2021)

TPV malzemelerin yüksek performanslı olabilmesi DM esnasında iki temel durumun sağlanmasını gerektirir. Bunlardan birinci faz dönüşümü diğeri ise plastik fazın kauçuk faz içerisinde mikro yapılar halinde homojen dağılımıdır. Faz dönüşümü sonrası elde edilen morfoloji için bilinen üç tip yapıdan bahsedilmektedir (Yao vd., 2016). İlki EPDM/PP harmanları için önerilen çapraz bağlanan elastomer fazdan önce, sürekli faz durumunda bulunan elastomer içerisinde plastik fazın dağılan konumda bulunduğu morfolojidir (Antunes, Machado, vd., 2011). DV erken safhalarında çapraz bağlanma derecesindeki artış sebebiyle elastomer fazın artan viskozitesi ve buna bağlı olarak da meydana gelen eş sürekli morfoloji ise ikinci tip morfolojiyi oluşturmaktadır. Bu safhada gerçekleşen en önemli olay ise eş sürekli morfolojinin peşine faz dönüşümünün gerçekleşmesidir. Diğer bir morfoloji de ise yüksek oranda plastik fazına sahip TPV malzeme içerisinde, eriyik durumda bulunan plastik faz içinde çapraz bağlı ve dağılan faz konumunda olan elastomer fazıdır (Ma vd., 2015). Belirtilen bu morfolojilere ait örnekler SEM, TEM, AFM gibi farklı mikro yapı belirleme yöntemleri kullanılarak analiz edilebilmektedir. Şekil 1.10'da EVA/PLA içerikli TPV harmanında mevcut morfolojiler SEM analizleri ile belirlenmiştir. TPV malzemelerin mikro yapılarının belirlenmesinde içerdikleri malzemeler de önem kazanmaktadır. Koajan, çapraz bağlayıcı ajan vb. bunlardan bazılarıdır. Ayrıca TPV'ler hazırlanırken takip edilen prosesler de önem kazanmaktadır. Tüm bu

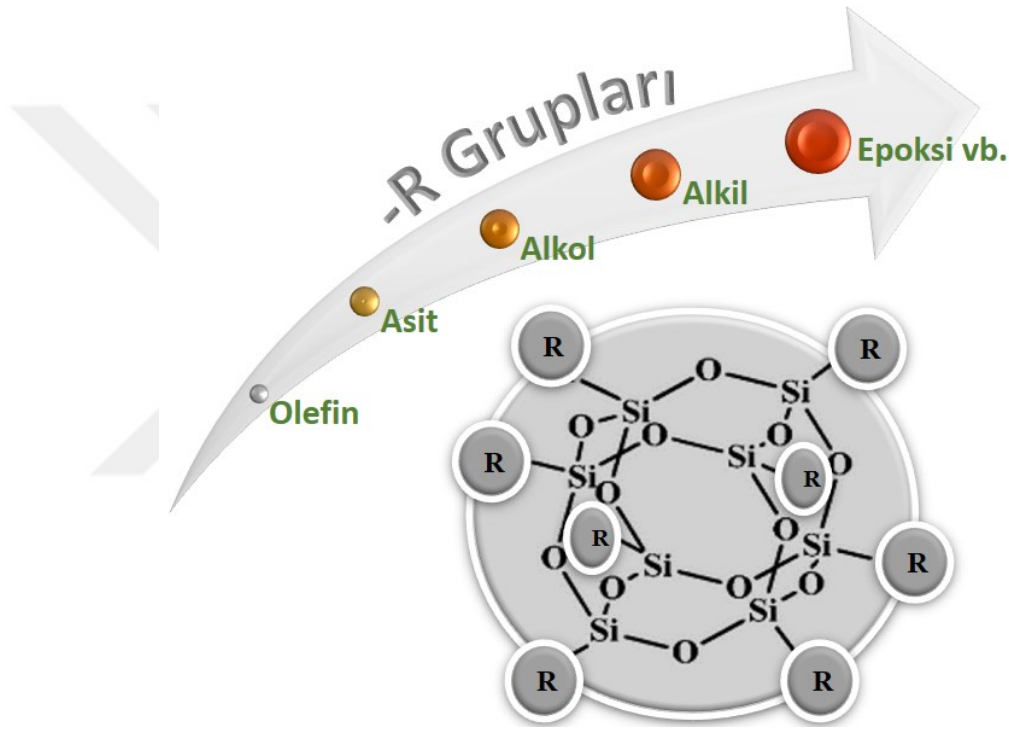
parametreler TPV'lerin reolojileri üzerinde etkili olduklarından, morfolojik özellikleri de bundan etkilenmektedir.



Şekil 1.10. EVA/PLA içeren TPV harmanına eş süreklili morfoloji ve birbiri içerisinde dağılan morfoloji SEM görüntüleri (Ma vd., 2015)

TPV malzemelerin mikro yapısının belirlenmesinde DV ile birlikte kullanılan çapraz bağlayıcı ajan ve koajanların seçimi de önem kazanmaktadır. TPV malzemeler DV ile hazırlanırken çapraz bağlanma derecesinin etkili ve uygun değerde olması için çapraz bağlayıcı olarak reçineli veya peroksit içerikli kimyasallar tercih edilmektedir. Endüstriyel ve akademik çalışmalar olarak bakıldığında EPDM/PP içerikli TPV harmanlarında çapraz bağlayıcı sistem olarak peroksit içerikli malzemelerin tercih edildiği görülmektedir (Thitithammawong vd., 2007). Koajan kullanımı peroksitli çapraz bağlanma prosedürleriyle oldukça popüler hale gelmiştir. Kimyasal reaktivliklerine göre koajanlar iki türe ayrılmaktadır. İlk grupta polar yapılı, düşük molekül ağırlıklı, hem çapraz bağlanmayı hem de çapraz bağlanma hızını kontrol edebilen bis-maleimid, akrilat, metakrilat gibi içerikleri olan koajanlar bulunmaktadır. İkinci grupta ise daha düşük polariteye sahip sadece çapraz bağlanmanın kendisini kontrol eden alifatik içerikli tri-alil siyanürat (TAC), tri-alil izosiyanürat (TAIC) ve yüksek vinil 1,2-poli(bütadien) koajanları yer almaktadır (H. Wang vd., 2016).

Geleneksel olarak kullanılan koajanların yanında bunlara alternatif olabilecek ve TPV malzemelerin çapraz bağ derecesini kontrol edebilecek hem dayanımını hem ısı özelliklerini iyileştirebilecek bir diğer koajanlar ise POSS nano parçacıkları olabilir. POSS'lar farklı reaktif uç grupları (vinil, hidroksil, epoksi, amin, akrilik vb.) yapısında bulunduran (Şekil 1.11)  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$  kapalı formülüne sahip silikon ve oksijeni bünyesinde bulunduran 1,5 nm çapında polihedral iskelete sahip nano parçacıklardır. Yapılarındaki farklı fonksiyonel gruplar sayesinde farklı türde polimerler ile başarılı şekilde harmanlanabilmektedir (Baldi vd., 2007).



Şekil 1.11. POSS nano parçacığının kafes yapısı ve bulundurabileceği -R fonksiyonel grupları

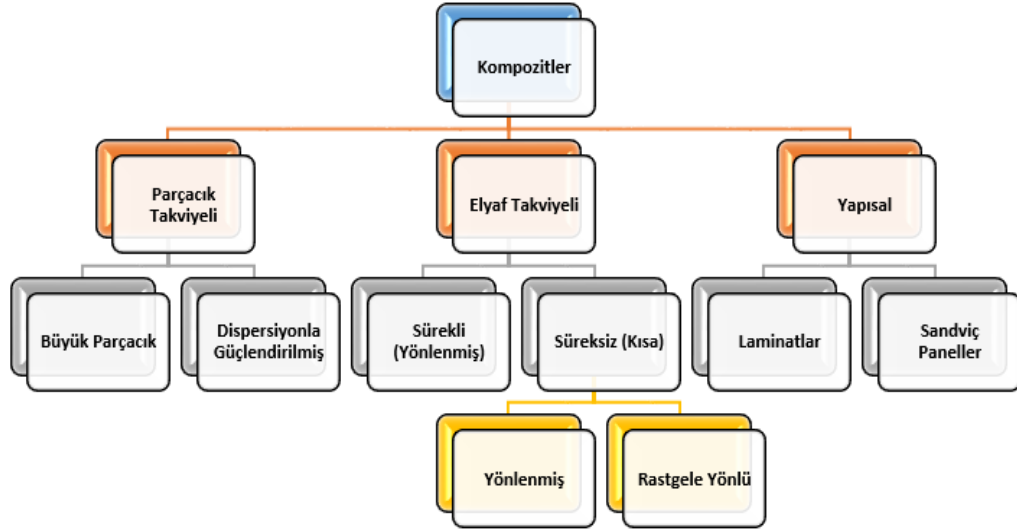
POSS nano parçacıkları yüksek reaktifliği sayesinde çapraz bağlanma reaksiyonlarında da kullanılabilir. Peroksit varlığında vinil, akrilik ve metakrilik yan gruplara sahip POSS nano parçacıkları çapraz bağlanmayı ve verimliliğini arttırmak amacıyla birer koajan olarak yer alabilirler. LDPE ile yapılan bir çalışmada çapraz bağlanma reaksiyonunda Oktavinil POSS (OV-POSS)'un kullanılması ile kullanılan çapraz bağ ajanı DCP miktarında azalma ve aynı zamanda POSS'un koajan olarak görev yapıp zincir kesilmesi reaksiyonlarını önlediği raporlanmıştır (Jiachun Wu vd., 2014). Poliolefin grubu polimerler ile yapılan bir diğer çalışmada da POSS nano parçacıklarının çapraz bağlayıcı ajanların oluşturduğu

radikaller ile reaksiyonu tetiklediği ve çapraz bağlanma ile elde edilen ağsı yapının oluşumuna katkı sağladığı belirtilmiştir. Çapraz bağlayıcı ajan ile kürlenme artarken POSS nano parçacıklarının varlığı ile de kürlenmenin veriminin arttığı belirtilmiştir. Ayrıca çapraz bağlayıcı ajan/POSS oranının optimum seviyeye getirilmesini gerektiği savunulmuştur (Morici vd., 2016). Diğer bir çapraz bağlanma çalışmasında ise NR kauçuk ile POSS varlığında çapraz bağlanma reaksiyonları incelenmiştir. Bura da yine çapraz bağlanma veriminin arttığı ve malzemenin ısıl, mekanik, reolojik özelliklerinde iyileşme olduğu rapor edilmiştir (Yazıcı vd., 2018). Dien bağlar içeren HDPE, LDPE, LLDPE polimerlerinde çapraz bağlanmanın incelendiği diğer bir çalışmada POSS nano parçacıklarının çapraz bağlanmaya etkisi incelenmiş ve neticede konvansiyonel olarak kullanılan koajanlara kıyasla POSS nano parçacıkları daha etkin bir sonuç vermiştir. Bunun yanında çapraz bağlı POSS içerikli PE malzemelerin mekanik dayanımında belirgin iyileşmeler elde edilmiştir (Biçer vd., 2018).

Tüm bu çalışmalar göz önünde bulundurularak bu tez çalışmasında EPDM/PP içerikli TPV malzemeler hazırlanırken TAC ve POSS koajanları kullanılmış ve malzemelerin hem çapraz bağlanma özellikleri hem de bu çapraz bağlanmanın, üzerine kalıplama yönteminde ara yüzey yapışmasına etkisi incelenmiştir.

#### **1.4. Elyaf Takviyeli Termoplastik Kompozit Malzemeler**

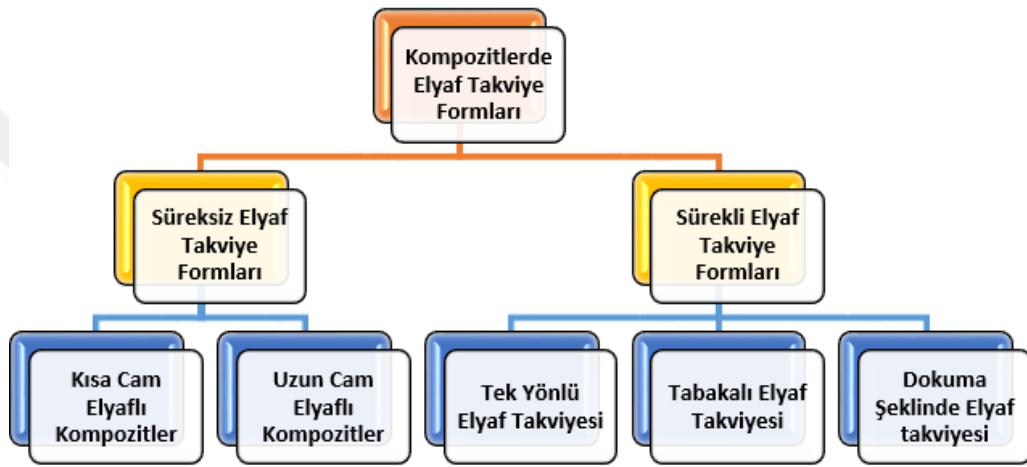
Gelişen teknoloji ve artan ihtiyaçlar sebebiyle kullanılan malzemelerde var olan özelliklerin iyileştirilmesi ya da mevcut malzemeye farklı özellikler kazandırılması gibi konular sürekli gündem oluşturmaktadır. Kompozit malzemeler de bu ihtiyaçlardan doğmuş organik ve/veya inorganik iki veya daha fazla malzemenin bir araya gelmesiyle fiziksel olarak karıştırılmış bileşimi mevcut bileşenlerin en iyi özelliklerini sergileyen yahut birbiri içerisinde var olan özellikleri bir üst seviyeye çıkaran malzemelerdir. Bir çok farklı malzeme bir araya getirilip çok farklı kompozit malzeme üretimi sağlanabilmektedir. Buna yönelik kompozit malzemelerin genel olarak sınıflandırılması Şekil 1.12’de özetlenmiştir. Elyaf takviyeli kompozit malzemeler de polimer matrisi ve elyaf liflerinin bir araya gelmesiyle oluşur.



Şekil 1.12. Kompozit malzemelerin genel olarak sınıflandırılması (William ve Callister, 2001)

Elyaf takviyeli kompozitlerde yapı: elyaf, matris ve ara bölgeden oluşmaktadır (Şahin, 2015). Elyaf takviyeli kompozit malzemelerde önemli olan matris türü, elyaf türü, elyaf boyutu, elyafların yönü gibi özelliklerdir. Örneğin kesikli elyaf içeren malzemelerde matris içinde elyaflar gelişi güzel dağılır ve bu durum malzemenin izotropik davranmasına sebep olur. Anizotropi ve izotropi malzemenin mukavemetini etkileyen faktörlerdir. Malzeme içerisinde düzenli yapı anizotropik özellik meydana getirir ve anizotropi yönünde özellikler maksimize olur. Elyaf takviyeli kompozitlerde elyafın görevi malzeme üzerine yük uygulandığında bunu taşıyabilmesi ve dayanım sağlaması aynı zamanda da malzeme rijitliğini korumasıdır. Matris olarak ise termoset ve termoplastik malzemeler kullanılan kompozitlerde başta hafiflik ve dayanım endüstriyel anlamda tercih edilmelerine sebep olmaktadır. Hafiflik, yük taşıma kabiliyeti ve maliyeti düşürülmüş malzeme grubu olarak termoplastik malzemeler günümüzde otomotiv endüstrisi ve havacılık sanayinde tercih edilmektedir. Özellikle PP malzemenin maliyet olarak uygun olması sebebiyle PP matrise sahip elyaf takviyeli malzemeler oldukça revaçtadır. Elyaf takviyesi olarak ise yine dayanımı ve hafifliği maliyeti sebebiyle cam elyaf takviyeli malzemeler en çok tercih edilen elyaf takviyeli kompozitlerdendir. Bu kompozit içerisinde yer alan cam elyaflar sürekli cam elyaf veya kırılmış cam elyaflardan meydana gelmektedir. Şekil 1.13'te gösterilen şekilde matris içerisinde cam elyafların bulunma şekli ve boyutu da kompozit malzemenin dayanımına etki etmektedir. Kompozit içerisinde yer alan elyaf çapları 3 ve 20 mikrometre arasında değişiklik göstermektedir. Cam elyaf takviyeli kompozit malzemelerin

tercih edilme sebepleri ise, eriyik halde yüksek mukavemetli lif haline getirilebilmeleri halihazırda temin edilebilir ve üretim yöntemi olarak ekonomik olmaları, plastik matris içerisinde gömülü olduğu durumda bir elyaf olarak oldukça güçlü olmaları ayrıca polimer matris içerisinde gömülü olduğu durumda inert olması ve bununla birlikte korozif ortamlarda kullanılabilir olmalarıdır. Tüm bunların yanında elyaflar “boyutlandırma (ing.: size)” diye adlandırılan işlemlerin ardından yüzeyinin zarar görmesi önlenir ve bununla birlikte bulunduğu matris ile reaksiyon göstermesi önlenmiş olur (William ve Callister, 2001).

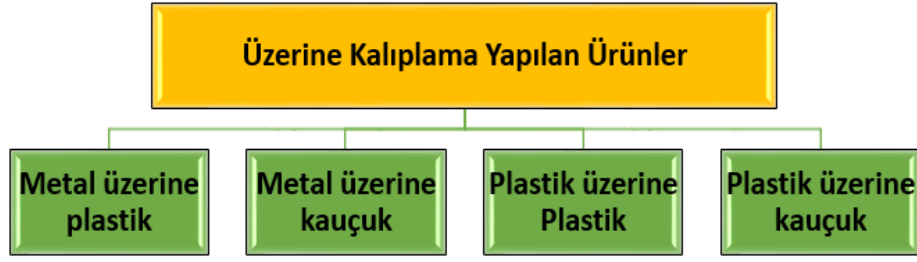


Şekil 1.13. Cam elyafli kompozitlerde, elyaf formları

### 1.5. Polimerlerde Üzerine Kalıplama (Overmolding) Yöntemi

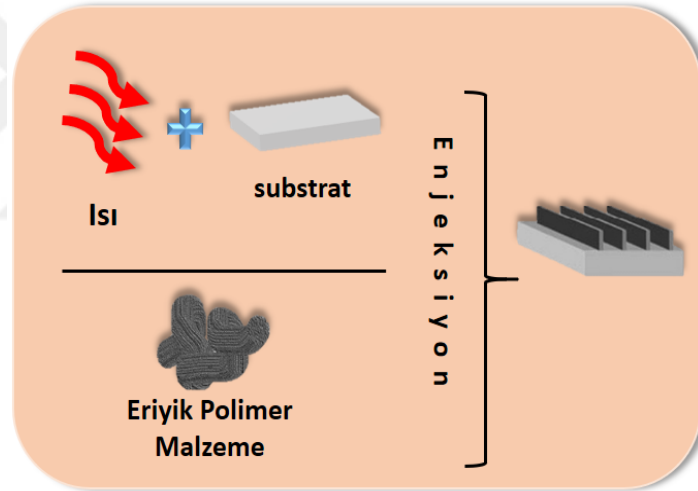
Günümüzde artan araç kullanımı, gelişen havacılık ve uzay teknolojileri artan enerji tüketimini de beraberinde getirmiştir. Enerji kaynaklarının çoğunluğunun yenilenemez kaynaklardan elde edilmesi ve sınırlı olması da otomotiv ve havacılık endüstrisinin araç ve ekipman hafifletmeye yönelmesine sebep olmuştur. Ağırlığı fazla olan metal malzemelerin yerini alabilecek polimer malzemeler tercih edilmeye başlanmış ve bununla birlikte hem maliyet, hem dayanım, hem de hafiflik yönünden polimer malzeme ve polimerik kompozit malzemeler önem kazanmaya başlamıştır (Nguyen vd., 2013b). Hafif ürün geliştirme fikirleri ön plana çıkmaya başladıkça bunları gerçekleştirmek için de yeni prosesler geliştirilmeye başlanmıştır. Birçok farklı malzemenin bir araya getirilmesinde üzerine kalıplama yöntemi kullanılabilir (Şekil 1.14). İki farklı polimer bazlı malzemenin bir arada sağlam şekilde bulunmasını sağlayan üzerine kalıplama (ing.: overmolding) yöntemi de bu sayede geliştirilmiştir.





Şekil 1.14. Üzerine kalıplama yönteminde kullanılan farklı malzemeler

Üzerine kalıplama işlemi ile kısa sürede ve sürekli sistemde karmaşık yapıları bile son ürün olarak elde etmek mümkündür. Bu yöntemle ilişkin temel elemanlar Şekil 1.15'te verilmiştir. Burada substrata verilen ısı hem şekillendirme hem de substrat matrisini eriyik hale getirmeyi amaçlamaktadır. Eriyik halde bulunan polimer malzemenin enjeksiyon cihazında basınç etkisiyle substrat yüzeyine kalıplanmasıyla son ürün elde edilebilmektedir.



Şekil 1.15. Üzerine kalıplama yönteminin basit görseli

Polimer malzemelerde üzerine kalıplama öncelikle ön ısıtma işlemi ve ısıllı şekillendirme ile başlamaktadır (Carello vd., 2017). Substrat olarak kullanılacak malzeme uygun ürün şeklini alabilmek için öncelikli olarak ısıllı işleme tabi tutulmaktadır. Burada substrata şekil vermenin yanında, matrisin üzerine kalıplanacak malzeme ile eriyik fazda basınç etkisiyle birleşmesi de sağlanmaktadır. Üzerine kalıplama işleminin basamakları, eriyik fazda bulunan malzemenin substrat yüzeyine temas etmesi, burada polimer zincirlerinin yüzeye interdifüzyonu ve hem substrat hem de üzerine kalıplamada kullanılacak malzemenin birlikte katılması şeklinde gerçekleşmektedir. Ara yüzeye temasta önemli bir parametre de her iki malzemenin

çözünürlük parametrelerinin birbirine yakın olmasıdır. Çözünürlük parametreleri birbirine yakın olan malzemelerde yüzeyi ıslatılabilirlik ve ara yüzeye zincirlerin interdifüzyonu artmaktadır (Candal vd., 2019).

Üzerine kalıplamada en temel nokta iki malzemenin birbirine temas ettiği ara yüzey noktasıdır. Burada malzemelerin birbirine ne denli tutunduğu büyük öneme sahiptir. Ara yüzey yapışmasının etkinliğine malzemelerin içeriğinden proses parametrelerine kadar pek çok sebep etki etmektedir. Ayrıca malzemelerin amorf veya kristalin özellikte olması gibi parametreler ve yüzey pürüzlülüğü de ara yüzeyde yapışmasını etkileyen faktörlerdendir.

TPE malzemeler, kauçuk malzemeler ve termoplastik malzemeler ile kıyaslandığında kayda değer bir ilerleme göstererek endüstriyel anlamda tercih edilen malzemeler arasında yer almaktadır. Üzerine kalıplama prosesinde de kendine yer edinen TPE malzemelerin en büyük tercih edilme sebepleri arasında geleneksel kauçuklara kıyasla farklı malzemeler ile bir araya getirilip ömrünün tamamlayan ürünlerin, TPE'nin geri dönüştürülebilir özelliği sayesinde atık olumunu azaltması ve yeniden kullanılabilir malzemeler olmalarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca TPE malzemeler yüksek üretim hızları sayesinde kauçuk ile hazırlanan ürünlere kıyasla daha kısa süreli son ürün üretim aşamasına sahiptirler. Özellikle yumuşak TPE'ler (shore"A" 65 altında) sert bir tabaka üzerine kalıplanabilme özelliği ile de dikkat çekmektedirler. Bu uygulamalar arasında ise diş fırçaları, elektrikli alet sapları, kulplar ve topuzlar gelmektedir. Ayrıca yumuşak TPE'lerin üzerine kalıplamada kullanılması ile yumuşak bir yüzey ve gelişmiş kavrama etkisi elde edilebilmektedir. TPE'ler ayrıca üzerine kalıplama ile "dokunma ve hissetme uyumluluğu" sunabilir.

Üzerine kalıplamanın önemli noktaları olan iki malzemenin birbiri ile mükemmel teması, yüzeyin ıslatılabilirliği, ara yüzeyde eriyik fazda zincir interdifüzyonu ve katılma TPE malzemelerin üzerine kalıplanmasında da geçerlidir. Örneğin EPDM/PP içerikli TPE malzemenin pliolefinik bir malzeme olan PP üzerine kalıplanmasında ara yüzey temas alanının iyi olması ve ara yüzey yapışma kuvvetinin yüksek olmasının bir sebebi bu iki malzemenin çözünürlük parametrelerinin birbirine yakın olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sayede TPE malzeme eriyik fazda PP yüzeyini ıslatabilir ve ara yüzeyde her iki malzemenin zincirleri interdifüze

olabilmektedir. Zincirler bir araya geldiğinde dolaşıklık meydana getirebilir veya her iki malzemenin kristallenebilen fazları eş kristallenme gerçekleştirip katılaşabilir. Tüm bunlar iyi bir ara yüzey etkileşimini ve beraberinde kuvvetli bir ara yüzey yapışmasını meydana getirir (Weng vd., 2000).

### **1.6. TPV'nin SCT-PP Kompozit Üzerine Kalıplanması**

Bu tez çalışması kapsamında literatürde ilk kez substrat olarak sürekli cam elyaf takviyeli PP matrisli kompozit üzerine TAC ve POSS koajanları kullanılarak hazırlanan TPV malzemeleri üzerine kalıplanarak bu iki malzeme arasındaki ara yüzey yapışmasını incelemek adına T şekilli test numuneleri elde edilmesi amaçlanmaktadır. Ara yüzey yapışması incelenirken TAC koajanı ve buna alternatif olabilecek POSS nano parçacıklarının çapraz bağlanmaya, kristallenmeye ve bu iki durumun da ara yüzey yapışmasına olan etkisinin incelenmesi amaçlanmaktadır.

### **1.7. Kullanılan Cihazlar ve Malzeme Üretimi**

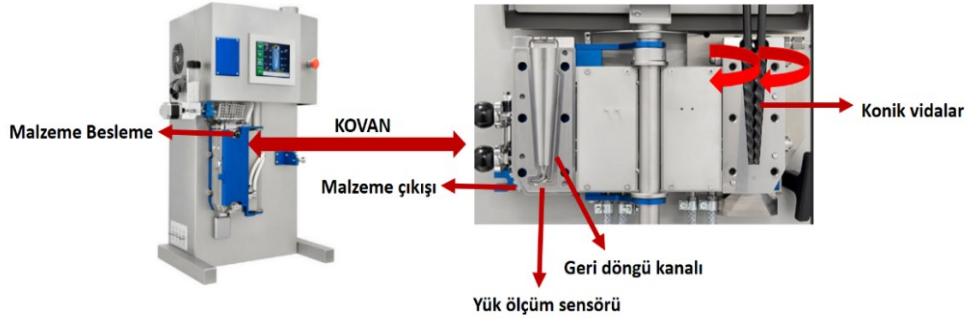
Tez çalışmasının bu bölümünde test numuneleri hazırlanırken kullanılan cihazlar hakkında teorik bilgiler verilmiştir.

#### **1.7.1. Numunelerin hazırlanması**

Ekstrüzyon işlemi katı halde beslenen polimer malzemenin sıcaklık ve kayma kuvvetleri etkisiyle eriyik faza geçmesini ardından işlenebilmesini sağlayan bir yöntemdir. Ekstrüzyon işlemi sürekli bir proses olduğu için endüstride sıklıkla tercih edilen bir polimer işleme yöntemidir.

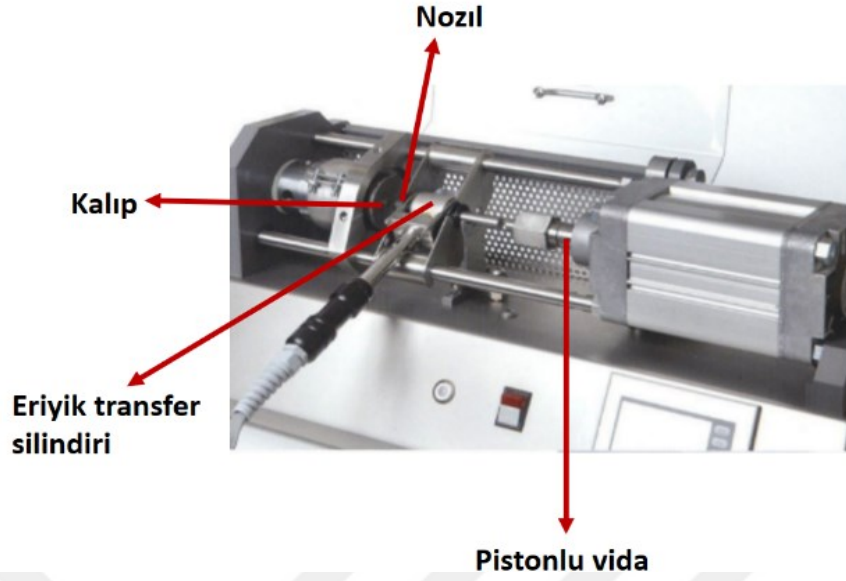
Ekstrüzyon işleminde kullanılan ekstruderler, vida sayısı, vidanın dönüş yönü ve burğu tipine göre farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıklar çeşitli polimerlerin işlenmesinde kolaylık sağlamaktadır. Çift vidalı ekstruderler, tek vidalı ekstruderler ile kıyaslandığında yüksek verim, etkin karıştırma ve ısı üretimi gibi konularda daha kullanışlıdır. Ayrıca çift vidalı ekstruderler, tek vidalı ekstruderler ile işlemesi zor olan malzemeleri daha toleranslı ekstrüzyon koşullarında başarı ile işlenmesine olanak tanır. Vidaların dönüş yönü göz önünde bulundurulduğunda ise eş yönlü dönen vidalar, zıt yönlü dönen vidalara kıyasla harmanlama açısından daha homojen bir karışım elde edilmesini sağlamaktadır.

Ekstruderlerin en önemli ekipmanları vidalarıdır. Vidalar polimer malzemenin eritilmesi ve homojen olarak karıştırılmasında rol oynayan en önemli araçtır. Farklı türde polimerlere göre vidaların burgu ayarı yapılabilmektedir. Bu sayede farklı özellikteki polimer malzemeler kolaylıkla işlenebilmektedir. Eş yönlü dönen, çift vidalı laboratuvar tipi ekstrudere ait görsel Şekil 1.16’da verilmiştir.



Şekil 1.16. Eş yönlü dönen çift vidalı laboratuvar tipi ekstruder ve kovan görseli

Enjeksiyonla kalıplama ise plastik sektöründe ürün hazırlamada en çok kullanılan yöntemdir. Enjeksiyonla kalıpla işleminde basamaklar plastikleştirme, enjeksiyon soğutma ve kalıplama şeklinde meydana gelmektedir. Bu yöntem basınç ile eriyik fazda bulunan polimer malzemenin mevcut kalıp içerisindeki şekli almasına dayanmaktadır. Enjeksiyonla kalıplama işleminde önemli olan, polimer malzemenin amorf ya da kristalin olması, basınç, sıcaklık ve malzemenin eriyik akış indeksi (ing.: Melt Flow Index-MFI) gibi parametrelerdir. Burada önemli olan bir diğer parametre de kullanılacak olan kalıptır. Elde edilmek istenen ürüne ve ürünün sağlıklı bir şekilde elde edilmesinde kullanılacak kalıp büyük öneme sahiptir. Enjeksiyon kalıpları cihaz içerisinde yerleştirilerek polimer malzemeyi istenen şekilde elde etmeyi sağlar. Kalıp tasarımı istenen son ürüne göre farklılık göstermektedir. Bazı kalıplar tek besleme ile ard arda besleme ile son ürünü elde etmemizi sağlarken bazı kalıplarda ise iki farklı polimer eş zamanlı beslenerek son ürün elde edilebilir. Üzerine kalıplama gibi işlemlerde ise kalıp içerisine önce substrat görevini göreceğ olan polimer enjekte edilip ardından üste kalıplanacak polimer enjekte edilmektedir. Bazen ise substrat hazırda bulunan kompozit, metal, kauçuk veya plastik olabilmektedir. Kalıp içerisine yerleştirilen bu substratlar üzerine ikinci malzeme enjeksiyonla kalıplanmaktadır. Enjeksiyon ile kalıplama da kullanılan laboratuvar tipi enjeksiyon cihazının kısımları Şekil 1.17’de belirtilmiştir.



Şekil 1.17. Laboratuvar tipi enjeksiyon cihazı

## 1.7.2. Karakterizasyon yöntemleri

Tez çalışmasının bu bölümünde yapılan çalışmaya ilişkin kullanılan test yöntemlerinin amaçları ve bu test yöntemleri ve analizler gerçekleştirilirken kullanılan cihazlar hakkında genel bilgiler verilmiştir.

### 1.7.2.1. Çapraz bağ yoğunluğu

Elastomer malzemelerin karakteristik özelliklerini belirlerken en önemli parametrelerden birisi şişme derecesi ve çapraz bağ yoğunluğudur. Elastomer içerikli malzemelerin mekanik özelliklerine de etki eden en büyük faktörlerden biri yine çapraz bağ yoğunluğudur. Şişme testi yapılırken ağırlığı ölçülen elastomer malzeme solvent içerisinde şişme dengesine ulaşana kadar bekletilir ve ardından tekrar ağırlığı ölçülür (Mark, 1982). Flory-Rehner eşitliğine göre malzemeye ait şişme derecesi ve çapraz bağ yoğunluğu belirlenmiş olur. Bu tez çalışmasında şişme derecesi ve çapraz bağ yoğunluğu hesaplanırken aşağıdaki denklemler kullanılmış ve sonuçlar EPDM+PP olarak belirlenen “ $\mathcal{V}_e$ +PP” şeklinde nitelendirilmiştir. Kullanılan hesaplama formülleri Denklem 1.1 ve 1.2’de verilmiştir (Flory, 1953; Flory ve Rehner, 1943; Parker vd., 2007).

$$(\mathcal{V}_e + PP) = \frac{\rho}{M_c} = \frac{-[\ln(1-\varphi) + \varphi X_1 \varphi^2]}{(V_0 \varphi)^{1/3}} \quad (1.1)$$

Burada  $M_c$  çapraz bağlı noktalar arasındaki ortalama molekül kütlesini (g/mol),  $\rho$  örnek yoğunluğunu ( $\text{g/cm}^3$ ),  $V_0$  kullanılan solventin molar hacmini (sikloheksan için  $108,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ),  $X$  polimer-solvent etkileşim parametresini, bu öalışmada 0,315 olarak alınmıştır ((Dikland vd., 1993), ve  $\varphi$  EPDM'in hacim fraksiyonunu ifade etmektedir. Bu hacim fraksiyonu Denklem 2.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\varphi = \frac{\frac{W_0}{\rho}}{\frac{W_s - W_0}{\rho_1} + \frac{W_0}{\rho}} \quad (1.2)$$

Burada  $W_0$  örneğin kütlesi (g),  $W_s$  şişmiş örneğin kütlesini (g),  $\rho_1$  ve  $\rho$  sırasıyla sikloheksan ve EPDM'in yoğunluğunu ( $\text{g/cm}^3$ ) ifade etmektedir. Örnek yoğunlukları belirlenirken Arşimet prensibi ile çalışan Mettler Toledo marka yoğunluk ölçüm cihazı kullanılmıştır.

#### 1.7.2.2. Diferensiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Termal analizler sıcaklık ile değişen fiziksel özellikleri ve bu özelliklerin ölçümünü kapsar. Diferensiyel taramalı kalorimetri cihazı da, sıcaklık ile değişen polimer malzemenin yapısındaki fiziksel değişimleri gözlemlemek ve bu değişimler sırasında açığa çıkabilecek entalpi farklarını veya entropi değişimlerini hesaplamak amaçlı kullanılan bir termal analiz cihazıdır. Ölçüm yapılırken numunenin yansıra bir de referansa ihtiyaç duyulur ki referansın amacı numunede termal geçişler esnasında meydana gelen sıcaklık farkını ölçebilmektir. Numunede termal bir geçiş meydana geliyorsa sıcaklığı çevresinden farklı olur. Örneğin kristal yapılara sahip bir polimer malzeme ısıtılıyorsa erime esnasında termal bir geçiş meydana gelir ve numunenin sıcaklığı ( $T_s$ ) program sıcaklığının altına düşer. Bu durumda referans sıcaklığı ( $T_r$ ) negatif olur ( $\Delta T = T_s - T_r$ ). Böylelikle DSC ile ölçülen sıcaklık farkından cihaz erime entalpisi değeri belirlenebilir. Tersi işlem uygulandığında ise numune soğutulmaya başlandığında kristallenme ekzotermi belirlenebilir (Campbell vd., 2000).

DSC analizi ile standart olarak, sabit bir ısıtma veya soğutma hızında polimer malzemeye ait camsı geçiş sıcaklığı (Glass transition temperature,  $T_g$ ), erime sıcaklığı (Melting temperature,  $T_m$ ) ve erime entalpisi ( $\Delta H_m$ ), kristallenme sıcaklığı (Crystallization temperature,  $T_c$ ) ve kristallenme entalpisi ( $\Delta H_c$ ) değerleri

belirlenebilir. Ayrıca kürlenme ile bağ oluşumu sıcaklığı veya bağ oluşum entalpisi değerleri de belirlenebilmektedir (Guo, 2016).

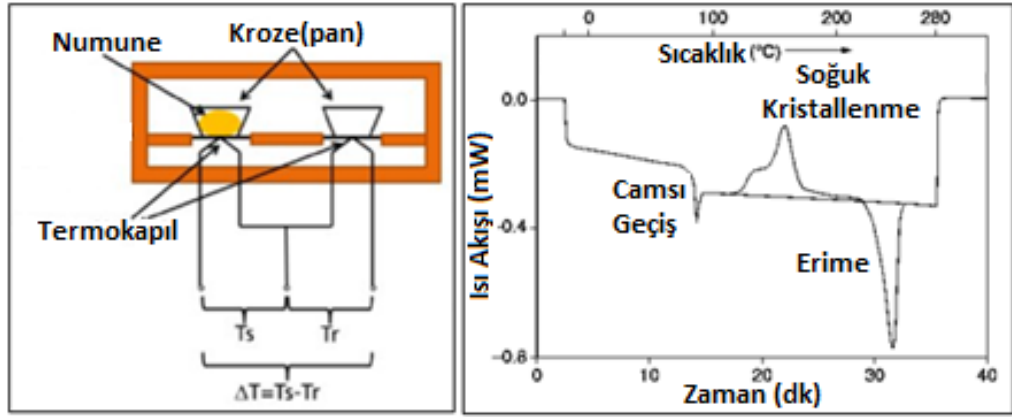
Tablo 1.2. Polimer Malzemeye ait DSC cihazı ile belirlenebilir özellikler

<b>DSC Analizi ile belirlenebilen durumlar</b>	
Polimer malzemeyi teşhis	Saflığın belirlenmesi
Kristallenme hızı ve reaksiyon hızı	Kalite kontrolü
Kristallenme derecesi	Faz diyagramı
Camsı geçiş olayı	Termal ve oksidatif kararlılık
Isı kapasitesi	Çekirdeklenme olayı
Entalpi geçişleri	
Termal iletkenlik	
Kopolimer ve polimer karışımlarının analizi	

Polimer malzemeler için DSC analizinin gerçekleştirilme amaçları Tablo 1.2’de özetlenmiştir (Guo, 2016). Ayrıca cihaz görünümü ve çalışma prensibi şematik gösterimi Şekil 1.18’de belirtilmiştir. Poli(etilen traftalat) (PET) için ısıtmaya bağlı DSC eğrisi Şekil 1.19’da gibi elde edilmiştir. Bu eğri üzerinde  $T_g$ , soğuktan krisatallenme sıcaklığı  $T_{cc}$  ve  $T_m$  gözlenmiştir.



Şekil 1.18. DSC cihazı numune yerleştirme ve fırın görseli( URL-1)



Şekil 1.19. DSC şematik gösterimim ve saf PET için DSC termogramı

DSC analizi ile ayrıca kristallenebilen malzemeler için, malzemenin yüzde kristalinite değeri (% $X_c$ )de hesaplanabilmektedir. Kristallenebilen malzemeler için DSC analizlerinde tek basamaklı ısıtma esnasında ısıtma hızına bağlı olarak gözlenen soğuktan kristallenme veya çift basamaklı ısıtma esnasında meydana gelen eriyikten kristallenme piklerinin entalpi değerleri kullanılarak malzemelerle ait % $X_c$  değerleri hesaplanabilmektedir (Furushima vd., 2019; J. X. Li vd., 1999; Ramaraj vd., 2012). % $X_c$  değeri DSC termogramında eriyikten kristallenme piki olduğu durumda Denklem 1.3'e göre hesaplanmaktadır.

$$\%X_c = \left( \frac{\Delta H_{m,c}}{\Phi H_f^*} \right) * 100 \quad (1.3)$$

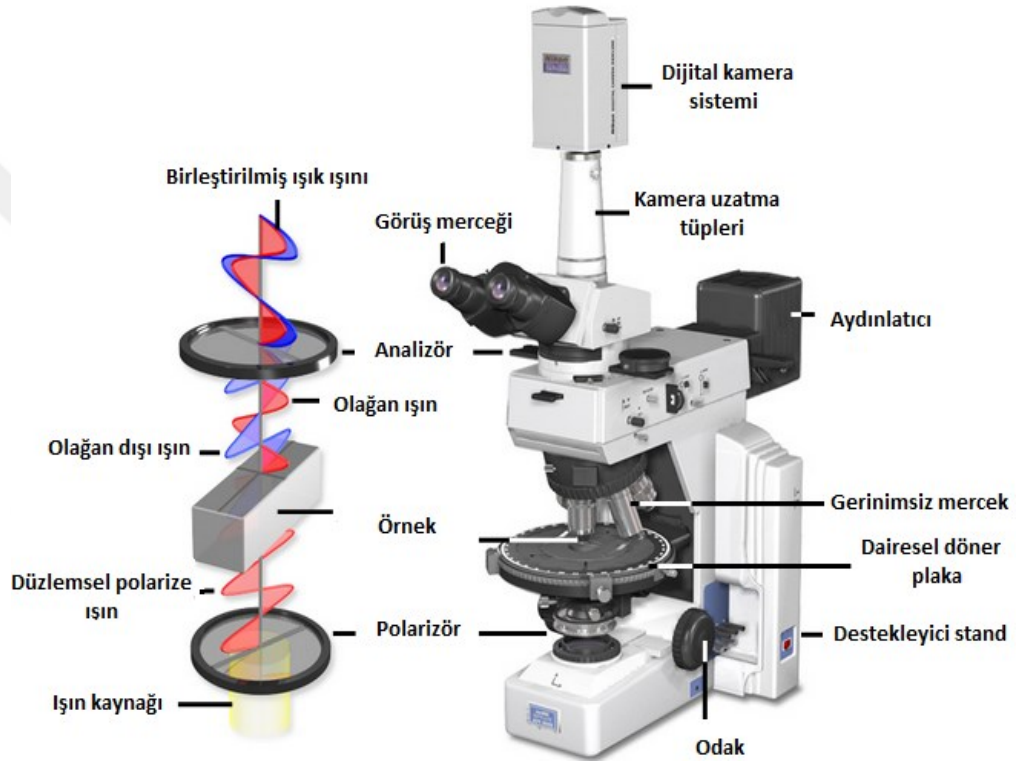
Burada % $X_c$  yüzde kristalinite değerini,  $\Delta H_{m,c}$  DSC termogramında eriyikten kristallenme piki entalpi değerini,  $\Delta H_f^*$  kristallenebilen malzemeye ait %100 kristalin olduğu durumdaki literatürde bulunan entalpi değerini,  $\Phi$  ise malzeme içerisindeki kristalin fazın fraksiyonunu belirtmektedir.

### 1.7.2.3. Polarize optik mikroskop (POM)

Polarize ışık mikroskobu yüksek dereceli hassasiyeti sayesinde çeşitli anizotropik numunelerin nitel ve nicel analizlerini gerçekleştirmek üzere kullanılmaktadır. Farklı türdeki gazlar, sıvılar, camlar ve kübik kristaller içeren izotropik malzemeler, tüm yönlerde incelendiğinde aynı optik özellikleri gösterir. Bu malzemelerin yalnızca bir kırılma indisi mevcuttur ve içlerinden geçen ışığın titreşim yönü üzerinde herhangi bir kısıtlaması bulunmamaktadır. Diğer taraftan tüm katı malzemeler içerisinde %90'ı



anizotropik malzemelerdir ve üzerine gelen ışığı kristalografik eksenlerle yönelimine göre değişen optik özelliklere sahiptir. Hem maddeden geçen ışığın yayılma yönüne hem de titreşim düzlemi koordinatlarına bağlı olarak bir dizi kırılma indisi gösterirler. Daha da önemlisi, anizotropik malzemeler ışın bölücü olarak hareket eder ve ışık ışınlarını iki ortogonal bileşene böler. Polarize mikroskopi tekniği, anizotropik malzemeler hakkında bilgi elde etmek için aynı optik yol boyunca yeniden birleştirildiklerinden, bölünmüş ışık ışınlarının girişiminden yararlanır.

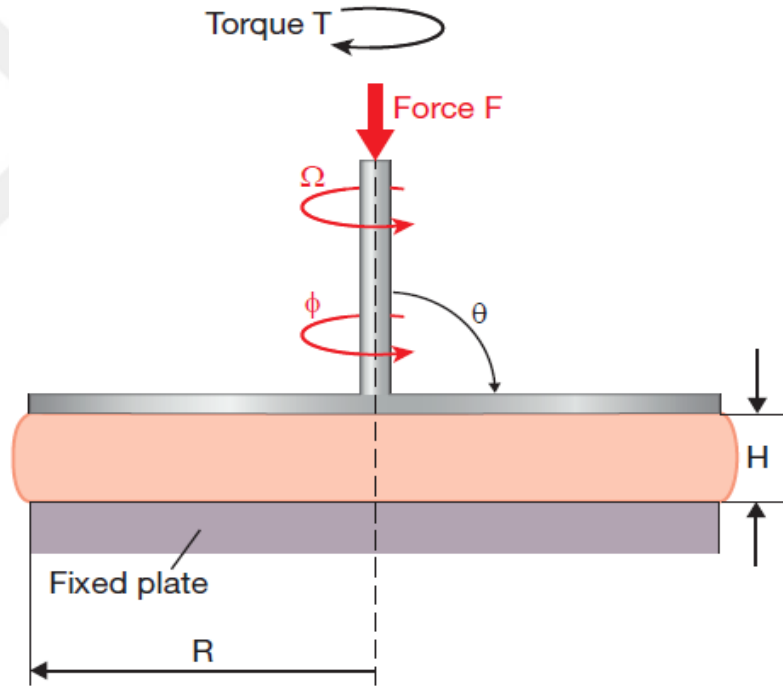


Şekil 1.20. Polarize optik mikroskop genel görüntüsü ve kısımları

Nitel özelliklerin belirlenmesi adına polarize mikroskop yaygın olarak kullanılmaktadır. Cihaz içerisinde görüntü alabilmek adına numuneden önce bir polarizör ve optik ışık yolunda konumlandırılmış bir analizör bulunmaktadır (Şekil 1.20). Görüntü kontrastı, karşılıklı olarak dik düzlemlerde polarize olan iki ayrı dalga bileşeni üretmek için düzlem polarize ışığın çift kırılması ve analiz numunesi ile etkileşiminden kaynaklanır. Kontrast artırıcı tekniği sayesinde malzemelerin yapısı ve bileşimi ile ilgili ayrıntılı bilgi vermeyi sağlar. POM sayesinde kristallenebilen malzemelerde sferülit kristaller ve bu kristal yapılan sıcaklık değişimine bağlı büyümesi incelenebilmektedir (URL-2).

#### 1.7.2.4. Reolojik analiz

Reoloji, malzemenin stres altındaki deformasyonu ve akış davranışı olarak tanımlanmaktadır. Polimer malzemelerin uygulamalarında eriyik özellikleri önem kazanmaktadır ve özellik polimerin reolojisi ile doğrudan ilişkilidir (Dealy ve Larson, 2006). Bu durum TPE malzemeler için de geçerlidir. Özellikle enjeksiyon işlemlerinde TPE malzemelerin reolojik özellikleri ön plana çıkmaktadır (Lima ve Magalh, 2015). Malzemelerin reolojik özellikleri belirlenirken kullanılan paralel döner plakalı reometre Şekil 1.21’de gösterilmiştir. Malzemelerin reolojisi belirlenirken belirlenen frekans aralığında değişen gerinim uygulanarak yüksek ve düşük gerinim farkı hesaplanır ve malzemenin viskoz mu elastik mi yoksa viskoelastik mi olduğu belirlenir.



Şekil 1.21. Paralel plaka reometre cihazı şematik gösterimi (Osswald, 2015)

Elastik malzemelerde gerinim ve gerilim verileri aynı fazda gelirken bu elastik özellik Hook kanunu ile ifade edilmektedir. Viskoz malzemelerde gerilim ve gerinim sinyali arasında 90 derecelik faz farkı meydana gelmektedir. Bu durum Newton’un ideal viskozite kanunu ile belirlenmektedir. Viskoelastik davranıştaki malzemeler için ise gerinim ve gerilim arasındaki faz farkı elastik ( $0^\circ$ ) ve viskoz ( $90^\circ$ ) davranışlar arasında yer almaktadır (Dealy ve Wissbrun, 1999).

### 1.7.2.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

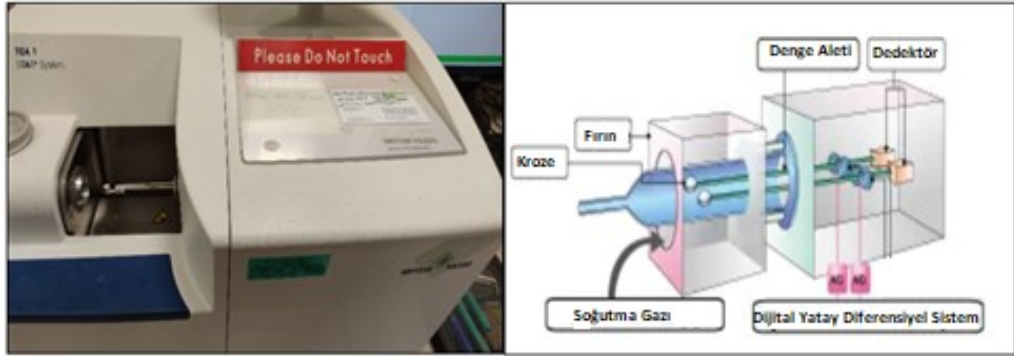
Termogravimetrik analiz ya da termogravimetri, kontrollü değişen sıcaklık ortamında ve kontrollü değişen atmosferde, polimer malzemenin kütlesindeki değişimin sıcaklığın ya da zamanın fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniktir (Menchzel ve Bruce Prime, 2009).

Numuneye ait ısı direnci bozunma sıcaklığına ( $T_d$ ) bağlıyken termal kararlılığı numuneye ait toplam kütle kaybı hesaplanarak elde edilmektedir. Malzemenin ısı direnci yapısında bulunan elektrolit matris ile belirlenir. Isıl direnç, bu matristeki zincirlerin sürekli olarak ısı ortama maruz bırakıldığında orijinal yapılarını korumaları olarak değerlendirilir. Bozunma sıcaklığının üzerine çıkıldığında ise numune ısıya karşı hassas hale gelir ve yapısında oksitler oluşarak deformasyona uğrar ardından ağırlık kaybı meydana gelir, aynı zamanda bu durum numunenin termal kararlılığını da gösterir. Artan sıcaklık ile bu kararlılık bozulur ve bozulmaya başladığı nokta malzemenin de ısı bozunmaya başladığı nokta olarak tanımlanır. (Grohens ve Jyotishkumar, 2015).

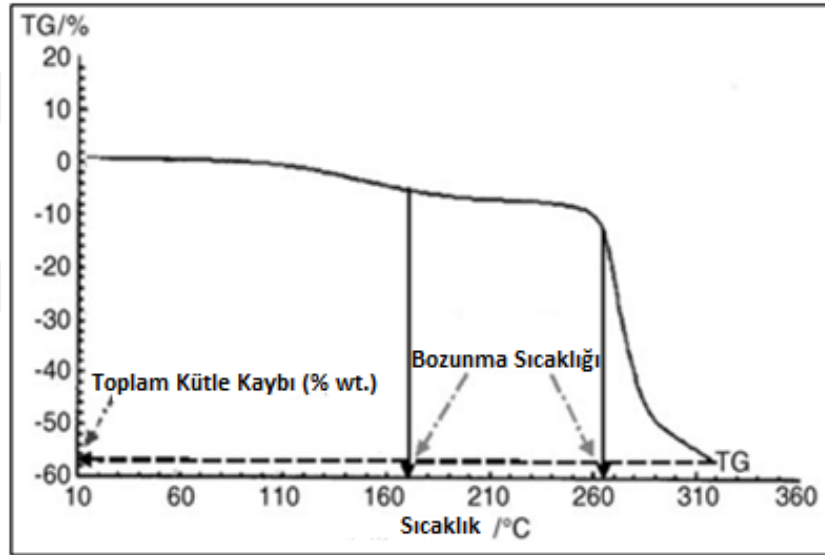
Genel olarak ticari TGA cihazlarında sıcaklık aralığı ortam sıcaklığından 1000°C'ye veya daha üzerine çıkabilir ve bu sıcaklık aralığı polimer uygulamaları için yeterlidir. Terazide yerleştiren numune etrafında azot, argon ya da helyum gazları kullanılarak inert bir ortam oluşması sağlanır. İnert ortam sayesinde oksijenin veya havanın oksitleyici, indirgeyici özelliği ortadan kaldırılmış olur. Isıtma ile birlikte polimerlerde kütlede azalma meydana gelirken ısıtma hızının yavaş olması durumunda bozunmadan önce oksidasyona bağlı kütle artışı gözlenebilir (Menchzel ve Bruce Prime, 2009).

Testin yapılışında Şekil 1.22'te görüldüğü gibi darası alınmış bir pan içerisine koyulan numune fırın içerisinde dengeye gelmiş bir terazi üzerine yerleştirilir ve ardından bilgisayarlı program ile kontrollü bir şekilde numuneye sıcaklık artışı uygulanır (Kilic, 2019). Polivinil klorür (PVC) için yapılan TGA ölçümlerinde sıcaklık artışına karşılık numunenin kütle kaybı değerleri belirlenmiş ve Şekil 1.23'deki gibi bir termogram elde edilmiştir. PVC malzeme yoğun olarak 160-260°C aralığında kütle kaybına uğramış ve 310°C'ye geldiğinde kütle kaybını tamamlamış ve kalan kütle, kül miktarı

olarak nitelendirilmiştir. % kütle kaybına bakıldığında ise malzeme başlangıç kütlelerinin %60'ını kaybetmiştir (Grohens ve Jyotishkumar, 2015).



Şekil 1.22. TGA cihazı ve kesit görseli (URL-4)



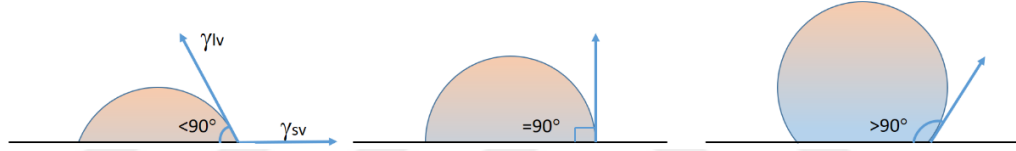
Şekil 1.23. Saf PVC malzeme için TGA termogramı

#### 1.7.2.6. Termodinamik yapışma işi (TWA)

Temas açısı, malzemenin yüzey enerjisi yüzey, heterojenitesi ve yüzey pürüzlülüğü bilgilerini veren fizikokimyasal bir test yöntemidir (Amin vd., 2007). Ölçülen temas açısı değerleri, farklı üç faza ait (katı, sıvı, gaz) kesişim noktasındaki sıvı fazın oluşturduğu geometrik açı değerini ifade eder. Bu denge halindeki temasta bulunan üç faz için kullanılan yaygın eşitlik Young eşitliğidir (Denklem 1.4) (Lee ve Yuan, 2013; Marmur, 1996).

$$\gamma^{SV} = \gamma^{SL} + \gamma^{LV} \cos\theta \quad (1.4)$$

Eşitlik 2.4'te verilen “ $\gamma^{SV}$ ” katı-buhar arasındaki yüzey gerilimini, “ $\gamma^{SL}$ ” katı-sıvı arasındaki yüzey gerilimini ve “ $\gamma^{LV}$ ” ise sıvı-buhar arasındaki yüzey gerilimini temsil etmektedir. Kohezyon ve adhezyon kuvvetleri arasındaki fark temas açısının büyüklüğünü etkilemektedir. Kohezyon sıvı moleküllerinin kendi arasındaki çekim kuvvetini ifade ederken adhezyon yüzey ve sıvı molekülleri arasındaki çekim kuvvetini ifade etmektedir. Kohezyon kuvveti adhezyon kuvvetinden ne kadar fazla ise temas açısı değeri de o kadar büyük olur. Bu durumda sıvı molekülleri yüzeye tutunmayı reddeder. Adhezyon kuvveti kohezyon kuvvetinden büyük olduğunda yüzey sıvı tarafından ıslatılabilir olur. Şekil 1.24'de de gösterildiği gibi yüzey ile damla arası açı eğer  $35^\circ$  den küçük ise bu durumda malzeme hidrofildir, eğer ki  $35-90^\circ$  arası bir açı varsa kısmen ıslatılabilir bir malzemedir.  $90^\circ$  den büyük bir açı oluşuyorsa da hidrofobik yüzey olarak kabul edilir (Ozkoc vd., 2004).



Şekil 1.24. Düz bir yüzey üzerinde sıvı damlasının hidrofili hidrofob veya kısmen ıslatılabilir olması durumlarında açısı

Arayüzeyde kimyasal ve/veya fiziksel etkileşimleri belirlemek için termodinamik yapışma işi sıklıkla kullanılan bir metottur. Birbirine temas eden iki yüzey arasındaki özellikler yardımıyla ara yüzeyin termodinamik olarak yapışması hesaplanabilmektedir. Bu yöntemle göre iki faz arasındaki atomik veya moleküller arası etkileşimler sayesinde fazlar birbirine yapışır ve kuvvetli bir etkileşim sağlanmış olur. Toplam yüzey enerji bileşeni de bu iki bileşenin toplamı ile elde edilmektedir (Denklem 1.5) (Akovali vd., 1998; van Oss vd., 1988).

$$\gamma_i^{TOT} = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (1.5)$$

Metalik olmayan bir malzemeye ait (i) toplam yüzey enerji değeri  $\gamma_i^{TOT}$ , Lifshitz-van der Waals (LW)  $\gamma_i^{LW}$  ve asit baz bileşeni  $\gamma_i^{AB}$  gibi iki bileşenden meydana geldiği düşünülebilir.

Asit-baz bileşeni farklı iki türün, Lewis asidi ve Lewis bazı bileşenlerinden oluşmaktadır.  $\gamma_i^{AB}$  de serbest yüzey enerjisinin Lewis asidi bileşeni  $\gamma_i^+$ , ve Lewis bazı

bileşeninden  $\gamma_i^-$  oluşmaktadır. Denklem 1.6'ye göre  $\gamma_i^{AB}$ , bu iki serbest yüzey enerjisi değeri hesaplanarak elde edilmektedir.

$$\gamma_i^{AB} = 2(\gamma_i^+ \gamma_i^-) \quad (1.6)$$

Eğer (i) fazı  $\gamma_i^+$  veya  $\gamma_i^-$  değerlerinden sadece birine sahip ise bu durumda toplam serbet yüzey enerjisi değerine eklenmez ve zıt fazın (j) bileşeni ile etkileşimde bulunur.  $\gamma_i^{AB}$ 'de bulunan  $\gamma_i^+$  ve  $\gamma_i^-$  değerleri de temas açısı değerleri  $\theta$  yardımıyla Young Eşitliği (Denklem 1.7) ile hesaplanmaktadır 103-105.

$$(1 + \cos\theta)\gamma_i^{TOT} = 2[(\gamma_i^{LW}\gamma_j^{LW})^{\frac{1}{2}} + (\gamma_i^+\gamma_j^-)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_i^+\gamma_j^-)^{\frac{1}{2}}] \quad (1.7)$$

Katı bir yüzeye (i) ait LW bileşeni, katı yüzeye damlatılan polar olmayan sıvının (j) açılal değeri ile bulunabilir. Böyle olduğunda  $\gamma_j^{TOT} = \gamma_j^{LW}$  olur ve Denklem 1.8 kullanılarak hesaplanır. Bu sayede polar olmayan sıvının temas açısı değeri belirlenerek katı bir yüzeye ait LW bileşeni hesaplanmış olur.

$$(1 + \cos\theta)\gamma_j^{TOT} = 2(\gamma_i^{LW}\gamma_j^{LW})^{\frac{1}{2}} \quad (1.8)$$

Asidik ve bazik yüzey bileşenleri  $\gamma_L^+$  ve  $\gamma_L^-$  polar olmayan yüzey bileşeninin  $\gamma_L^{LW}$  bulunması için katı (S) yüzey iel etkileşimde bulunan  $\gamma_L$  yüzey gerilimine sahip bipolar bir sıvı (L) kullanıldığı durumda ise Denklem 1.9 ile belirlenebilmektedir.

$$(1 + \cos\theta_L)\gamma_L^{TOT} = 2[(\gamma_L^{LW}\gamma_S^{LW})^{\frac{1}{2}} + (\gamma_L^+\gamma_S^-)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_L^+\gamma_S^-)^{\frac{1}{2}}] \quad (1.9)$$

Denklem 1.8'e göre ikinci bir bipolar sıvı olduğu durumda da kullanılabilir. Katıya ait  $\gamma_s^+$  ve  $\gamma_s^-$  bileşenleri ve katı yüzeyinden ölçülen  $\theta_1$  ve  $\theta_2$  açıları kullanılmasıyla iki eşitlik meydana gelir ve bu eşitlikler  $\gamma_s^+$  ve  $\gamma_s^-$  için çözümlenir.

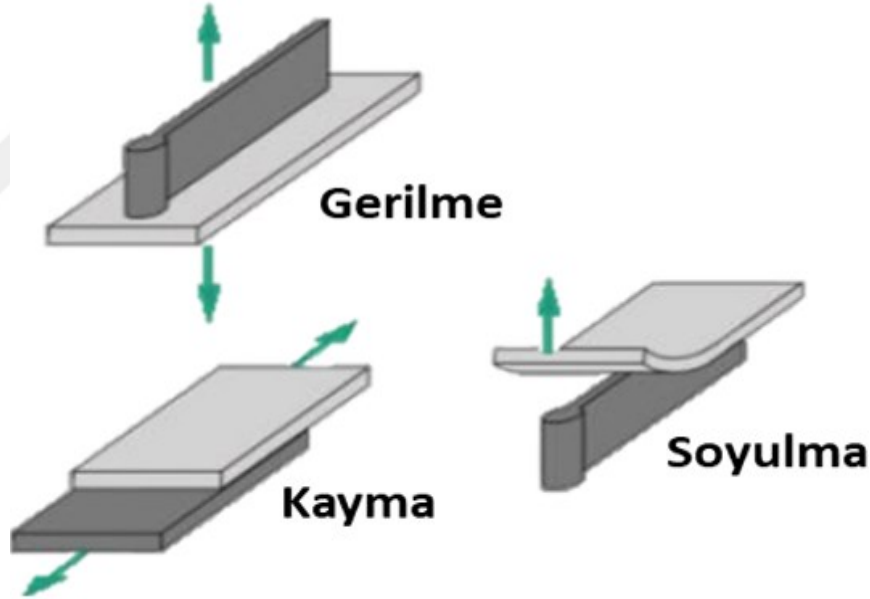
Temasta bulunan fazların TPE veya TPV fazı (1.faz) SCT-PP kompozit (2.faz) için yüzey enerjilerinin belirlenmesi ile yapışma işi ( $W_a$ ) Denklem 1.10 ve Denklem 1.11 kullanılarak hesaplanabilmektedir (Ozkoc vd., 2004).

$$W_a^{TOT} = W_a^{LW} + W_a^{AB} \quad (1.10)$$

$$W_a^{TOT} = 2[(\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW})^{\frac{1}{2}} + (\gamma_1^+ \gamma_2^-)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_1^- \gamma_2^+)^{\frac{1}{2}}] \quad (1.11)$$

### 1.7.2.7. Yapışma kuvveti ölçümü

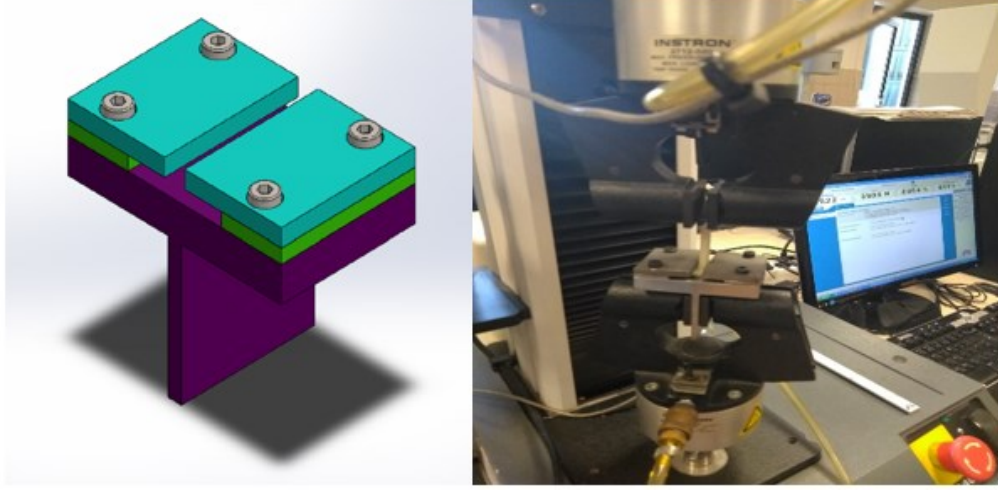
Yapışma kuvveti, aynı malzeme içeriğine sahip ya da farklı iki veya daha fazla tür malzemenin bir araya getirilmesi sonucu bir ara yüzeyin oluşması ve bu ara yüzeyde malzemelerin ne denli kuvvetli bir arada tutunduğunu ifade eden kavramdır. Yapışma kuvveti ölçümleri, bu değerin belirlenmesi adına farklı geometrilere sahip numuneler ile standart bir çekme cihazı kullanılarak ölçülebilmektedir. Numunelerin geometrilerine bağlı olarak (Şekil 1.25) soyulma testi (ing.: peeling), ara yüzey çatlak işi (ing.: essential work of interfacial fracture-EWIF) testi veya dik yönlü çekme testleri gibi yöntemler kullanılarak ara yüzeyde yapışma kuvveti ölçülebilir (Candal vd., 2019; Joppich vd., 2017).



Şekil 1.25. Ara yüzey yapışma kuvvetini test etmek amacıyla kullanılan farklı geometrilerde numuneler

Numunelerin ara yüzey yapışma kuvveti belirlenirken çekme testi cihazlarından faydalanılmaktadır. Ancak kullanılan test cihazları çoğu durumda çene yapısı olarak numunelerin test edilmesine uygun olmamaktadır. Bu gibi durumlarda numune geometrisine uygun olacak ve testin sağlıklı biçimde gerçekleşmesini sağlayacak aparatlara ihtiyaç duyulmaktadır. Şekil 1.26'te bu tez çalışması kapsamında, üzerine

kalıplama ile üretilen test numunelerinin ara yüzey yapışma kuvveti ölçülürken kullanılan çekme cihazı ve çekme aparatı verilmiştir.



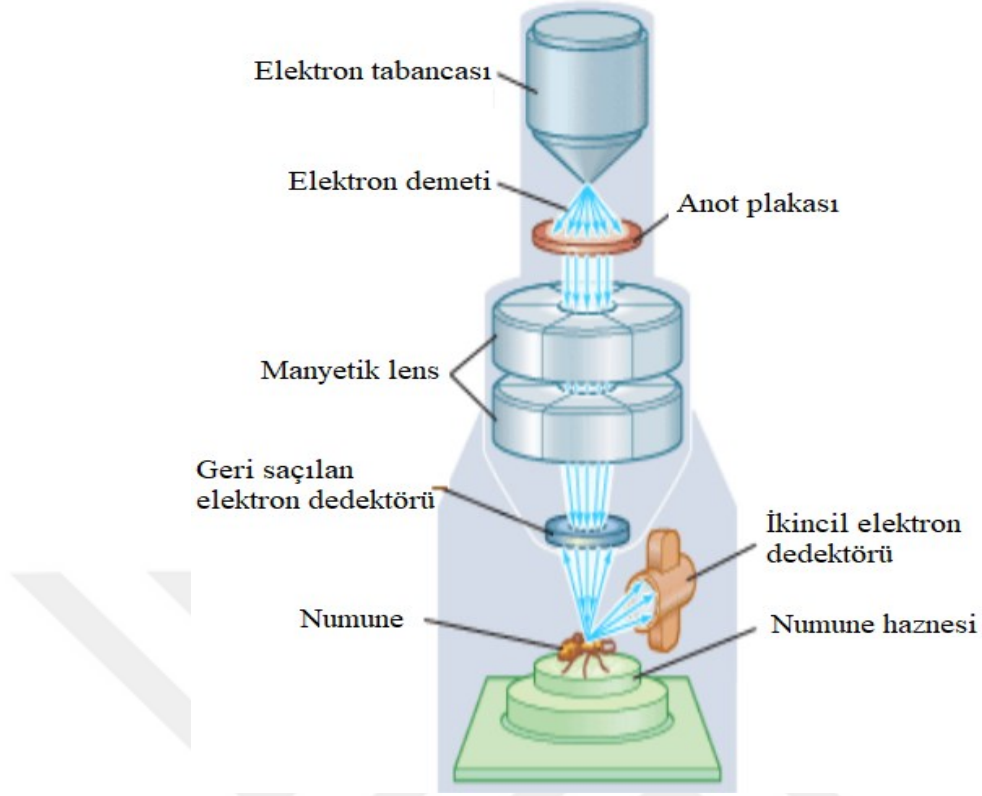
Şekil 1.26. Çekme cihazında ara yüzey yapışmasını test etmek amacıyla kullanılan çekme aparatı

T şekilli, gerilme ile test edilen numuneler için uygun olan bu aparat ile ara yüzey yapışması belirlenebilmektedir. Ara yüzey yapışma kuvveti olarak ise test sırasında uygulanan gerilme kuvvetinin maksimum olduğu değer, ara yüzey yapışma kuvveti olarak ifade edilmektedir ve yer değiştirmeye karşılık olan kuvvet grafikleri ile verilmektedir (Candal vd., 2019; Carello vd., 2017; Laing vd., 2020).

#### 1.7.2.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu tipidir. SEM'in çalışma prensibi, yüksek enerjili elektronlar numune ile etkileşerek elektron ve foton sinyalleri oluşturur. Farklı açılarda saçılan elektronlar, dedektör (algılayıcı) tarafından toplanır ve toplanan sinyallerin mikroskop yazılımı ile işlenmesi sonucunda görüntüler elde edilir. İkincil elektronlar, malzeme topografisi ve geri saçılan elektronlar, atom numarasına ve kontrasta bağlı atomik kompozisyon hakkında bilgi vermektedir. Şekil 1.27'te SEM cihazına ait kesit ile ölçümün gerçekleşmesini sağlayan kısımları belirtilmiştir (URL-3).





Şekil 1.27. SEM cihazına ait kesit

Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronlarını oluşturmaktadır. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi verir, ikincil elektronlar gelen elektronlar ile iletkenlik bandındaki zayıf bağlı elektronlar veya valans elektronları arasındaki elastik olmayan çarpışmalardan dolayı meydana gelir. Transfer edilen enerji elektronların bağlama enerjilerini yenmeye yeterli büyüklüktedir. Böylece incelenen numuneden elektronlar koparılmış olur ve bu elektronlar ikincil elektronlar olarak adlandırılır. Geri saçılan elektronlar gelen elektronlar ile incelenen numunedeki atomların çekirdekleri arasındaki elastik (enerji transferi olmayan) çarpışmalardan dolayı oluşur ve bu saçılım Rutherford saçılımı olarak adlandırılır (URL-3).

## 2. LİTERATÜR TARAMASI

Üzerine kalıplama (overmold) presesi son dönemde otomotiv, uçak ve havacılık sanayinde oldukça tercih edilen bir malzeme birleştirme yöntemi olmuştur. Enerji tüketimini azaltmak adına araçlarda hafif malzemeler kullanılması ve bu malzemelerin polimer malzemeler ile birleştirilmesi, üzerine kalıplama prosesinin kullanılmasının başlıca sebeplerindendir. Bu yöntemde malzemeler birleştirilirken ekstra bir parçaya ihtiyaç duymaksızın, vidalama veya kimyasal bir yapıştırıcı kullanmadan eriyik fazdaki polimer malzeme ile elyaf takviyeli polimer matrisli malzemeler bir araya getirilebilmektedir. Genellikle ön ısıtma ile şekil verilen elyaf takviyeli kompozit üzerine yine sıcaklık ile eriyik hale gelmiş polimer malzeme basınç etkisiyle kalıplanmaktadır. Son dönemde tercih edilen bu yöntem üzerine araştırmacılar farklı çalışmalar gerçekleştirmektedir. Substrat olarak kullanılacak malzemedan, üzerine kalıplama yapılacak malzemeye veya her iki malzemenin bileşenlerine kadar çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Ayrıca üzerine kalıplama ile bir araya getirilen malzemelerde en önemli parametre olan ara yüzey yapışmasının etkinliğini test etmek amaçlı farklı geometrilere bir araya gelen malzemeler ile ara yüzey yapışmasının test edilmesi gibi farklı araştırma ve analizler gerçekleştirilmektedir.

Termoset malzemeler olan karbon elyaflar cam elyaflar polimer matris içerisinde yük taşıma kabiliyeti ve dayanımları sebebiyle tercih edilmektedir. Bu malzemeler ile termoplastik polimerlerden olan poliamit-6 (PA-6), ABS, PE, PC gibi farklı malzemelerin bir araya getirilmesinde üzerine kalıplama yöntemi sıklıkla tercih edilmektedir. Karakaya N. çalışmasında, üzerine kalıplama prosesi ile termoset ve termoplastik malzemelerin birleştirilmesini incelemiştir. Termoset olarak cam elyaf ve karbon elyaf ile takviye edilmiş epoksi matrisli kompozit malzeme kullanılırken üzerine kalıplama için termoplastik poliamid-6 (PA6) malzeme kullanılmıştır. Üzerine kalıplama ile ara yüzey yapışmasını incelemek adına proses parametrelerinden biri olan sıcaklık, malzeme kompozisyonundan biri olan elyaf yoğunluğu ve üzerine kalıplanan substrat yüzeyin pürüzlülüğü değişken parametreler olarak belirlenmiştir (Karakaya vd., 2020).

Ucuz, dayanımı yüksek ve hafif bir malzeme olması ile PP matrisli kompozitler ve PP içerikli polimer malzemeler farklı sektörlerde sıklıkla tercih edilmektedir. Üzerine kalıplama prosesinde de bu sebepler ile tercih edilen PP malzemelerle farklı araştırmalar gerçekleştirilmektedir.

Giusti ve diğ. Yaptıkları çalışmada hibrit termoplastik kompozit malzeme üzerine PP malzemeyi kalıplayarak T şekilli ara yüzey yapışma testi numuneleri elde etmişlerdir. T şekilli test numuneleri elde edilirken eriyik sıcaklığı ve kalıplama sıcaklık ve basınç parametrelerinin, ara yüzeyde yapışmaya olan etkilerini incelemişlerdir. Elde ettikleri veriler artan eriyik sıcaklığının ara yüzey yapışmasını iyileştirdiğini gösterirken, artan kalıp sıcaklığının tam tersi etki göstererek ara yüzeyde gerilimin artmasına ve yapışma kuvvetinin düşmesine sebep olmuştur (Giusti ve Lucchetta, 2018).

Cam elyaf içeren kompozit malzemelerin dayanımının yüksek olması, tercih edilme sebepleri arasında yer almaktadır. Özellikle otomotiv sektöründe parçalara dayanım kazandırmak adına cam elyaf takviyeli kompozit malzemeler sıklıkla tercih edilmektedir. Cam elyaf takviyeli hibrit kompozit malzemenin substrat olarak kullanıldığı ve üzerine de PP matrisli kısa cam elyaf takviyeli malzemenin kalıplandığı çalışmada sonlu elemanlar analizi (FEA) ile ön ısıtma ile şekillendirilen malzemelerin maksimum yapışma kuvveti simüle edilmiş ve bununla birlikte test edilen malzeme, elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır. Burada ısıtma ile malzeme geometrisinin ara yüzey yapışmasına olan etkisi incelenmiştir. Sonlu elemanlar analizi, üzerine kalıplama yönteminde mevcut parametrelerde değişim olduğu durumda yapışma dayanımının ne denli değişeceği hakkında ön bilgi edinmeyi sağlamıştır (Carello vd., 2017).

Üzerine kalıplama işlemi ile iki malzeme arasındaki ara yüzey yapışmasına sıcaklık ve kalıplama basıncı gibi proses parametrelerinin yanında malzeme özellikleri de etki etmektedir. Özellikle polimer matrisler yarı kristalin bir yapıya sahip ise malzemenin eriyik sıcaklığı ve kalıplama süresi boyunca değişen ısıtma gradyanı kristallenebilen malzemelerde kristal oluşumunu, oluşan kristallerin yapısını ve kristal oluşum yoğunluğunu etkilemektedir. Jiang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada kısa cam elyaf takviyeli PP malzeme ile sürekli cam elyaf takviyeli kompozit malzeme arasındaki yapışma davranışını incelemişlerdir. Çalışmada proses parametrelerinin yanında eriyik

fazın değişen sıcaklık gradyanının, malzemenin kristallenmesine etkisini incelemişlerdir. Isıl gradyanın azaltılmasıyla kristallenmenin yavaşladığı ve buna bağlı olarak da ara yüzey yapışmasında iyileşme olduğunu raporlamışlardır (Jiang, 2020).

Kristallenmenin ara yüzey yapışmasına olan etkisinin incelendiği bir diğer çalışmada ise izotaktik PP'nin enjeksiyonla üzerine kalıplama işlemi sırasında değişen eriyik ısısı gradyanının ara yüzeyde yapışmaya olan etkisi incelenmiştir. Ara yüzeyde kristaller bir araya gelerek iki farklı türde katman oluşturmuştur. Ara yüzeye yakın kısımlarda  $\beta$ -iPP kristallenmesinin yoğun olduğu ve transkristallenme gerçekleştiğinde ara yüzey yapışmasının iyileştiği raporlanmıştır.

Kauçuk, TPE ve TPV malzemeler de üzerine kalıplama ile farklı malzemelerle birleştirilmektedir. Burada genellikle malzemeye ergonomi, tutuş kolaylığı ve yüzeyde yumuşaklık etkisi (ing.: soft touch) gibi özellikler kazandırmak amaçlanır. Diğer termoplastik malzemelerde olduğu gibi hem üzerine kalıplama proses parametreleri hem de malzeme içerisindeki bileşenler üzerine kalıplamada ara yüzey yapışma verimini etkileyen özelliklerdendir. Laing ve diğ. Yaptıkları alışmada EPDM kauçuk içerisindeki mevcut çapraz bağlayıcı ajan olan DCP miktarının, polar ve apolar malzemeler üzerindeki yapışma davranışını incelemişlerdir. Koajan olarak trimetilolpropan trimetilakrilat (TMPT) kullanılırken, koajan miktarı sabit tutularak değişen çapraz bağlayıcı (DCP) miktarına bağlı EPDM'in termoplastik yüzeyler olan PE, PP, ABS ve PC üzerine yapışması incelenmiştir. Yapışma davranışını belirlerken yüksek sıcaklıkta temas açışı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. DCP varlığında çapraz bağlanmanın ve çapraz bağ yoğunluğunun ara yüzey yapışmasını etkilediği belirtilmiş dolayısıyla EPDM-termoplastik kombinasyonları için optimum çapraz bağlayıcı ajan miktarı raporlanmıştır (Laing vd., 2020). Bir diğer çalışmalarında ise TAC ve TMPT koajanlarının yapışmaya olan etkisini incelemişler ve EPDM'in PP üzerine kalıplamasında optimum koajan miktarının sırasıyla 3 ve 6 phr olduğu durumda yapışma kuvvetinin en iyi değeri verdiğini gözlemlemişlerdir (Laing vd., 2019).

## **2.1. Çalışmanın Özgünlüğü ve Literatüre Yapacağı Katkı**

Bu tez çalışmasında literatür çalışmaları da göz önünde bulundurularak, ara yüzey yapışmasını ölçmeye uygun olan T şekli test numuneleri ile SCT-PP kompozit malzeme ve TPV malzeme arasındaki yapışma kuvvetinin incelenmesi

amaçlanmaktadır. Klasik olarak kullanılan TAC koajanı yerine POSS nano parçacıklarının reaktif uç gruplar bulundurması sebebiyle alternatif bir koajan olabileceği düşünülmüştür. Çalışmada ilk kez POSS nano parçacıklarının koajan olarak kullanılması ve bu durumun üzerine kalıplama yönteminde ara yüzey yapışmasına olan etkisini analiz etmek amaçlanmaktadır.




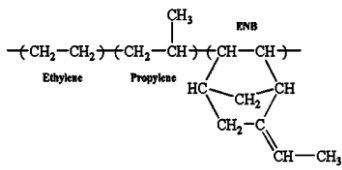
### 3. MALZEME YÖNTEM VE KARAKTERİZASYON

Bu bölümde tez çalışması kapsamında numuneler hazırlanırken kullanılan malzemeler, numuneleri hazırlarken izlenen yöntemler, yapılan testler ve uygulanan analizler hakkında detaylı bilgi verilmiştir.

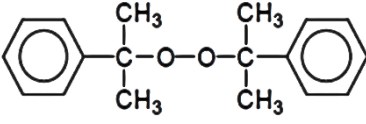
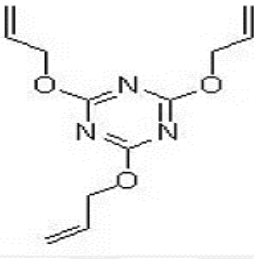
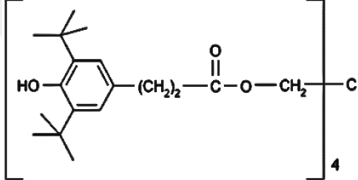
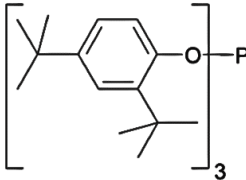
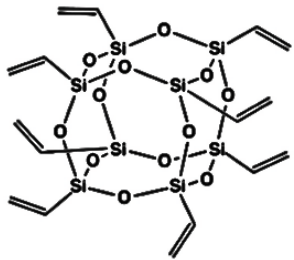
#### 3.1. Kullanılan Malzemeler

Bu tez çalışmasında TPV malzemedan oluşan test numuneleri hazırlanırken Versalis firmasına ait Dutral Ter 4548 ürün kodlu etilen propilen-dien monomeri (EPDM), Lyondell Basell (Belçika) firmasına ait Moplen HP456J ürün kodlu polipropilen (PP), Arkema (Fransa) firmasına ait Luperoks DC40P ürün kodlu çapraz bağlayıcı dikünil peroksit (DCP), Kettlitz-Chemie GmbH & Co. KG firmasına ait Kettlitz-TAC/GR 50 ürün koduna sahip ko-ajan trietil siyanürat (TAC), BASF(Almanya) firmasına ait Irganox 1010 ile Irgafos 168 ürün koduna sahip antioksidantlar ve Hybrid Plastic'e (ABD) ait farklı fonksiyonelliklere sahip MA0735 ile OL1170 ürün kodlarına sahip poli(oligomerik silseskuakzan) (POSS) nanoparçacıkları kullanılmıştır. Üzerine kalıplama için substrat görevinde bulunan kompozit levha, Kordsa firmasına ait ağırlıkça %50 sürekli cam elyaf ile güçlendirilmiş, termoplastik matrisi PP malzeme olan kompozittir. Kullanılan bu malzemelerin özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Tez çalışmasında kullanılan malzemeler ve özellikleri

MALZEME	YAPISI	ÖZELLİKLERİ
Prepreg		%50-50 (a/a) SCT-PP içermektedir. Boyutları (mm ) Genişlik: 20 Uzunluk: 23 Kalınlık: 3
EPDM		100 phr ekstender parafinik yağ içermektedir. Mooney Viskozitesi (1+4)125°C: 47 MU PP Oranı (% a): 36 ENB oranı (% a): 4,5 Yağ içeriği: %50 parafinik

Tablo 3.1. (Devam) Tez çalışmasında kullanılan malzemeler ve özellikleri

PP	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	<p>Granül Homopolimer MFI değeri 3,4 g/10 dk (230°C, 2,16 kg)</p>
DCP		<p>Toz T<sub>m</sub>: 39 °C Molekül ağırlığı: 270,4 Peroksit içeriği (%a): 38-42 Yarılma Ömrü: 178°C'de 1 dk. 159°C'de 6 dk. 137°C'de 60 dk.</p>
TAC		<p>Granül T<sub>m</sub>: 26-27 °C Safılık &gt; %97</p>
Antioksidantlar	<p>Irganox 1010</p>  <p>Irgafos 168</p> 	<p>Toz T<sub>m</sub>: 110-125°C Molekül Ağırlığı: 1178</p> <p>Toz T<sub>m</sub>: 183-186°C Molekül Ağırlığı: 646,9</p>
Oktavinil-POSS		<p>Toz Molekül Ağırlığı: 632,33</p>

### 3.2. Numunelerin Hazırlanması

Yüksek lisans tez çalışmasının bu kısmında koajan olarak farklı POSS türlerinin kullanılmasıyla elde edilen TPV'nin "Üzerine kalıplama prosesi" ile PP matrisli prepreg yüzeyine yapışma davranışını test etmek amacıyla numune hazırlanması gerçekleştirilmiştir. Referans olarak hazırlanan TPV numunelerinde geleneksel olarak tercih edilen çapraz bağlayıcı ajan dikümlperoksit (DCP) ve koajan olarak trietil siyanürat (TAC) kullanılmıştır. Teze özgünlük katacak olan numuneler hazırlanırken ise TAC yerini alabilecek farklı fonksiyonel uç grupları yapısında bulunduran ve TAC yapısına benzer oktavinil-POSS (Ov-POSS) ve akrilo-POSS (A-POSS) yapıları koajan olarak kullanılmıştır. Bu yapıların ko-ajan olarak tercih edilmesinde en büyük etken TAC yapısında çift bağ ve oksijen (O) bulundururken benzer şekilde Ov-POSS çift bağlı vinil uç grupları bünyesinde bulundurur. Ayrıca POSS türlerinin kıyaslanması için ise yapısında hem çift bağ hem de oksijeni bulunduran A-POSS da ko-ajan olarak tercih edilmiştir. Proses üç aşamalı olarak gerçekleşmiştir.

İlk aşamada ağırlıkça %50/50 ve 60/40 EPDM/PP içerikli TPV eş yönlü dönen çift vidalı mikro harmanlayıcıda malzemelerin tümü başta eklenerek Yöntem 1 için, dinamik vulkanizasyon ile hazırlanmıştır. Ayrıca yine aynı EPDM/PP oranları kullanılarak çapraz bağlayıcı eklenmeden kalan tüm malzemelerin ekstruderde 3 dk karıştırılmasıyla bir harman hazırlanmıştır. Vulkanizat ve harmanlar elde edilirken, malzemelerin bileşimi phr olarak (parts per hundred rubber) Tablo 3.'ye göre hazırlanmış ve ardından kovan sıcaklığı 175 °C, vida hızı 100 rpm olan, laboratuvar ölçekli ekstruderde eriyik halde karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

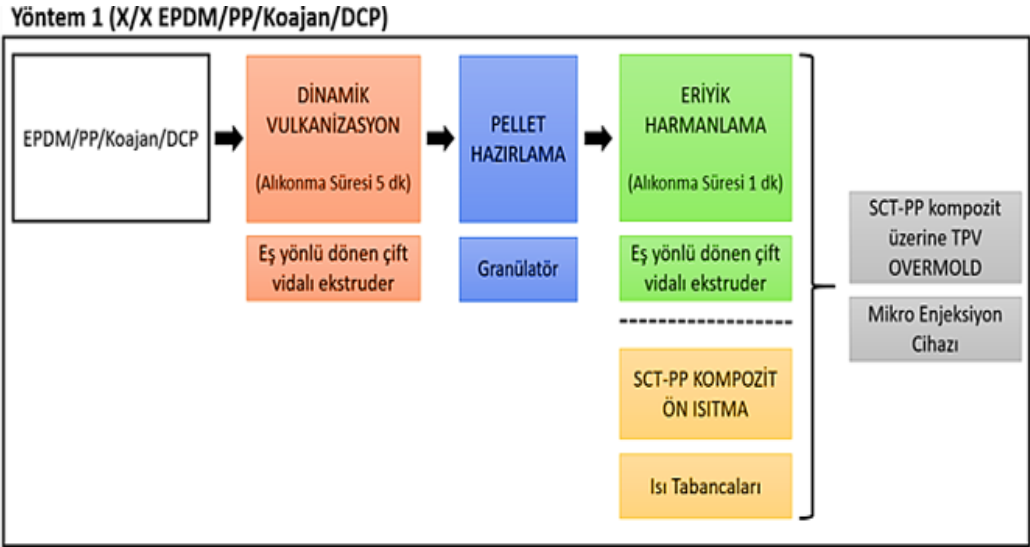
Tablo 3.2. TPE ve TPV numunelerin hazırlanmasında kullanılan bileşenlerin phr (parts per hundred rubber) olarak oranı

İSİMLENDİRME	EPDM*	PP	DCP	Koajan	Koajan/DCP	Antioksidanlar
50/50 EPDM/PP	100	50	-	-	-	-
50/50 EPDM/PP/DCP	100	50	1,25	-	-	-
50/50 EDPM/PP/Koajan(5)/DCP	100	50	1,25	1,25x5	5	0,5
EDPM/PP/Koajan(5)+DCP						
60/40 EPDM/PP	120	40	-	-	-	-
60/40 EPDM/PP/DCP	120	40	1,50	-	-	-
60/40 EDPM/PP/Koajan(5)/DCP	120	40	1,50	1,50x5	5	0,4
EDPM/PP/Koajan(5)+DCP						

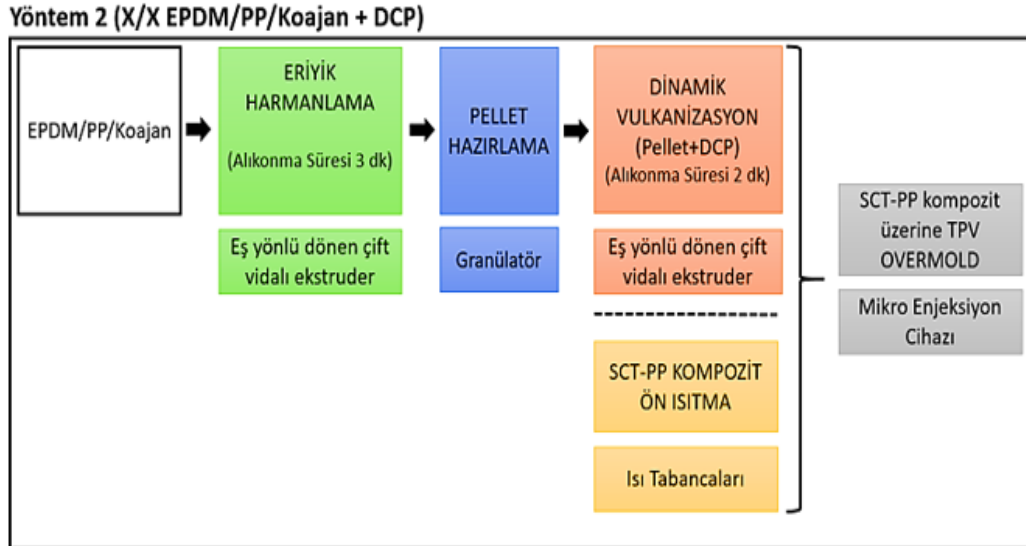
\*EPDM kauçuk %50 oranında parafinik yağ içermektedir.



İkinci aşamada, bu aşamada ise elde edilen vulkanizat ve harmandan ekstruder çıkışında çubuklar çekilmiş ve bu çubuklardan granülatör yardımıyla peletler(granül) hazırlanmıştır. 5 dk eriyik halde dinamik vulkanize ile oluşturulan granüller üçüncü aşama olan üzerine kalıplama işlemine hazır hale gelmiştir. Yöntem 2 için 3 dk karıştırılarak harman halini alan çubuklar da yine granül haline getirilmiştir ancak bu granüllere çapraz bağlayıcı olan DCP ilk aşamada ilave edilmemiştir. Numuneler hazırlanırken izlenen yol için iki ayrı yöntem Şekil 3.1’de özetlenmiştir.



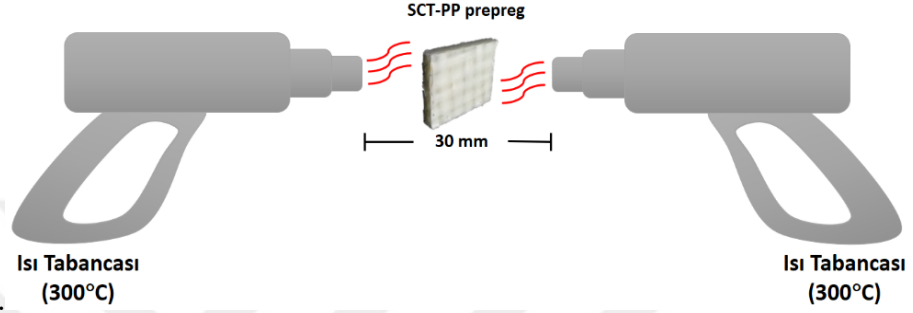
a)



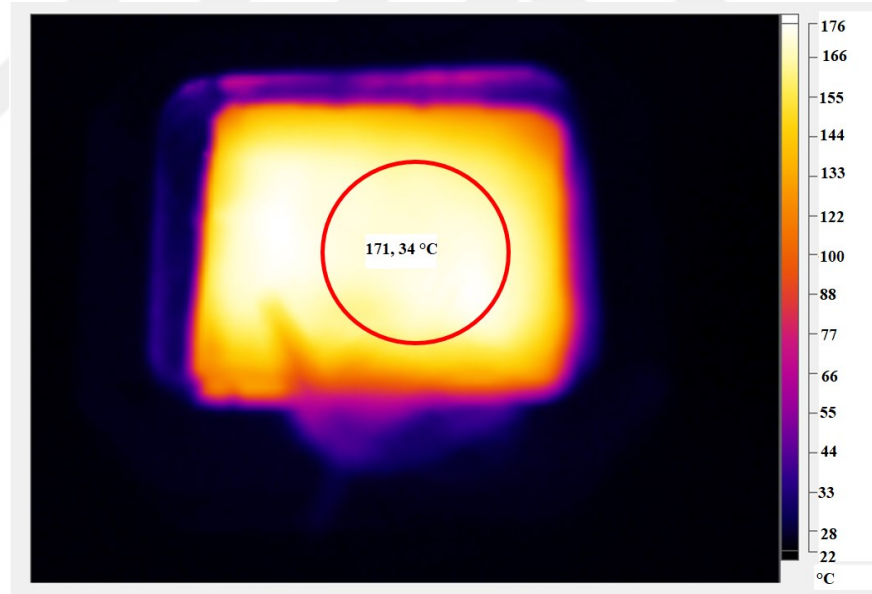
b)

Şekil 3.1. a) 5 dk boyunca DV işlemi gören TPV grubu üretim prosesi b) 3 dk harmanlanıp ardından 2 dk DV işlemi gören TPV grubu üretim prosesi

Üçüncü aşamada ise son olarak 5 dk granülleri Şekil 3.2’de gösterildiği gibi ısı tabancası ile (tabancalar arası mesafe 30 mm) 300°C’de, 30 sn ön ısıtmaya tabi tutulan %50/50 ve %60/40 (a/a) harmanları, SCT-PP kompozit prepeg yüzeyine mikro enjeksiyon cihazı ile üzerine kalıplanmıştır. Ön ısıtmanın ardından prepeg yüzeylerinin sıcaklığı termal kamera kullanılarak ölçülmüş ve 170±3 °C (340±3 °F) olarak belirlenmiştir (Şekil 3.3).



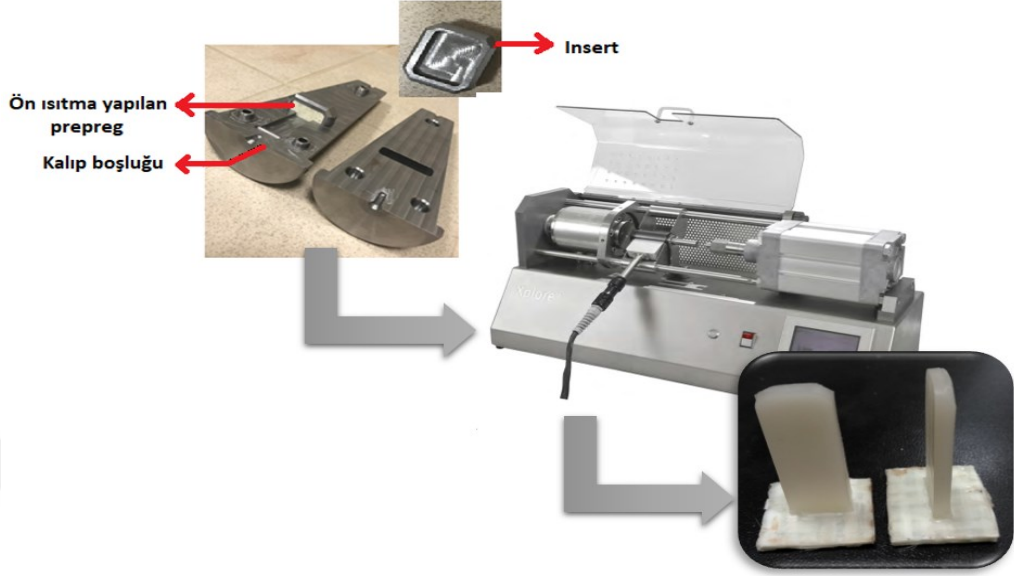
Şekil 3.2. Isı tabancaları ile SCT-PP kompozitin ön ısıtmasının gerçekleştirilmesi



Şekil 3.3. Ön ısıtmadan sonra prepeg (kompozit) yüzeyinin termal kamera görüntüsü

Diğer taraftan içerisinde çapraz bağlayıcı bulunmayan grup olan, 3 dk granülleri içerisinde DCP eklenerek üzerine kalıplama öncesinde 2 dk daha eriyik halde harmanlanarak malzemenin dinamik vulkanize edilmesi sağlanmıştır. Ardından ön ısıtmaya tabi olan prepeg levha üzerine Şekil 3.4’te gösterilen kalıp yardımıyla mikro

enjeksiyon cihazı kullanılarak üzerine kalıplama yapılmış ve “T şekilli” yapışma testi numunesi elde edilmiştir.



Şekil 3.4. Enjeksiyonlu kalıplama ile T şekilli yapışma testi numunesinin eldesi

### 3.3. Karakterizasyon

Bu bölümde tez çalışması kapsamında hazırlanan numuneler ile gerçekleştirilen analizler ve bu analizler gerçekleştirilirken izlenen yöntem ve metotlardan bahsedilmiştir.

#### 3.3.1. Çapraz bağ yoğunluğu

TPV malzemeler için en önemli parametrelerden biri olan çapraz bağ yoğunluğu, bu tez çalışması kapsamında Florry-Rehner yöntemi uygulanarak belirlenmiştir. Çapraz bağ yoğunlukları hesaplanırken, ilk ağırlığı belirlenen numuneler öncelikle safsızlıklarından arınması için 24 saat asetonda bekletilmiştir. Daha sonra bu numuneler kuruması için 24 saat süre ile 70 °C sıcaklıktaki etüvde bekletilmiştir ve sonunda kuruyan ağırlıkları ölçülmüştür. Kuruyan numuneler sikloheksan içerisinde 24 saat tutulmuş ve şişme noktasına gelen numunelerin ağırlığı belirlenmiştir.

#### 3.3.2. Diferensiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Tez çalışması kapsamında TPV numunelere, içerisinde bulunan kristalin fazın erime sıcaklıklarının ( $T_m$ ), eriyikten kristallenme sıcaklıklarının ( $T_{m,c}$ ) ve % kristalinite

değerlerinin (%X<sub>c</sub>) belirlenebilmesi için DSC testi uygulanmıştır. Testler Mettler Toledo DSC1 Star System cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Testler uygulanırken malzeme 25°C'den 10 °C/dk ısıtma hızı ile 220 °C'ye ısıtılmış, 220°C derecede 1 dk bekletilmiştir. Ardından 220 °C'den 25 °C'ye 10 °C/dk soğutma hızı ile soğutulmuş ve tekrar 10 °C/dk ısıtma hızı ile 25 °C'den 220 °C'ye 10 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Elde edilen termogramlar yardımıyla istenen veriler elde edilmiştir.

### **3.3.3. Polarize optik mikroskop (POM)**

TPV malzeme içerisinde bulunan PP moleküllerinin ve SCT-PP matrisini oluşturan PP moleküllerinin kristallenmelerini görüntülemek amacıyla Nikon LV100 POL marka polarize optik mikroskop ve Linkam THMS 600 marka ısıtıcı plaka kullanılmıştır. Isıtıcı plaka sıcaklıkları oda sıcaklığından 220 C'ye kadar ısıtılmış, 220 derecede 2 dk bekletilmiştir. Ardından 10 C/dk ile oda sıcaklığına soğutulan malzemelerin kristallenmeye başladıkları sıcaklıklar not edilmiş ve bu noktadaki mikroskop görüntüleri kaydedilmiştir.

### **3.3.4. Reolojik analiz**

Bu tez çalışmasında TPV malzemelerin diğer bir önemli özelliği olan reolojisi incelenirken yaklaşık olarak 1 mm kalınlıkta enjeksiyonlu kalıplama ile hazırlanan numuneler kullanılmıştır. Testler Anton Parr MCR 102 dönen paralel plaka ölçüm aparatına sahip cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Testlerin tümünde %1 gerinim ve sıcaklık 175 °C'de sabit tutulmuş, 10<sup>-1</sup> ile 6x10<sup>2</sup> rad/s değişen açısal frekans aralığında kompleks viskozite, depo modülü ve kayıp modülü taraması gerçekleştirilmiştir.

### **3.3.5. Termogravimetrik analiz (TGA)**

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında üzerine kalıplama yönteminde kullanılacak olan TPV malzemeler hazırlandıktan sonra, malzemelerin termal kararlılıklarının, bozunma sıcaklıklarının ve yanma sonucu kalıntı miktarının belirlenmesi adına TGA testi gerçekleştirilmiştir. Testler Mettler Toledo TGA1 Star System cihazı kullanılarak, süpürücü gaz olarak azotun kullanıldığı ortamda 10°C/dk ısıtma hızı ile 25°C'den 600°C'ye ısıtılmıştır. Elde edilen TGA termogramı verilerinden malzemenin %5 ve

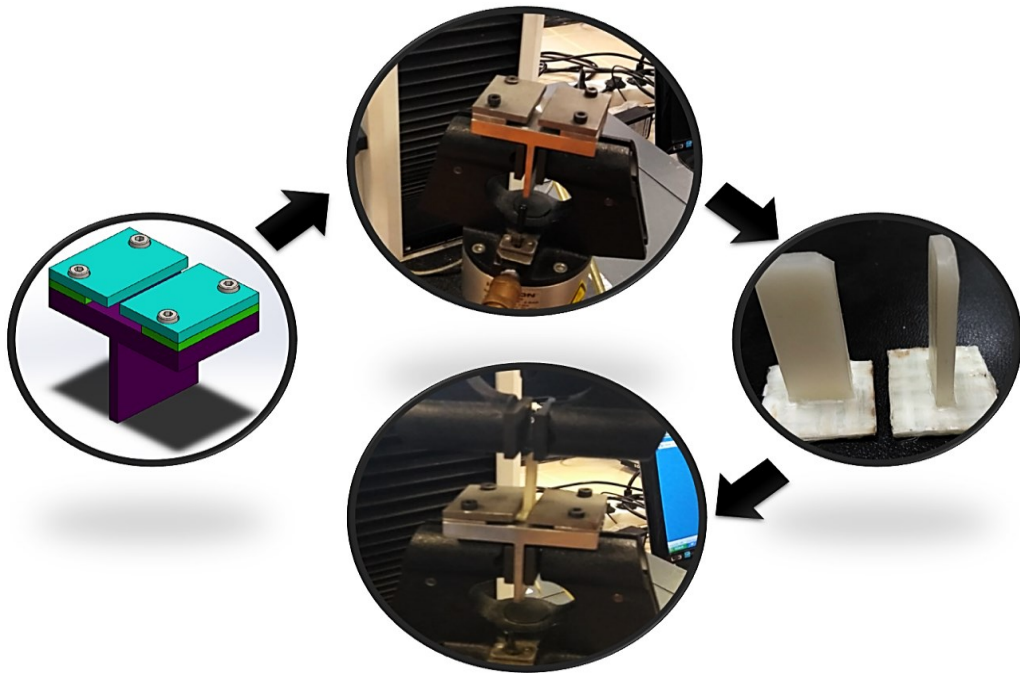
%10 kütle kaybına uğradığı sıcaklıklar maksimum bozunma sıcaklığı ve yanma sonucu kalan kül miktarı belirlenmiştir.

### 3.3.6. Termodinamik yapışma işi (TWA)

Numunelerin yüzey enerjileri hesaplanırken Attension Theta Lite model temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Liftshitz-van der Waals etkileşimleri için göstergesi sıvısı olarak bromonaftalin, asit-baz bileşiminin belirlenmesi için etilen glikol ve deiyonize su kullanılmıştır. Temas ölçümü 2 mm kalınlıkta 1x2 cm ölçülerindeki numuneler üzerine sıvılar damlatılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir numune için 3'er örneğe 3'er damla uygulanmıştır. Ortalama temas açısı değerleri belirlendikten sonra bölüm 1.7.2.5'te belirtilen formüller yardımıyla termodinamik yapışma işi değerleri belirlenmiştir.

### 3.3.7. Yapışma kuvveti ölçümü

Bu tez çalışması kapsamında TPE ve TPV harmanlarının SCT-PP kompozit yüzey üzerine kalıplama prosesi kullanılarak, yapışma kuvveti değerleri belirlenirken Instron marka Universal test cihazı ile Şekil 3.5'te gösterilen aparat yardımıyla çekme testleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Yapışma kuvveti belirlenirken kullanılan aparat ve kullanım şekli

Çekme aparatı Instron test cihazının sabit olan alt çenesine yerleştirilmiştir. Aparatın T şekilli numuneye göre hazırlanan boşluğuna SCT-PP kompozit tarafı yerleştirilmiş ve TPE/TPV kısmından ise Instron cihazın hareketli olan üst çenesi tutturulmuştur. Testler gerçekleştirilirken dikey yönlü 100 mm/dk çekme hızı uygulanmıştır ve yapışma kuvveti olarak maksimum kuvvet değerleri kabul edilmiştir.

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

Bu tez çalışmasında SEM görüntüleri SCT-PP kompozit ve TPV malzeme arasındaki arayüzey yapışma bölgesinden alınmıştır. Kopma yüzeyleri %90 altın (Au) %10 platin (Pt) içerikli karışım ile vakum altında 90 saniye boyunca kaplama işlemine maruz bırakılmıştır. FEI marka Quanta FEG 450 model SEM cihazı ile numunelerin 100x ve 500x büyütme oranındaki yüzey morfolojisi görüntüleri alınmıştır. Yüzey morfolojisi incelendiği için yüksek voltajda (ing.: High Voltage-HV) ikincil elektron (ing.: Secondary Electron-SE) modunda görüntü alma gerçekleştirilmiştir.

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışmasının bu kısmında TPV malzemelere uygulana karakterizasyon yöntemlerinden elde edilen bulgulara ve SCT-PP kompozit ile TPV malzemelerin yapışma kuvvetini karakterize eden bulgulara yer verilmiştir.

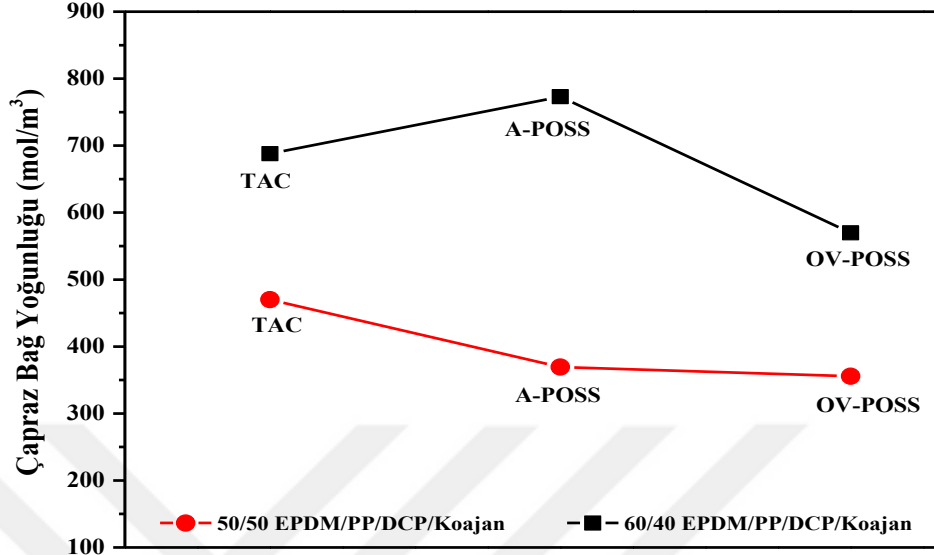
##### 4.1. Çapraz Bağ Yoğunluğu

Tez çalışmasının bu bölümünde Yöntem 1 ve Yöntem 2'ye göre hazırlanan koajan içerikli TPV harmanlarına bölüm 3.3.1'de bahsedilen şekilde çapraz bağ yoğunluğu tayini yapılmıştır.

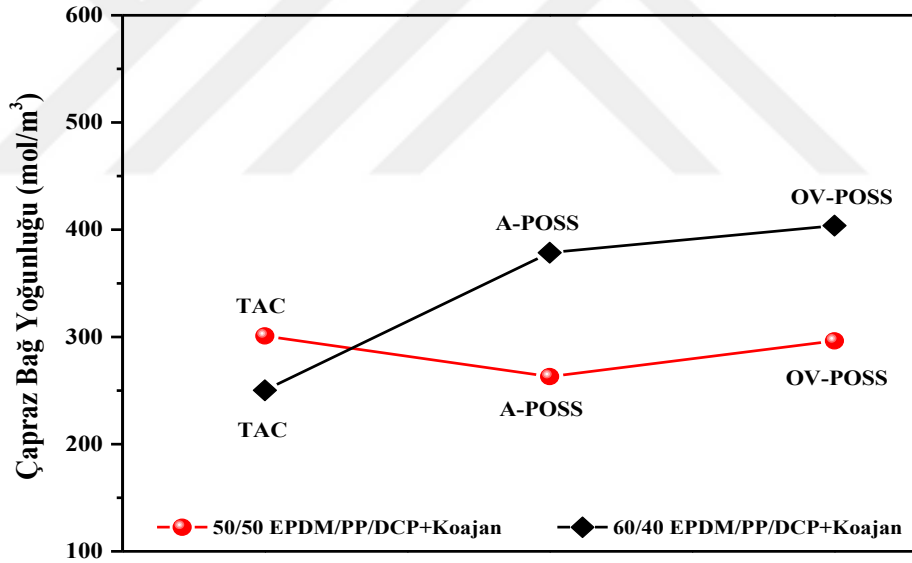
Elde edilen bulgulara göre Şekil 4.1-a incelendiğinde Yöntem 1'e göre hazırlanan ve TAC, A-POSS ve OV-POSS koajanlarını içeren TPV'lere ait çapraz bağ yoğunluğu değerleri verilmektedir. Burada EPDM fazın yoğun oldu 60/40 oranında çapraz bağ yoğunluğunun yüksek değerlerde geldiği görülmüştür. Çapraz bağlayıcı ajannın ve koajanların EPDM fazın yoğun olduğu durumda, PP zincir kesilmesi reaksiyonundan daha çok çapraz bağlanma reaksiyonuna eğimli olduğu görülmektedir. Ayrıca PP fazın yoğun olduğu 50/50 oranında TAC koajanı daha aktif bir etki göstererek çapraz bağlanma verimini arttırırken EPDM fazın yoğun olduğu 60/40 oranında A-POSS çapraz bağlanmaya daha çok etki etmiştir.

Şekil 4.1-b incelendiğinde Yöntem 2'ye göre hazırlanan ve içerisinde koajan bulduran TPV gruplarına ait çapraz bağ yoğunluğu değerleri görülmektedir. Yöntem 1'e kıyasla Yöntem 2'de her iki oranda da çapraz bağ yoğunluğu azalmaktadır. Yöntem 2'de DV süresi azaldığı için (2 dk boyunca DCP varlığında DV gerçekleşiyor.) çapraz bağ yoğunluğunda da düşüş olmuştur. 50/50 oranında TAC yine en etkin koajan olarak çalışırken OV-POSS her iki EPDM/PP oranında da en yüksek çapraz bağlanmanın gerçekleşmesini sağlayan koajan olmuştur. Burada OV-POSS'un yan zincirlerinde bulunan vinil grupların TAC koajanı ile benzer olması avantaj sağlamış ayrıca TAC'ın yan grubunda üçer adet vinil grupları bulunurken POSS nano

parçacığında bu sayının sekize çıkması da OV-POSS'un daha etkin olmasının bir diğer sebebidir.



a)



b)

Şekil 4.1. a) Yöntem 1'e göre hazırlanan TPV harmanlarına ait çapraz bağ yoğunluğu b) Yöntem 2'ye göre hazırlanan TPV malzemelere ait çapraz bağ yoğunluğu değerleri

#### 4.2. Diferensiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Bu tez çalışmasında EPDM/PP ve TPV harmanlarında ve SCT-PP kompozit içerisinde, PP fazı kristallenebilen faz olduğundan ara yüzeyde yapışma kuvveti



bundan etkilenmektedir. Ayrıca EPDM fazı da amorf faz olarak ara yüzey yapışmasına etki etmektedir.

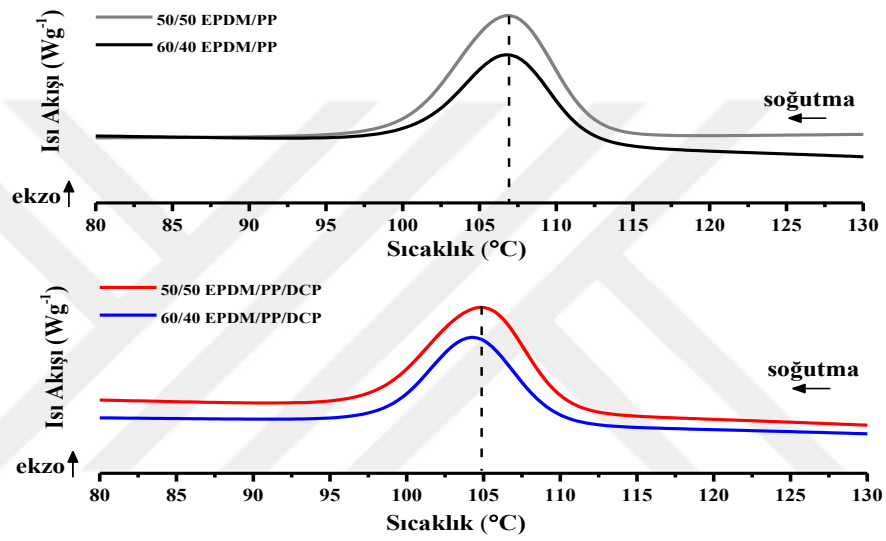
Tablo 4.1’de bu tez çalışması kapsamında TPE, TPV ve SCT-PP kompozit matrisini oluşturan PP malzemeye ait Bölüm 3.3.2’de belirtilen koşullarda DSC analizi uygulanmış ve eriyikten kristallenme termogramından elde edilen kristallenmeye başlama sıcaklığı ( $T_o$ ), kristallenme bitiş sıcaklığı ( $T_f$ ), pik noktası ( $T_{m,c}$ ), kristallenme piki entalpi değeri ( $\Delta H_{m,c}$ ) ve malzemelerin yüzde kristallenme ( $\%X_c$ ) değerleri verilmiştir.  $\%X_c$  değeri hesaplanırken Bölüm 1.7.2.2’de bulunan eşitlik kullanılmıştır.

Tablo 4.1’de kompozit içerisinde bulunan PP ve TPV harmanı içerisinde kullanılan PP’nin  $T_o$  sıcaklıkları sırasıyla  $129,2^\circ\text{C}$  ve  $106,6^\circ\text{C}$  olarak görülmektedir. 50/50 EPDM/PP ve 60/40 EPDM/PP içerisindeki PP’nin kristallenme sıcaklıkları sırasıyla  $112,4^\circ\text{C}$  ve  $112,2^\circ\text{C}$ ’dir. Bu değerler kıyaslandığında TPE harmanındaki PP’nin kristallenme başlangıç sıcaklığının saf PP’ye göre daha yüksek olduğu görülmektedir. EPDM varlığında matris içerisindeki PP moleküllerine düşen serbest hacim azaldığından, PP zincirleri daha kolay bir araya gelip daha yüksek sıcaklıklarda erken kristallenme göstermiştir.

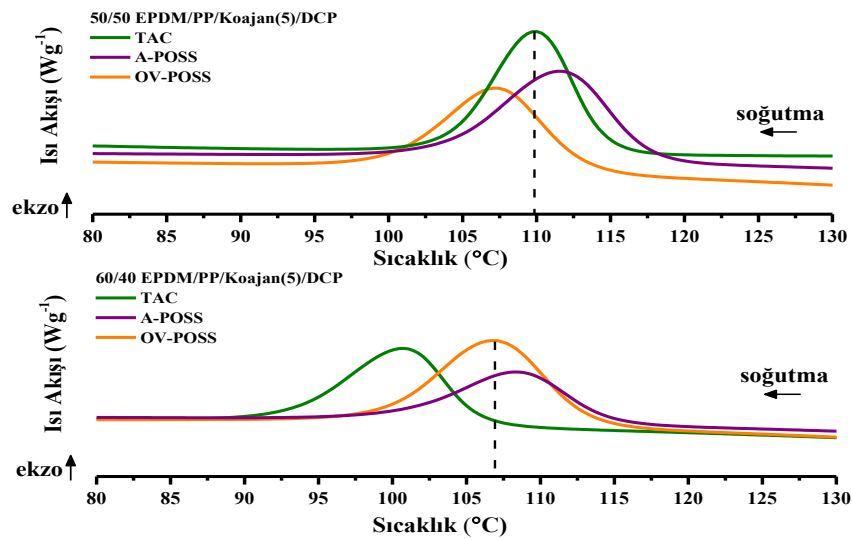
Tablo 4.1. Kullanılan PP malzeme ve elde edilen harmanların DSC verileri ve % kristallenme değerleri

Numune Adı	Soğutma				
	$T_o$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{m,c}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_f$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_{m,c}$ (J/g)	$\%X_c$
Prepreg PP	129,2	126,7	119,0	82,8	39,6
Saf PP	106,6	100,9	94,1	86,1	41,2
<b>50/50</b>					
50/50 EPDM/PP	112,4	106,7	100,2	27,5	39,9
50/50 EPDM/PP/DCP	111,6	106,1	100,4	26,3	38,1
<b>50/50 EPDM/PP/Koajan(5) DCP</b>					
TAC	114,7	109,9	104,1	27,4	40,9
A-POSS	111,7	105,0	98,1	27,6	41,3
OV-POSS	113,3	107,3	99,9	23,7	35,4
<b>60/40</b>					
60/40 EPDM/PP	112,2	106,9	100,6	19,7	37,7
60/40 EPDM/PP/DCP	109,7	104,3	98,5	20,2	38,7
<b>60/40 EPDM/PP/Koajan(5) DCP</b>					
TAC	109,9	104,2	98,1	22,5	44,9
A-POSS	105,9	100,7	92,9	20,4	40,7
OV-POSS	113,4	106,9	99,3	24,2	48,3

Şekil 4.3’de geleneksel olarak kullanılan TAC koajanı ve buna alternatif olabilecek POSS koajan türlerinin TPV harmanlarının kristallenmesine etkisi incelenmiştir. 50/50 TPV harmanlarında koajan türüne göre (TAC, A-POSS ve OV-POSS) PP’nin eriyikten kristallenmeye başlama sıcaklığı sırasıyla 114,7°C,111,7 °C ve 113,3 °C olduğu görülmektedir (Tablo 4.1). Bu değerler incelendiğinde PP’nin kristallenmesine pozitif yönde etki eden koajanın TAC olduğu görülmektedir. 60/40 TPV harmanlarındaki PP’nin kristallenmesi incelendiğinde 50/50 oranına kıyasla OV-POSS’un kristallenmeye pozitif yönde etki ettiği görülmektedir.



Şekil 4.2. TPE ve koajan içermeyen TPV harmanlarına ait eriyikten kristallenme DSC termogramları



Şekil 4.3. Koajan içeren TPV harmanlarına ait eriyikten kristallenme DSC termogramları

Koajan içeren TPV harmanlarında DCP etkisi incelendiğinde 60/40 oranlarında EPDM fazın yoğun olması ayrıca koajanların DCP'nin EPDM'i çapraz bağlama verimliliğini artırması sebebiyle 50/50 oranlarına kıyasla daha düşük sıcaklıklarda kristallenme gerçekleştirmesine sebep olmuştur. Ayrıca 60/40 EPDM/PP/OV-POSS DCP harmanında OV-POSS en yüksek sıcaklıkta kristallenmeyi gerçekleştiren koajan olduğu görülmüştür.

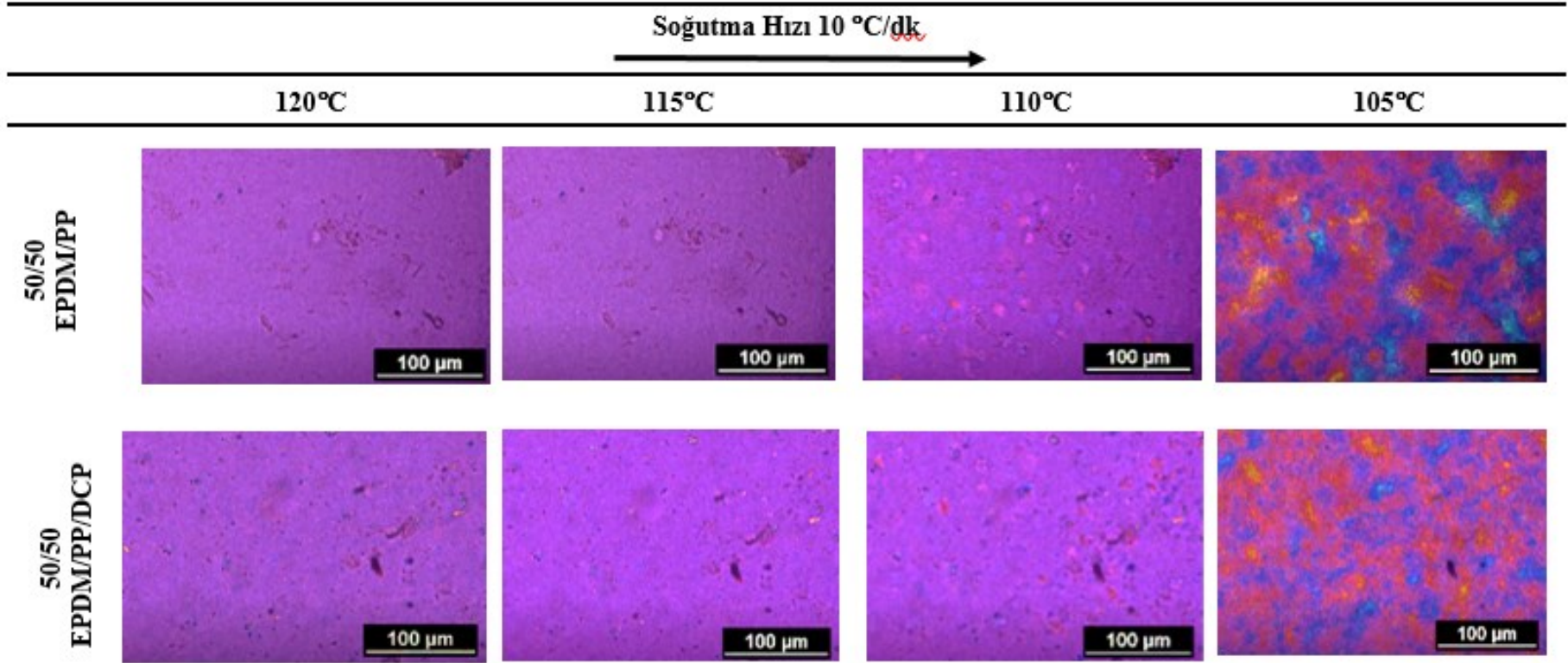
### 4.3. Polarize Optik Mikroskop (POM)

Numunelerin kristal morfolojisini incelemek adına POM analizi yapılmıştır. Bu amaçla DSC verileri göz önüne alınarak belirlenen sıcaklıklarda POM analizlerinde oda sıcaklığından 220 °C'ye ısıtılan numunelerin 10 °C/dk soğuma hızında oluşan kristallenme görüntüleri incelenmiştir. Görüntüler alınırken DSC termogramları göz önünde bulundurularak, buradan elde edilen eriyikten kristallenme sıcaklık aralığına göre Tablo 4.2 ve Tablo 4.'te TPE ve TPV malzemelerin 120, 115, 110 ve 105°C'lerdeki kristallenme görüntüleri verilmiştir.

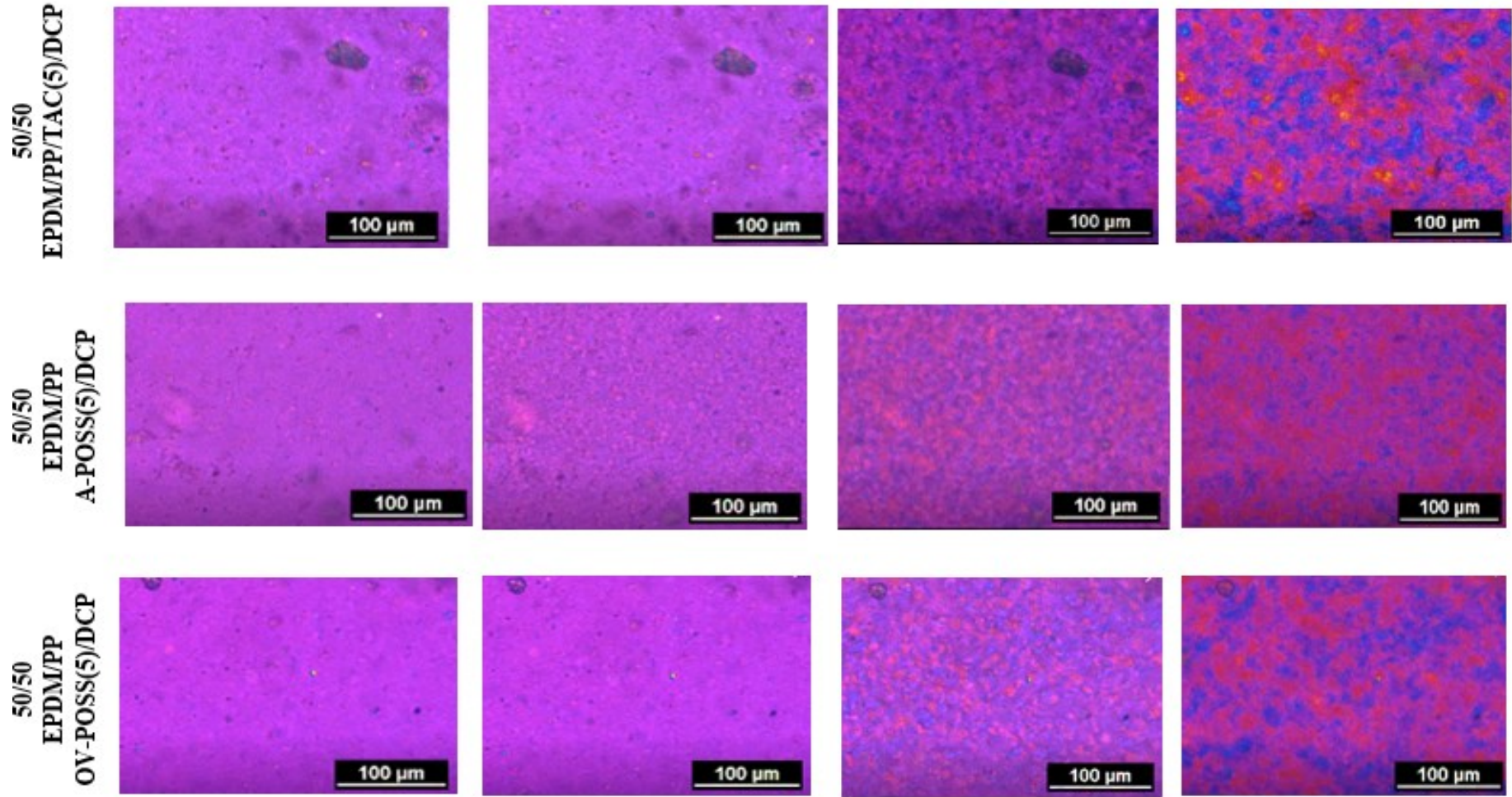
Tablo 4.2 incelendiğinde 50/50 EPDM/PP harmanının kristal oluşumları 110°C'de başlarken yapıya DCP eklendiğinde 110°C'deki kristal oluşum yoğunluğunda düşüş olduğu görülmektedir. Bunun sebebi de DCP nin TPV içerisindeki EPDM fazını çapraz bağlaması ve bu çapraz bağlı yapı içerisinde kalan PP zincirlerinin bir araya gelip kristal oluşturmasının zorlaşmasıdır. A-POSS ve OV-POSS için de numunelerin hazırlanma yönteminden bağımsız olarak TPV içerisindeki PP matrisinin eriyikten kristallenme sıcaklığını yüksek sıcaklıklara taşıyarak malzemenin erken kristallenmesine sebep olduğu görülmektedir.

50/50 ve 60/40 oranlarının verilen sıcaklık aralığında kristallnemi incelendiğinde ise 60/40 oranında 115 ve 110°C'lerde daha az yoğunlukta kristal oluştuğu gözlenmektedir. Bunun bir sebebi TPV harmanı içerisinde PP yoğunluğunun azalmış olması bir diğer sebebi de DCP içeren 60/40 harmanlarında çapraz bağlanma ile birlikte PP kristallenmesinin baskılanıyor olmasıdır. A-POSS ve OV-POSS'un her ikisinin de TPV harmanı içerisinde erken kristallenmeye sebep olduğu, A-POSS'un ise OV-POSS'a kıyasla kristal oluşum yoğunluğunu arttırdığı görülmektedir.

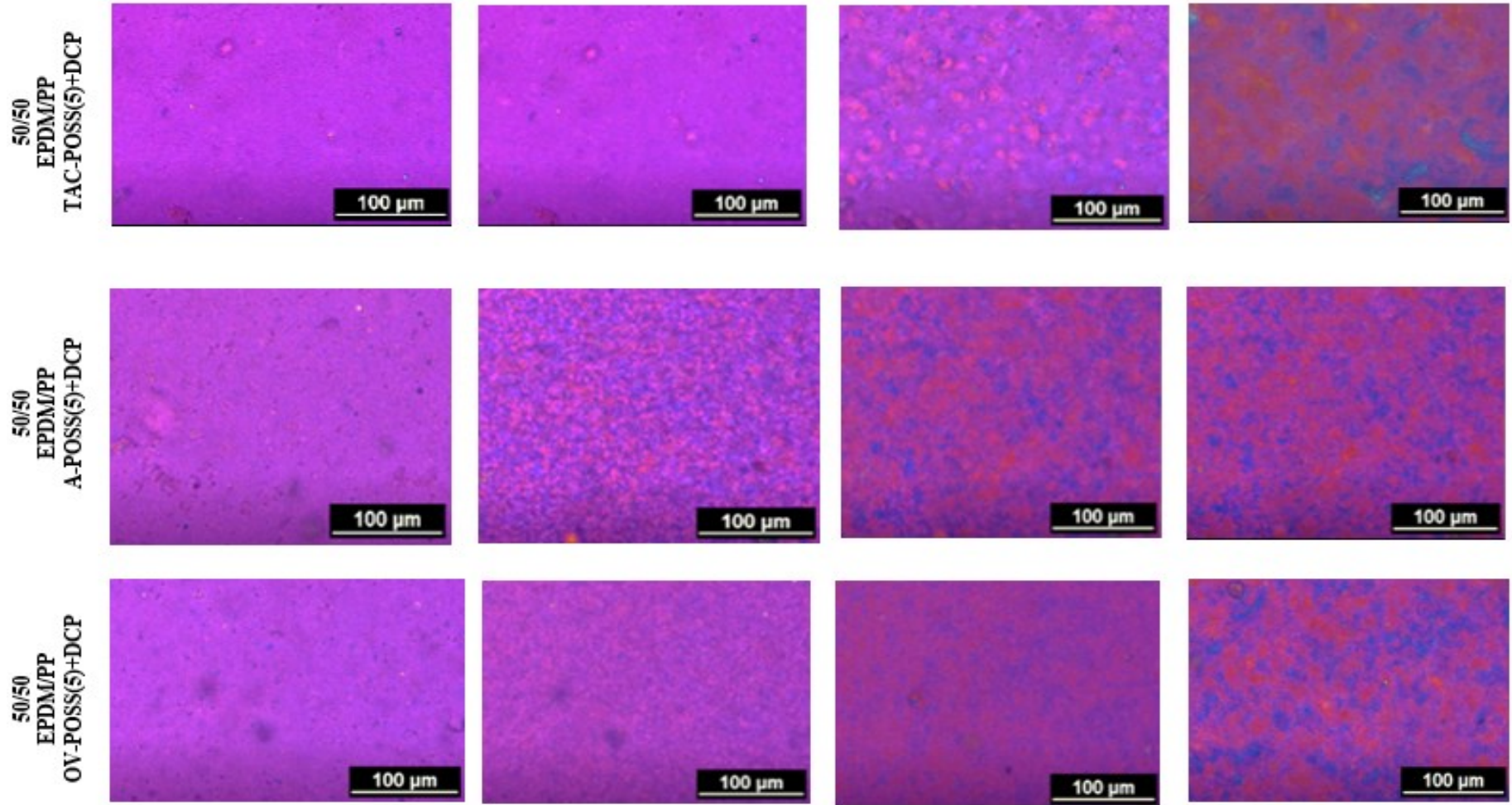
Tablo 4.2. 50/50 oranına göre hazırlanan TPE ve TPV malzemelere ait POM görüntüleri



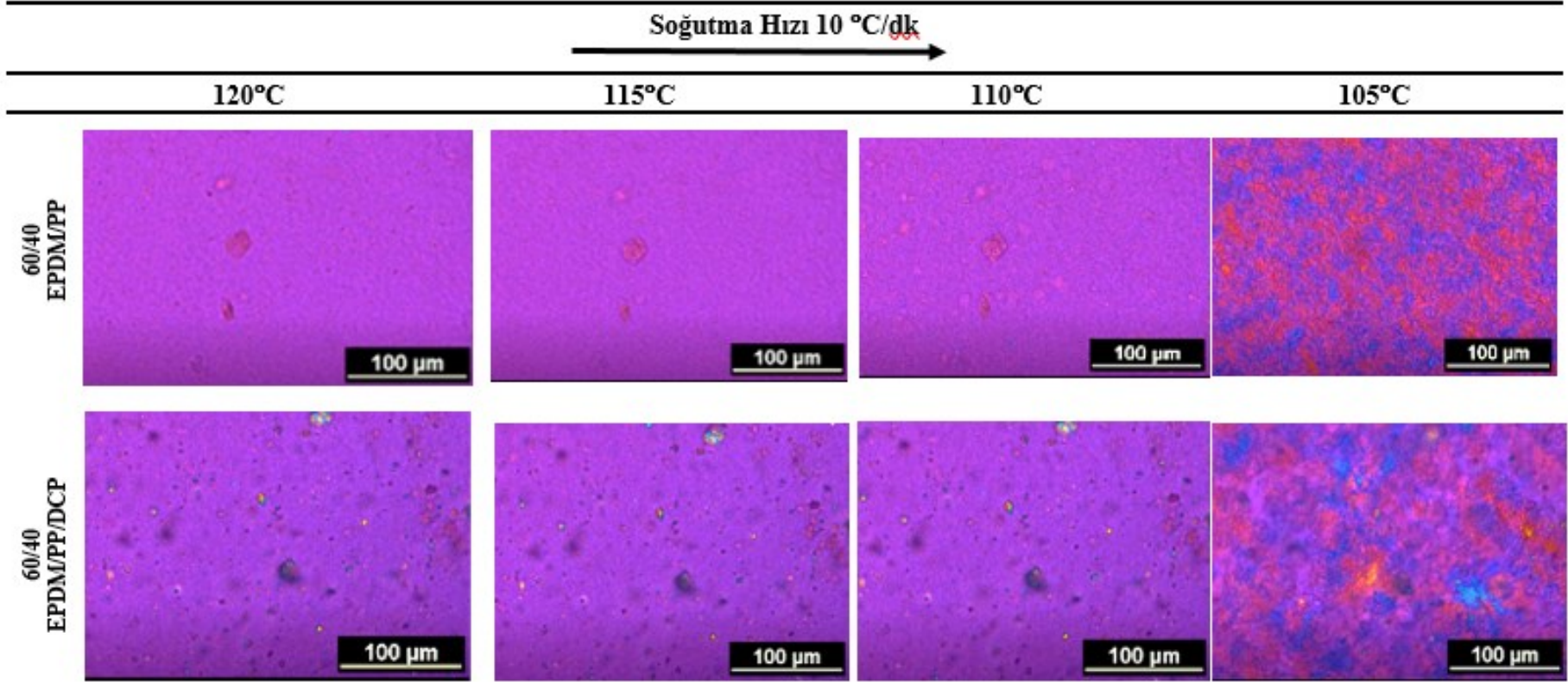
Tablo 4.2. (Devam) 50/50 oranına göre hazırlanan TPE ve TPV malzemelere ait POM görüntüleri



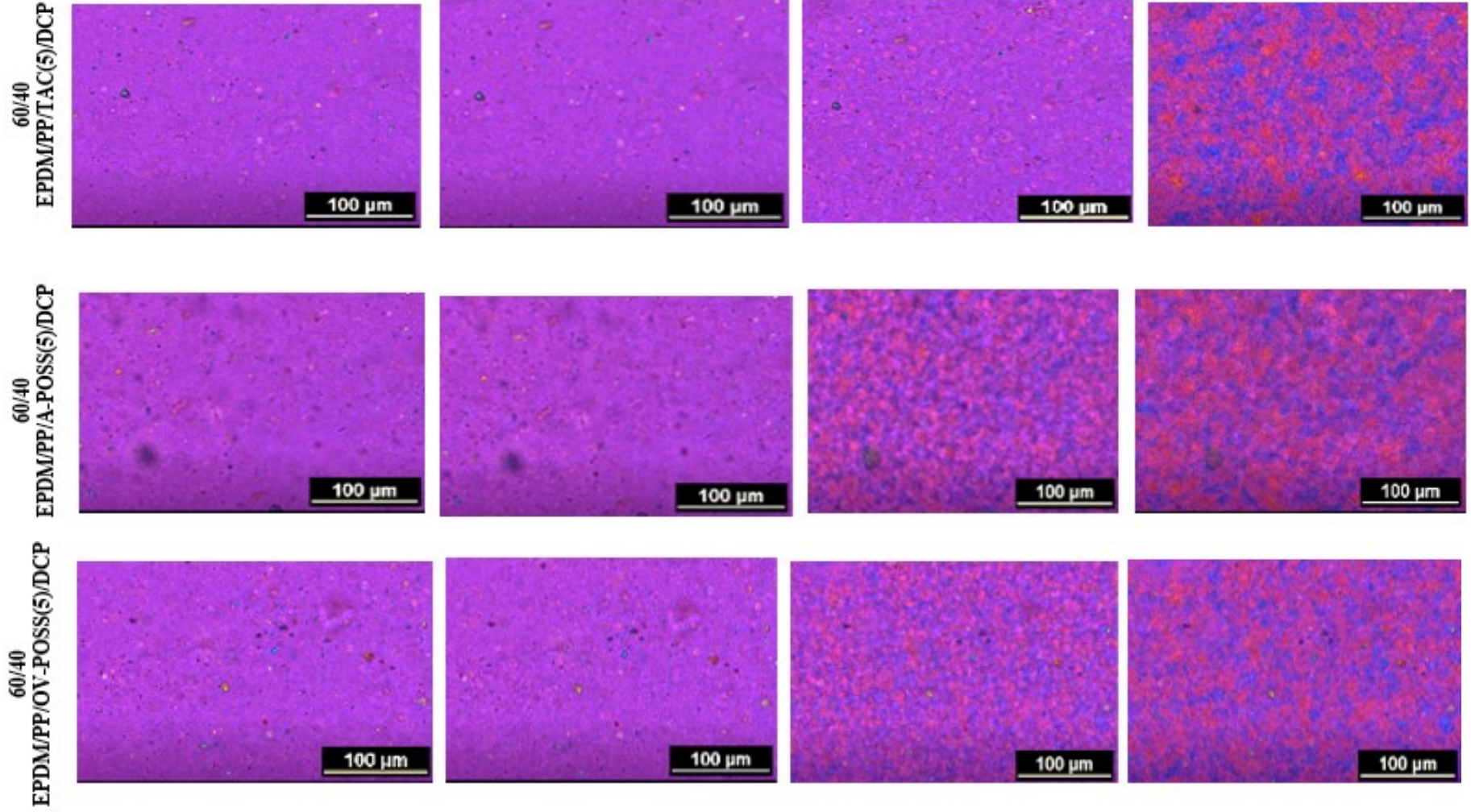
Tablo 4.2. (Devam) 50/50 oranına göre hazırlanan TPE ve TPV malzemelere ait POM görüntüleri



Tablo 4.3. 60/40 oranına göre hazırlanan TPE ve TPV malzemelere ait POM görüntüleri

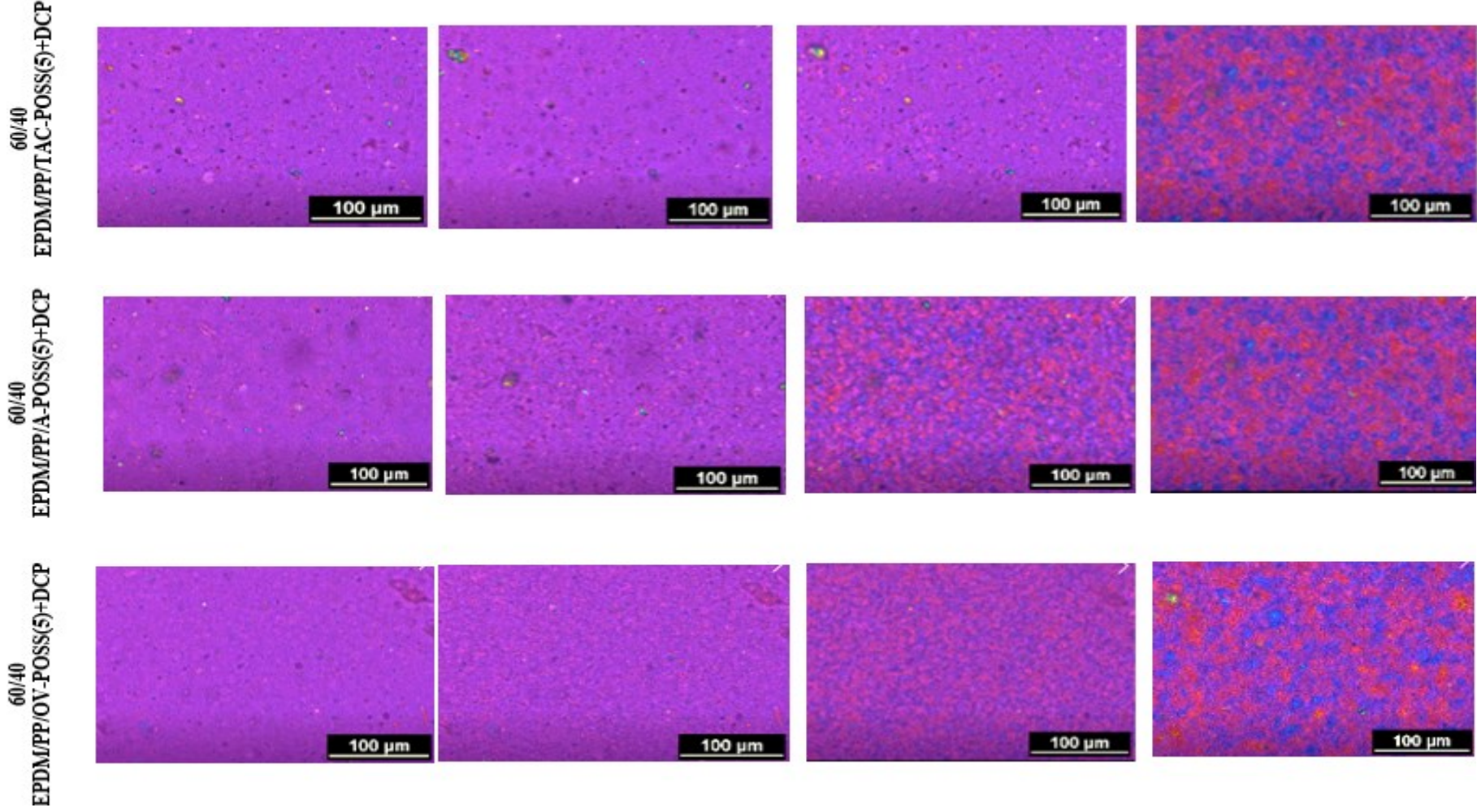


Tablo 4.3. (Devam) 60/40 oranına göre hazırlanan TPE ve TPV malzemelere ait POM görüntüleri





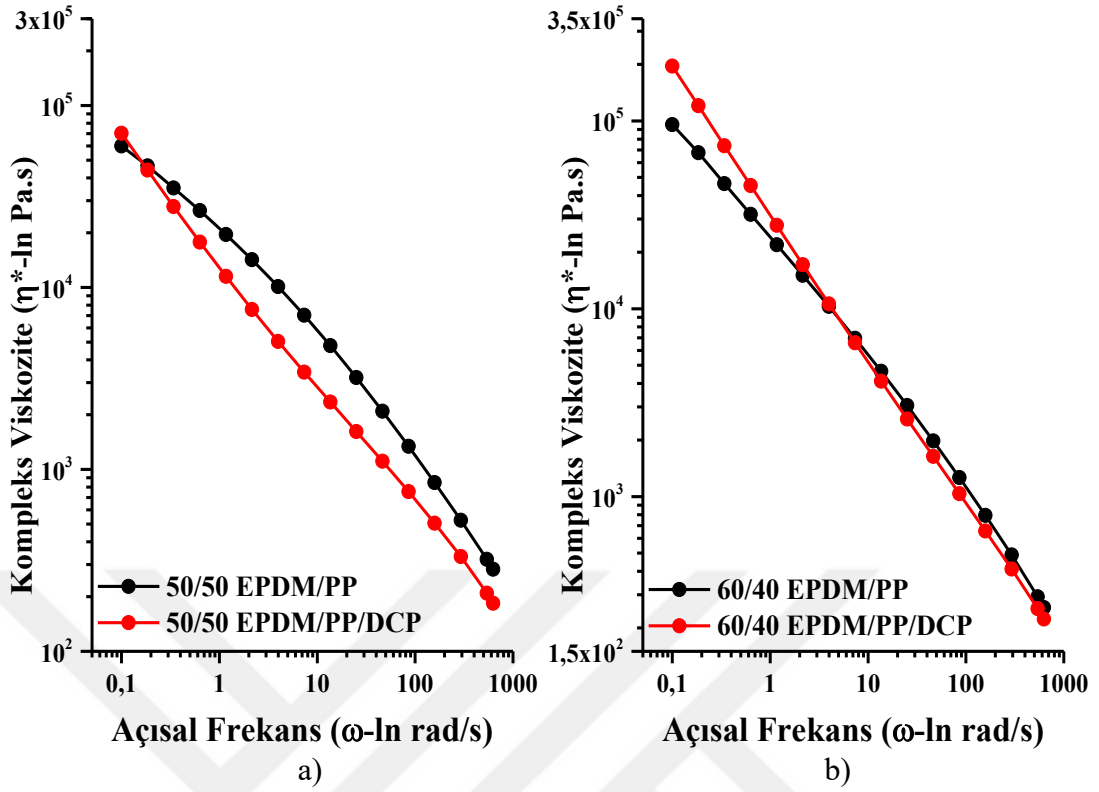
Tablo 4.3. (Devam) 60/40 oranına göre hazırlanan TPE ve TPV malzemelere ait POM görüntüleri



#### 4.4. Reolojik Analiz

TPV malzemelerin reolojisi bu malzemelerin işlenebilirliği ve kullanım alanı açısından önemlidir. TPV malzemelerde mekanik özelliklerin mikro yapı ile ilişkili olduğu gibi, reolojik özellikleri de mikro yapıya ve mikro yapıdaki taneciklerin dağılımına bağlıdır. Bu mikro yapıyı oluşturan kauçuk ve termoplastik fazın dağılımları önem kazanmaktadır. TPV içerisinde bulunan kauçuk fazın çapraz bağlı yapısı sebebiyle düşük kayma hızlarında bu malzemeler termoplastik faza kıyasla yüksek kompleks viskozite değerine sahiptirler (Ghahramani vd., 2020).

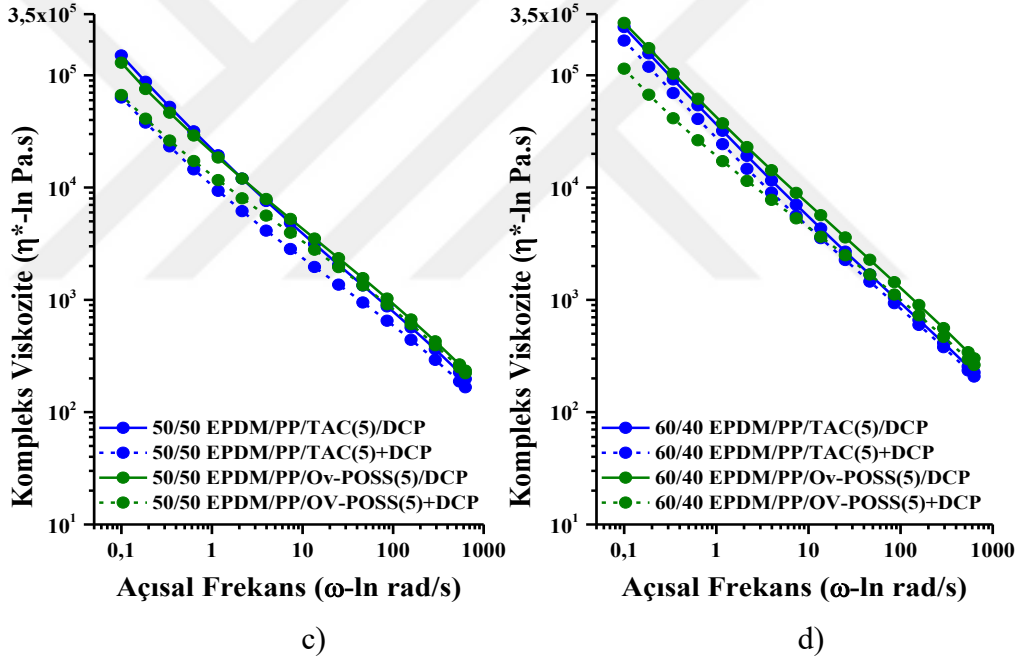
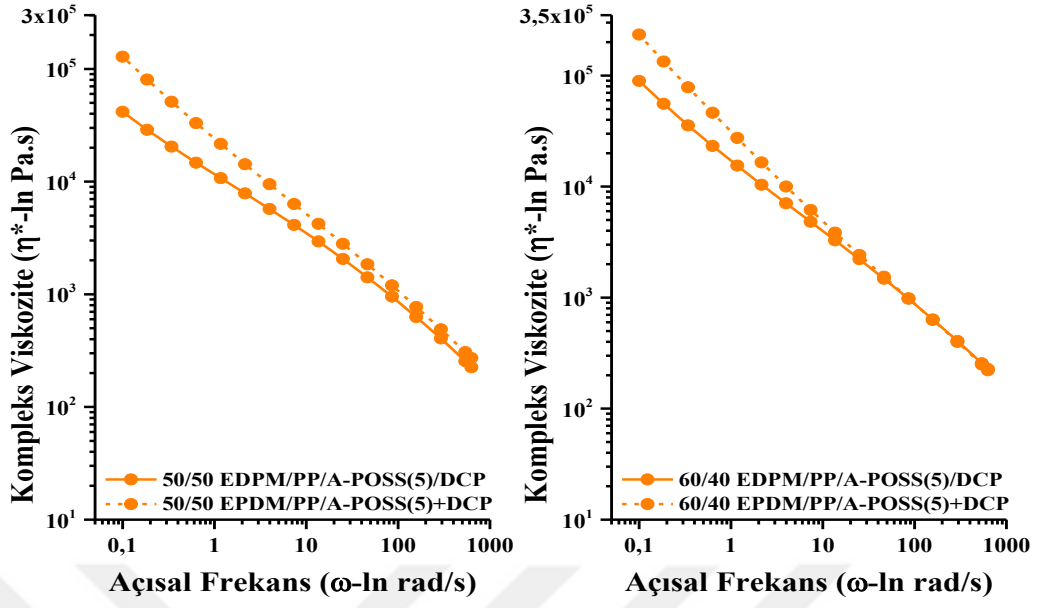
TPV malzemelerin önemli özelliklerinden birisi olan reolojileri, bu malzemelerin amorf ve yarı kristalin faz oranlarına, amorf faz olan kauçuğun harman içerisindeki homojen dağılımına ve tanecik boyutuna, kauçuk fazın yağ içeriğine ve de molekül mimarisine bağlıdır (Ghahramani vd., 2020). Kauçuk fazın çapraz bağ yoğunluğu TPV harmanlarının reolojisini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Çapraz bağlayıcı sistemin koajan ile oranı da TPV'nin çapraz bağ yoğunluğuna direk etki ederek reolojisini değiştirmektedir. Ayrıca seçilecek olan koajan türü de TPV malzemenin reolojisini etkilemektedir. Harman içerisindeki kauçuk fazın artan oranı ile TPV harmanlarının da kompleks viskozitesinin ve depo modülü değerlerinin arttığı bilinmektedir. Kauçuk faz, TPV içerisinde yüksek oranda bulunduğu ve tanecik boyutu ideal olarak dağıldığı durumda sabit sıcaklık ve düşük frekans değerlerinde TPV'ler yüksek kompleks viskozite değerleri göstermektedir. Bunun sebebi ise dağılan kauçuk fazın çapraz bağlanarak yoğunluğunun artmasıdır. Elastomer fazın yoğunluğu ve çapraz bağlanma derecesi, kompleks viskozitenin yanında depo modülü ve kayıp modülü değerlerini de etkilemektedir. Elastomer faz yoğun olduğu durumda TPV malzemenin elastik özellikleri artmakta ve üzerine uygulanan kuvvetleri absorblama yeteneği gelişmektedir. Bu durum düşük frekanslarda depo modülü değerinin artmasını sağlarken kayıp modülü değerinin de azalmasını sağlamaktadır. Yüksek frekanslara çıkıldığı durumda ise her ne kadar elastomer fazın elastik özellikleri avantaj sağlasa da artan frekans değeri ile maksimum kuvveti absorblayan malzeme artık kuvvet etkisi ve sıcaklık ile düşük depo modülü değerleri verirken yüksek kayıp modülü değerleri vermeye başlamaktadır. Tüm bu reolojik özellikler ile TPV malzemelerin prosesi ve üretilmek istenen ürün ve kullanım alanları etkilenmektedir (S. Li vd., 2019).



Şekil 4.4. 50/50 oranına göre hazırlanan (a) ve 60/40 oranına göre hazırlanan (b) Yöntem 1'e göre hazırlanmış TPE ve koajan içermeyen TPV harmanlarına ait kompleks viskozite grafikleri

Reoloji testleri sabit sıcaklıkta ve sabit kayma hızı altında değişken açısal frekans aralığı uygulanarak gerçekleştirilmiştir (bkz. bölüm 3.3.4). Bu koşullar altında Şekil 4.4'teki eğriler incelendiğinde 60/40 oranında EPDM/PP içeren TPE ve TPV harmanlarının kompleks viskozitelerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum harman içerisinde elastomer fazın yoğun olduğu durumda viskozitelerinin de yüksek olduğu koşulu doğrulamaktadır.

Diğer yandan EPDM/PP ve EPDM/PP/DCP harmanlarının viskoziteleri kıyaslandığından orandan bağımsız olarak EPDM/PP/DCP harmanları düşük frekanslarda yüksek viskozite değerine sahipken artan açısal frekans ile birlikte viskozite doğrusal bir düşüş göstermektedirler. Bu durum harman içerisinde bulunan DCP moleküllerinin PP zincirlerini kesme reaksiyonundan kaynaklanmaktadır. PP zincirleri koajan olmadığı durumda DCP tarafından hızla bölünmeye uğradıklarından molekül ağırlığında azalmaya aynı zamanda da viskozite düşüşüne sebep olmaktadır.

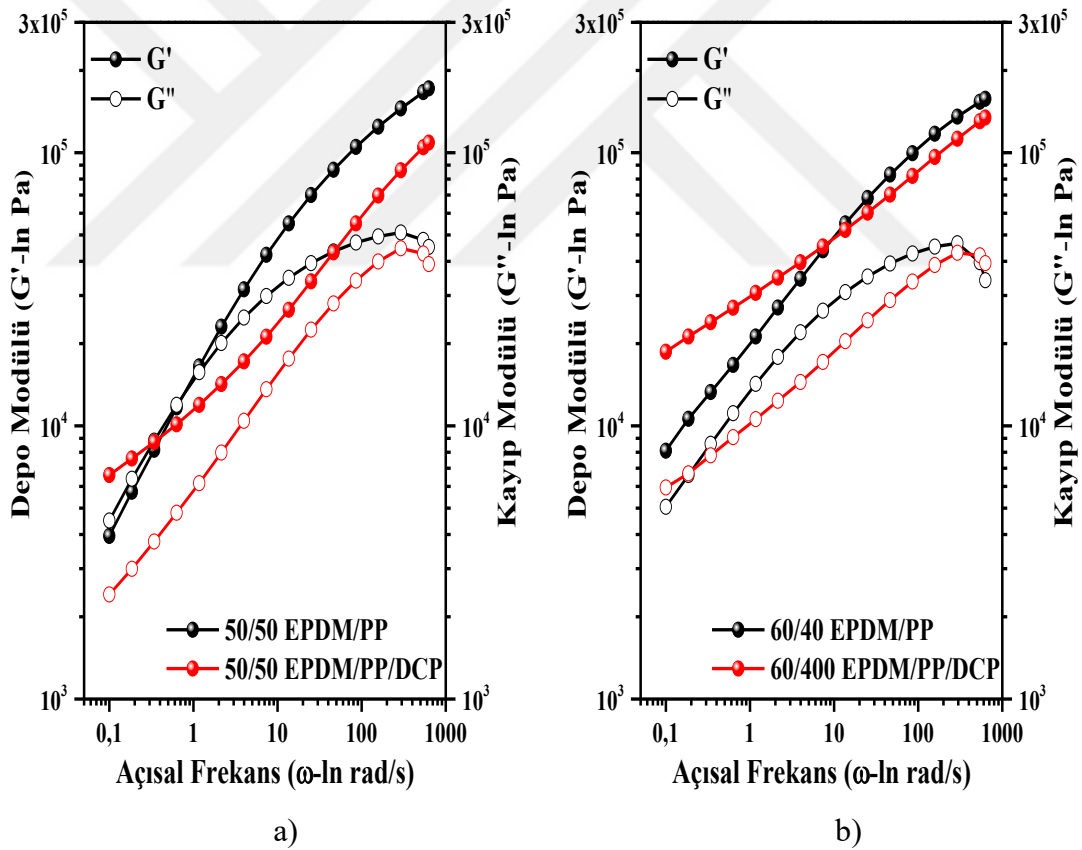


Şekil 4.5. Yöntem 1 ve 2'ye göre hazırlanan A-POSS içerikli TPV grupları kompleks viskozite değerleri (a, b). Yöntem 1 ve 2'ye göre hazırlanan TAC ve OV-POSS içerikli TPV grupları kompleks viskozite değerleri (c, d)

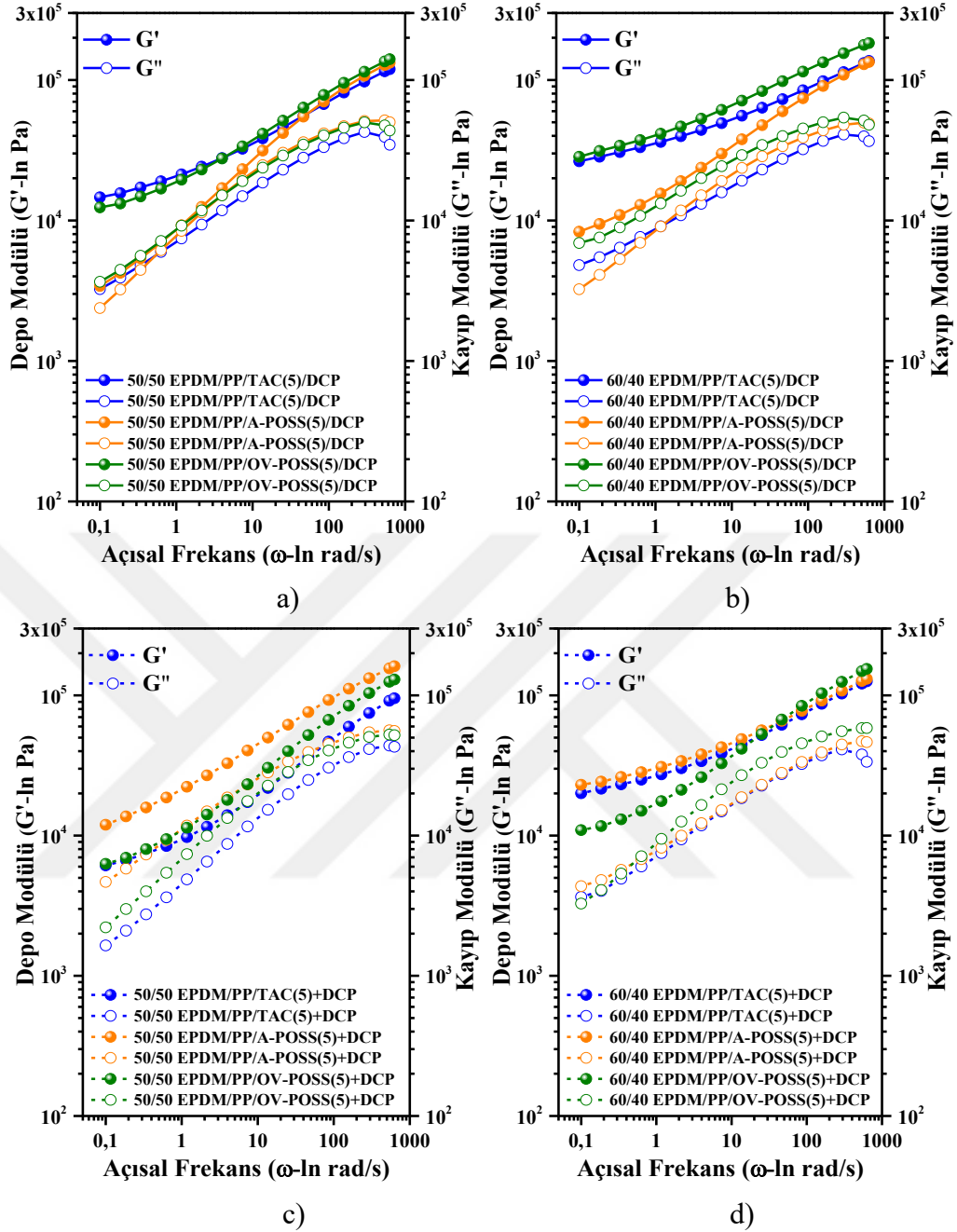
Yöntem 1 ve 2'ye göre hazırlana ve koajan içeren TPV harmanlarına ait açılal frekansa karşılık kompleks viskozite eğrileri Şekil 4.5'de verilmektedir. Bu eğriler incelendiğın 50/50 ve 60/40 oranlarının her ikisinde de EPDM/PP ve EPDM/PP/DCP harmanlarının düşük frekanslardaki viskozite değeri, TAC koajanına sahip harmanlar ile OV-POSS koajanına sahip harmanlar arasında gelmektedir. Yöntem 1'e göre hazırlanan TAC ve OV-POSS içeren TPV harmanların viskozite değeri ise, Yöntem

2'ye göre hazırlananlara kıyasla daha yüksek bir değer göstermiştir. Burada OV-POSS'un DCP varlığında reaktif etki gösterdiği ve EPDM oranının yoğun olduğu 60/40 oranlarında bu etkinin daha fazla olmasından kaynaklı viskozite artışına neden olduğu düşünülmektedir.

A-POSS içeren harmanlara bakıldığında ise EPDM/PP ve EPDM/PP/DCP harmanları Yöntem 1 ve Yöntem2'ye göre hazırlanan A-POSS koajanı içeren harmanların viskozite değerleri arasında kalmaktadır. Yöntem 2'ye göre hazırlanan A-POSS içeren harmanlar en yüksek viskozite değerine sahip harmanlar olmuştur. Yöntem 2'de, ekstruderde iki defa ısıtılma ve kayma kuvvetine maruz kalan A-POSS'un akrilik reaktif grupları sayesinde DCP ve EPDM varlığında reaksiyon vererek çapraz bağlanmaya katkı sağladığı ve de viskoziteyi artırdığı düşünülmektedir.



Şekil 4.6. 50/50 oranına göre hazırlanan (a) ve 60/40 oranına göre hazırlanan (b) Yöntem 1'e göre hazırlanmış TPE ve koajan içermeyen TPV harmanlarına ait depo modülü ve kayıp modülü değerleri



Şekil 4.7. Yöntem 1'e göre hazırlanan sırasıyla 50/50 ve 60/40 oranına ait koajan içeren TPV grupları depo ve kayıp modülleri (a, b). Yöntem 2'e göre hazırlanan sırasıyla 50/50 ve 60/40 oranına ait koajan içeren TPV grupları depo ve kayıp modülleri (c, d)

Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'da ise TPE ve TPV malzemelerin açısal frekansa ( $\omega$ ) karşılık depo modülü ( $G'$ ) ve kayıp modülü ( $G''$ ) grafikleri gösterilmiştir. Şekil 4.6 incelendiğinde EPDM fazın yoğun olduğu 60/40 oranlarında depo modülü değerlerinin 50/50 oranına kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi artan elastomer oranına bağlı olarak harmanların elastik özelliklerinin artması ve bu

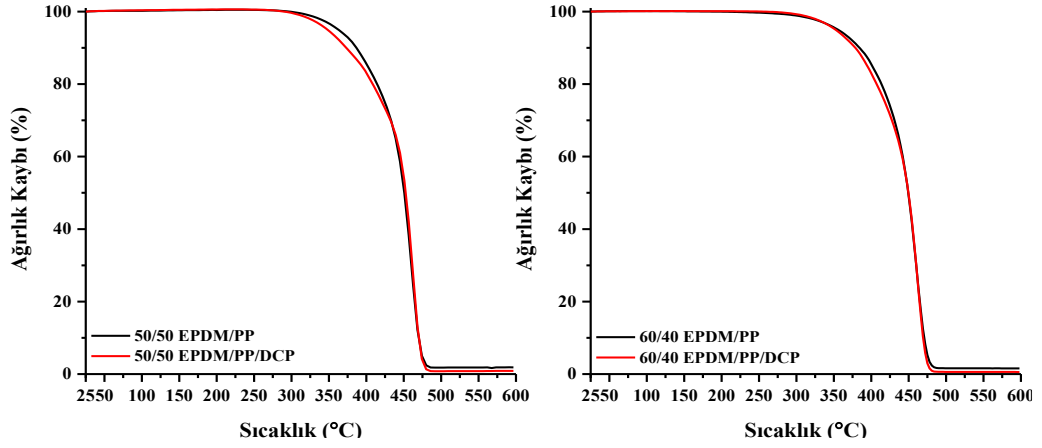
sayede frekansa bağı kuvvet değişimlerini absorblama kabiliyetinin de artmasıdır. Ayrıca bakıldığında DCP ilavesi ile düşük frekanslarda her iki oran için EPDM/PP/DCP harmanlarında depo modülü değerleri EPDM/PP harmanlarına kıyasla yüksek değerde iken artan frekansa bağı olarak da EPDM/PP/DCP harmanına ait depo modülü değerlerinde düşüş meydana gelmektedir. Bunun sebebinin DCP'nin, koajan olmadığı durumda çapraz bağlanma reaksiyonundan çok PP zincir kesilme reaksiyonuna yönelmesi olduğu düşünülmektedir. Bu durum TPV malzemenin düşük çapraz bağ içermesine ve depo modülünün azalarak kayıp modülünün artmasına sebep olmaktadır.

#### 4.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bu tez çalışması kapsamında bölüm 3.3.5'de belirlenen koşullarda TPV harmanlarına termal bozunma testi uygulanmıştır. Bu analiz ile malzemelere ait %5 ve %10 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar ve de yanma sonucu kalan kül miktarı Tablo 4.'da verilmiştir. Ayrıca TGA termogramlarına bakıldığında tüm harmanların tek basamaklı bozunma gerçekleştirdiği görülmektedir.

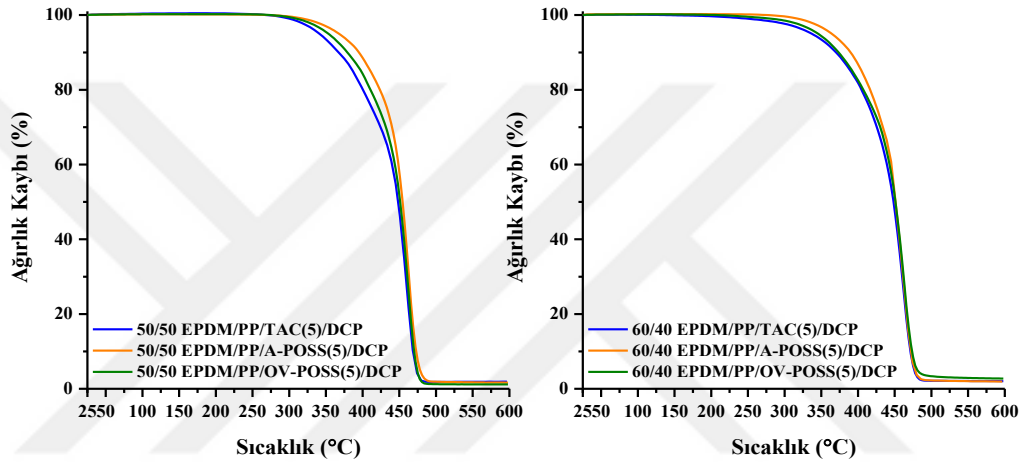
Tablo 4.4. TPE ve TPV malzemelere ait TGA analizi sonuçları

Numune Adı	T <sub>d,5</sub> (°C)	T <sub>d,10</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Kül Miktarı (%)
<b>50/50 EPDM/PP</b>	348,80	386,77	459,96	1,86
<b>50/50 EPDM/PP/DCP</b>	362,31	373,15	461,96	0,88
<b>50/50 EPDM/PP/TAC(5)/DCP</b>	341,25	367,27	459,92	1,90
<b>50/50 EPDM/PP/A-POSS(5)/DCP</b>	366,39	394,91	462,02	1,65
<b>50/50 EPDM/PP/OV-POSS(5)/DCP</b>	353,39	378,56	461,60	1,18
<b>50/50 EPDM/PP/TAC(5)+DCP</b>	337,45	372,26	460,76	0,30
<b>50/50 EPDM/PP/A-POSS(5)+DCP</b>	357,51	382,97	461,60	3,07
<b>50/50 EPDM/PP/OV-POSS(5)+DCP</b>	358,84	392,40	462,44	1,84
<b>60/40 EPDM/PP</b>	351,49	384,01	460,76	1,57
<b>60/40 EPDM/PP/DCP</b>	355,71	378,56	461,60	0,57
<b>60/40 EPDM/PP/TAC(5)/DCP</b>	337,04	369,75	461,18	2,03
<b>60/40 EPDM/PP/A-POSS(5)/DCP</b>	364,30	389,46	461,88	1,93
<b>60/40 EPDM/PP/OV-POSS(5)/DCP</b>	345,00	372,26	462,86	2,72
<b>60/40 EPDM/PP/TAC(5)+DCP</b>	352,69	380,88	460,76	1,72
<b>60/40 EPDM/PP/A-POSS(5)+DCP</b>	348,68	372,90	460,34	3,22
<b>60/40 EPDM/PP/OV-POSS(5)+DCP</b>	333,26	363,04	461,60	1,35



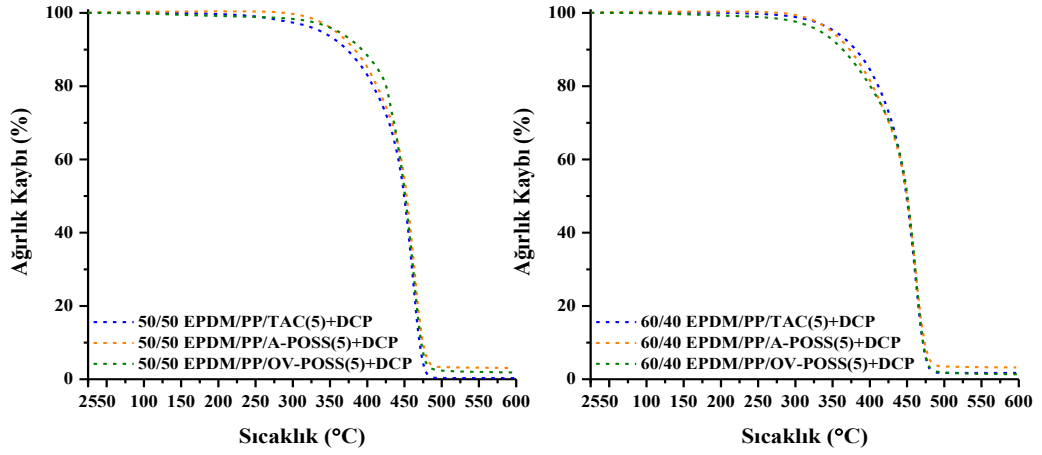
a)

b)



c)

d)



e)

f)

Şekil 4.8. 50/50 oranına ait grupların sırasıyla yöntem 1 ve 2'ye göre hazırlanmış TPV'lerinin TGA eğrileri (a, c, e). 60/40 oranına ait grupların sırasıyla yöntem 1 ve 2'ye göre hazırlanmış TPV'lerinin TGA eğrileri (b, d, f)

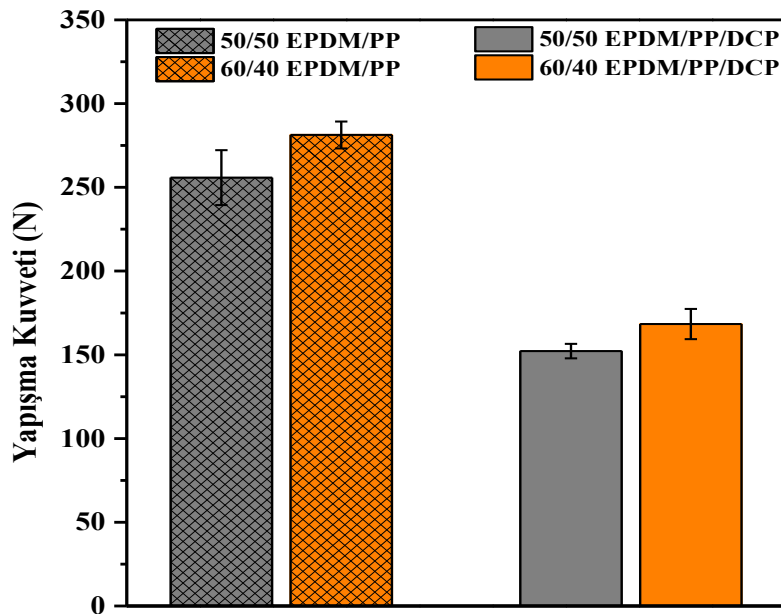
Şekil 4.8 incelendiğinde EPDM/PP oranlarına kıyasla EPDM/PP/DCP içeren harmanların bozunmaları daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmeye başlamıştır. Özellikle %5 bozunma değerleri incelendiğinde (Tablo 4.) EPDM/PP oranları daha



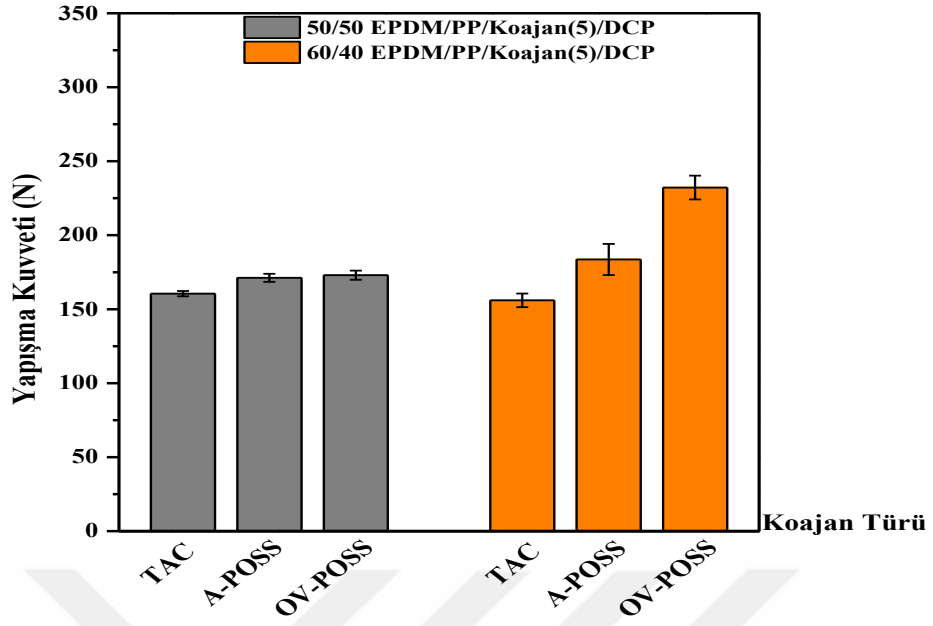
yüksek değerlerde %5 kütle kaybına uğrarken EPDM/PP/DCP harmanları daha düşük sıcaklıklarda %5 kütle kaybına uğramışlardır. Bu durum koajan olmadığı durumda DCP'nin PP ile zincir kesilmesi reaksiyonu gerçekleştirerek PP'nin ısıl kararlılığını düşürmesinden kaynaklanmaktadır. Koajan içeren harmanlarda ise koajan içermeyenlere kıyasla bozunma derecelerinde artış gözlenmiştir. Bu durum koajanın ısıl kararlılığa olumlu yönde etki ederek malzemelerin yüksek sıcaklıklarda bozunmaya uğramasını sağladığının göstergesidir. A-POSS içeren harmanlar incelendiğinde Yöntem 1'e göre hazırlanan harmanların bozunma sıcaklığı Yöntem 2'ye göre hazırlananlara kıyasla daha yüksektir. Yöntem 2'de iki kez kayma kuvveti ve sıcaklık etkisinde kalan numunelerin termal kararlılığı azalmıştır. A-POSS içeren harmanlarda Yöntem 1'e göre hazırlananların termal kararlılığı en yüksektir. Burada A-POSS'un koajan olarak kullanılmasının hem çapraz bağlanmayı artırarak hem de PP zincir kesilmesi reaksiyonunu önleyerek ısıl bozunmayı yüksek sıcaklıklara ötelediği düşünülmektedir. Genel olarak bakıldığında ise geleneksel olarak kullanılan TAC koajanı yerine POSS koajanlarının kullanılması ısıl kararlılığı artırmaktadır.

#### 4.6. Yapışma Kuvveti Ölçümü

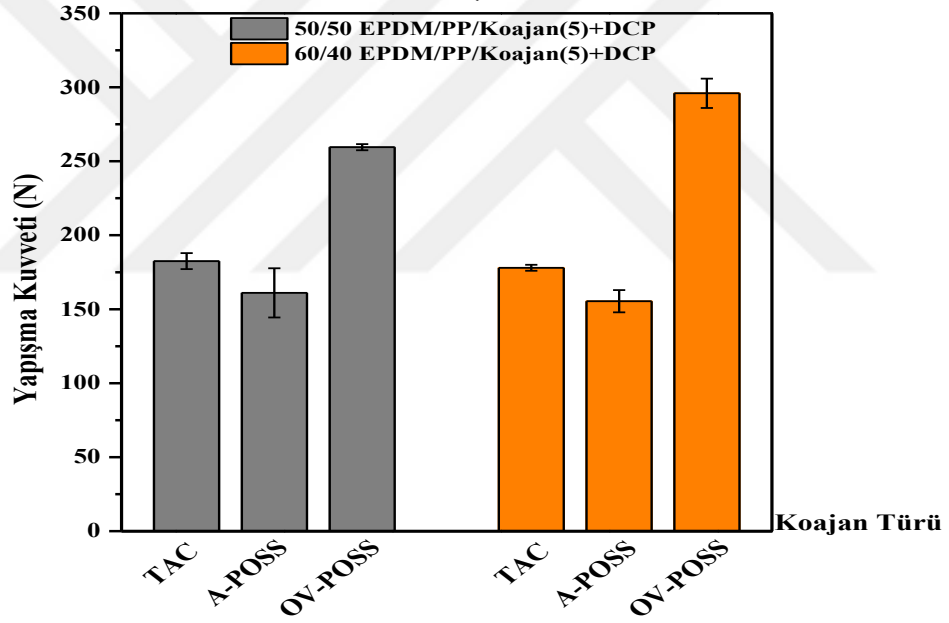
Yapışma kuvvetinin belirlenebilmesi için bölüm 3.3.7'da belirtilen koşullarda T şekilli test numunelerine çekme testi uygulandı ve TPV malzeme ile SCT-PP kompozit malzeme arasındaki yapışma kuvveti belirlendi.



a)



b)



c)

Şekil 4.9. TPV malzeme ve SCT-PP kompozit malzeme yapışma kuvveti  
a) TPE ve koajant içermeyen TPV harmanları b) Yöntem 1'e göre hazırlanan koajant içeren TPV harmanları c) Yöntem 2'ye göre hazırlanan koajant içeren TPV harmanları

Şekil 4.9-a incelendiğinde 50/50 ve 60/40 oranında sırasıyla EPDM ve PP içerikli TPE olarak adlandırılan harmanlar ve içerisine çapraz bağlayıcı olarak DCP eklenen TPV harmanları görülmektedir. Bu grupta yer alan TPV malzemeler koajant içermemektedir.

Bu iki grup malzemenin SCT-PP kompozit yüzeyine yapışmasına bakıldığında, TPE grubunun yapışma kuvveti 250-300 N aralığında gelirken içerisinde DCP bulunan TPV grubunun yapışma kuvveti değeri 125-160 N aralığında gelerek düşüş göstermiştir. Ayrıca TPE grubu içerisinde 60/40 oranının yapışma kuvvetinin 50/50 oranına kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi üzerine kalıplama da amorf fazın (EPDM fazı), yarı kristalin faza (PP faz) kıyasla yapışma davranışının daha etkin olmasıdır (Akkerman vd., 2020). Bu grupta çapraz bağlayıcı ajan olan DCP'nin bulunmaması EPDM fazının yapışmaya daha etkin katılmasını sağlamıştır. DCP varlığında yapışma davranışında düşüş meydana gelmesi, üzerine kalıplama esaslarından biri olan ara yüzeye zincirlerin interdifüzyonunun gerçekleşmemesinden kaynaklanmaktadır (Candal vd., 2019; Venkataswamy vd., 2011). Diğer yandan DCP molekülleri EPDM fazını çapraz bağladığı için EPDM zincirlerinin ara yüzey yapışmasına olan etkisi de azalmıştır. Ayrıca DCP molekülleri EPDM zincirlerini çapraz bağlayarak PP zincirlerinin bu çapraz bağlı yapılar arasında kalması sebebiyle PP'nin ara yüzeye difüze olmasını da engellemiştir.

TPV içerisinde bulunan EPDM moleküllerinin DCP ile çapraz bağlanma reaksiyonu ve PP molekülleri üzerinde zincir kesilme reaksiyonu eş zamanlı gerçekleşen reaksiyonlardır (Hofmann, 1987; Naskar, 2007). Koajan içermeyen TPV harmanlarında yapışma dayanımında düşme meydana gelmesinin bir diğer sebebi de PP zincir kesilme reaksiyonudur. PP molekülleri zincir kesilmesine uğrayarak ara yüzey yapışmasında etkili, bir diğer etken olan ara yüzeyde zincir dolaşıklığını (ing.: chain entanglement) gerçekleştirememektedir (Candal vd., 2019). Buna bağlı olarak da yine ara yüzey yapışmasında düşüş meydana gelmiştir.

Şekil 4.9-b incelendiğinde TPV harmanlarının içerisine Şekil 3.1'de belirtilen Yöntem 1'e göre koajan eklenerek mevcut harmanların hazırlanması gerçekleştirilmiştir. Bu kısımda geleneksel olarak kullanılan TAC koajanı ile bunun yerini alabilecek farklı türde reaktif yan gruplar içeren POSS nano parçacıkları koajan olarak kullanılmıştır (Kodal vd., 2018; Jiachun Wu vd., 2014). POSS nano parçacıklarının reaktif özelliklerini belirleyen yan grupları Tablo 3.1'de tez çalışmasında kullanılan malzemeler ve özellikleri 'de belirtilmiştir. Bu yan gruplar sayesinde POSS'lar EPDM moleküllerinin çapraz bağlanma reaksiyonunu ve PP zincir kesilmesi reaksiyonlarını dengeleyen koajan görevini üstlenmiştir.

Yapışma kuvveti değerleri kıyaslandığında koajan türünden bağımsız olarak, koajan içeren TPV grupları koajan içermeyenlere göre daha iyi bir yapışma kuvveti sergilemektedir. 50/50 oranı için karşılaştırma yapıldığında sıklıkla kullanılan TAC koajanı 150 N civarında yapışma kuvveti sergileyerek 155-160 N arasında gelen Ov-POSS ve A-POSS'a göre nispeten düşük yapışma davranışı göstermiştir. 60/40 oranı incelendiğinde ise bu durum kayda değer şekilde değişmiş ve sırasıyla 170 N, 225 N yapışma kuvveti değerleri ile TAC en düşük yapışmaya etki eden koajan iken Ov-POSS en çok etki gösteren koajan olarak davranmıştır. A-POSS ise 200 N değeri ile TAC ve Ov-POSS arasında bir ara yüzey yapışması meydana getirmiştir.

TPV malzemelerin SCT-PP kompozit üzerine yapışma davranışı incelenirken Şekil 4.9-c'ye bakıldığında diğer tüm yapışma kuvvetlerine kıyasla belirgin bir artış olduğu görülmektedir. Şekil 3.1 Yöntem 2'ye göre hazırlanan TVP harmanlarında PP molekülleri 2 dk süre ile DCP'nin zincir kesilme reaksiyonuna maruz kalırken Yöntem 1'de 5 dk boyunca DCP varlığında PP molekülleri zincir kesilmesine uğramaktadır. Şekil 4.9-c'de en yüksek yapışma kuvveti değerlerinin elde edilmesinin en önemli sebebi daha az zincir kesilme reaksiyonunun gerçekleşmesi ve EPDM moleküllerinin DCP ile Yöntem 1'e kıyasla Yöntem 2'de göre daha az çapraz bağlanma gerçekleştirmesidir. Bu sayede amorf faz ve yarı kristalin faz birbirini engellemeden ara yüzeye zincir interdifüzyonu sağlamış ve ara fazda kompozit matrisi ile birlikte zincir dolaşıklığı meydana getirmiştir.

Şekil 4.9-c'de yer alan 50/50 TPV harmanları kendi içerisinde değerlendirildiğinde koajan olarak TAC ve Ov-POSS içeren harmanların ara yüzey yapışmasının diğer tüm gruplardaki 50/50 oranına kıyasla daha iyi olduğu görülmektedir. 50/50 EPDM/PP/Ov-POSS+DCP içeren harman ise en yüksek yapışma kuvveti değerine sahiptir. 60/40 oranına sahip TPV harmanı incelendiğinde ise yine Ov-POSS içeren grup, hem bu grupta yer alan 60/40 oranlarında hem de 50/50 oranına kıyasla en yüksek yapışma kuvveti davranışını sergilemiştir. Bu grup içerisinde Ov-POSS'un EPDM fazı ve DCP molekülleri varlığında reaktif etki gösterdiği düşünülmekte ve bu etkinin SCT-PP kompozit ile yapışma davranışına pozitif etki ettiği görülmektedir (Jiachun Wu vd., 2014). Şekildeki b ve c sütunları incelendiğinde TAC koajanı 50/50 oranlarındaki TPV harmanlarında daha etkin çalışmaktadır. Ov-POSS açısından

incelendiğinde ise genel olarak EPDM fazın yoğun olduğu harmanlarda daha etkin olduğu görülmektedir.

A-POSS'un koajan olarak kullanıldığı gruplar incelendiğinde Yöntem 1'e göre hazırlanan harmanlarda (Şekil 4.9-b) A-POSS, TAC ve Ov-POSS ile kıyaslanabilecek yapışma kuvveti değerlerine sahipken Yöntem 2'ye göre hazırlanan TPV gruplarında (Şekil 4.9-c) A-POSS'un yapışma davranışına olan etkisi kayda değer bir şekilde düşüktür. Bunun sebebi ise Yöntem 2'de, Yöntem 1'e kıyasla A-POSS'un daha uzun süreli ısı işleme maruz kalmasıdır. Ayrıca A-POSS içeren harmanlarda yapışma kuvvetindeki bariz düşüşün sebebi olarak POM ve DSC analizlerinden elde edilen verilere göre yüksek sıcaklıkta başlayan artan kristal ve buna bağlı olarak da düşük ara yüzey yapışması gösterilebilir. Ayrıca ikinci kez A-POSS içeren TPV harmanı ısı altında kayma kuvvetine maruz bırakıldığında yapışma davranışına negatif etki etmiştir ve yapışma kuvveti değerinde bariz bir düşüş meydana gelmiştir.

#### 4.7. Termodinamik Yapışma İşi (TWA)

Bu tez çalışmasında yer alan substrat SCT-PP kompozit ve üzerine kalıplama malzemesi olarak kullanılan TPE ve TPV harmanlarının arasındaki yapışma işini hesaplayabilmek adına kullanılan referans sıvılarına ait yüzey gerilimi değerleri Tablo 4.5.'te verilmiştir. Bölüm 3.3.5'e göre 1x1 cm<sup>2</sup> malzeme yüzeyine 6-10 µL sıvı damlatılarak temas açısı değerleri elde edilmiştir. Apolar sıvı olarak bromonaptalin, polar sıvılar olarak ise Deiyonize su ve etilen glikol kullanılmıştır.

Tablo 4.5. Referans sıvılara ait yüzey gerilimi değerleri (Fan ve Lee, 2007)

Yüzey Gerilimi	Bromonaftalin	Etilen Glikol	Deiyonize Su
$\gamma_L^{TOT}$	44,6	48,0	72,8
$\gamma_L^{LW}$	44,6	29,0	21,8
$\gamma_L^{AB}$	-	19,0	51,0
$\gamma_L^-$	-	47,0	25,5
$\gamma_L^+$	-	1,92	25,5

Referans sıvıların kompozit ve TPV malzemeler üzerine damlatılmasıyla elde edilen ortalama temas açısı değerleri Tablo 4.'te verilmiştir. Bu değerler kullanılarak Eşitlik 2.10 kullanılarak SCT-PP kompozit ve TPV malzemelerin yüzey enerjisi bileşenleri hesaplanmıştır. Hesaplanan yüzey enerjisi bileşenleri Tablo 4.7'de verilmiştir. Tablo

4.6'ya bakıldığında 50/50 ve 60/40 oranının apolar yüzey özelliği gösterdiği ve hidrofobik karakterde oldukları ayrıca SCT-PP kompozit için de bu durumun geçerli olduğu görülmektedir. Bu durum deiyonize su ile yaptıkları temas açısı değeri ile desteklenmektedir (açı değeri>76.3). Çapraz bağlayıcı ajan içermeyen TPE grupları Deiyonize su ile hidrofobik özellik gösterirken içerisine Çapraz bağlayıcı ajan girmesi ile bu hidrofob özellik daha da artış göstermiştir. Ayrıca koajan eklenmesi de hidrofobik özelliğin artmasına destek olmuştur.

Tablo 4.6. TPE ve TPV malzemeler ile referans sıvılarının verdiği ortalama temas açısı değerleri

Malzemeler	Temas Açısı (θ)		
	Bromonaftalin	Etilen Glikol	Deiyonize Su
SCT-PP kompozit	35,4	57,2	76,3
50/50 EPDM/PP	32,5	62,5	78,1
50/50 EPDM/PP/DCP	33,2	66,7	84,3
50/50 EPDM/PP/TAC(5)+DCP	34,1	32,1	87,6
50/50 EPDM/PP/A-POSS(5)/DCP	48,0	64,3	84,6
50/50 EPDM/PP/OV-POSS(5)/DCP	54,9	61,4	87,9
50/50 EPDM/PP/TAC(5)+DCP	49,3	77,3	82,9
50/50 EPDM/PP/A-POSS(5)+DCP	27,8	56,8	89,6
50/50 EPDM/PP/OV-POSS(5)+DCP	36,4	57,4	82,8
60/40 EPDM/PP	55,9	73,2	84,9
60/40 EPDM/PP/DCP	49,5	65,8	84,7
60/40 EPDM/PP/TAC(5)/DCP	55,3	76,4	88,6
60/40 EPDM/PP/A-POSS(5)/DCP	51,4	67,0	93,7
60/40 EPDM/PP/OV-POSS(5)/DCP	47,0	65,8	92,3
60/40 EPDM/PP/TAC(5)+DCP	55,8	81,1	101,0
60/40 EPDM/PP/A-POSS(5)+DCP	14,6	62,6	81,6
60/40 EPDM/PP/OV-POSS(5)+DCP	38,3	63,7	89,3

Tablo 4.7. Malzemelerin yüzey enerjisi bileşenleri

Malzemeler	γ <sub>L</sub> <sup>-</sup>	γ <sub>L</sub> <sup>+</sup>	γ <sub>L</sub> <sup>AB</sup>	γ <sub>L</sub> <sup>LW</sup>	γ <sub>L</sub> <sup>TOT</sup>
	(mJ/m <sup>2</sup> )				
SCT-PP kompozit	11,28	0,00	0,31	36,75	37,06
50/50 EPDM/PP	11,68	0,17	2,78	37,88	40,66
50/50 EPDM/PP/DCP	61,61	2,30	23,83	37,63	61,46
50/50 EPDM/PP/TAC(5)/DCP	0,06	2,63	0,78	37,28	38,05
50/50 EPDM/PP/A-POSS(5)/DCP	6,86	0,01	0,59	31,04	31,63
50/50 EPDM/PP/OV-POSS(5)/DCP	3,86	0,42	2,55	27,68	30,22
50/50 EPDM/PP/TAC(5)+DCP	14,73	0,70	6,41	30,42	36,83
50/50 EPDM/PP/A-POSS(5)+DCP	1,45	0,05	0,56	39,60	40,16
50/50 EPDM/PP/OV-POSS(5)+DCP	5,56	0,03	0,84	36,31	37,15

Tablo 4.7. (Devam) Malzemelerin yüzey enerjisi bileşenleri

<b>60/40 EPDM/PP</b>	10,77	0,06	1,63	27,18	28,81
<b>60/40 EPDM/PP/DCP</b>	7,39	0,00	0,33	30,35	30,68
<b>60/40 EPDM/PPTAC(5)/DCP</b>	8,53	0,15	2,24	27,47	29,71
<b>60/40 EPDM/PP/A-POSS(5)/DCP</b>	1,99	0,11	0,92	29,40	30,32
<b>60/40 EPDM/PP/OV-POSS(5)/DCP</b>	2,28	0,05	0,66	31,53	32,19
<b>60/40 EPDM/PP/TAC(5)+DCP</b>	1,78	0,10	0,86	27,22	28,08
<b>60/40 EPDM/PP/A-POSS(5)+DCP</b>	7,84	0,38	3,46	43,17	46,62
<b>60/40 EPDM/PP/OV-POSS(5)+DCP</b>	3,12	0,00	0,06	35,50	35,56

Malzemelerin temas açısı değerleri kullanılarak elde edilen yüzey enerjisi bileşenleri yardımıyla asit-baz bileşenleri ve buna bağlı olarak da yapışma kuvveti değerleri hesaplanmıştır. Tablo 4.7 incelendiğinde asit-baz bileşenlerinde bazik bileşenin ( $\gamma_L^-$ ) asidik bileşene göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum malzemelerin hidrofobik yapıda olduğunun bir diğer kanıtıdır.

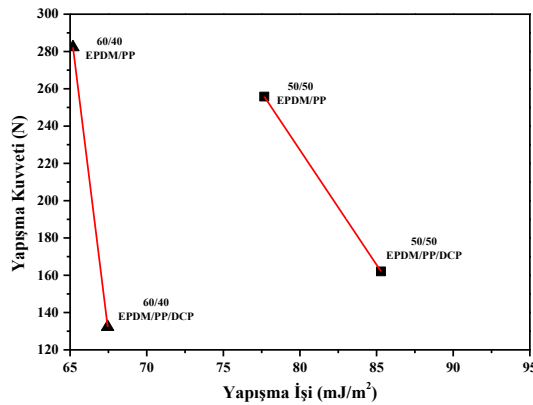
Tablo 4.8. SCT-PP kompozit ile TPE ve TPV malzemeler arasındaki yapışma işi verileri

SCT-PP/Malzemeler	Asit-Baz Bileşeni	Dispersif Bileşeni	Yapışma İş
	$W_{AD}^{AB}$	$W_{AD}^{LW}$	$W_{AD}^{TOT}$
(mJ/m <sup>2</sup> )			
<b>50/50 EPDM/PP</b>	3,05	74,62	77,66
<b>50/50 EPDM/PP/DCP</b>	10,91	74,38	85,28
<b>50/50 EPDM/PPTAC(5)/DCP</b>	10,91	74,03	84,94
<b>50/50 EPDM/PP/A-POSS(5)/DCP</b>	0,99	67,56	68,55
<b>50/50 EPDM/PP/OV-POSS(5)/DCP</b>	4,53	63,79	68,32
<b>50/50 EPDM/PP/TAC(5)+DCP</b>	5,96	66,87	77,96
<b>50/50 EPDM/PP/A-POSS(5)+DCP</b>	1,67	76,30	72,83
<b>50/50 EPDM/PP/OV-POSS(5)+DCP</b>	1,41	73,06	74,46
<b>60/40 EPDM/PP</b>	1,97	63,21	65,18
<b>60/40 EPDM/PP/DCP</b>	0,65	66,80	67,44
<b>60/40 EPDM/PPTAC(5)/DCP</b>	2,85	63,55	66,39
<b>60/40 EPDM/PP/A-POSS(5)/DCP</b>	2,33	65,74	68,06
<b>60/40 EPDM/PP/OV-POSS(5)/DCP</b>	1,60	68,08	69,68
<b>60/40 EPDM/PP/TAC(5)+DCP</b>	2,29	63,25	72,51
<b>60/40 EPDM/PP/A-POSS(5)+DCP</b>	4,40	79,66	65,54
<b>60/40 EPDM/PP/OV-POSS(5)+DCP</b>	0,27	72,25	84,06

Tablo 4.9. SCT-PP kompozit ile TPE ve TPV malzemeler arasındaki yapışma işi değerleri ile yapışma kuvveti değerleri

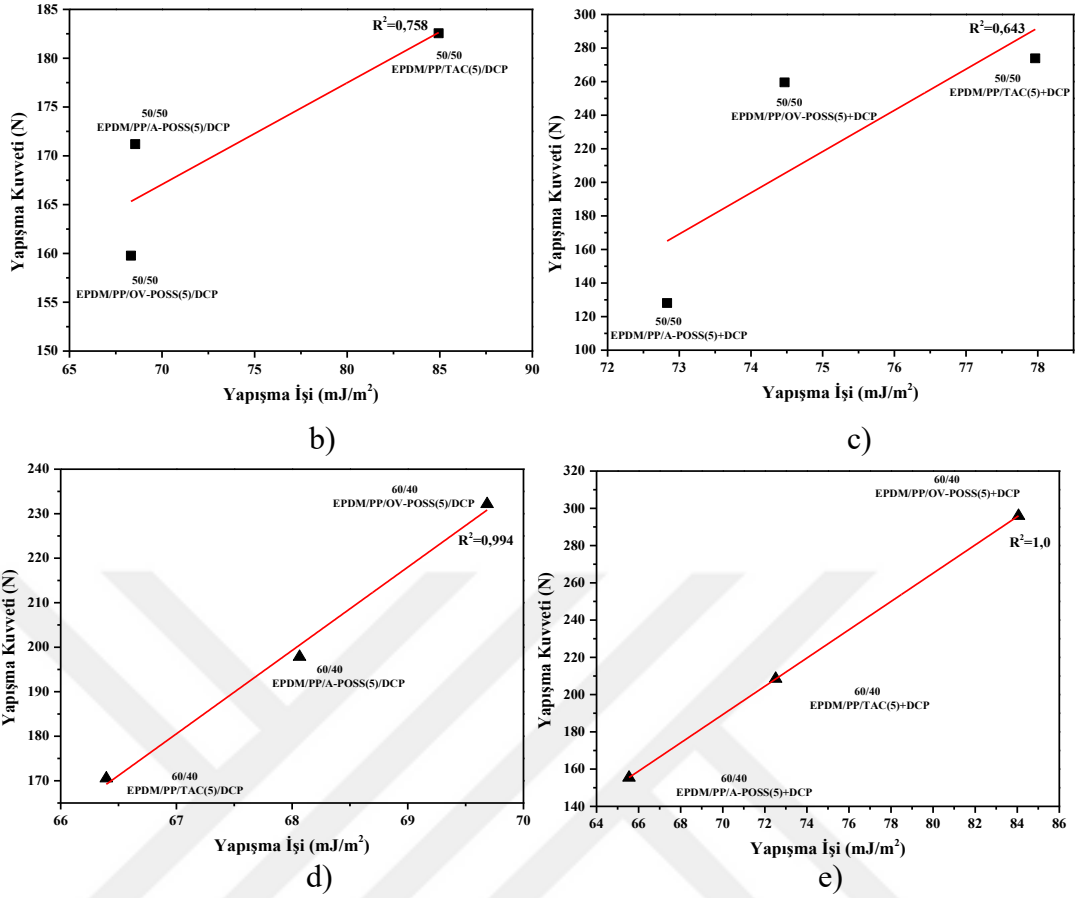
SCT-PP/Malzemeler	Yapışma İşi $W_{AD}^{TOT}$ ( $mJ/m^2$ )	Yapışma Kuvveti (N)
50/50 EPDM/PP	77,66	255,79
50/50 EPDM/PP/DCP	85,28	162,06
50/50 EPDM/PP/TAC(5)/DCP	84,94	182,55
50/50 EPDM/PP/A-POSS(5)/DCP	68,55	171,2
50/50 EPDM/PP/OV-POSS(5)/DCP	68,32	159,77
50/50 EPDM/PP/TAC(5)+DCP	77,96	273,85
50/50 EPDM/PP/A-POSS(5)+DCP	72,83	128,1
50/50 EPDM/PP/OV-POSS(5)+DCP	74,46	259,54
60/40 EPDM/PP	65,18	281,28
60/40 EPDM/PP/DCP	67,44	122,98
60/40 EPDM/PP/TAC(5)/DCP	66,39	170,51
60/40 EPDM/PP/A-POSS(5)/DCP	68,06	197,84
60/40 EPDM/PP/OV-POSS(5)/DCP	69,68	232,17
60/40 EPDM/PP/TAC(5)+DCP	72,51	208,52
60/40 EPDM/PP/A-POSS(5)+DCP	65,54	155,41
60/40 EPDM/PP/OV-POSS(5)+DCP	84,06	295,93

Tablo 4.6'ya bakıldığında EPDM/PP harmanı içerisinde DCP ilavesi ile malzemenin deiyonize su ile yaptığı temas açısı değeri artmıştır. Bu durum DCP'nin malzemeye hidrofobik özellik kattığının bir göstergesidir. Ayrıca koajanın da harman içerisine girmesiyle açı değeri yine artış göstermiştir. Yöntem 2'ye göre hazırlanan TPV malzemelerde A-POSS içeren grupların apolar yapısının arttığı bromonaftalin ile verdiği temas açısı değerinin TAC ve OV-POSS'a kıyasla daha düşük gelmesinden anlaşılmaktadır. Aynı şekilde OV-POSS da TAC koajanına kıyasla malzeme içerisine eklendiğinde yüzeyin hidropofik karakterinde artış olduğu görülmektedir.



a)





Şekil 4.10. Temas açısı ölçümleri ile hesaplanan a) EPDM/PP ve EPDM/PP/DCP harmanlarının yapışma işine karşılık yapışma kuvveti korelasyonu. 50/50 oranına ait, sırasıyla Yöntem 1 ve 2'ye göre hazırlanan numunelerin yapışma işine karşılık yapışma kuvveti korelasyonu (b, c). 60/40 oranına ait, sırasıyla Yöntem 1 ve 2'ye göre hazırlanan numunelerin yapışma işine karşılık yapışma kuvveti korelasyonu (d, e)

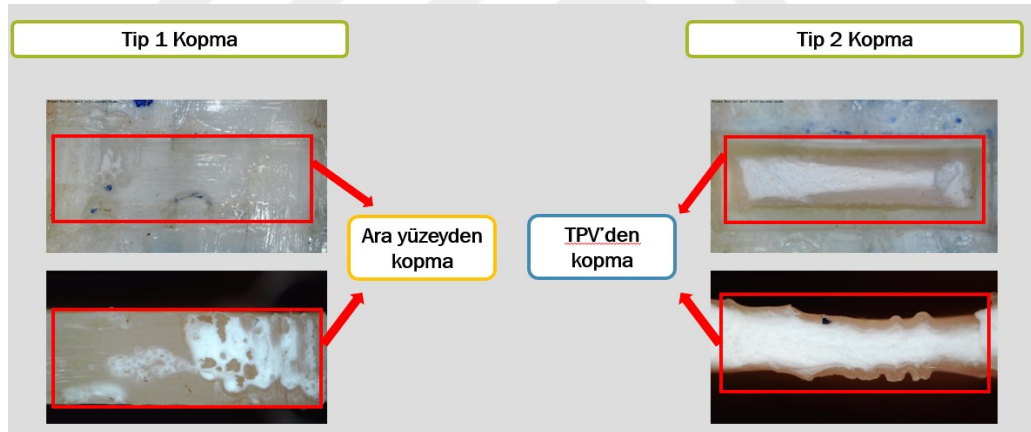
Temas açısı değerleri ile elde edilen verilen değer ile mazlemeler arasındaki yapışma işine karşılık yapışma kuvveti arasındaki korelasyonlar Şekil 4.10'da görülmektedir. 50/50 ve 60/40 EPDM/PP harmanlarının SCT-PP kompozit ile yapışma işinin yüksek geldiği ve bununla birlikte gerçekleştirilen yapışma kuvveti testleri ile de bunun doğrulandığı görülmektedir. Ancak DCP ilavesi hem 50/50 oranında hem de 60/40 oranında yapışma işinde düşüşe sebep olmuş ve yapışma kuvveti değerlerindeki düşüş de bunu desteklemiştir.

Yöntem 1 ve Yöntem 2'ye göre hazırlanan koajan içeren TPV harmanlarında yapışma işi ve yapışma kuvveti arasındaki korelasyon katsayısının sırasıyla R<sup>2</sup>=0,758 ve R<sup>2</sup>=0,643 gelmesi yapışma işi ve yapışma kuvveti arasındaki ilişkinin 60/40 oranında olana kıyasla düşük olduğunu göstermektedir. 60/40 TPV harmanlarının yapışma işi ve yapışma kuvveti arasındaki ilişkisi incelendiğinde Yöntem 1'e göre hazırlanan

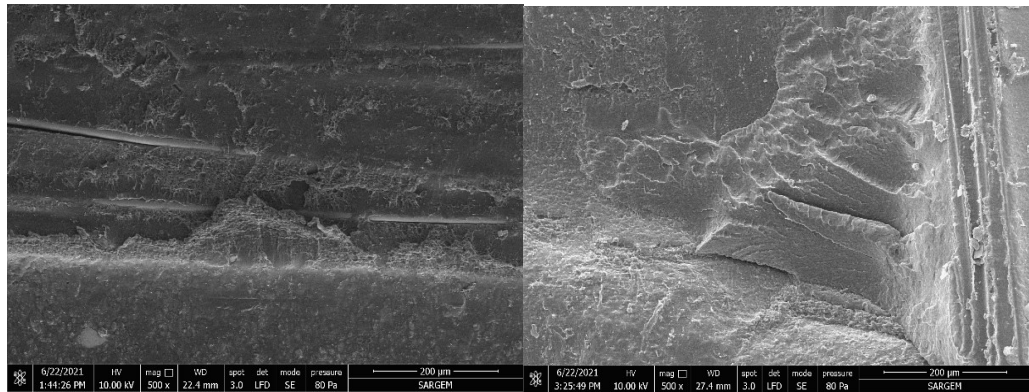
harmanlarda  $R^2=0,994$  ve Yöntem 2'ye göre hazırlanan harmanlarda  $R^2=1$  gelmiştir. Yapışma kuvveti değerlerine de bakıldığında 60/40 oranı ile hazırlanan harmanların SCT-PP kompozit ile olan ara yüzey yapışması 50/50'ye kıyasla daha yüksektir. 60/40 oranına sahip malzemelerde yapışma işi ve yapışma kuvveti arasında kayda değer bir ilişki söz konusudur.

#### 4.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Numunelerin kopma yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde, kopma yüzeylerinin durumuna göre farklı görüntüler elde edilmiştir. Şekil 4.11 incelendiğinde SCT-PP kompozit ve TPV malzeme arasındaki ara yüzey yapışması zayıf olduğunda Tip 1 kopma gerçekleşmektedir. Burada kopma iki malzemenin birleştiği noktadan meydana gelmektedir. Tip 2 kopma ise iki malzemenin arasındaki ara yüzey yapışması kuvvetli olduğunda gerçekleşmektedir. Ara yüzey yapışması etkin olduğundan malzeme TPV'nin kendisinden kopma göstermiştir.



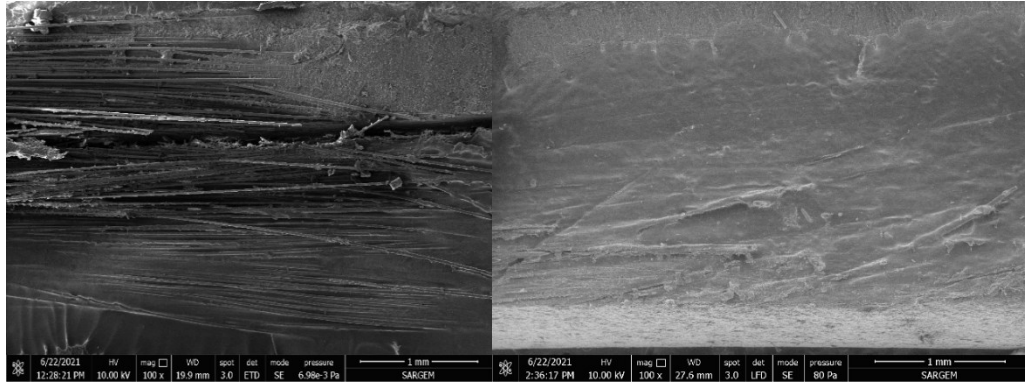
Şekil 4.11. Üzerine kalıplanan numunelerin çekme testi sonucu ara yüzeyden ve TPV kısmından kopmaları



a)

b)

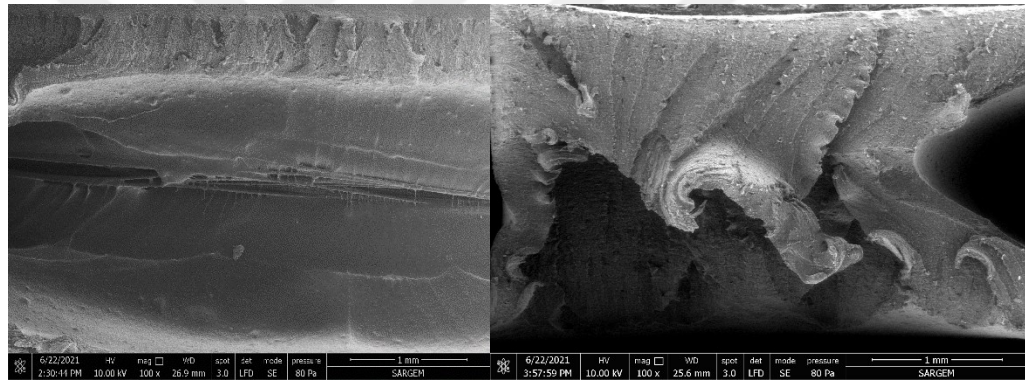
Şekil 4.12. 50/50 EPDM/PP harmanlarının SEM görüntüleri, a)SCT-PP kompozit yüzeyi b) TPV kısmı



a)

b)

Şekil 4.13. 50/50 EPDM/PP/A-POSS+DCP harmanının SEM görüntüleri a)SCT-PP kompozit yüzeyi b) TPV kısmı



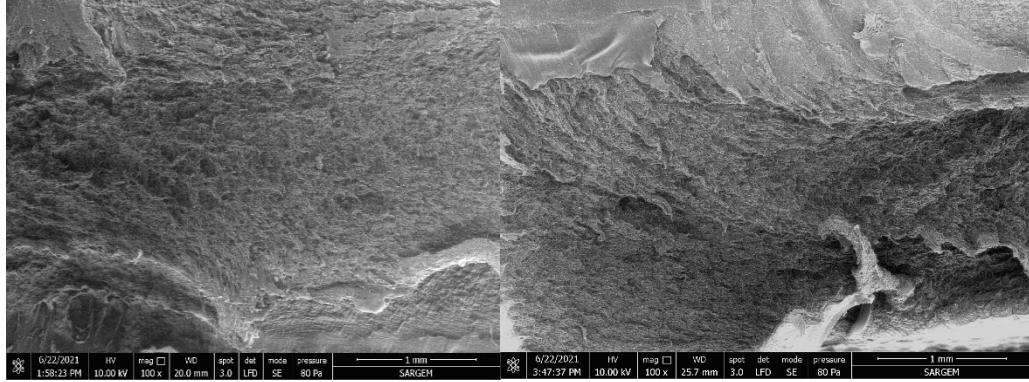
a)

b)

Şekil 4.14. 50/50 EPDM/PP/OV-POSS+DCP harmanının SEM görüntüleri a)SCT-PP kompozit yüzeyi b) TPV kısmı

50/50 oranına ait SEM görüntüleri incelendiğinde, sadece EPDM/PP içeren TPE ve EPDM/PP/OV-POSS+DCP içerikli TPV grubunun Tip 2 kopma sergilediğini görüyoruz (Şekil 4.12 ve Şekil 4.14). TPV'nin kendisinde kopma meydana gelmesi bu iki grubun kopma dayanımlarının yüksek olduğunun bir göstergesi olmuştur. Şekil 4.13'te ise EPDM/PP/A-POSS+DCP içerikli TPV harmanı ve SCT-PP kompozit ara yüzey yapışmasına bakıldığında yüzeyde cam elyafların görüldüğü Tip 1 kopma olduğu ve malzemelerin birleşme yüzeyinden koptuğu görülmektedir. A-POSS içerikli harmanlarda yapışma dayanımının düşük olduğu görülmüştü, SEM sonuçları da bunu destekler nitelikte olmuştur. Ayrıca OV-POSS içerikli grupta TPV kısmının sünek

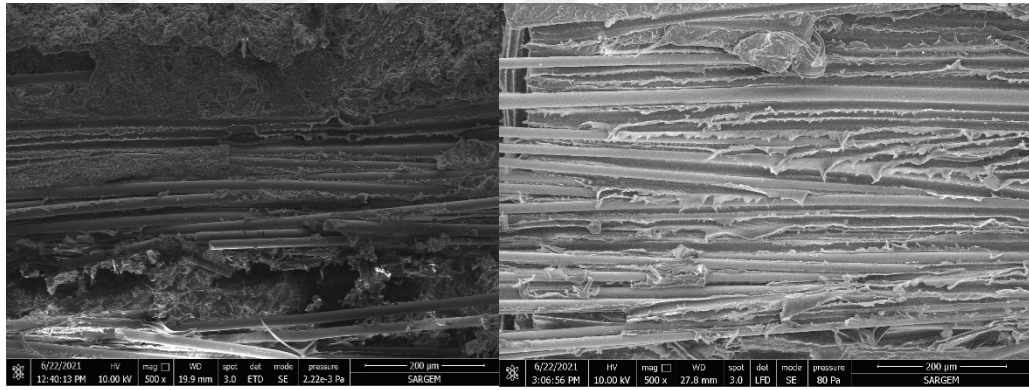
şekilde koptuğu gözlenmiştir. Burada OV-POSS, TPV malzemenin uzamasına etki etmiş ve daha elastik bir yapı oluşmasını sağlamıştır.



a)

b)

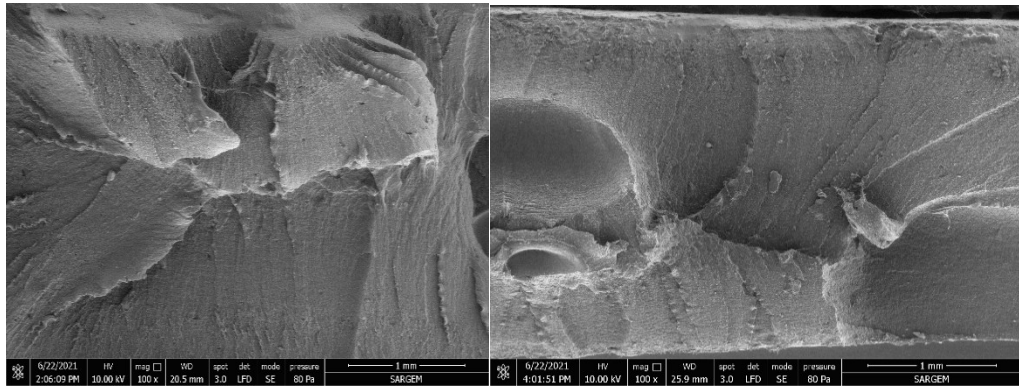
Şekil 4.15. 60/40 EPDM/PP harmanlarının SEM görüntüleri, a)SCT-PP kompozit yüzeyi b) TPV kısmı



a)

b)

Şekil 4.16. 60/40 EPDM/PP/A-POSS+DCP harmanının SEM görüntüleri a)SCT-PP kompozit yüzeyi b) TPV kısmı



a)

b)

Şekil 4.17. 60/40 EPDM/PP/OV-POSS+DCP harmanının SEM görüntüleri a)SCT-PP kompozit yüzeyi b) TPV kısmı

60/40 oranına ait SEM görüntüleri incelendiğinde kopma yüzeylerinin daha sünek olduğu görülmektedir. Bu durum TPV matrisi içerisinde bulunan EPDM elastomer fazının 50/50 oranına kıyasla yoğun olmasından kaynaklanmaktadır. Kopma bölgesinde cam elyafların görüldüğü Şekil 4.16'da ara yüzeyden Tip 1 kopma meydana geldiği görülürken Şekil 4.15 ve Şekil 4.17'de Tip 2 kopma olan TPV'nin kendisinden kopma meydana geldiği görülmektedir. Yine 50/50 oranında olduğu gibi 60/40 oranında da Tip 2 kopma meydana gelen numunelerde kopma dayanımının da yüksek olduğu görülmektedir. 60/40 oranlarında sünek bir kopma gerçekleşmesi 50/50 oranına kıyasla daha sağlam bir ara yüzey yapışmasının gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Bunun sebebi ise elastomer fazın yoğunluğu çapraz bağlanma olmayan amorf zincirlerin de ara yüzey yapışmasına katkıda bulunmasıdır.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında otomotiv, uçak ve havacılık sanayinde sıklıkla kullanılan bir yöntem olan, iki malzemenin birleştirilmesi yöntemlerinden üzerine kalıplama prosesi ile TPV malzeme ve SCT-PP kompozit malzeme arasındaki ara yüzey yapışması incelenmiştir. TPV malzemeler hazırlanırken içerisinde geleneksel yöntemde kullanılan TAC koajanına alternatif olabilecek POSS koajanları kullanılmıştır. Bu koajanların üzerine kalıplama yönteminde ara yüzey yapışmasına olan etkileri çeşitli analizler ile belirlenmiştir.

EPDM/PP temelli TPV malzemeler hazırlanırken çift vidalı ekstruder içerisinde DCP varlığında dinamik vulkanizasyon gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlayıcı ajan olarak DCP kullanılmış ve koajan/DCP oranı 5 kabul edilmiş ve bu oran tüm harmanlarda sabit tutulmuştur. Reaktif uç gruplara sahip POSS nano parçacıkları, geleneksel olarak tercih edilen TAC koajanı ile kıyaslanmış ve bu işlem için A-POSS ve OV-POSS olmak üzere iki farklı POSS türü kullanılmıştır. Harmanlar hazırlanırken çapraz bağlayıcı ajanın TPV harmanı içerisine eklenmesinde Yöntem 1 ve Yöntem 2 olmak üzere iki farklı yol izlenmiştir.

Üzerine kalıplama aşamasında eriyik fazda bulunan TPV malzeme enjeksiyonla kalıplama ile ısı tabancaları kullanılarak önceden ısıtılmış ve PP matrisi eriyik hale gelen SCT-PP kompozit malzeme üzerine kalıplanmıştır. Laboratuvar ölçekli enjeksiyonla kalıplama cihazında, bu cihaza uygun T şekilli kalıp kullanılarak çekme testi numuneleri elde edilmiştir.

Tüm bu aşamaların ardından SCT-PP kompozit ile TAC ve POSS koajanları içeren TPV malzemelerin ara yüzey yapışması, T şekilli numuneye uygun olarak yapışma kuvvetinin belirlenebilmesi adına hazırlanan çekme aparatı ile çekme testi cihazında elde edilen verilerle belirlenmiştir. Ayrıca TPV malzemeler ve SCT-PP kompozit üzerine farklı polariteye sahip sıvılar damlatılarak temas açısı değerleri belirlenmiş ve bu veriler ile termodinamik yapışma işi hesaplanarak ara yüzey yapışmasının bir korelasyonu hesaplanmıştır.

TPV malzeme içerisinde yer alan çapraz bağlayıcı ajan DCP'nin eklenmesi ve geleneksel olarak kullanılan koajan TAC ilave edilmesi ayrıca POSS nano parçacıklarının koajan olarak kullanılması durumunda ara yüzey yapışmasının bunlardan ne denli etkilendiği incelenmiştir. Bu incelemeler çapraz bağ yoğunluğu, reoloji analizleri, DSC analizleri, POM görselleri, termodinamik yapışma işi SEM görüntüleri ve TGA analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

Bu tez çalışması ile literatürde ilk kez;

- Laboratuvar ölçekli enjeksiyonla kalıplamaya uygun, T şekilli numuneler üzerine kalıplama yöntemi (overmold) ile hazırlanmıştır.
- Geleneksel olarak kullanılan TAC koajanı yerine farklı reaktif uç gruplara sahip POSS koajanı kullanılarak elde edilen TPV malzemeler ile SCT-PP kompozit malzeme arasındaki yapışma davranışı incelenmiştir.
- EPDM/PP harmanına DCP eklenmesi ile bu durumun ara yüzey yapışmasına olan etkisi incelenmiştir.
- POSS nano parçacıklarının TPV malzeme içerisinde çapraz bağlanmaya etkisi ile yine ara yüzeyde yapışmaya olan etkisi incelenmiştir.
- Termodinamik yapışma işi ile SCT-PP kompozit ve TPV malzemeler arasındaki yapışma işi koralasyonu hesaplanmıştır.

Tüm bu çalışmaların neticesinde elde edilen sonuçlar maddeler halinde aşağıda verilmiştir:

EPDM/PP temelli harmanlarının 50/50 oranında ve 60/40 oranında hazırlanması ile elde edilen TPE harmanlarının SCT-PP kompozit ile yapışması oldukça iyidir.

Ancak çapraz bağlayıcı ajan DCP ile EPDM/PP harmanlarının çift vidalı ekstruderde dinamik vulkanize edilmesi ile SCT-PP kompozit ve TPV malzemeler arasındaki yapışma kuvvetinde kayda değer bir düşüş meydana gelmiştir. Yapışma kuvvetindeki bu düşüşün sebebi ise DCP'nin amorf faz olan EPDM'i çapraz bağlaması ve aynı zamanda PP moleküllerinde incir kesilmesini meydana getirmesidir. Bu durum ara yüzey yapışmasının gerekliliklerinden biri olan amorf zincirlerin, yüzeye interdifüzyonunun gerçekleşmemesinden kaynaklanmaktadır.

TAC kojanının TPV harmanı içerisine eklenmesi ile orandan bağımsız olarak EPDM/PP/DCP harmanlarına kıyasla yapışma kuvvetinde artış olduğu belirlenmiştir.

Bu durumun sebebi TAC kojan olarak PP'nin zincir kesilme reaksiyonunu önlemiş ve DCP'nin EPDM fazını çapraz bağlama verimliliğini arttırmıştır. Bu sayede PP zincirleri de ara yüzeye interdifüze olabilmiş ve yapışma kuvveti artmıştır.

Harmanlar içerisine POSS kojanları eklendiğinde TAC kojanına kıyasla çapraz bağ verimliliği artmış ve DSC'den elde edilen veriler ile POM'dan elde edilen görsellerde PP'nin eriyikten kristallenmesi POSS varlığında yüksek sıcaklıklarda meydana gelmiştir.

POSS nano parçacıkları aktif birer kojan olarak çalışmış ve DCP'nin çapraz bağlanma verimliliğini optimize ederken aynı zamanda da PP'nin zincir kesilme reaksiyonlarını kontrol etmiştir. Bu sayede SCT-PP kompozit ile üzerine kalıplama ile birleştirilen TPV malzemelerin ara yüzey yapışması iyileştirilmiş ve yüksek ara yüzey yapışması değerleri elde edilmiştir.

Bir diğer ara yüzey yapışmasını etkileyen parametre de eriyik harmanlama esnasında DCP'nin sisteme ekleneceği süre olmuştur. Yöntem 1'de tüm bileşenler bir arada 5 dk boyunca çift vidalı ekstruderde dinamik vulkanize edilmiş ancak bu durum SCT-PP kompozit ile Yöntem 1'e göre hazırlanan TPV harmanlarının ara yüzey yapışmasını olumsuz etkilemiştir. EPDM, DCP ile birlikte 5 dk boyunca kayma kuvveti ve ısı işleme maruz kaldığı için çapraz bağlanması artmış aynı zamanda PP'nin de zincir kesilmesi reaksiyonları da bu esnada devam etmiştir. Tüm bunlar Yöntem 1'e göre hazırlanan TPV ile SCT-PP kompozit ara yüzey yapışmasını negatif etkilemiştir.

Yöntem 2'de TPV harmanları hazırlanırken EPDM/PP/Koajan üçlüsü 3 dk boyunca çift vidalı ekstruderde harmanlanmıştır. Ardından çapraz bağlayıcı ajan DCP üzerine kalıplama işleminin hemen öncesinde ekstruderde eriyik hale getirilen harman içerisine eklenmiş ve 2 dk boyunca dinamik vulkanizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Yöntem 2'ye göre hazırlanan TPV harmanlarında SCT-PP kompozit ile ara yüzey yapışması iyileştirilmiş ve ara yüzey yapışma kuvvetinde kayda değer bir artış gözlenmiştir.



TPV harmanı içerisinde bulunan PP'nin eriyikten kristallenmesi EPDM, TAC ve POSS nano parçacıklarının varlığından etkilenmektedir. EPDM varlığında PP zincirlerine düşen serbest hacim azalmış ve EPDM/PP harmanları saf PP'ye kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda kristallenmeye başlamıştır. TPV malzemelerde SCT-PP kompozit matrisinde bulunan PP malzemenin eriyikten kristallenme sıcaklık aralığına denk gelen harmanlar bir ara yüzeyde birlikte kristallenme gerçekleştirerek ara yüzey yapışmasına olumlu etki etmiş ve ara yüzey yapışma kuvvetini artırmıştır. Aynı durum OV-POSS için de geçerli olmuş ve OV-POSS varlığında TPV harmanının eriyikten kristallenme sıcaklık aralığı SCT-PP kompozit içinde bulunan PP'nin eriyikten kristallenme sıcaklığına denk gelmiştir. Bu sayede TPV içerisinde bulunan PP ve SCT-PP kompozit içerisinde bulunan PP matrisleri ara yüzeyde eş zamanlı kristallenerek ara yüzey yapışmasını iyileştirmiştir.

50/50 ve 60/40 oranlarında hazırlanan TPV harmanlarının SCT-PP kompozit ile yapışması incelendiğinde 60/40 oranının daha etkin bir yapışma sergilediği görülmüştür. Bunun sebebi ise yine 60/40 içerisinde bulunan EPDM fazın amorf faz olması ve ara yüzey yapışmasına amorf fazın pozitif yönlü etki etmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca 60/40 oranında TPV içerisindeki PP fazı çapraz bağlanan yapılar arasında kaldığından daha geç kristallenmiştir. Bu sayede 60/40 TPV harmanları ile SCT-PP kompozit arasındaki ara yüzey yapışması daha etkin gerçekleşmiştir.

SEM analizleri, yapışma kuvveti ölçümlerini desteklemiş ve ara yüzey yapışma dayanımı yüksek olan numunelerde TPV kısmından kopma gerçekleşmiştir (Tip 2 kopma). Ayrıca SEM görüntülerinde 60/40 oranına sahip TPV numunelerin daha sünek yapıda koptuğu bu, durumun da 60/40 oranı içerisinde elastomer fazın yoğunlukta olduğundan kaynaklı görülmüştür.

Tez çalışmasının geneline bakıldığında SCT-PP kompozit ve TPV malzeme arasındaki ara yüzey yapışmasının;

TPV içerisinde bulunan elastomer faz ve plastik faz oranına, çapraz bağlayıcı ajan ve koajan varlığına ayrıca bunların birbirine olan oranına, elastomer fazın çapraz bağ yoğunluğuna ve yarı kristalin fazın kristallenmeye başlangıç sıcaklığına, TPV malzemelerin hazırlanma prosesi olan DV işlemine ve tez çalışmasının özgülüğü olan

TPV içerisinde nona parçacıkların koajan olarak kullanılması durumlarına bağlı olduğu görülmektedir.

Bu çalışma ile elde edilen veriler neticesinde yapılacak olan ileriki çalışmalara yönelik öneriler aşağıda belirtildiği şekildedir:

- Farklı reaktif uç gruplara sahip POSS türleri ile çalışılabilir
- Koajan/DCP oranı değiştirilerek bu durumun ara yüzey yapışmasına olan etkisi incelenebilir.
- SCT-PP kompozit kalınlığı ve içerdiği elyaf oranı değiştirilerek yapışmanın bu durumdan nasıl etkilendiği incelenebilir.
- SCT-PP kompozitin ön ısıtma süresi ve/veya ısıtma sıcaklığı değiştirilip yapışmaya olan etkisi incelenebilir.
- Üzerine kalıplama aşamasında enjeksiyon sıcaklığı ve basınç parametreleri değiştirilerek ara yüzey yapışmasına olan etkisi incelenebilir.

## KAYNAKLAR

Akkerman R., Bouwman M., Wijskamp S., Analysis of the Thermoplastic Composite Overmolding Process : Interface Strength, *Frontiers in Materials* , 2020, **27**(7), 1-16.

Akovali G., Torun T. T., Bayramli E., Erinç N. K., Mechanical Properties And Surface Energies of Low Density Polyethylene-poly(vinyl chloride) Blends, *Polymer*, 1998, **39**(6-7), 1363-1368.

Amin M., Akbar M., Amin S., Hydrophobic of Silicone Rubber Used for Outdoor Insulation ( an Overwiev ), *Reviews on Advanced Materials Science*, 2007, **16**, 10-26.

Antunes C. F., Machado A. V., van Duin M., Morphology development and phase inversion during dynamic vulcanisation of EPDM/PP blends. *European Polymer Journal*, 2011, **47**(7), 1447-1459.

Antunes C. F., van Duin M., Machado A. V., Morphology and Phase Inversion of EPDM/PP Blends – Effec of Viscosity and Elasticity. *Polymer Testing*, 2011, **30**(8), 907-915.

Baldi F., Bignotti F., Fina A., Tabuani D., Ricco T., Mechanical Caharacterization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane/Polypropylene Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **105**, 935-943.

Bhattacharya A. B., Chatterjee T., Naskar K., Automotive Applications of Thermoplastic Vulcanizates. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, **137**(27), 49181.

Biçer E., Kurt D. G., Kodal M., Özkoç, G., Peroksit ile Çapraz Bağlanmış LLDPE/POSS Kompozitlerinde Termal, Mekanik ve Reolojik Özellikler ile Şekil Hafıza Davranışının İncelenmesi, *Uluslararası Katılımlı VII. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, 2018.

Campbell D., Pethrick R. A., White J. R., *Polymer Characterization Physical Techniques*, 2nd ed., Boca Raton FL, 2000.

Candal M. V., Santana O. O., Sánchez J. J., Terife G., Gordillo A., Hard/Soft Combinations Based on Thermoplastic Elastomer and A Rigid Thermoplastic Polymer: Study of The Adhesion Strength, *High-Performance Elastomeric Materials Reinforced by Nano-Carbons*, 2019, 113-131.

Carello M., Amirth N., Airale A. G., Monti M., Romeo A., Building Block Approach' for Structural Analysis of Thermoplastic Composite Components for Automotive Applications, *Applied Composite Materials*, 2017, **24**(6), 1309-1320.

Chandran R., Plummer C. J. G., Bourban P. E., Månson J. A. E., Morphology and Interfacial Strength of Nonisothermally Fusion Bonded Hard and Soft Thermoplastics, *Polymer Engineering and Science*, 2018, **58**, E82–E92.

Coran A. Y., Vulcanization: Conventional and Dynamic. *Rubber Chemistry and Technology*, 1995, **68**(3), 351–375.

Dealy J. M., Larson R. G., *Structure and Rheology of Molten Polymers*, Ohio, US, 2006.

Dealy J. M., Wissbrun K. F., *Melt Rheology and Its Role in Plastic Processing*, 1999.

Dikland H. G., Ruardy T., van der Does L., Bantjes A., New Coagents in Peroxide Vulcanization of EPM. *Rubber Chemistry and Technology*, 1993, **66**(5), 693–711.

Drobny J. G., *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, 2nd ed., San Diego, USA, 2014.

Eller R., Llc A., *Thermoplastic Elastomers : Meeting Automotive Challenges*, SPE TPE 2013 Detroit, MI (USA), 2013.

Fan C. W., Lee S. C., Surface free energy effects in sputter-deposited WN<sub>x</sub> films. *Materials Transactions*, 2007, **48**(9), 2449–2453.

Fazli A., Rodrigue D., Waste Rubber Recycling : A Review on the Evolution and Properties of Thermoplastic Elastomers, *Materials*, 2020, **13**, 782.

Flory P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, 1st ed., Cornell University Press, 1953.

Flory P. J., Rehner J., Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity, *The Journal of Chemical Physics*, 1943, **11**(11), 512–520.

Furushima Y., Masuda A., Kuroda T., Okada K., Iwata N., Ohkura M., Yamaguchi M., The Effect of Poly(4-methyl-1-pentene) on The Nonisothermal Crystallization Kinetics of Polypropylene, *Polymer Crystallization*, 2019, **2**(5), 1–9.

Ghahramani N., Iyer K. A., Doufas A. K., Hatzikiriakos S. G., Rheology of Thermoplastic Vulcanizates (TPVs), *Journal of Rheology*, 2020, **64**(6), 1325–1341.

Gheller J., Jacobi, M. M., Influence of Different Components in A TPV PP/EPDM Based With Low Hardness, 2014, 1593, 240.

Giusti R., Lucchetta G., Analysis of The Welding Strength in Hybrid Polypropylene Composites as a Function of The Forming and Overmolding Parameters, *Polymer Engineering and Science*, 2018, **58**(4), 592–600.

Grohens Y., Jyotishkumar P., *Characterization of Polymer Blends*, Weinheim, Germany, 2015.

Guo Q., *Polymer Morphology*, Canada, 2016.

Hofmann, W. (1987). Crosslinking Agents in Ethylene--Propylene Rubbers. *Kautsch. Gummi Kunstst*, **40**(4), 308–332.

Holden G., *Rubber Technology*, Van Nostrand, 1987.

Jiang B., Effect of Thermal Gradient on Interfacial Behavior of Hybrid Fiber Reinforced Polypropylene Composites Fabricated by Injection Overmolding Technique, *Polymer Composites*, 2020, 1–10.

Joppich T., Menrath A., Henning F., Advanced Molds and Methods for the Fundamental Analysis of Process Induced Interface Bonding Properties of Hybrid, Thermoplastic Composites, *Procedia CIRP*, 2017, **66**, 137–142.

Karakaya N., Farklı Dolgu Maddelerinin Termoplastik Elastomer Malzemenin Mekanik ve Fiziksel Özelliklerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2007.

Karakaya N., Papila M., Özkoç G., Overmolded Hybrid Composites of Polyamide-6 on Continuous Carbon and Glass Fiber/Epoxy Composites: ‘An assessment of the interface’, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 131.

Kilic N. T., Epoksi-POSS Nano Parçacıklarının Poli(Laktik Asit) Temelli Polimer Karışımlarında Uyumlaştırıcı Olarak Kullanılabilme Potansiyelinin Araştırılması, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2019.

Kodal M., Wis A. A., Ozkoc G., The Mechanical, Thermal and Morphological Properties of  $\gamma$ -Irradiated PLA/TAIC and PLA/OvPOSS, *Radiation Physics and Chemistry*, 2018, **153**, 214–225.

Kusano T., Tamura S., Murakami K., Recent Chemorheological Studies on Rubber Vulcanizates, *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 1974, **46**(1), 251–278.

Laing B., Keyzer D., Seveno D., Bael A. Van., Effect of Co-Agents on Adhesion Between Peroxide Cured Ethylene – Propylene – Diene Monomer and Thermoplastics in Two-Component Injection Molding, *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 48414, 1–12.

Laing B., Seveno D., Bael A. Van., Adhesion between Ethylene-Propylene-Diene Monomer and Thermoplastics in Two-Component Injection Molding: Effect Of Dicumylperoxide as Curing Agent, *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 1–14.

Lee T., Yuan Y., *Surface Science Techniques*, Springer, 2013.

Li J. X., Cheung W. L., Jia D., A Study on The Heat of Fusion of  $\beta$ -polypropylene. *Polymer*, 1999, **40**(5), 1219–1222.

Li S., Tian H., Zhang B., Hu G. H., Liu C. Y., Zhang L., Tian M., Nonlinear and Linear Viscoelastic Behaviors of Thermoplastic Vulcanizates Containing Rubber Nanoparticle Agglomerates, *Polymer*, 2019, 181.

Liang Y., Wang H., Li J., Wu S., Han W., Kang H., Fang Q., Green Thermoplastic Vulcanizates Based on Silicone Rubber and Poly(butylene succinate) via in Situ Interfacial Compatibilization, *ACS Omega*, 2021, **6**(6), 4461–4469.

Lima P., Magalh S. P., Rheological Properties of Ground Tyre Rubber Based Thermoplastic Elastomeric Blends, *Polymer Testing*, 2015, **45**, 58–67.

Ma P., Xu P., Zhai Y., Dong W., Zhang Y., Chen M., Biobased Poly(lactide)/ethylene-co -vinyl Acetate Thermoplastic Vulcanizates: Morphology Evolution, Superior Properties, and Partial Degradability, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, **3**(9), 2211–2219.

Mark J. E., Experimental Determinations of Crosslink Densities. *Rubber Chemistry and Technology*, 1982, **55**(3), 762–768.

Marmur A., Equilibrium Contact Angles : Theory and Measurement, *Colloids and Surfaces*, 1996, **116**, 55-61.

Menchzel J. D., Bruce Prime R., *Thermal Analysis of Polymers*, 2009.

Mishra J. K., Ryou J.-H., Kim G.-H., Hwang K.-J., Kim I., Ha C.-S., Preparation and Properties of a New Thermoplastic Vulcanizate (TPV)/Organoclay Nanocomposite Using Maleic Anhydride Functionalized Polypropylene as a Compatibilizer, *Materials Letters*, 2004, **58**(27), 3481–3485.

Morici E., Di Bartolo A., Arrigo R., Dintcheva N. T., Double Bond-Functionalized POSS: dispersion and Crosslinking in Polyethylene-Based Hybrid Obtained by Reactive Processing, *Polymer Bulletin*, 2016, **73**(12), 3385–3400.

Naskar K., Thermoplastic elastomers based on PP/EPDM blends by Dynamic Vulcanization, *Rubber Chemistry and Technology*, 2007, **80**(3), 504–519.

Naskar K., Babu R. R., Thermoplastic Elastomers (TPEs) and Thermoplastic Vulcanizates (TPVs), *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* 2015, 2517–2522.

Nguyen S., Perez C. J., Desimone M., Pastor J. M., Tomba J. P., Carella J. M., Adhesion Control for Injection Overmolding of Elastomeric Propylene Copolymers on Polypropylene. Effects of Block and Random Microstructures, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2013a, **46**, 44–55.

Nguyen S., Perez C. J., Desimone M., Pastor J. M., Tomba J. P., Carella J. M., Adhesion Control for Injection Overmolding of Elastomeric Propylene Copolymers on Polypropylene. Effects of Block and Random Microstructures. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2013b, **46**, 44–55.

Ning N., Li S., Wu H., Tian H., Yao P., HU G.-H., Tian M., Zhang L., Preparation, Microstructure, and Microstructure-Properties Relationship of Thermoplastic Vulcanizates (TpvS): A Review, *Progress in Polymer Science*, 2018, **79**, 61–97.

Ning N., Li X., Tian H., Hua Y., Zuo H., Yao P., Zhang L., Wu Y., Hu G.-H., Tian M., Unique Microstructure of an Oil Resistant Nitrile Butadiene

Rubber/Polypropylene Dynamically Vulcanized Thermoplastic Elastomer, *RSC Advances*, 2017, **7**(9), 5451–5458.

Osswald T., *Polymer Rheology*, 2015.

Ozkoc G., Bayram G., Bayramli, E., Effects of polyamide 6 incorporation to the short glass fiber reinforced ABS composites: An interfacial approach, *Polymer*, 2004, **45**(26), 8957–8966.

Parker W. O., Ferrando A., Ferri D., Canepari V., Cross-Link Density of a Dispersed Rubber Measured by <sup>129</sup>Xe Chemical Shift, *Macromolecules*, 2007, **40**(16), 5787–5790.

Ramaraj B., Shit S. C., Nayak S. K., Effect of Ethylene Vinyl Acetate on Physico-Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene and Starch Biocomposites, *Journal of Elastomers and Plastics*, 2012, **44**(6), 515–531.

Şahin S., Sürekli cam elyaf takviyeli polipropilen levhaların şekillendirilmesi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2015.

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**(4), 537–546.

URL-1: <http://labgroup.com.tr/diferansiyel-taramali-kalorimetre-DSC1.html>, (Ziyaret tarihi: 28 Ekim 2020).

URL-2: <https://www.microscopyu.com/techniques/polarized-light/polarized-light-microscopy>, (Ziyaret tarihi: 21 Nisan 2021).

URL-3: <https://daytam.atauni.edu.tr/altyapi/malzeme-sentezi-ve-karakterizasyonu/ileri-goruntuleme-laboratuvari/taramali-elektron-mikroskopu-sem/>, (Ziyaret tarihi: 31 Mayıs 2021).

URL-4: [www.hitachi-hightech.com/global/product\\_detail/?pn=ana-sta7000](http://www.hitachi-hightech.com/global/product_detail/?pn=ana-sta7000), (Ziyaret Tarihi: 19 Ekim 2020)

Van Duin M., MacHado A. V., EPDM-Based Thermoplastic Vulcanisates: Crosslinking Chemistry And Dynamic Vulcanisation Along The Extruder Axis, *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 340–345.

Van Oss C. J., Good R. J., Chaudhury M. K., Additive and Nonadditive Surface Tension Components and the Interpretation of Contact Angles, *Langmuir*, 1988, **4**(4), 884–891.

Venkataswamy K., Gu J., Furtak M., Kim S., Novel Thermoplastic Elastomers for Overmoulding Applications. *Institute of Problems of Mechanical Engineering, St. Petersburg, Russia*, 2011.

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.

Wang W., Lu W., Goodwin A., Wang H., Yin P., Kang N. G., Hong K., Mays J. W., Recent Advances in Thermoplastic Elastomers from Living Polymerizations: Macromolecular Architectures and Supramolecular Chemistry, *Progress in Polymer Science*, 2019, **95**, 1–31.

Weng D., Andries J., Morin P., Saunders K., Politis J., Fundamentals and Material Development for Thermoplastic Elastomer (TPE) Overmolding, *Journal of Injection Molding Technology*, 2000, **4**(1), 22.

William D., Callister J. R., *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, 2001.

Wu H., Tian M., Zhang L., Tian H., Wu Y., Ning N., Hu G.-H., Effect of Rubber Nanoparticle Agglomeration on Properties of Thermoplastic Vulcanizates during Dynamic Vulcanization, *Polymers*, 2016, **8**(4), 127.

Wu Jiachun, Wu Z. L., Yang H., Zheng Q., Crosslinking of Low Density Polyethylene With Octavinyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane as the Crosslinker, *RSC Advances*, 2014, **4**(83), 44030–44038.

Wu Jinrong, Pan Q., Huang G., Study on the Morphology, Rheology and Surface of Dynamically Vulcanized Chlorinated Butyl Rubber/Polyethylacrylate Extrudates: Effect of Extrusion Temperature and Times, *Journal of Materials Science*, 2007, **42**(12), 4494–4501.

Yao P., Wu H., Ning N., Zhang L., Tian H., Wu Y., Hu G.-H., Chan T. W., Tian M., Microstructure and Properties of Bromo-Isobutylene-Isoprene Rubber/Polyamide Thermoplastic Vulcanizate Toward Recyclable Inner Liners For Green Tires, *RSC Advances*, 2016, **6**(36), 30004–30013.

Yazıcı N., Dursun S., Yarıcı T., Kılıç B., Mert O., Karaağaç B., Özkoç G., Kodal M., Mechanical, Rheological and Morphological Properties of NR/M-POSS Compounds. *International Rubber Conference*, 2018.



## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

S.Akpınar, **M.Metin**, S.Kıvanc, T. Can, A. Yıldırım, E. Arkın, M. Kodal, G. Ozkoc, ‘A recycled TPO for automobile Applications from painted plastic scraps of car bumpers’, Polymer Processing Society (PPS-35), (Poster Sunumu)

S.Akpınar, **M.Metin**, A. Yıldırım, E. Arkın, M. Kodal, G. Ozkoc, ‘The adhesion behaviour of overmolded PP based continuous glass fiber composite sheet and PP’, Polymer Processing Society (PPS-35), (Poster Sunumu)

**M.Metin**, S.Akpınar, A. Yıldırım, E. Arkın, M. Kodal, G. Ozkoc ‘Otomobil Tamponlarının Boyalı Plastik Hurdalarından Otomotiv Uygulamaları için Geri Dönüştürülmüş TPO’, IMASCON Bahar 2020. (Poster Sunumu)

S. Akpınar, **M.Metin**, A. Yıldırım, E. Arkın, M. Kodal, G. Ozkoc, ‘Improvement of elongation behaviour to recycled TPO from painted plastic scraps of car bumper’, Polymer Composite, *Submitted*, 2020.(article)

S. Akpınar, **M. Metin**, M. Kodal, H. Kocoglu, M. Sezen, G. Ozkoc, M. Cengiz Altan, ‘Increasing bonding strength of overmolded glass/polypropylene composites’, Composite Part A, *Submitted*, 2020. (article)

Yazıcı, N., İnan, Ö., **Metin, M.**, Kodal, M., Özkoc, G., “Kayma Hızı ve Kovan Sıcaklığının EPDM/PP TPV’lerinin Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi”, 14. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK2020), Konya, Türkiye, 10-12 Haziran 2021, (Sözlü sunum).

**M. Metin**, S. Akpınar, M. Kodal, G. Ozkoc, ‘Improvement of Adhesion Strength Between TPV and PP Based Glass Fiber (GF) Prepregs: Effects of POSS Moeities’ (Under-prepretions).

Yazıcı, N., İnan, Ö., **Metin, M.**, Kodal, M., Özkoc, G., “Kayma Hızı ve Kovan Sıcaklığının EPDM/PP TPV’lerinin Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi”, 14. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK2020), Konya, Türkiye, 10-12 Haziran 2021, (Sözlü sunum).

Yazıcı N., Metin M., İnan Ö., Kodal M., Özkoç G., Rheological and Thermal Properties Of OV-POSS as an Alternative Coagent for PP/EPDM Based Thermoplastic Vulcanizates, *36th International Conference of the Polymer Processing Society*, Montreal, Canada, 26-30 Eylül 2021, (Sözlü Sunuma kabul edildi).

Yazıcı N., Metin M., İnan Ö., Kodal M., Özkoc G., OV-POSS as an Alternative Coagent for PP/EPDM based Thermoplastic Vulcanizate: Comparison of Mechanical and Morphological Properties, *Brightlands Polymer Days 2021*, Veldhoven, The Netherlands, 7-9 Kasım, (Sözlü Sunuma kabul edildi).

Akpınar S., **Metin M.**, Kodal M, Sezen M., Özkoç G., Crystallization & Annealing of Overmolded Glass/Polypropylene Composites, Polymer Processing Society (PPS-36), (Sözlü Sunum).



## ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini İshakçılar İlköğretim Okulunda tamamlamıştır. Lise eğitimini 2012-2015 yılları arasında Körfez Anadolu Öğretmen Lisesi'nde (Medmarin Tuncer Şen Fen Lisesi) tamamlayarak 2015 yılında lisans eğitimine Kocaeli Üniversitesi/ Kimya mühendisliği bölümünde başlamıştır. 2019 yılında lisans eğitimini tamamlayarak aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda lisansüstü eğitime başlamıştır. Yüksek lisans eğitimi süresinde TÜBİTAK 1001 projesinde, proje asistanı olarak görev almıştır. 2021 Şubat ayından itibaren Egger Dekor A.Ş.'de AR-GE departmanında Ürün Teknolojisi Uzmanı olarak görev almaktadır.

