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

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

# ESNEK MOLEKÜLER YAPILI KOAJANLARIN PEROKSİT İLE ÇAPRAZ BAĞLANMIŞ POLİETİLENİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

**ESRA BAŞARAN**

**KOCAELİ 2018**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

# ESNEK MOLEKÜLER YAPILI KOAJANLARIN PEROKSİT İLE ÇAPRAZ BAĞLANMIŞ POLİETİLENİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

**ESRA BAŞARAN**

| | | |
|---|---|---|
| **Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ** | | |
| **Danışman,** | **Kocaeli Üniversitesi** | ..... |
| **Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ** | | |
| **Jüri Üyesi,** | **Kocaeli Üniversitesi** | ..... |
| **Dr. Öğr. Üyesi İkrime ORKAN UÇAR** | | |
| **Jüri Üyesi,** | **Düzce Üniversitesi** | ..... |



**Tezin Savunulduğu Tarih: 06.07.2018**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmada esnek moleküler yapılı koajanların peroksit ile çapraz bağlanmış polietilen üzerine etkisi ele alınmaktadır. Peroksit içeren polietilene koajan ilavesi ile çapraz bağlanma veriminin artması hedeflenmektedir. Bu amaç doğrultusunda elde edilen nihai karışımlara mekanik, termal, morfolojik ve reolojik testler uygulanmış olup elde edilen sonuçlar tartışılmıştır. Bu çalışma ile literatürde ilk defa, peroksit ve koajan kullanılarak çapraz bağlanmış üç farklı polietilen türü sistematik bir şekilde incelenmiştir. Koajan varlığıyla çapraz bağlanma verimi arttırılan çapraz bağlanmış peroksit/polietilen karışımların, mekanik ve termal dayanım özelliklerinin iyileştirilmesiyle özellikle boru ve kablo sektöründe yüksek termo-mekanik özellikler gerektiren uygulamalarda kullanımının yaygınlaşması hedeflenmektedir.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi aşamasında desteğini, tecrübelerini ve zamanını esirgemeyerek bana her fırsatta yardımcı olan, gelecekteki mesleki hayatımda bana verdiği değerli bilgilerden her zaman faydalanacağım saygı değer hocam Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Akademik çalışmalarım sırasında katkıda bulunan Yrd. Doç. Dr. Mehmet KODAL hocama teşekkürlerimi sunarım.

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

Tez çalışmam boyunca yardım ve destekleri ile her zaman yanımda olan Ezgi BİÇER'e, Gülşen KURT DEMİR'e ve Fatma GÜLER'e göstermiş oldukları dostluk ve yardımlar için çok teşekkür ediyorum.

Sevgi ve desteklerini her an hissettiğim, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan canım aileme, Belma DİLSİZ'e ve Melike Bahar DURAN'a sonsuz teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunuyorum.

Haziran – 2018 Esra BAŞARAN

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR ..... i
İÇİNDEKİLER ..... ii
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... iv
TABLOLAR DİZİNİ ..... vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... vii
ÖZET ..... ix
ABSTRACT ..... x
GİRİŞ ..... 1
1. TEORİK BİLGİLER ..... 4
1.1. Polietilen ..... 4
1.1.1. Polietilenin sınıflandırılması ..... 4
1.1.1.1. Düşük yoğunluklu polietilen ..... 5
1.1.1.2. Orta yoğunluklu polietilen ..... 6
1.1.1.3. Yüksek yoğunluklu polietilen ..... 6
1.1.1.4. Lineer düşük yoğunluklu polietilen ..... 7
1.1.1.5. Çapraz bağlı polietilen ..... 8
1.2. Katalizör Türüne Göre Polietilen ..... 9
1.2.1. Ziegler-Natta katalizör bazlı kopolimerler ..... 9
1.2.2. Metalosen katalizör bazlı kopolimerler ..... 11
1.3. Polietilenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ..... 13
1.3.1. Yoğunluk ..... 13
1.3.2. Moleküler ağırlık ve moleküler ağırlık dağılımı ..... 14
1.3.3. Kristalinite ..... 15
1.3.4. Zincir dallanmaları ..... 15
1.4. Polietilenin Çapraz Bağlanmasında Kullanılan Yöntemler ..... 17
1.4.1. Fiziksel çapraz bağlama yöntemi ..... 17
1.4.2. Kimyasal çapraz bağlama ..... 18
1.4.2.1. Silan ile çapraz bağlama ..... 18
1.4.2.2. Peroksit ile çapraz bağlama ..... 19
1.5. Peroksit Seçimi ..... 21
1.6. Koajanlar ..... 23
1.7. Literatür Araştırması ..... 25
1.8. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri ..... 28
1.8.1. Üretim teknikleri ..... 28
1.8.1.1. Çift vidalı ekstruder ..... 28
1.8.1.2. Sıcak pres ..... 30
1.8.2. Karakterizasyon yöntemleri ..... 30
1.8.2.1. Çekme testi ..... 30
1.8.2.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre ..... 31
1.8.2.3. Termogravimetrik analiz ..... 32
1.8.2.4. Reolojik analiz ..... 32
1.8.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ..... 33
1.8.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ..... 33

1.8.2.7. Jel içeriği tayini ..... 33
1.8.2.8. Polarize optik mikroskop ..... 34
2. MALZEME VE YÖNTEM ..... 35
2.1. Malzemeler ..... 35
2.2. Yöntem ..... 36
2.2.1. Deneysel tasarım ..... 36
2.2.2. Karışımların hazırlanması ..... 37
2.3. Karakterizasyon Yöntemleri ..... 38
2.3.1. Çekme testi ..... 38
2.3.2. Reolojik analiz ..... 39
2.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre ..... 39
2.3.4. Termogravimetrik analiz ..... 39
2.3.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ..... 39
2.3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ..... 39
2.3.7. Soxhlet cihazı ..... 40
2.3.8. Polarize optik mikroskop ..... 40
3. BULGULAR VE TARTIŞMA ..... 41
3.1. Koajan-Matris Reaksiyon Mekanizması ..... 41
3.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi ..... 43
3.3. Reolojik Analiz ..... 48
3.4. Mekanik Özellikler ..... 62
3.5. Termal Özellikler (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) ..... 69
3.6. Termal Kararlılık (Termogravimetrik Analiz) ..... 76
3.7. Jel İçeriği Tayini ..... 79
3.8. Polarize Optik Mikroskop ..... 80
3.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ..... 84
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER ..... 88
KAYNAKLAR ..... 91
EKLER ..... 100
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER ..... 127
ÖZGEÇMİŞ ..... 128

## ŞEKİLLER DİZİNİ


Şekil 1.1. PE'nin kimyasal yapısı ..... 4
Şekil 1.2. Farklı yoğunluklardaki PE türleri ..... 5
Şekil 1.3. Farklı karbon sayılarında yan dal içeren ..... 7
Şekil 1.4. EOC'nin kimyasal yapısı ..... 8
Şekil 1.5. EHC'nin kimyasal yapısı ..... 8
Şekil 1.6. Ziegler-Natta katalizörünün yapısı ..... 11
Şekil 1.7. Ziegler-Natta ve metalosen bazlı polimerler ..... 12
Şekil 1.8. Farklı metalosen katalizör yapıları ..... 12
Şekil 1.9. Katalizör türlerine ait MWD değerleri ..... 14
Şekil 1.10. Radyasyon ile çapraz bağlama ..... 18
Şekil 1.11. Çeşitli peroksitler ve kimyasal yapıları ..... 19
Şekil 1.12. BCUP'nin kimyasal yapısı ..... 22
Şekil 1.13. BCUP'nin termal dekompozisyonu ..... 22
Şekil 1.14. Çapraz bağlanma başlatma reaksiyonu ..... 22
Şekil 1.15. Çapraz bağlanma sonlandırma basamağı ..... 23
Şekil 1.16. PRX/koajan sistemlerinde oluşan ağ yapısı ..... 24
Şekil 1.17. Farklı koajanlara ait kimyasal yapılar ..... 25
Şekil 1.18. Eş yönlü dönen çift vida ..... 29
Şekil 1.19. Laboratuvar modeli dikey ekstruder ..... 30
Şekil 1.20. Çekme testi numune örneği ..... 30
Şekil 1.21. DSC termografında görülen termal geçişler ..... 32
Şekil 2.1. Laboratuvar ölçekli ekstruder ..... 37
Şekil 2.2. Enjeksiyon cihazı ..... 37
Şekil 2.3. Sıcak pres ..... 38
Şekil 2.4. Kesme presi ve kalıplar ..... 38
Şekil 3.1. PRX varlığında 1,2-PB ilavesiyle varsayılan reaksiyon mekanizması ..... 41
Şekil 3.2. PRX varlığında EGDMA ilavesiyle varsayılan reaksiyon mekanizması ..... 42
Şekil 3.3. LDPE/EGDMA/PRX karışımına ait FTIR spektrumları ..... 43
Şekil 3.4. LDPE/EGDMA/PRX karışımına ait 1600-1800 $cm^{-1}$ spektrumları ..... 44
Şekil 3.5. LDPE/EGDMA/PRX karışımına ait 920-980 $cm^{-1}$ spektrumları ..... 45
Şekil 3.6. LDPE/EGDMA/PRX karışımına ait 800-840 $cm^{-1}$ spektrumları ..... 45
Şekil 3.7. LDPE/PEGDMA/PRX karışımına ait FTIR spektrumları ..... 46
Şekil 3.8. LDPE/PEGDMA/PRX karışımına ait 1700-1750 $cm^{-1}$ spektrumları ..... 46
Şekil 3.9. LDPE/PEGDMA/PRX karışımına ait 930-980 $cm^{-1}$ spektrumları ..... 47
Şekil 3.10. LDPE/PB/PRX karışımına ait 850-1050 $cm^{-1}$'deki spektrumları ..... 47
Şekil 3.11. LDPE/EGDMA/PRX karışımlarının depo modülü grafiği ..... 48
Şekil 3.12. LDPE/EGDMA/PRX karışımlarının kayıp modülü grafiği ..... 49
Şekil 3.13. LDPE/EGDMA/PRX karışımlarının kompleks viskozite grafiği ..... 49
Şekil 3.14. LDPE/DEGDMA/PRX karışımlarının depo modülü grafiği ..... 51
Şekil 3.15. LDPE/DEGDMA/PRX karışımlarının kayıp modülü grafiği ..... 51

Şekil 3.16. LDPE/DEGDMA/PRX karışımlarının kompleks viskozite grafiği ..... 52
Şekil 3.17. LDPE/TEGDMA/PRX karışımlarının depo modülü grafiği ..... 52
Şekil 3.18. LDPE/TEGDMA/PRX karışımlarının kayıp modülü grafiği ..... 53
Şekil 3.19. LDPE/TEGDMA/PRX karışımlarının kompleks viskozite grafiği ..... 53
Şekil 3.20. LDPE/PEGDMA/PRX karışımlarının depo modülü grafiği ..... 54
Şekil 3.21. LDPE/PEGDMA/PRX karışımlarının kayıp modülü grafiği ..... 55
Şekil 3.22. LDPE/PEGDMA/PRX karışımlarının kompleks viskozite grafiği ..... 55
Şekil 3.23. LDPE/PB/PRX karışımlarının depo modülü grafiği..... 56
Şekil 3.24. LDPE/PB/PRX karışımlarının kayıp modülü grafiği ..... 57
Şekil 3.25. LDPE/PB/PRX karışımlarının kompleks viskozite grafiği ..... 57
Şekil 3.26. LDPE/Koajan/PRX karışımlarına ait kopmada uzama (%) grafiği ..... 64
Şekil 3.27. LDPE/Koajan/PRX karışımlarına ait kopma dayanımı grafiği ..... 64
Şekil 3.28. LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarına ait kopmada uzama (%) grafiği ..... 66
Şekil 3.29. LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarına ait kopma dayanımı grafiği ..... 66
Şekil 3.30. LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarına ait kopmada uzama (%) grafiği ..... 68
Şekil 3.31. LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarına ait kopma dayanımı grafiği ..... 68
Şekil 3.32. XLDPE/Koajan/PRX karışımlarının TGA termogramları..... 76
Şekil 3.33. XLLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarının TGA termogramları ..... 77
Şekil 3.34. XLLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarının TGA termogramları ..... 78
Şekil 3.35. Farklı matris türlerindeki % jel içeriği..... 80
Şekil 3.36. TEGDMA, PEGDMA ve PB içeren LDPE matrisli karışımların SEM görüntüleri..... 85
Şekil 3.37. TEGDMA, PEGDMA ve PB içeren LLDPE-C8 matrisli karışımların SEM görüntüleri..... 86
Şekil 3.38. TEGDMA, PEGDMA ve PB içeren LLDPE-C6 matrisli karışımların SEM görüntüleri..... 87

## TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. PE'nin çapraz bağlanma sonucu değişen özellikleri ..... 9
Tablo 1.2. Çeşitli PE türlerine ait özellikler ..... 16
Tablo 1.3. Çapraz bağlayıcı peroksitler ve özellikler ..... 20
Tablo 1.4. Çapraz bağlama proseslerinin karşılaştırılması ..... 21
Tablo 1.5. BCUP'a ait çeşitli özellikler ..... 22
Tablo 2.1. Çalışmalarda kullanılan malzemeler ve özellikleri ..... 35
Tablo 2.2. Kullanılacak koajanlar ve yapıları ..... 36
Tablo 2.3. Hazırlanan karışımlar ve oranları ..... 36
Tablo 3.1. LDPE numunelerin çapraz bağlanma derecesi ve çapraz bağ yoğunlukları ..... 58
Tablo 3.2. LLDPE-C8 numunelerin çapraz bağlanma derecesi ve çapraz bağ yoğunlukları ..... 60
Tablo 3.3. LLDPE-C6 numunelerin çapraz bağlanma derecesi ve çapraz bağ yoğunlukları ..... 61
Tablo 3.4. Esnek koajan içeren LDPE/PRX karışımlarına ait mekanik özellikler ..... 63
Tablo 3.5. Esnek koajan içeren LLDPE-C8/PRX karışımlarına ait mekanik özellikler ..... 65
Tablo 3.6. Esnek koajan içeren LLDPE-C6/PRX karışımlarına ait mekanik özellikler ..... 67
Tablo 3.7. LDPE/Koajan/PRX karışımlarının termal özellikleri ..... 70
Tablo 3.8. LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarının termal özellikleri ..... 72
Tablo 3.9. LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarının termal özellikleri ..... 74
Tablo 3.10. XLDPE/Koajan/PRX karışımlarının TGA analiz sonuçları ..... 77
Tablo 3.11. XLLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarının TGA analiz sonuçları ..... 78
Tablo 3.12. XLLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarının TGA analiz sonuçları ..... 79
Tablo 3.13. LDPE/Koajan/PRX karışımlarına ait POM görüntüleri a)0,5 phr koajan içeren karışımlar b)1 phr koajan içeren karışımlar ..... 81
Tablo 3.14. LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarına ait POM görüntüleri a)0,5 phr koajan içeren karışımlar b)1 phr koajan içeren karışımlar ..... 82
Tablo 3.15. LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarına ait POM görüntüleri a)0,5 phr koajan içeren karışımlar b)1phr koajan içeren karışımlar ..... 83

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

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

## KISALTMALAR

BCUP : Tert-butyl cumyl peroxide (Ter-bütil Kümil Peroksit)
DEGDMA : Di(etilen glikol) Dimetakrilat
EGDMA : Etilen Glikol Dimetakrilat
EHC : Ehtylene-Hexen Copolymer (Etilen-Hekzen Kopolimeri)
EOC : Ehtylene-Octene Copolymer (Etilen-Okten Kopolimeri)
FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
HDPE : High Density Polyethylene (Yüksek Yoğunluklu Polietilen)
KZD : Kısa Zincirli Dallanması
LDPE : Low Density Polyethylene (Düşük Yoğunluklu Polietilen)
LLDPE : Linear Low Density Polyethylene (Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen)

| | |
|---|---|
| MDPE | : Medium Density Polyethylene (Orta Yoğunluklu Polietilen) |
| MFI | : Melt Flow Index (Eriyik Akış İndeksi) |
| MWD | : Molecular Weight Distrubition (Moleküler Ağırlık Dağılımı) |
| PB | : Polibütadien |
| PE | : Polietilen |
| PEGDMA | : Poli(etilen glikol dimetakrilat) |
| PEX | : Çapraz Bağlanmış Polietilen |
| POM | : Polarize Optik Mikroskop |
| PRX | : Peroxide (Peroksit) |
| SEM | : Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu) |
| TEGDMA | : Tetraetilen Glikol Dimetakrilat |
| TGA | : Termogravimetrik Analiz |
| UZD | : Uzun Zincirli Dallanma |
| XLDPE | : Çapraz Bağlanmış Düşük Yoğunluklu Polietilen |
| XLLDPE | : Çapraz Bağlanmış Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen |

## ESNEK MOLEKÜLER YAPILI KOAJANLARIN PEROKSİT İLE ÇAPRAZ BAĞLANMIŞ POLİETİLENİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ


## ÖZET

Polietilen, fiziksel ve mekanik özellikleri, kolay işlenebilirliği ve nispeten düşük maliyetli olması nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir termoplastiktir. Ancak düşük erime sıcaklığına sahip olmasından dolayı bu durum kullanılacağı uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Erime sıcaklığına ısıtıldığında PE'deki kristal bölgeler erimeye başlar ve bu durum mekanik özelliklerde düşüşe sebep olur. Çapraz bağlama, PE'nin termal stabilitesini arttırmak ve fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirmek için sıkça kullanılan bir yöntemdir. Radyasyon veya kimyasalların (silan, peroksit) kullanımı ile çapraz bağlanma gerçekleştirilebilir ancak bu yöntemler içinde diğerlerine nazaran daha basit olması sebebiyle peroksit ile çapraz bağlama çoğunlukla tercih edilmektedir. Birçok araştırmacı tarafından çapraz bağlı polietilende çapraz bağlanmayı arttırmak için makro radikallere hızla eklenen, aynı zamanda zincir kesilmesini de önleyen koajanların kullanımı bildirilmektedir. Koajanlar makro radikallerle reaksiyona girerek polimer molekülleri arasında köprü görevi görecek bir ağ oluşturacaktır. Bu çalışma kapsamında peroksit kullanılarak çapraz bağlanmış PE/Koajan karışımların mekanik, termal, morfolojik ve reolojik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçla üç farklı polietilen türü, düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE-C6, LLDPE-C8), ile farklı konsantrasyonlarda (0, 0,5, 1, 2 phr) ilave edilen beş farklı koajan türünün PE üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde esnek yapılı koajanlardan etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), poli(etilen glikol dimetakrilat) (PEGDMA) ve 1,2-polibütadienin (PB) her üç polietilen türünde de etkin olduğu görülmüştür. Glikol türevi olan diğer dimetakrilatların etkinliklerinin düşük olduğu gözlenmiştir.



**Anahtar Kelimeler:** Çapraz Bağlı Polietilen, Koajan, LDPE, Peroksit.

**THE EFFECTS OF COAGENTS HAVING FLEXIBLE MOLECULAR STRUCTURE ON THE PROPERTIES OF PEROXIDE CROSSLINKED POLYETHYLENE**

## ABSTRACT

Polyethylene is a widely used thermoplastic because of its physical and mechanical properties, easy machinability and relatively low cost. However, due to its low melting temperature, this restricts the application areas to be used. When polyethylene is heated, the crystalline regions in the PE begin to melt, causing a decrease in mechanical properties. Cross-linking is a frequently used method for enhancing the thermal stability of PE and improving its physical and mechanical properties. Cross-linking can be performed with the use of radiation or chemicals (silane, peroxide), but peroxide crosslinking is simpler compared to others, and it is mostly preferred. To increase cross-linking of cross-linked polyethylene by many researchers, it is reported that the use of coagent that are rapidly added to macro radicals and also prevents chain cutting. The coagents will react with macro radicals to create a network that will serve as a bridge between polymer molecules. The aim of this study is to examine the mechanical, thermal, morphological and rheological properties of PE/coagent mixtures that are cross-linked using peroxide. For this purpose, three different types of polyethylene, low density polyethylene (LDPE) and linear low-density polyethylene (LLDPE-C6, LLDPE-C8), and five different types of coagent with different concentrations (0, 0.5, 1, 2 phr) were mixed and investigated. Studies have shown that ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), poly (ethylene glycol dimethacrylate) (PEGDMA) and 1,2-polybutadiene (PB) are effective in all three polyethylene types. The activities of other dimethacrylates, which are derived from glycol, have been observed to be low.

**Keywords:** Crosslinked Polyethylene, Coagent, LDPE, Peroxide.

# GİRİŞ

Polimer alanında yeni malzemelere olan ihtiyacı karşılamak için yeni polimerlerin sentezlenmesinin her zaman gerekli olmadığı kabul edilmektedir. Piyasadaki mevcut malzemelerin veya mühendislik polimerlerinin harmanlanması, yeni bir polimer kimyası oluşturmaktan daha hızlı ve daha ucuz bir alternatiftir [1]. Yıllar boyunca çok sayıda sistem geliştirilmiş ve bu sistemler iki veya daha fazla bileşenin harmanlarını ve farklı monomerlerini, aşılanmış kopolimerlerin ve benzerlerinin kimyasal bir kombinasyonunu içerir. Bu yeni malzeme ailesinin büyük bir kısmı, endüstride yaygın olarak kullanılmakta olan poliolefinlere dayanmaktadır [2].

Poliolefinler; ambalaj malzemeleri, oyuncaklar, spor malzemeleri, ev aletleri, mühendislik plastikleri, otomotiv parçaları, medikal endüstrisi, boru sistemleri gibi birbirinden farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır [3, 4]. Karbon ve hidrojen atomları içeren monomerlerden oluşmaktadırlar. Basit birimlerden oluşmalarına rağmen olağanüstü özellikler ve uygulamalar sergiler. Bu durum poliolefin monomer moleküllerinin polimer zincirinde nasıl bağlandığıyla ilgilidir. Polimer zincirinde etilen, propilen ve daha yüksek α-olefinlerin bağlanma biçimleri kontrol edilerek, tamamen yeni özelliklere sahip poliolefinler üretilebilir [5].

Poliolefinler, polietilen (PE) ve polipropilen (PP) olmak üzere iki tür olarak sınıflandırılır ve bunlar farklı uygulamalar için çeşitli derecelere ayrılmıştır [5]. PE ve PP, sadece karbon ve hidrojen içeren basit moleküler yapılardan oluşmaktadır. Ticari polimerlerden en basit olanı PE, -(CH2)- içeren tekrar eden birimlerden oluşur. PP ise -(CH-(CH3)-CH2)- içeren yinelenen birimleri ile daha yapısal çeşitlilik sunar [6].

PE; dengeli fiziksel ve mekanik özellikleri, kolay işlenebilirliği ve nispeten düşük maliyeti sebebiyle yaygın olarak kullanılan bir termoplastiktir. Ancak düşük erime sıcaklığına sahip olması nedeniyle kullanılacağı uygulama alanları kısıtlanmaktadır. Erime sıcaklığına ısıtıldığında PE'deki kristal bölgeler erimeye başlar ve bu durum mekanik özelliklerinde düşüşe sebep olur. Moleküler çapraz bağlama, PE'nin termal stabilitesini arttırmak ve mekanik özelliklerini geliştirmek için sıkça kullanılan bir

yöntemdir [7, 8]. PE'nin çapraz bağlanmasında yaygın olarak üç farklı yöntem kullanılır. Bu yöntemler; peroksit (PRX) ile çapraz bağlama, silanlama ve radyasyon ile çapraz bağlama olarak sınıflandırılır [7-9].

Birçok araştırmacı, çapraz bağlanmayı arttırmak için makro radikallere hızla eklenen, aynı zamanda zincir bozulmasını önleyen koajanların kullanım olasılığını bildirmiştir. Koajanların makro radikallerle reaksiyonu sonucu, koajan ve polimer molekülleri arasında köprü görevi görecek bir ağ yapı oluşturacaktır. Örneğin, poli(vinil klorür)'ün çapraz bağlaması için trimetilolpropan trimetakrilat [10], etilen propilen kauçuğunun çapraz bağlanması için 1,2-polibutadien [11] veya polipropilenin çapraz bağlaması için tiyoüre başarıyla kullanılmıştır [12].

Koajan ile PE bağları arasındaki reaksiyon, koajanın polaritesine göre de değişiklik göstermektedir. Kullanılan koajanların esnek veya rijit olmasının, bu koajanların polimer matris ile oluşturacağı ağ yapının, fiziksel, mekanik ve termo-mekanik özelliklerini yoğun bir biçimde etkileyeceği öngörülmektedir. PE matris apolar bir yapıya sahiptir. Rijit koajanların yapıları PE'ye göre daha polardır ve koajan – PE matrisi etkileşimi sonucunda faz ayrımı sergileyecekleri düşünülmektedir. Esnek grupta yer alan koajanların yapılarında bulunan -C-C- ve -O- grupları sebebiyle esnek çapraz bağlar oluşturacağı düşünülmektedir. Esnek koajanlar grubunda yer alan etilen glikol türevi dimetakrilatlar polar yapılıdır ve PE ile faz ayrımı oluşturarak çapraz bağ köprüleri oluşturmaları beklenmektedir. 1,2-polibütadien ise apolar karakterdedir ve PE ile karışarak iç içe geçmiş ağ yapısı oluşturması gerçekleştirmesi beklenmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında; esnek olarak nitelendirilen koajanların farklı oranlarda kullanılarak PRX yardımıyla çapraz bağlanmış PE (PEX) karışımların üretimi ile mekanik, termal, reolojik, yapısal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bu çalışma ile esnek koajan ilavesinin farklı PE matrisleri üzerine etkisi, düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE-C6, LLDPE-C8), incelenerek literatürdeki eksikliğin giderilmesi hedeflenmiştir.

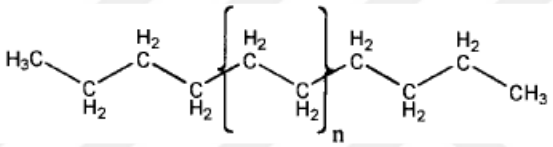
Bu tez çalışmasında, Bölüm 1'de polietilen, peroksit ve koajanlar hakkında teorik bilgi verilmiş, literatür çalışmalarından bahsedilmiş ve ayrıca çalışmada kullanılan üretim ve karakterizasyon cihazları hakkında bilgiler verilmiştir. Bölüm 2'de çalışmada

kullanılan malzemeler ve deneysel tasarım hakkında bilgi verilmiş aynı zamanda üretim ve karakterizasyon sırasında kullanılan deneysel yöntemlerden bahsedilmiştir. Bölüm 3'te deneysel bulgular verilerek sonuçlar tartışılmıştır. Bölüm 4'te ise elde edilen sonuçlar belirtilmiştir.

# 1. TEORİK BİLGİLER

## 1.1. Polietilen

1933 yılında Reginald Gibson ve Eric Fawcett, İngiliz endüstriyel devi olan Imperial Chemical Industries, tarafından keşfedilmiştir. İlk üretilmesinden bu yana 70 yılı aşkın bir süre geçmesine rağmen hala umut verici bir malzemedir. Yaygın olarak kullanılan $(-CH_2CH_2-)_n$ formülüne sahip, bir etilen polimeridir. Şekil 1.1'de PE'nin açık yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.1. PE'nin kimyasal yapısı

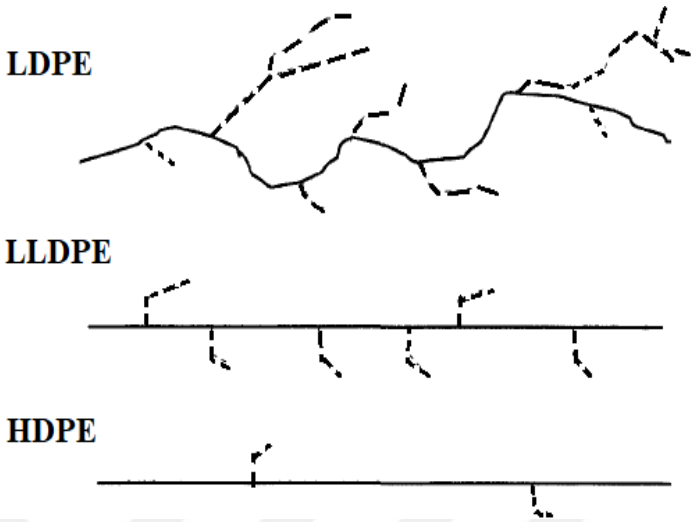
Nihai ürününün istenen özelliklerine bağlı olarak birkaç katalizörden herhangi birinin varlığında yüksek basınç ve sıcaklıklarda üretilir. Diğer polimerlerle, cam, metal veya kağıt gibi alternatif malzemelerle karşılaştırıldığında yüksek performans sunan çok yönlü bir malzemedir [13].

Çok çeşitli uygulamalarıyla küresel plastik endüstrisinde geniş çapta kullanılan termoplastik polimerdir. Mükemmel mekanik kararlılık, iyi bir sıcaklık stabilitesi ve yüksek kimyasal direnç sergiler. Ancak, bazı uygulamalarda ısı, kimyasal ve çevresel kaynaklı stres çatlaklarına karşı direncinin ve erime sıcaklığının düşük olması gibi dezavantajlara sahiptir. Polietilen ambalaj paketlerinde, borularda, şişelerde, kablo ve tel uygulamaları gibi farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır. [14-16].

### 1.1.1. Polietilenin sınıflandırılması

PE, yoğunluğuna göre üç ana kategoride sınıflandırılırlar; düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), orta yoğunluklu polietilen (MDPE) ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE). Bu klasik sınıflandırmada LDPE için yoğunluk değeri 0,910 – 0,925 g/cm$^3$, MDPE

için 0,926 – 0,940 g/cm$^3$, HDPE için 0,941 – 0,965 g/cm$^3$ olarak belirlenmiştir [17]. Şekil 1.2'de çeşitli PE türleri gösterilmektedir.




Şekil 1.2. Farklı yoğunluklardaki PE türleri

#### 1.1.1.1. Düşük yoğunluklu polietilen

İlkel polietilen olarak adlandırılan LDPE, serbest radikallere kolayca ayrışan organik peroksitler veya diğer ayıraçlar tarafından başlatılan etilenin serbest radikal polimerizasyonu ile üretilir. Yarı rijit yarı saydam bir malzemedir. Yoğunluğu genel olarak 0,91 – 0,94 g/cm$^3$'tür.

LDPE, polietilen türleri içinde en kolay işlenebilir olanıdır, düşük maliyetlidir ve işlenebilirliğinin artması için çoğunlukla lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) ve HDPE ile harmanlanır. Normal çalışma sıcaklıklarında kullanılır. Özellikleri arasında tokluk, esneklik, kimyasallara ve hava koşullarına karşı direnç ve düşük su absorpsiyonu yer almaktadır. Oda sıcaklığında organik çözücülere karşı da dayanıklıdır. LDPE diğer türlere kıyasla yüksek miktarda dallanma içerir ve nispeten yüksek miktarda amorf içerik barındırır, bu durum gıda ambalajında kullanılan filmlerde olağanüstü netlik sağlar. LDPE'nin dezavantajları olarak düşük dayanım, sertlik ve yüksek sıcaklıklarda çalışmaya elverişli olmaması, alevlenebilirlik, zayıf UV direnci, yüksek gaz geçirgenliği (özellikle $CO_2$) sayılabilir [13, 17].

#### 1.1.1.2. Orta yoğunluklu polietilen

MDPE, etilenin α-olefinlerle Ziegler-Natta veya desteklenmiş krom kullanılarak etilenin kopolimerizasyonu ile üretilir. Serbest radikal polimerizasyonu ile üretilemez. MDPE, LLDPE'ye benzer doğrusal bir yapıya sahiptir ancak komonomer içeriği LLDPE'ye göre daha düşüktür. Yoğunluğu genel olarak 0,93 – 0,94 g/cm$^3$'tür [9].

MDPE genelde LDPE ve HDPE karışımıdır ve bu nedenle bu iki malzeme arasında kalan bir özellik profili gösterir. İyi bir darbe direncine, daha az çentik duyarlılığına ve HDPE'den daha iyi bir çatlama direncine sahiptir, ancak sertliği ve rijitliği LLDPE'ye kıyasla daha düşüktür. MDPE, jeo-membran ve boru uygulamalarında kullanılır [7].

#### 1.1.1.3. Yüksek yoğunluklu polietilen

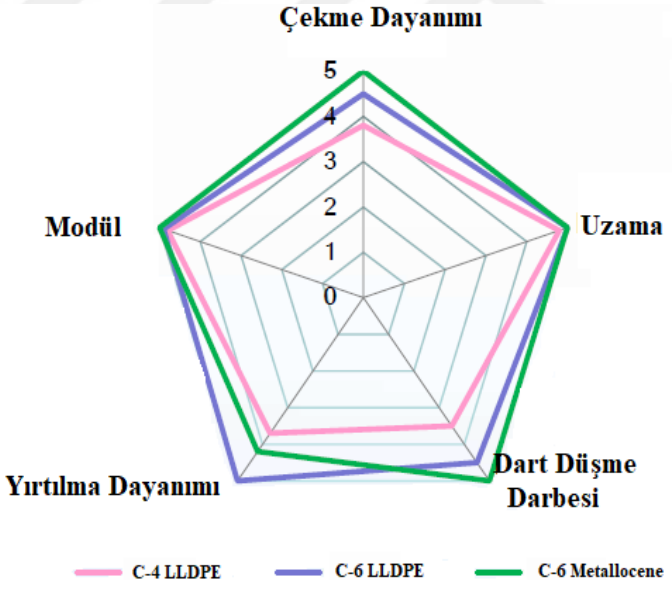
HDPE, Ziegler-Natta veya Phillips katalizörleri kullanılarak etilen polimerizasyonu ile üretilir. 300,000 g/mol'den daha düşük molekül ağırlığına sahiptir ve daha düşük yoğunluklu materyallere kıyasla daha katı ve serttir. Yoğunluğu genel olarak 0,94 – 0,97 g/cm$^3$'tür [17].

Öncelikle işlenebilirliği ile aynı zamanda tokluk ve çevresel stres çatlama direncini arttırmak ve buna ek olarak kısa zincir dallanmalarını sağlamak için az miktarda (<%1) α-olefin komonomeri kullanılır. Diğer PE türlerine kıyasla daha yüksek modül ve çekme özelliklerine sahiptir. Özelliklerini çok düşük sıcaklıklarda bile muhafaza edebilir. HDPE, yüksek sıcaklıklarda güçlü oksitleyici asitler haricinde, stres çatlama direncine ve aşındırıcılara karşı çok iyi kimyasal direnç gösterir. Bazı hidrokarbonlar orta sıcaklıkta hafif bir yüzey şişmesine neden olur. Nem ve su, HDPE üzerinde hiçbir etkiye sahip değildir. Tatlı ve tuzlu su daldırma uygulamalarında kullanılabilir. Mükemmel darbe direnci sunar, düşük ağırlıktadır, düşük nem emme özelliğine ve yüksek gerilme mukavemetine sahiptir. HDPE, içilebilir su ve gaz dağıtımı için kullanılan boru sistemlerinde yaygın olarak kullanılır. Diğer önemli uygulama alanları, çamaşır suyu, şampuan, deterjan vb. gibi evsel ve endüstriyel kimyasallarda ambalaj olarak kullanımıdır [13, 17].

### 1.1.1.4. Lineer düşük yoğunluklu polietilen

Doğrusal düşük yoğunluklu polietilen reçineler, rastgele aralıklarla kısa alkil gruplarına bağlanan doğrusal polietilen omurgalara sahip moleküller içerir.

LLDPE, α-olefinler ile Ziegler-Natta veya desteklenmiş krom katalizörlerini kullanılarak etilenin kopolimerizasyonu ile üretilir. MDPE'de olduğu gibi serbest radikal polimerizasyonu ile üretilemez. Yoğunluğu genel olarak 0,90 – 0,93 g/cm$^3$'tür. LLDPE üretiminde yaygın olarak kullanılan komonomerler 1-büten, 1-hekzen ve 1-okten'dir [17, 18]. 1-hekzen kopolimerizasyonu ile elde edilen polimer 6 karbonlu yan dal içerir ve bu çalışmada LLDPE-C6 şeklinde gösterilecektir. 1-okten kopolimerizasyonu ile elde edilen polimer ise 8 karbonlu yan dallar içerir ve LLDPE-C8 olarak gösterilecektir. Şekil 1.3'te farklı yan dallar içeren LLDPE türlerinin özellikleri gösterilmektedir.

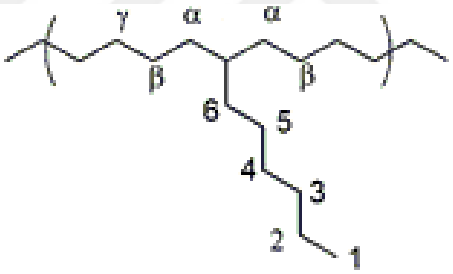



Şekil 1.3. Farklı karbon sayılarında yan dal içeren LLDPE'lerin özellikleri [19]

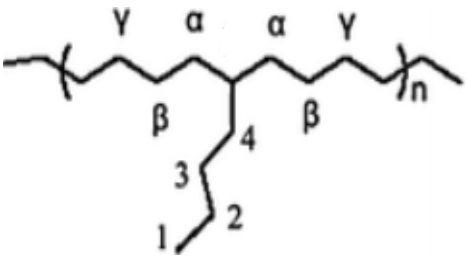
LLDPE'nin ana zinciri boyunca 25-100 karbon atomunda bir dal ayrımı görülmektedir. Bu dallar genelde etil, bütil veya hekzil gruplarıdır ancak hem doğrusal hem de dallanmış diğer alkil grupları da görülebilir. LLDPE'de etilen baskın monomerdir ve alfa-olefinler ise etilen molekülünün kristalleşmesini engelleyen komonomerlerdir. LLDPE'de küçük uzun zincirli dallanmalar görülebilir ancak LDPE'de olduğu gibi aynı derecede dallanma karmaşıklığı içermez [20].

Lineer α-olefinler, özellikle de 1-hekzen ve 1-okten, LLDPE üretimi için anahtar bileşenlerdir ve son yıllarda 1-hekzen ve 1-oktene olan talep büyük ölçüde artmıştır [21].

Etilen-okten kopolimeri (EOC), etilenin ve 1-okten kopolimerinin seçici polimerizasyonu sonucunda oluşan ve polietilen kristalinitesini bozarak malzemenin esnekliğini arttırdığı özel bir kopolimerdir. EOC'ler termoplastikler gibi işlenebilir ve aynı zamanda elastomerler gibi karıştırılabilir. Polimer yapısı, moleküler ağırlık dağılımı ve komonomer bileşimi üzerinde kontrol sağlanırsa EOC'ler olağanüstü performans gösterebilir. EOC'lerin avantajları arasında daha iyi karıştırılabilirlik, daha hafif olması ve UV stabilitesine sahip olması bulunmaktadır. Ayakkabı, conta, otomotiv iç hava kanalları, sızdırmazlık malzemeleri ve köpükler gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar [22, 23]. Şekil 1.4'te EOC'nin kimyasal yapısı gösterilmektedir. Etilenin 1-hekzen ile polimerizasyonu sonucunda etilen-hekzen kopolimeri (EHC) oluşur. Şekil 1.5'te EHC'nin kimyasal yapısına yer verilmiştir.




Şekil 1.4. EOC'nin kimyasal yapısı




Şekil 1.5. EHC'nin kimyasal yapısı

### 1.1.1.5. Çapraz bağlı polietilen

Çapraz bağlı polietilenler (PEX), nihai üründeki molekül zincirlerinin üç boyutlu bir ağ oluşturacak şekilde birbirine bağlanmasıyla elde edilir. Polietilen gibi bir termoplastik polimerin, elastomerlerin karakteristiği olan viskoelastik bir davranış

sergilemesi için termoplastik maddenin kristalin erime noktasının üzerindeki sıcaklıklarda olmasını sağlar [24]. PE'nin uygun çapraz bağlama yöntemleri ile kontrollü çapraz bağlanması sonucunda ısıya, gerilme çatlamasına ve sürünmeye karşı gelişmiş dirence sahip bir termoset reçinesi elde edilir [25]. Polietilenin çapraz bağlanmasını sağlamak için çeşitli yollar vardır. Peroksit, radyasyon ve silan, endüstriyel olarak kullanılan üç ana çapraz bağlama yöntemleridir [26]. PEX birçok endüstriyel uygulama için kullanılmaktadır. Bu tür uygulamalara örnek olarak tel ve kablo kaplama, sıcak su boruları ve buhara dayanıklı gıda ambalajları verilebilir [27]. PE'nin çapraz bağlanma sonucunda değişen özellikleri Tablo 1.1'de verilmektedir.

Tablo 1.1. PE'nin çapraz bağlanma sonucu değişen özellikleri [52]

| **Polietilenin Özellikleri** | **Çapraz Bağlanma ile Değişen Özellikler** |
|---|---|
| Erime akış indeksi (MFI) | Azalır |
| Yoğunluk | Değişmez/Azalır |
| Moleküler ağırlık | Önemli ölçüde artar |
| Çekme dayanımı | Değişmez/Çok az artar |
| Kopmadaki uzama | Azalır |
| Darbe dayanımı | Önemli ölçüde artar |
| Aşınma dayanımı | Büyük ölçüde gelişir |
| Stres-çatlak dayanımı | Büyük ölçüde gelişir |
| Elastik özellikler | Büyük ölçüde gelişir |
| Çevresel stres-çatlak dayanımı | Artar |
| Sıcaklık dayanımı | Büyük ölçüde gelişir |
| Kimyasal dayanım | Önemli derecede gelişir |

## 1.2. Katalizör Türüne Göre Polietilen

Polimerik malzemeleri, özellikle polietileni, kontrol edilen moleküler yapı ve istenen özellikleri ile sentezlemek için daha uygun yöntemler araştırılmaktadır. Bu bölümde Ziegler-Natta ve Metalosen tipi katalizörler hakkında kısa bir inceleme sunulacaktır.

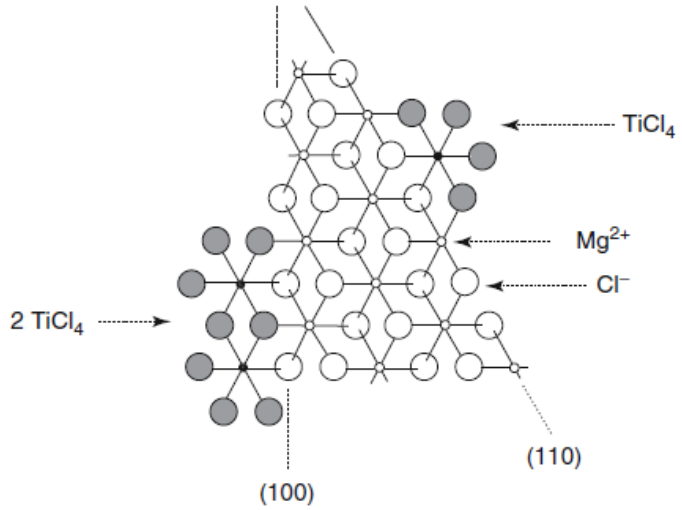
### 1.2.1. Ziegler-Natta katalizör bazlı kopolimerler

Kimya endüstrisindeki en önemli olaylardan biri olefin polimerizasyonunda kullanılmak üzere keşfedilmiş Ziegler-Natta katalizörleridir. Olefinlerin

polimerizasyonunda deaktivasyon, solventler ve polimer saflaştırma aşamalarını ortadan kaldırarak poliolefin üretimini kolaylaştırmıştır [28]. 1953 yılında Ziegler, katalizör olarak titanyum tetraklorür ve dietilalüminyum klorür kombinasyonuyla düşük basınç altında etilenin polimerize edilebileceğinin keşfederek yeni bir kataliz alanı açmıştır [29]. Bağımsız ve eşzamanlı bir araştırmada, Giulio Natta, bahsedilen katalizör sisteminin yüksek derecede izotaktik stereoregulariteye sahip bir polimer elde etmek üzere propileni polimerize edebileceğini tespit etmiştir [30]. 1963 yılında Karl Ziegler ve Giulio Natta kimya ve yüksek polimerlerin teknolojisi alanındaki keşiflerinden dolayı Nobel Ödülü'ne layık görüldü [31].

Çözünürlük esas alındığında Ziegler-Natta katalizörü homojen ve heterojen olmak üzere iki ana sınıfa ayrılmıştır. En yaygın heterojen katalizör $MgCl_2$ veya $SiO_2$ ile desteklenen ve trietil alüminyum veya dietil alüminyum klorür kokatalizörleri yardımıyla üretilen $TiCl_4$'tür. Homojen katalizörler ise ikinci katalizör sınıfıdır. Genellikle vanadyum bazlıdır ve etilen-propilen-dien elastomerlerinin üretiminde kullanılır [5, 32].

LLDPE, Ziegler-Natta katalizörünün varlığında etilen ve α-alken komonomerlerinin kopolimerizasyonuyla oluşturulur ve alkenin reaksiyona girmesi ile yan zincirler oluşur. İstenilen nihai özelliklere göre proses koşulları değiştirilerek komomerlerin yapısı üzerinde kontrollü bir şekilde oynanabilir. LLDPE'deki dallar HDPE ile karşılaştırıldığında kristalinite derecesini düşürmekle kalmaz, aynı zamanda malzemenin yoğunluğunu da azaltır. Bununla birlikte, LLDPE, işlenebilirlik, darbe, çekme ve yırtılma mukavemeti ile optik özellikler açısından LDPE'den daha üstündür. Ayrıca LDPE'de kristal yapısını bozan ve eriyik mukavemeti gibi istenen özellikleri etkileyen kısa zincirlerin yanı sıra uzun zincirli dallar bulunmaktadır. LLDPE'de ise daha yüksek kristalinitenin ve sertliğin oluşmasını sağlayan sabit bir uzunluğa sahip dallar bulunmaktadır. Bu faktörler LDPE'ye karşı LLDPE'nin tercih edilmesine katkıda bulunmuştur [33]. Şekil 1.6'da Ziegler-Natta katalizörüne ait kimyasal yapı gösterilmektedir.

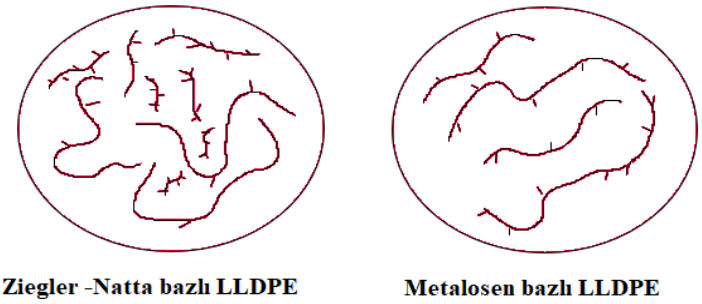



Şekil 1.6. Ziegler-Natta katalizörünün yapısı [5]

### 1.2.2. Metalosen katalizör bazlı kopolimerler

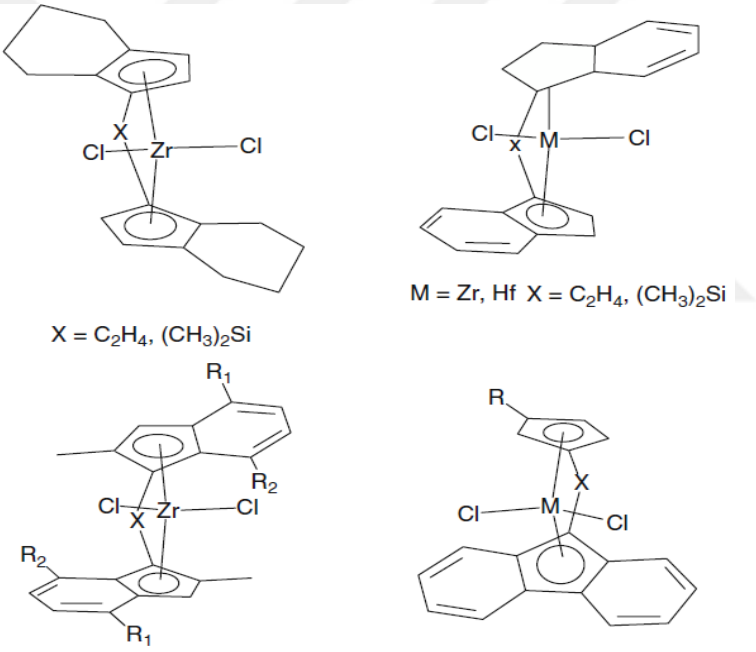
Metalosen katalizörü poliolefin üretim teknolojisinde büyük bir atılım olarak kabul edilmektedir. Çeşitli polimer zincirlerinde tek tip komonomer dağılımına olanak sağlamaktadır, yani farklı polimer zincirlerindeki komonomerlerin dağılımları, zincir uzunluğundan bağımsız olarak birbiriyle aynıdır. Örneğin, metalosen esaslı kopolimerler, etil, bütil, pentil, heksil, vb. gibi eş sayıda dallar içerebilir. Bu durum çeşitli polimer zincirleri arasında geniş bir komonomer dağılımı sağlayan Ziegler-Natta bazlı sistemlere zıttır [33, 34].

Ziegler-Natta katalizörleriyle karşılaştırıldığında, Metalosen katalizörleri ile dar bir polidispersiteye ve izotaktik steroregularitiye sahip polimerlerin elde edildiği görülmektedir. Buna göre Ziegler-Natta katalizörü ile elde edilen kopolimerlerde dallanmalar düzensiz iken, metalosen bazlı kopolimerlerde dallanmalar düzenlidir. Ayrıca Ziegler-Natta bazlı polimerlerde heterojen bir kısa zincir dallanması ve zincir uzunluğu dağılımı varken, metalosen bazlı polimerlerde bu dağılım homojendir [35]. Şekil 1.7'de Ziegler-Natta ve metalosen bazlı yapılar karşılaştırılmaktadır.




Şekil 1.7. Ziegler-Natta ve metalosen bazlı polimerler

Metalosen katalizörleri, sandviç bileşikler olarak da adlandırılmaktadır çünkü bunlar Şekil 1.8'de gösterildiği gibi iki siklopentadienil veya siklopentadienil türevi halka arasında bir geçiş metali atomundan oluşur [5]. Şekil 1.8'de metalosen katalizörünün yapısı gösterilmektedir.




Şekil 1.8. Farklı metalosen katalizör yapıları [5]

Metalosen katalizörlerinin tek-tip tip doğası, bilim adamlarının polimer zincir yapısını moleküler seviyede tasarlamalarına ve böylece istenen ürünün özelliklerine göre uyarlanmalarına izin verir. Metalosen polimerleri, aynı ortalama moleküler ağırlığa sahip olan Ziegler-Natta'dan daha iyi fiziksel ve mekanik özellikler verirken, sahip oldukları yüksek viskozite nedeniyle işlenebilirlikleri zayıftır. Polimer işlenebilirliği uzun zincirli dallar (UZD) eklenerek geliştirilebilir. UZD'ler polimer eriyik elastikiyetinin iyileştirilmesinin yanı sıra, kayma incelmesi üzerinde büyük bir etkiye sahiptirler ve işlenebilirliği arttırırlar. Ayrıca malzemeler düşük kayma hızlarında

eriyik kırılması sergilerler ve LDPE'ye kıyasla ekstruderde daha yüksek basınçlara yol açarlar. Geleneksel Ziegler-Natta katalizörlerinden farklı olarak, metalosen katalizörleriyle dar bir moleküler ağırlık dağılımına sahip polimerler elde edilir [36-38]. Dar bir moleküler ağırlık dağılımı ile artan film dayanımı, düşük ekstrakte edilebilirlik ve daha iyi optik özellikler elde edilir. Metalosen bazlı polimerler için bileşim veya komonomer dağılımı da Ziegler-Natta bazlı polimerlere kıyasla çok dardır [39].

Kristallenebilir homopolimerlerden farklı olarak (örneğin polietilen, polipropilen, polietilen oksit vb.), bir kopolimer ana zincir omurgası üzerinde dallanma meydana gelmesiyle birçok diziye ayrılır. Örneğin polietilende, dallar hemen hemen her zaman oluşacak kristal yapının dışında bırakılır. Sonuç olarak kopolimerler, karşılık gelen geniş bir sıcaklık aralığında kristalize olabilen çok çeşitli dallanma uzunlukları sergiler. Bu özellik, homo ve kopolimerler arasındaki kristalleşme davranışında gözlenen farklılıkların temelini oluşturur. Homopolimerlerin kristalleşmesi büyük ölçüde, eriyik içindeki zincir dolanması, zincir uzunluğu, zincir dağılımı ve yetersiz soğutma ile etkilenir. Bununla birlikte, kopolimerlerdeki bu durum, ağırlıklı olarak kristallenebilir dalların uzunluğunu ve bunların dağılımını kontrol eden dallanma derecesi tarafından etkilenir. Polietilende, dallanma özellikleri kullanılan katalizörün tabiatıyla yönetilebilir [40].

## 1.3. Polietilenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

### 1.3.1. Yoğunluk

Bazı mekanik özellikler ile yoğunluk arasındaki ilişki, polietilenin yarı kristal yapısından doğmaktadır. Kristalin fazların oranı ne kadar yüksekse, yoğunluk da o kadar yüksek olur. Bir polietilen numunedeki sıralı ve düzensiz bölgeler arasındaki ilişki, onun özelliklerini kontrol eder ve bu ilişki, kristalinite derecesiyle alakalıdır. Bir polietilen numunesinin yoğunluğunu etkileyen faktörler kristalinite derecesini de etkiler. Bu nedenle yoğunluk, moleküler ağırlık özelliklerinin, dal içeriğinin ve hazırlama koşullarının bir fonksiyonudur. Diğer tüm faktörler sabit kaldığında, dal içeriği, molekül ağırlığı veya kristalleşme hızı azaldıkça veya polietilenin yönelme derecesi arttıkça yoğunluk da artar. En düşük yoğunluklara sahip olan numuneler, yüksek ölçüde dallanmış olanlardır [20].

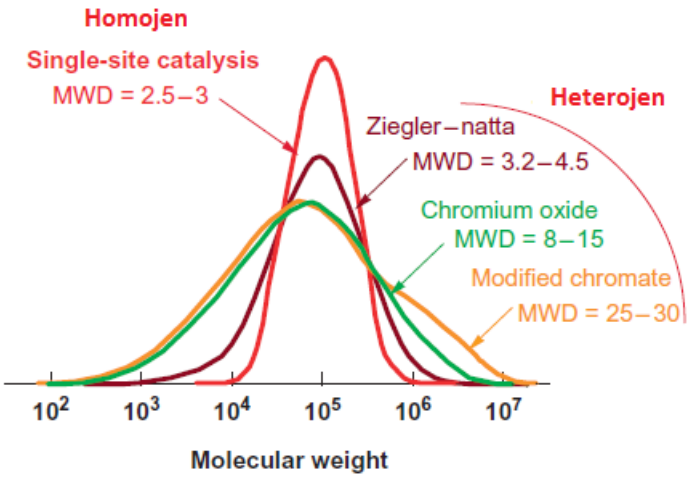
### 1.3.2. Moleküler ağırlık ve moleküler ağırlık dağılımı

Eriyik akış hızı, bir eriyiğin viskozitesini ölçmek için yaygın olarak kullanılır ve belirli bir süre içinde belirli bir sıcaklıkta ve basınçta belirli bir zaman dilimi boyunca akan polimer eriyiğinin ağırlığı olarak tanımlanır. Molekül ağırlığı ile ters orantılıdır. PE'nin moleküler ağırlığını ve moleküler ağırlık dağılımını (MWD) ölçmek için başlıca yöntemler arasında ışık saçılması, ozmometre, viskozimetre gibi klasik yöntemler ve ayrıca çeşitli molekül ağırlıklarına duyarlı detektörler ile yükselen sıcaklıkla elüsyon damıtma ve boyut dışlama kromatografisi (moleküler eleme kromatografisi) gibi daha yeni yöntemler de bulunmaktadır [13].

Zincir uzunluğu dağılımına ve buna bağlı olarak moleküler ağırlık dağılımına bakılarak, polimerin tek bir molekül ağırlığı ile tarif edilmesi mümkün değildir. Moleküler ağırlık dağılımının ifadesinde sayıca ortalama moleküler ağırlık ($M_n$) ve ağırlıkça ortalama moleküler ağırlık ($M_w$) en yaygın olarak kullanılan yöntemlerdendir. $M_w$ ile $M_n$'nin birbirine oranı moleküler ağırlık dağılımını ya da polidispersiteyi vermektedir [39]. Moleküler ağırlık dağılımı ile ilgili hesaplama Denklem (1.1)'de gösterilmektedir;

$$MWD = \frac{M_w}{M_n} \tag{1.1}$$

PE'nin moleküler ağırlık dağılımı genel olarak 2 ile 30 arasındadır, Ziegler-Natta bazlı LLDPE ise 3 – 4,5 arasındadır. Metalosen bazlı olanlar için ise 2 – 3 arasındadır [39]. Şekil 1.9'da çeşitli katalizörlere ait MWD değerleri gösterilmektedir.




Şekil 1.9. Katalizör türlerine ait MWD değerleri [39]

### 1.3.3. Kristalinite

PE, kristallenebilir bir polimerdir. Zincirler birbirine dolanmış veya başka şekilde kusurlu olabileceğinden (dallanma, komonomerler, yapısal kusurlar vb.), yapı tamamen düzenli değildir ve bu nedenle yarı kristalin polimer olarak tanınır. Polimerlerin kristalleşmesi, tekrar eden birimlerin şekline ve konfigürasyonuna, dalların ve çapraz bağların varlığına, lineer segmentlerdeki moleküler zincir uzunluğu dahil olmak üzere birçok faktöre bağlıdır. PE'nin kristalinitesi, esas olarak zincir boyunca dallanma sayısının bir fonksiyonudur. PE'de tekrar eden birimler küçüktür ve kolayca kristal formda birleştirilebilir. Lineer PE hızlı bir şekilde kristalleşebilir ve yüksek bir kristalinite değerine (yaklaşık 0,8) ve yüksek bir yoğunluğa (HDPE) sahiptir. LDPE moleküllerinde bulunan dallar kristal kafesin içine sığmaz, bu da kristalinitenin daha düşük olmasına neden olur (0,4-0,5), dolayısıyla düşük yoğunluğa neden olur. Benzer şekilde, LLDPE içindeki kısa zincirli dallar, kristal kafes içine dahil edilemez ve aynı zamanda düşük kristaliniteye ve düşük yoğunluklara neden olabilir [41].

LLDPE kristalinin erime sıcaklığı, lamel kalınlığı tarafından belirlenir ve böylece LLDPE'nin diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) grafiklerinde tipik olarak görülen geniş endoterm, lamel kalınlıklarının dağılımına atfedilebilir. Böylece, polimerin erime sıcaklığının, kristalin yapısına yan zincirlerin dahil edildiği ölçüde ve bunların neden olduğu kusurlardan etkileneceği beklenmektedir [42].

### 1.3.4. Zincir dallanmaları

Kısa zincirli dalların (KZD) PE omurgasına yerleştirilme şekli, polimer fiziksel özelliklerini etkiler. KZD, PE'nin katı haldeki mekanik özelliklerini değiştirmek için dahil edilir. KZD'nin akış özellikleri üzerindeki etkileri çoğunlukla ihmal edilebilir olarak kabul edilmektedir ancak, kısa zincirli dalların reolojik özelliklerin sıcaklık duyarlılığını arttırdığı tespit edilmiştir [43].

Dalların dağılımı ne kadar homojen olursa, polimerin fiziksel özellikleri de o kadar iyi olur. Dallanma dağılımının kontrolü, kullanılan katalizöre ve polimerizasyon sırasındaki reaksiyon koşullarına bağlanabilir. Örneğin Ziegler-Natta katalizörlerinin kullanılması ile heterojen bir dallanma dağılım ortaya çıkarken; polimerizasyon

sırasında metalosen katalizörünün kullanılması ile homojen bir dallanma dağılımı elde edilecektir. Homojen dağılım istatistiksel olarak intra ve inter moleküller arasında farklılık olmadığı zaman ortaya çıkar. Heterojen dağılımda hem moleküller arası hem de molekül içi farklılıklar mevcuttur [44].

KZD, öncelikle kristaliniteyi ve dolayısıyla morfolojiyi, ayrıca LLDPE filmlerinin katı hal özelliklerini etkiler. KZD ve kısa zincir dallanma dağılımı (KZDD) miktarını değiştirerek çok çeşitli özelliklere sahip LLDPE elde edilebilir. Ayrıca KZD uzunluğu da mekanik özelliklerin yönetilmesinde önemli bir rol oynayabilir. Örneğin literatürdeki bir çalışmada, farklı KZD ve KZDD sahip 1-büten, 1-hekzen ve 1-okten yan dalları içeren LLDPE filmlerin yırtılma mukavemetini incelemiştir. Benzer yoğunluk ve eriyik akış indeksine sahip olan 1-büten bazlı reçineler, daha homojen bir KZDD'ye sahip olmasına rağmen, 1-hekzen ve 1-okten içeren LLDPE'ye kıyasla zayıf bir performans sergilemiştir. Ancak KZDD'lerinde farklılık gösteren iki farklı 1-okten bazlı LLDPE'nin karşılaştırıldığında, daha homojen bir KZDD'ye sahip olan 1-okten bazlı LLDPE'nin daha iyi mekanik performans gösterdiği ortaya çıkmıştır [45].

UZD, 40'tan fazla karbon atomu içeren yan zincir dallanmalarından bir diğeridir. PE'nin eriyik mukavemeti; polimerin moleküler yapısı, dallanma derecesi, malzeme ve MWD ile ilişkilidir. LDPE içerisinde UZD ihtiva ettiği için diğer PE türlerine kıyasla daha yüksek erime mukavemetine sahiptir. Öte yandan, daha lineer HDPE ve LLDPE, UZD içermediği için nispeten daha düşük eriyik mukavemetine sahiptir [46]. Tablo 1.2'de PE'ye ait diğer özellikler gösterilmektedir.

Tablo 1.2. Çeşitli PE türlerine ait özellikler [13]

| **Özellikler** | **LDPE** | **LLDPE** | **HDPE** |
|---|---|---|---|
| Yoğunluk ($g/cm^3$) | 0,91 – 0,94 | 0,90 – 0,93 | 0,94 – 0,97 |
| Spesifik hacim ($cm^3/g$) | 1,10 – 1,08 | | 1,06 – 1,04 |
| Kristalinite derecesi % | 42 – 62 | 22 – 55 | 55 – 77 |
| Erime sıcaklığı ($^oC$) | 105 – 120 | 105 – 120 | 120 – 130 |
| Camsı geçiş sıcaklığı ($^oC$) | -110 | -110 | -110 |
| Çekme dayanımı (MPa) | 10 – 17 | 20 | 20 – 35 |
| Çekme modülü | 96 – 262 | | 413 – 1241 |

## 1.4. Polietilenin Çapraz Bağlanmasında Kullanılan Yöntemler

PE'nin diğer polimerlere kıyasla en büyük dezavantajı, diğerlerine göre nispeten düşük kullanım sıcaklığıdır. Yüksek sıcaklıklarda fiziksel özelliklerini kaybedip erimeye başlarlar. Bu nedenle yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanımı kısıtlıdır. Çapraz bağlama ile bu sınırlama aşılır ve kullanım sıcaklığı artar. Çapraz bağlanma, aynı veya farklı polietilen zincirlerindeki karbon atomlarının üç boyutlu ağ yapısını oluşturmak üzere bir araya geldiği bir prosestir. Kontrollü bir çapraz bağlama ile diğer temel özellikleri bozmadan olağanüstü fiziksel ve ısıya dayanıklı özelliklere sahip polimerler elde edilir. [47, 48]. Çapraz bağlama yöntemleriyle yüksek sıcaklıklara direnme yeteneği, darbe direnci, sürünme direnci, çatlak oluşumu direnci ve aynı zamanda çevresel stres çatlakları direnci iyileşirken; eriyik indisi ve kopmada uzama azalır [49, 50]. Bunlara ek olarak çapraz bağlama polimere çok önemli bir özellik katmaktadır; yarı kristal polimer çapraz bağlanarak termoplastik bir kauçuğun erime sıcaklığının ($T_m$) üzerindeki mekanik özelliklerini sergiler, $T_m$'nin altında ise yine bir termoplastiğin mekanik özelliklerini gösterir [51].

Çapraz bağlama yöntemleri fiziksel ve kimyasal çapraz bağlama olmak üzere 2'ye ayrılır [52]. Fiziksel ve kimyasal çapraz bağlama arasındaki temel fark; çapraz bağlanmanın oluştuğu zaman ve sıcaklıktır. Fiziksel çapraz bağlama yöntemi direkt bir etkiye sahiptir çünkü yüksek enerjili bir ışınla bağların kopması ve ardından ortaya çıkan makro radikallerin kombinasyonu düşük bir sıcaklıkta hemen gerçekleşebilir. Buna karşılık kimyasal çapraz bağlama ise çapraz bağlama ajanlarının parçalandığı ısı varlığında gerçekleşir [51, 53].

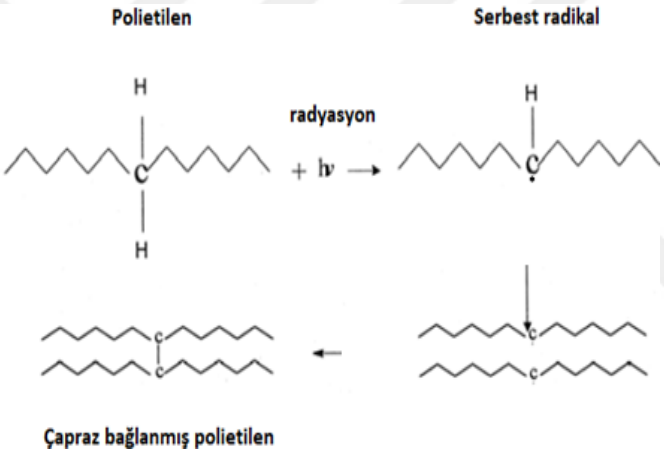
### 1.4.1. Fiziksel çapraz bağlama yöntemi

Yüksek enerjili elektron ışınları, X-ışınları veya beta, gamma ve ultraviyole radyasyonu, serbest radikalleri oluşturmak ve PE'nin radyasyon ile çapraz bağlanmasını başlatmak için kullanılır. Bu yöntem çapraz bağlayıcı katkı maddeleri gerektirmediğinden, yüksek enerjili radyasyon, polimer omurgasından hidrojen atomlarını koparark serbest radikal üretir. İki ya da daha fazla zincir, serbest radikalin oluştuğu noktada birleşerek çapraz bağlanma sağlanır. Bu uygulama film, ince tüpler, fiberler, tel yalıtımı ve köpük gibi ince, doldurulmamış, düşük yoğunluklu reçine

uygulamalarıyla sınırlıdır [54]. Şekil 1.10'da PE'nin radyasyon ile çapraz bağlanma mekanizması gösterilmektedir.

Radyasyon ile çapraz bağlamayla elde edilen avantajlar aşağıda listelenmiştir:
- Çapraz bağlanma reaksiyonu oda sıcaklığında gerçekleşir.
- Reaksiyon sonunda yüksek çıktı elde edilir.
- Reaksiyon herhangi bir katkı maddesi olmaksızın gerçekleşebilir.
- Çapraz bağlama yalnızca bir adımda gerçekleşir.

Radyasyon ile çapraz bağlamayla elde edilen dezavantajlar aşağıda listelenmiştir:
- Yüksek maliyetlidir.
- Operatörleri radyasyondan korumak için güvenlik tedbirlerine ihtiyaç vardır [54].




Şekil 1.10. Radyasyon ile çapraz bağlama

### 1.4.2. Kimyasal çapraz bağlama

#### 1.4.2.1. Silan ile çapraz bağlama

Silan bağlama maddeleri, aynı molekülde inorganik ve organik olmak üzere iki tip atom grubu içeren silikon bazlı organik kimyasallardır. Genel formülü $(X)_3Si\text{-}Y$'dir, burada X, etoksi veya metoksi gibi hidrolize edilebilir bir grubu temsil eder. Y, silanol (Si-OH) oluşturmak üzere suyla reaksiyona giren fonksiyonel bir organik gruptur (amino, metoksi, asetoksi, epoksi, vb.). Bunlar, plastik bağlayıcı ajan pazarının yüzde 90'ından fazlasını içerir ve ayrıca poliolefinlerin ve diğer bazı polimerlerin çapraz bağlanmasında kullanılır. Vinil alkoksi silanlar (Vinilmetildimetoksisilan, viniltrietoksisilan, viniltrimetoksisilan), çift bağları ve hızlı çapraz bağlanma

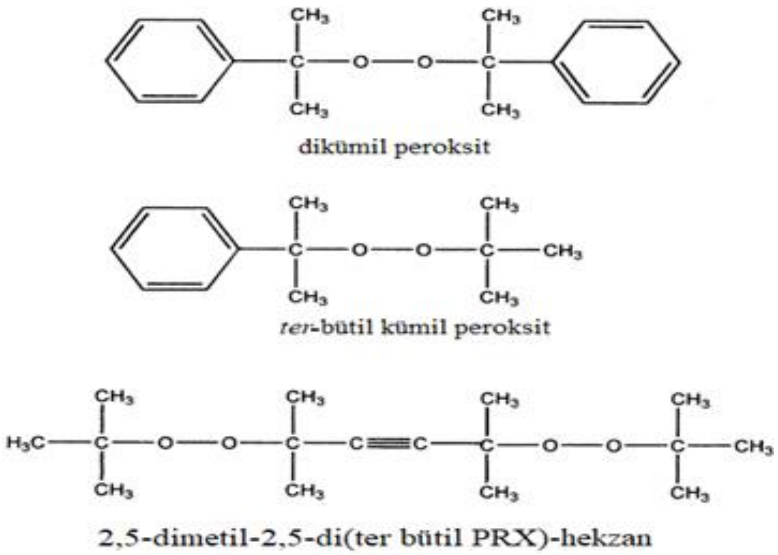
yetenekleri nedeniyle bu tür reaksiyonlar için uygun bileşiklerdir. Viniltrimetoksisilan silan ile çapraz bağlanmada kullanılan en yaygın silandır [55]. Radyasyon ile çapraz bağlamayla elde edilen avantajlar aşağıda listelenmiştir:

- Çapraz bağlama oda sıcaklığında gerçekleşir.
- Düşük maliyet ile üretilir.
- Fiziksel çapraz bağlama ile karşılaştırıldığında daha fazla jel yüzdesi elde edilir.

Radyasyon ile çapraz bağlamayla elde edilen dezavantajlar aşağıda listelenmiştir:
- Peroksit esaslı çapraz bağlama ile karşılaştırıldığında kürlenme süresi daha yüksektir.
- Bağ kuvveti, peroksit esaslı çapraz bağlanmanın bağ kuvvetinden zayıftır [54].

### 1.4.2.2. Peroksit ile çapraz bağlama

Birçok organik molekül, çapraz bağlamayı başlatmak için polietilenden hidrojen atomlarını koparak serbest radikal üretir. Organik peroksit başlatıcılar, en yaygın kullanılan kimyasal serbest radikal başlatıcı sınıfıdır. Yaygın olarak kullanılan PRX'lerin yapısı Şekil 1.11'de gösterilmektedir. PRX grupları, her biri bir PE molekülünden bir hidrojen atomunu koparabilen bir çift oksi radikalini üretmek üzere ısı etkisi altında homojen olarak ayrışmaktadır. Bir çapraz bağ oluşturmak için bitişik olmayan zincirler üzerinde iki eşlenmemiş elektronun reaksiyonunu gerektirdiğinden, teorik olarak her bir PRX grubu bir çapraz bağ oluşturabilir [56, 57]. Tablo 1.3'te çeşitli peroksitlere ait özellikler verilmiştir.




Şekil 1.11. Çeşitli peroksitler ve kimyasal yapıları

Tablo 1.3. Çapraz bağlayıcı peroksitler ve özellikler [58]

| **Peroksitler** | **$M_a$ (g/mol)** | **Form** | **$T_{proses}$** | **$T_{çapraz\ bağ}$** |
|---|---|---|---|---|
| dikümil peroksit | 270 | Katı | 130$^oC$ | 170$^oC$ |
| ter-bütil kümil peroksit | 208 | Sıvı | 135$^oC$ | 175$^oC$ |
| ter-bütil peroksibenzoat | 194 | Katı | 100$^oC$ | 140$^oC$ |
| bütil 4,4-di(ter-bütilperoksi)valerat | 334 | Katı | 125$^oC$ | 160$^oC$ |
| di(ter-bütilperoksiizopropil)benzen | 338 | Katı | 135$^oC$ | 175$^oC$ |
| 2,5-dimetil-2,5-di(ter-bütilperoksi)hekzan | 290 | Katı | 135$^oC$ | 175$^oC$ |

Çapraz bağlama etkinliğini etkileyen faktörler arasında absorbe edilen oksijen konsantrasyonu, dallanma seviyesi ve doymamışlık varlığı sayılabilir. Antioksidanlar, polimerlerden hidrojen atomlarını koparma fırsatına sahip olmadan peroksi radikallerini harcayabilir. Absorbe edilen oksijenin varlığı zincir kesilmesine yol açabilir. Bozunma hızı oksijenin numuneye dağılma oranı ile kontrol edildiğinden, başlatıcının hızlı ayrışması, zincir kesilme olasılığını azaltacaktır. Polimerdeki düşük dallanmalar çapraz bağlanma verimliliğini arttırıyor gibi görünürken, yüksek dallanmalar ise zincirleme reaksiyonunu rakip reaksiyon olarak teşvik etmektedir. Doymamışlık çapraz bağlama etkinliğini etkiler, çünkü allilik hidrojen atomları tercihen oksi radikalleri tarafından koparılır. Uç vinil gruplar eklendiğinde, çapraz bağlanmanın gerçekleşmesinden önce uç uca zincir ilavesine bağlı olarak moleküler ağırlıkta artış gözlenir [56].

Peroksitin O-O kimyasal grupları polimerin işlem sıcaklığında ayrışır, daha sonra moleküllerden hidrojen atomları koparark oksi-radikaller üretilir. Oluşan makro radikaller temel olarak çapraz bağlanma ya da zincir kesilmesi reaksiyonlarına katılabilirler ve PE'ler söz konusu olduğunda çapraz bağlanma reaksiyonları ilk sırada yer alır. Peroksit konsantrasyonu arttıkça, moleküler bir ağ veya jel oluşmaya başlar. Bu olaya jelleşme denir ve sıvı – katı arasındaki geçişi bildirir. Jel oluştuğunda, materyal akma yeteneğini kaybeder ve bir kısmı çözünmez hale gelir. Jelleşmeden sonra, moleküllerin bazıları moleküler ağa dahil edilirken diğerleri de çözünür kısımda kalır [59]. Çapraz bağlama proseslerinin karşılaştırılması Tablo 1.4'te yer almaktadır.

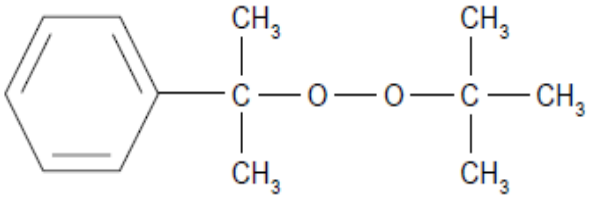
Tablo 1.4. Çapraz bağlama proseslerinin karşılaştırılması [54]

| | PRX | Silan | Radyasyon |
|---|---|---|---|
| Adım Sayısı | Tek basamaklı | İki basamaklı | Tek basamaklı |
| Mekanizma | Serbest radikal | Aşılama | Serbest radikal |
| Jel % | >75 | >65 | >60 |
| $T_{kürleşme}$ | 150 – 160°C | 80 – 90°C | Oda sıcaklığı |
| Kürleşme süresi | Az | Çok yüksek | Çok az |
| Bağ dayanımı | Güçlü | PRX'e göre zayıf | Güçlü |
| Katkılar | Yok | Aşılama için PRX | Başlatmak için PRX |

### 1.5. Peroksit Seçimi

Poliolefinler PRX mevcudiyetinde, esasen polimerin tipine bağlı olarak oksidatif bozunmaya, çapraz bağlanmaya veya zincir kesilmesine uğrayabilir. Asılı grubun yapısı tercih edilen reaksiyon yolunu belirler [60]. PRX'in ayrışma hızının kolay kontrol edilmesi nedeniyle organik peroksit kullanılması tercih edilmektedir. Erken çapraz bağlanmayı önlemek ve ekstruder içerisinde yeterli çapraz bağlanmayı sağlayabilmek için uygun bir peroksit tipinin seçilmesi gerekmektedir [61]. Peroksit seçiminde; çapraz bağlama verimi, bozunma sıcaklığı, zararsız yan ürünler, koku, verimi düşüren yan tepkimelere karşı hassaslık, uçuculuk gibi çeşitli faktörler göz önüne alınmalıdır [62].

Organik peroksitler içerisinde dikümil peroksit (DCP) yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak DCP'nin toz formu nedeniyle ekstrudere besleme sırasında birtakım zorluklar yaşanmaktadır. DCP'ye alternatif olarak, ter-bütil kümil PRX (BCUP) gösterilebilir. BCUP sıvıdır ve ekstruder içindeki eriyik polimer akımına daha kolay beslenir. Ayrıca ekstruder içerisinde oluşabilecek yanık ve erken çapraz bağlanmayı önlemek için düşük güvenli çalışma sıcaklığına sahiptir [63]. Elde edilen bu bilgiler göz önüne alındığında sıvı formdaki bir PRX'in ekstrudere beslenmesi kolaylık sağlayacağından, bu çalışmada BCUP kullanımı tercih edilmiştir. BCUP'nin kimyasal yapısı Şekil 1.12'de; BCUP'ye ait özellikler ise Tablo 1.5'te gösterilmiştir.

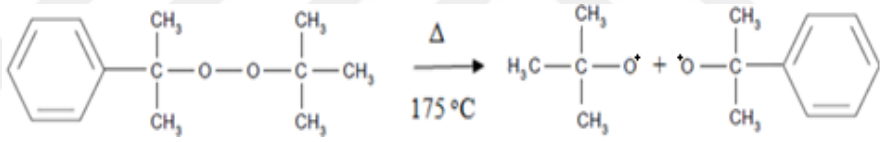


Şekil 1.12. BCUP'nin kimyasal yapısı

Tablo 1.5. BCUP'ye ait çeşitli özellikler [64]

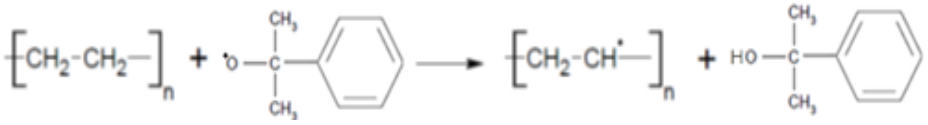
| **Özellikler** | |
|---|---|
| Molekül ağırlığı | 208,3 |
| Aktif oksijen miktarı | %7,68 |
| Yoğunluk (20$^{o}$C) | 0,94 g/cm$^{3}$ |
| Viskozite (20$^{o}$C) | 4 mPa.s |
| Donma noktası | 16$^{o}$C |

PRX içerisindeki O-O bağları proses sıcaklığında ayrışır. Böylece iki tane radikal oluşur. Şekil 1.13'te BCUP'nin termal dekompozisyonu gösterilmektedir.



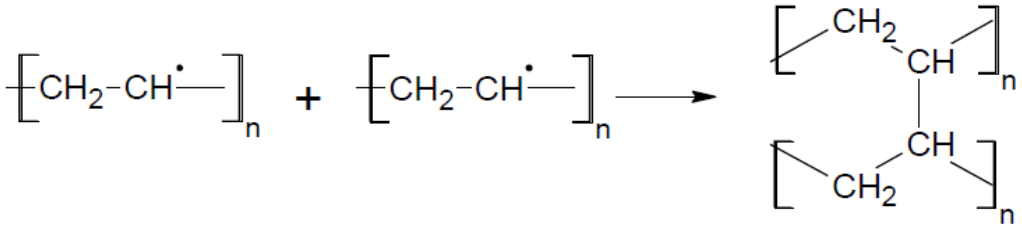

Şekil 1.13. BCUP'nin termal dekompozisyonu

Oluşan radikaller PE'nin yapısındaki hidrojen atomlarını koparark PE zinciri üzerinde eşleşmemiş elektron oluşturur. Şekil 1.14'te PE zincirindeki başlangıç reaksiyonu gösterilmektedir.



Şekil 1.14. Çapraz bağlanma başlatma reaksiyonu

PE zinciri üzerindeki eşleşmemiş elektronlar aynı zincirin başka dallarındaki radikallerle veya farklı PE zincirindeki radikallerle bağ oluşturarak kimyasal çapraz bağlanma gerçekleşmiş olur. Şekil 1.15'te PE'nin çapraz bağlanma basamağına ait reaksiyon gösterilmektedir.

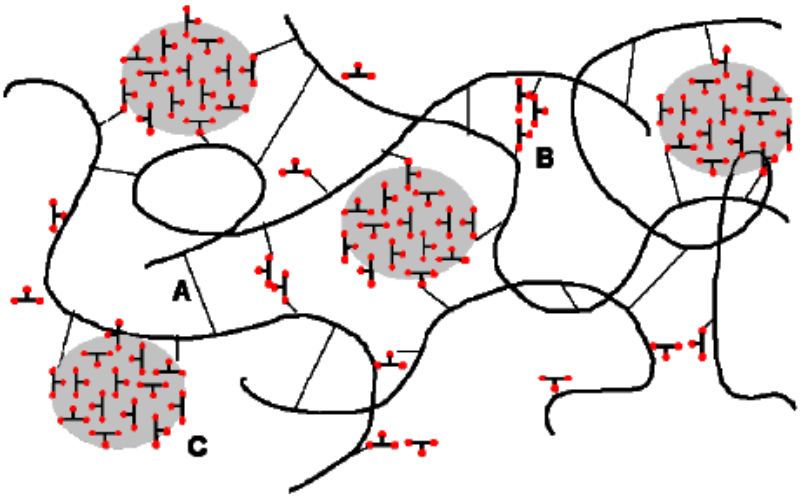


Şekil 1.15. Çapraz bağlanma sonlandırma basamağı

### 1.6. Koajanlar

Birçok çalışmada polimerlerin mekanik özelliklerini geliştirmek için çapraz bağlayıcı koajanların kullanılması gerektiğinden bahsedilmektedir. Koajanlar, serbest radikallerin varlığında oldukça reaktif olan ve çapraz bağlanmayı arttırmak için polimer zincirleri üzerinde aşılanan çok fonksiyonlu, doymamış organik moleküllerdir [65, 66]. Koajanlar, iki veya daha fazla doymamış karbon bağı içerirler. Çapraz bağlanacak moleküller arasına girerek, koajan köprüleri oluştururlar. Bu nedenle elde edilecek çapraz bağlı yapının özellikleri kullanılan koajan türüyle doğrudan ilgilidir [67]. Koajanların kullanılmaması durumunda, radikalleri tüketen yan reaksiyonların (zincir kesilmesi ve oransız sonlanma gibi) meydana gelmesi peroksit ile çapraz bağlanma verimini düşürmektedir [68]. Koajanlar sahip oldukları reaktif çift bağları vasıtasıyla çapraz bağlama reaksiyonuna doğrudan katılır ve zincir kesilmesi sonucu oluşan moleküllerle ya da polimer zinciri üzerinden oluşan radikallerle reaksiyona girerek çapraz bağlama verimini arttırır. Koajanların reaksiyona girmesiyle istenmeyen yan reaksiyonlar engellenmiş olur ve böylece koajan alanları içeren çapraz bağlar elde edilir [69]. Bu nedenle koajanlar; üç boyutlu ağ oluşturma etkinliğini, dolayısıyla polimerin nihai özelliklerini ve proses hızını doğrudan etkiler [70].

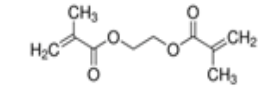
Şekil 1.16'da PRX/koajan sistemlerinde ağ yapısı gösterilmiştir. Şekil 1.16.A'da peroksit ile oluşan çapraz bağlar, Şekil 1.16.B'de kullanılan koajanın çapraz bağa katılmasıyla oluşan koajan köprüleri gösterilmektedir. Şekil 1.16.C'de ise sarkaç koajan gruplarının oluşturduğu bölge gösterilmiştir.



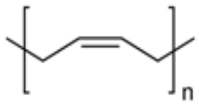

Şekil 1.16. PRX/koajan sistemlerinde oluşan ağ yapısı [69]

Koajanlar genellikle metakrilatlar ve alil bileşikleri gibi polifonksiyonel monomerler veya oligomerlerdir. Triallil izosiyanürat, triallil siyanürat, etilen glikol dimetakrilat, trimetilpropan trimetilakrilat, 1,2-polibütadien, divinilbenzen ve 1,2-polibütadien gibi koajanlar kullanılır. Çapraz bağlanma reaksiyonu esnasında koajanlar, makro radikallerle reaksiyona sokularak PE zincirlerine aşılanır. Bunun sonucunda vinil grupların sayısı artar ve böylece çapraz bağlanma reaksiyonları için daha aktif yerler oluşturulur [71, 72].

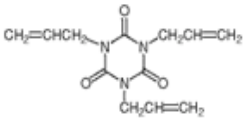
Koajanlar tip-1 ve tip-2 olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Tip-1 koajanlar, aktive edilmiş çift bağları ile düşük molekül ağırlıklı, genellikle polar yapılı moleküllerden oluşur. Bunların başlıca özelliği radikallere karşı yüksek ölçüde reaktif olmalarıdır. Tip-1'e örnek olarak akrilatlar, metakrilatlar ve bismaleimidler verilebilir [73]. Tip-2 koajanlar ise, polarlığı nispeten daha az, düşük molekül ağırlıklı, genelde daha kararlı serbest radikalleri olan yüksek vinil içerikli moleküllerdir. Örnek olarak 1,2-polibütadien, divinilbenzen, siyanüratların alil esterleri verilebilir [71-74]. Şekil 1.17'de çeşitli koajanlara ait yapılar gösterilmektedir.



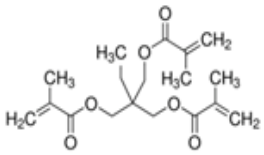
Etilen glikol dimetakrilat



1,2-polibütadien



Triallil izosiyanürat



Trimetilpropan trimetakrilat

Şekil 1.17. Farklı koajanlara ait kimyasal yapılar

Koajanların etki mekanizması, koajanın polaritesine göre değişiklik göstermektedir. Kullanılan matris apolar (PE) ve koajan daha polar ise; koajan, polimer ile moleküler seviyede karışamaz ve koajanlar faz ayrımı sergileyerek kümelenirler. Kümede biriken koajan sayısı kullanılan koajan konsantrasyonuna ve koajanın polaritesine bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Eğer koajan ile matrisin polariteleri birbirine yakın polaritede ise, koajan matris polimerin zincirleri arasına moleküler mertebede dağılır ve iç içe geçmiş ağ yapısı oluşumunu sağlar. Kullanılan koajanların esnek olmasının ve koajan miktarının; koajan-polimer matris arasında oluşacak ağ yapıyı, mekanik, termal ve reolojik özellikleri etkileyeceği düşünülmektedir [23, 68, 69]. Bu nedenle çalışmada daha öncede bahsedildiği gibi Tip-1 koajan sınıfından glikol dimetakrilat esaslı koajanlar ile Tip-2 koajan sınıfından polibütadien (PB) kullanılarak esnek koajanların PE çapraz bağlanmasına etkisi incelenecektir. Esnek grupta yer alan potansiyel koajanların yapılarında bulunan -C-C- ve -O- grupları sebebiyle esnek çapraz bağlar oluşturacağı düşünülmektedir. Esnek koajanlar grubunda yer alan etilen glikol türevi dimetakrilatlar polar yapılıdır ve Tip-1'e uygundur, polietilen ile faz ayrımı oluşturarak çapraz bağ köprüleri oluşturmaları beklenmektedir. 1,2-polibütadien ise apolar karakterdedir ve polietilen ile karışarak Tip-2'ye uygun çapraz bağlanma gerçekleştirmesi beklenmektedir.

### 1.7. Literatür Araştırması

Birçok araştırmacı, çapraz bağlanmayı arttırmak amacıyla makro radikallere hızla eklenen koajanların kullanılabileceğini bildirmiştir. Dikland ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada matris olarak etilen-propilen kopolimeri ve DCP kullanılmıştır. Farklı

koajan ilavesinin etilen-propilen kopolimerinin mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda koajan ilavesiyle mekanik özelliklerin ve çapraz bağlanma veriminin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca oluşan koajan köprülerin rijitliğinin, elde edilen çapraz bağlı yapının mekanik özelliklerini etkilediği görülmüştür [68]. Mitra ve arkadaşları, etilen-propilen-dien kauçuğunun yüzeyinde meydana gelen kimyasal bozunmaları incelemiştir. Etilen-propilen-dien kauçuğu DCP varlığında ve koajan olarak triallil siyanürat kullanılarak çapraz bağlanmıştır. Çalışma sonucunda yüksek molar kütlenin ve yüksek UZD'nin, daha fazla çapraz bağlanma sağladığı için yüksek oranda kimyasal bozunmaya neden olduğu görülmüştür. Bunun sonucunda PRX'li çapraz bağlama sistemlerinde koajan seçiminin, kimyasal bozunmada hidrolitik stabilitenin elde edilmesi için önemli olduğu kararlaştırılmıştır [69]. Vieira ve arkadaşlarının çalışmasında kükürt ile hazırlanan kauçuk bileşikleri için çapraz bağlayıcı yardımcılar olarak koajanlı ve koajansız peroksit sistemlerini değerlendirilmiştir. Özellik kaybı olmaksızın, daha düşük maliyet ve daha kısa proses süresiyle lastik sırtı uygulamalarda kullanılmak üzere sülfürle sertleştirilen bileşikler yerine, PRX/koajan sistemlerinin kullanılma olasılığı araştırılmıştır. Çalışma sonucunda; koajan olmadan kürlenen bileşiklere kıyasla, elastomer zincirleri arasında daha uzun kovalent bağlar veya köprüler oluşturan, zincir çapraz bağlanmasını kolaylaştıran koajanların kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır [70]. Ghasemi ve diğerlerinin çalışmasında DCP ile çapraz bağlanmış LDPE'ye (XLDPE) koajanların etkisi incelenmiştir. Çalışmada 2 farklı koajan (2,4-diphenyl-4-methyl-1-pentene (MSD); pentaeritritol triakrilat) kullanılarak çapraz bağlama reaksiyonunun kinetiği ile ilgili çalışılmıştır. Çapraz bağlama reaksiyonunun birinci dereceden olduğu ve reaksiyon kinetiğinin peroksit ile koajandan bağımsız olduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjisinin DCP konsantrasyonuyla değişmediği ancak, koajan konsantrasyonuyla düştüğü gözlenmiştir. Aktivasyon enerjisindeki en yüksek düşüş MSD koajanının ilavesiyle görülmüştür [71]. Babu ve arkadaşları; üç farklı koajanın (triallil siyanürat, trimetilol propan triakrilat, N,N´-m-fenilen dimaleimit) propilen ve EOC bazlı termoplastik vulkanizatların termal ve reolojik özellikleri üzerindeki etkilerine odaklanmıştır. Fenilen dimaleimit ilaveli vulkanizatlarda daha yüksek bir modül, katı ve eriyik hal özelliklerinde iyileşmeler görülmüştür [75]. Babu ve arkadaşlarının diğer bir çalışmasında ise peroksit ile çapraz bağlanmış propilen ve EOC bazlı termoplastik vulkanizatlara 1,2-polibütadien ilavesinin etkisi incelenmiştir.

Koajan konsantrasyonuyla modül değerlerinde ve çapraz bağ yoğunluklarında artış gözlenmiştir. Koajan ilavesiyle; düşük konsantrasyondaki karıştırma torkunda ve mekanik özelliklerde artış görülmüştür [76]. Melo ve Marques'in çalışmasında ise, dikümil peroksit kullanılarak HDPE ve LLDPE çapraz bağlanmıştır. Bu çalışmada, hidroksillenmiş polibütadien koajan olarak incelenmiştir. Koajan ilavesiyle daha iyi mekanik özellikler, elastik modülünde ve yağ dayanımında artış elde edilmiştir [77]. Murgic ve arkadaşlarının çalışmasında etilen-propilen-dienin DCP ile vulkanizasyonunda koajan olarak triallil siyanürat kullanılmıştır. Etilen-propilen-dien içerisine triallil siyanürat eklenerek çapraz bağ reaksiyonu boyunca zincir kesilmelerini engellenmek istenmiştir. Yapılan IR spektroskopisi ile koajanın polimer ağına dahil olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca triallil siyanürat ilavesi ile çapraz bağlanma verimliliğinin arttığı ve koajan bölgelerinde homopolimerizasyonun gerçekleştiği görülmüştür [78]. Lyamkin ve arkadaşlarının çalışmasında LDPE, DCP ve trimetilolpropan trimetakrilat kullanılmıştır. DCP varlığında LDPE üzerine trimetilolpropan trimetakrilat ilavesiyle LDPE'nin çapraz bağlanma prosesi hızlanmıştır ve üç boyutlu ağ yoğunluğunda artış görülmüştür [79]. Marcilla ve arkadaşları, peroksit varlığında HDPE'nin çapraz bağlanması sırasında 1,2-polibütadien koajan olarak kullanmıştır. Araştırmacılar hem termal hem reolojik hem de spektroskopik olarak 1,2-polibütadienin HDPE'nin çapraz bağlanma verimliliğini arttırdığını göstermişlerdir. Özellikle, 1 phr gibi düşük peroksit varlığında PB kullanılarak HDPE başarılı bir şekilde çapraz bağlanıştır [80]. Suyama ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise, HDPE ve LDPE'nin DCP kullanılarak MSD varlığında çapraz bağlanmıştır. Eklenen koajanın scorch önleyici ve çapraz bağlanma başlatıcı olarak davrandığı gözlenmiştir. Çapraz bağlanma reaksiyonu sonucunda yüksek miktarda çapraz bağlı PE'nin oluştuğu görülmüştür [81]. Suyama ve arkadaşlarının diğer bir çalışmasında ise PE yerine n-undekan kullanılarak reaksiyon mekanizması incelenmiştir. Çalışma sonucunda PE'nin çapraz bağlanmasının 2 adımda gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. İlk adımda reaktif radikalleri oluşturmak üzere MSD ve polimer radikalleri arasında katılma-parçalanma reaksiyonları gerçekleşir. İkinci adımda ise MSD'nin parçalanması sonucunda oluşan olefinler polimer radikalleri ile reaksiyona girerek PEX'i oluşturur [82]. Shanmugam ve arkadaşlarının çalışmasında, laboratuvarda sentezlenen N-akrilmaleimit koajanların peroksit varlığında LLDPE'nin çapraz bağlanma verimliliği üzerindeki etkileri

karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Sentezlenen N,N'-m-fenilen dimalemitin diakrilat ve diallil türü koajanlara göre, daha yüksek çapraz bağ yoğunluğu sağladığı raporlanmıştır [83]. Naskar ve arkadaşlarının çalışmasında polipropilen-EOC termoplastik vulkanizatı kullanılmıştır. Koajan olarak triallil siyanürat ve üç farklı peroksit çeşidi (DCP, BCUP, di(2-ter bütil peroksi izopropil)benzen) ile çapraz bağlanma sağlanmıştır. Yırtılma mukavemeti hariç, en iyi özellikler DCP kullanımı ile sağlanmıştır. DCP ve di(2-ter bütil peroksi izopropil)benzen ile nispeten daha yüksek reaktif radikaller oluşturulmuş ve dolayısıyla daha iyi mekanik özellikler elde edilmiştir. Çapraz bağ verimi için sıralama yapıldığında; di(2-ter bütil peroksi izopropil)benzen, DCP ve sonuncu olarak BCUP yer almıştır [84]. Yoo ve arkadaşlarının çalışmasında bütil akrilat, metil metakrilat, akrilik asit kopolimerleri ile N-metilol akrilamit ve etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) koajanları emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. EGDMA içeriğinin artmasıyla, hazırlanan filmin pürüzlülüğü artmıştır. EGDMA, molekül içi koajan gruplarına aittir. Moleküller arası koajan içeriğinin arttırılmasıyla, kopolimer karışımın pürüzlülüğü artmıştır. Sonuç olarak, molekül içi/moleküller arası çapraz bağlanmış moleküllerden elde edilen film en yüksek pürüzlülüğü içermektedir. Filmin gerilme mukavemeti, moleküller arası çapraz bağlayıcı koajan içeriğinin arttırılmasıyla artmış, fakat filmin uzaması azalmıştır. Benzer şekilde, moleküller arası çapraz bağlayıcı koajanların eklenmesi, filmlerin esnekliğini ve yapışkanlığını azaltmıştır. Ayrıca, moleküller arası koajan içeriğinin arttırılmasıyla filmin su ve kimyasal direnci gelişmiştir [85].

## 1.8. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri

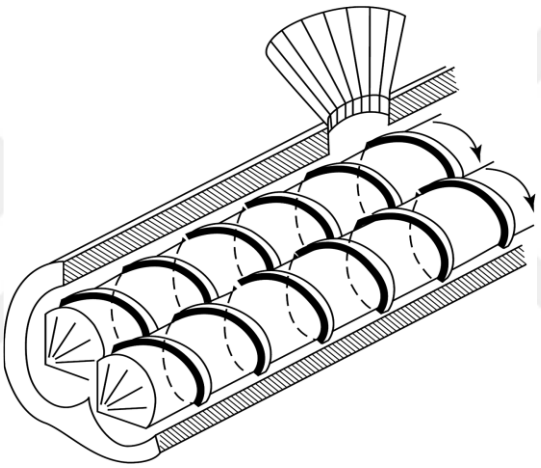
### 1.8.1. Üretim teknikleri

#### 1.8.1.1. Çift vidalı ekstruder

Plastik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan, hammaddeyi eritme, karıştırma işlemlerini yapan cihazdır. Üç ana ekstruder tipi vardır: en yaygın olan vidalı ekstruder; ram ekstruder ve en az yaygın olan tambur veya disk ekstruderi. Vidalı ekstrüderde; vida bir silindirde döner ve vidanın dönüşü pompalama eylemi yaratır. Vidalı ekstruderler tek ya da birden fazla vidaya sahip olabilir. Tek vidalı ekstruderler plastik işleme endüstrisinde yaygın olarak kullanılır. Yaygın olarak kullanılan çoklu vidalı ekstruder ise çift vidalı olanlarıdır [86].

Malzemeler, erimiş halde veya katı halde ekstrude edilebilir. Polimer katı halde ekstrudere beslenirse ve malzeme, ekstruder vidası tarafından besleme deliğinden kalıba aktarıldığı gibi erirse, işleme plastikleştirme ekstruzyonu denir. Bu durumda, ekstruder düzenli ekstruzyon fonksiyonunun yanı sıra, erime olarak ilave bir fonksiyon gerçekleştirir. Bazen ekstruder erimiş polimer ile beslenir; buna eriyik ekstruzyonu denir [87].

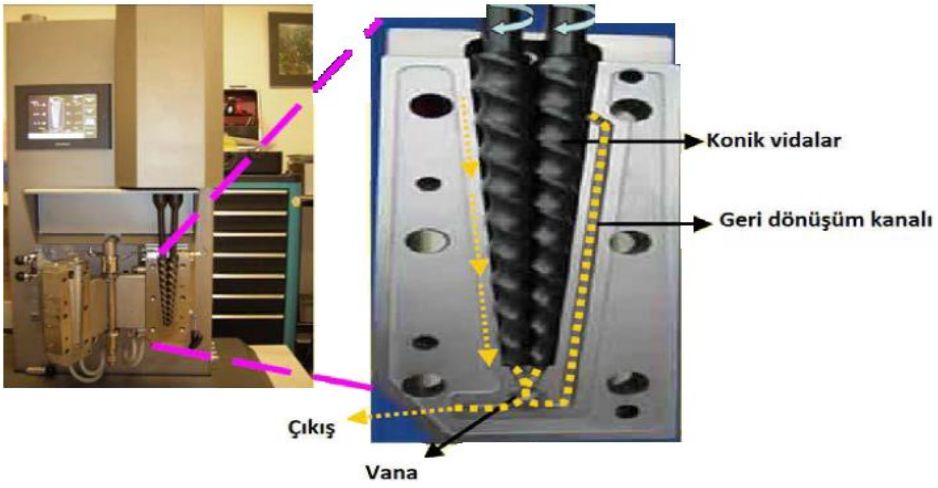
Çift vidalı ekstruderlerde aynı yönlü ve ters yönlü, iç içe geçmiş ve iç içe geçmemiş gibi vida tasarımları mevcuttur. Şekil 1.18'de gösterildiği gibi vidalar eş yönde (co-rotating) ya da zıt yönde (counter-rotating) dönebilirler [87].



Şekil 1.18. Eş yönlü dönen çift vida [87]

Bu çalışmada laboratuvar tipi Xplore marka bir ekstruder kullanılmıştır. Ekstruder dikey konumlandırılmış konik, çift vidalıdır. Toplam kovan hacmi 15 $cm^3$'tür. Ekstruder içerisindeki eriyik malzeme, bir geri döngü kanalı yardımıyla sürekli olarak vidalar üzerinde devrettirilir.

Ekstrudere beslenen polimer karışımlar belirlenen alıkonma süresi boyunca, belirlenen vida hızında (rpm) ve belirlenen kovan sıcaklığında karıştırılır. Karışım alıkonma süresi sonunda bir vana yardımıyla kafa (die) kısmına yönlendirilir. Şekil 1.19'da Xplore marka laboratuvar modeli dikey ekstruder gösterilmektedir.




Şekil 1.19. Laboratuvar modeli dikey ekstruder

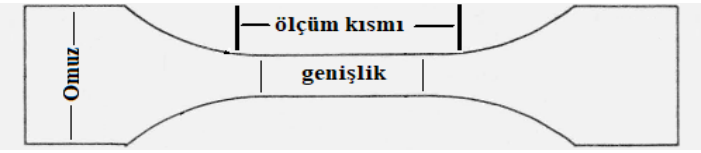
#### 1.8.1.2. Sıcak pres

Polimerik malzemelere şekil verme amacıyla kullanılan bir ekipmandır. Elastomerler için ise hem şekil verme hem de çapraz bağlanmanın gerçekleşmesi amacıyla kullanılmaktadır. Cihaz direkt kalıp yüzeyi olarak görev alan iki levhadan oluşmaktadır. Ancak bu düz iki levha arasına yerleştirilmiş kalıpların ısıtılması ile de kullanılabilmektedir. İlk olarak plakalar çapraz bağlama sıcaklığına ısıtılır. Ardından plakalar arasında yerleştirilmiş polimerik karışım önceden belirlenen çapraz bağlama süresi boyunca basınç altında bekletilir [88, 89].

### 1.8.2. Karakterizasyon yöntemleri

#### 1.8.2.1. Çekme testi

Çekme testi malzemenin mekanik özelliklerinin belirlendiği bir testtir. Tipik bir çekme cihazı sabit bir alt çene, hareketli bir üst çene ve ekstansometreden oluşur. Bu test ile malzemelerin çekme dayanımı, kopma anındaki uzama değeri ve elastik modülü gibi önemli özellikleri elde edilir [90]. Çekme cihazında kullanılan tipik bir papyon numune örneği Şekil 1.20'de gösterilmektedir.




Şekil 1.20. Çekme testi numune örneği

Numunenin önemli bölümü, ölçüm kısmıdır. Ölçüm kısmının kesit alanı, numunenin kalan kısmına göre azalır, böylece deformasyon ve kopma bu bölgede lokalize olur. Numunenin omuz kısmı, ölçümün alındığı bölgeye göre daha büyük olmalıdır. Çekme testinde numune omuz kısımlarından çenelere tutturulur.

Gerilme birim alana uygulanan kuvvettir. Malzemeye uygulanan çekme kuvvetinin malzemenin başlangıçtaki kesit alanına oranıyla hesaplanır. Denklem (1.2)'de "S" gerilme (MPa), "F" uygulanan kuvvetin (N), "$A_o$" başlangıçtaki kesit alanına ($mm^2$) oranı olarak ifade edilir;

$$S = F/A_o \tag{1.2}$$

Mühendislik gerinimi ya da nominal gerinim "Ɛ" ile ifade edilir. "$L_o$" uzama bölgesindeki ilk boyu (mm), "ΔL" ise uzama bölgesindeki değişimi (mm) belirtir. Hesaplanan değer 100 ile çarpılarak uzama bulunur [90]. Denklem (1.3)'te gerinim hesabı gösterilmektedir;

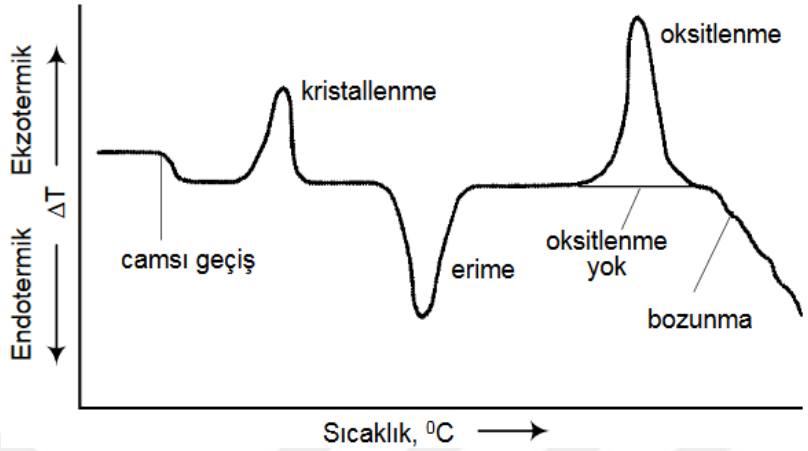
$$Ɛ = \Delta L/L_o \tag{1.3}$$

### 1.8.2.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre

Kalorimetre, maddelerin sıcaklık ve spesifik fiziksel özellikleri arasında bir bağlantı kurmak için malzemelerin termal özelliklerini belirlemede kullanılan birincil bir tekniktir ve entalpinin doğrudan belirlenmesi için tek yöntemdir. Kalorimetreler arasında, diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) en yaygın kullanılanlardan biridir. DSC, bir numunenin fiziksel özelliklerinin zamana karşı sıcaklık ile birlikte nasıl değiştiğini ölçen termal analiz cihazıdır. Başka bir deyişle cihaz, zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak malzeme geçişleri ile ilgili sıcaklık ve ısı akışını belirleyen bir termal analiz aracıdır. Sıcaklıktaki bir değişiklik sırasında DSC, numune ve referans malzeme arasındaki sıcaklık farkına dayanarak numune tarafından yayılan veya emilen ısı miktarını ölçer [91].

DSC'de numune ve referans olmak üzere iki hücre bulunur. Numune ile referans sabit bir ısıtma hızında ısıtılır. Numunenin ısı kapasitesi nedeniyle, numune ile referans arasında sıcaklık farkı oluşacaktır. Eğer numune ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için numuneye verilen enerji (güç) miktarı değiştirilir.

Bu yolla numunedeki faz değişimi sırasındaki ısı transferi miktarı saptanabilir [92]. Şekil 1.21'de DSC'de görülebilecek termal geçişler gösterilmiştir.




Şekil 1.21. DSC termografında görülen termal geçişler [93]

### 1.8.2.3. Termogravimetrik analiz

Termogravimetrik analiz (TGA), bir polimerin kütlesinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü ve kontrollü bir ortamda kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulduğu bir tekniktir. Ticari TGA'lar için sıcaklık aralıkları tipik olarak polimer uygulamaları için yeterli bir üst sınır olan 1000°C veya daha yüksek sıcaklıklardadır. İstenilen ortamı yaratmak için arındırıcı bir gaz ile çalışılır. Nitrojen, argon, helyum gibi gazlarla çalışılırsa inert bir atmosfer, hava veya oksijen gibi gazlarla çalışılırsa oksitleyici veya azot içinde %8-10 hidrojen bulunduran bir gaz ile çalışır ise indirgeyici bir ortam yaratılmış olur [94].

Sıcaklık ile numune kütlesindeki değişikliklerin ölçümleri, bir termobalans kullanılarak yapılır. Ölçüm yapan termobalans; bir fırın, bir sıcaklık programcısı ve kontrol için bir bilgisayar ile uygun bir elektronik mikrobalansın bir kombinasyonu olup, numunenin eş zamanlı olarak tartılıp ve ısıtılıp/soğutulup; kütle, zaman, sıcaklık verilerinin elde edilmesini sağlar [95].

### 1.8.2.4. Reolojik analiz

Reolojik analizde, malzemeye belirli bir frekans aralığında artıp azalan bir gerinim uygulanır ve en yüksek gerilim değeri ile gerinim ve gerilme arasındaki faz farklılığı ölçülür. Burada malzeme elastik, viskoz veya viskoelastik olmak üzere üç farklı

davranış sergileyebilir. Reolojik analizler sonucunda malzemenin depo modülü (E'), kayıp modülü (E'') ve kompleks modül (E*) verileri elde edilir. Depo modülü (elastik gerilmenin gerinime oranı) bir malzemenin aldığı enerjiyi elastik olarak depolayabildiğinin göstergesidir. Kayıp modülü (viskoz gerilmenin gerinime oranı) bir malzemenin aldığı enerjiyi harcamasını temsil eder. Kompleks modül ise bir malzemenin deformasyona karşı gösterdiği toplam dayanıklılığını temsil eder [96, 97].

#### 1.8.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) bir titreşim spektroskopisi türüdür ve FTIR spektrumu hem moleküler yapıyı hem de moleküler ortamı yansıtır. Bu teknikte, örnek bir kızılötesi kaynaktan gelen kızılötesi ile ışınlanır ve bu radyasyonun emilimi, titreşim hareketlerini uyarır. Gelen ışın frekansı, belirli moleküler titreşim frekansına eşitse; molekül ışını absorbe eder. FTIR cihazında tüm dalga uzunlukları örnek üzerinden aynı anda dedektöre geçer. Dedektör çift demetli girişim ölçerde bulunan aynaların birinin yer değiştirmesinin bir fonksiyonu olarak toplam iletilen yoğunluğu ölçer. Daha sonra çeşitli dalga boylarının ayırımı bir bilgisayar kullanılarak matematiksel olarak Fourier dönüşümü ile gerçekleştirilir [98, 99].

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

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), numune yüzeyinin elektron ışınlarıyla taranıp yüzey görüntülerinin ve malzemenin analiz edildiği bir tekniktir. SEM cihazının başlıca kısımlarını optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi oluşturur. Optik kolondan çıkan elektron demetleri, bu ışınları numuneye ulaştıracak olan merceklerden geçerek numune yüzeyine çarpar. Uyarılan numunede oluşan bu ışınım dedektör tarafından sinyal olarak algılanır, yükseltilir ve ikincil elektron ışınlarına geçiş için kullanılır. Bu ikincil ışın, birincil ışınla kombinlenip katot ışın tüpü üzerinde görüntü oluşturarak üç boyutlu görüntülerin elde edilmesine yardımcı olur [100].

#### 1.8.2.7. Jel içeriği tayini

Kimyasal olarak çapraz bağlanmış bir polimer, büyük miktarlarda çözücüyü emerek hacmini birkaç kat arttırabilir. Şişen polimer ağı, çapraz bağlar ile bir arada tutulur. Çapraz bağlanma yönteminden bağımsız olarak, polimerin bir kısmı, ağ oluşturmamış

olarak kalır (zincir kesilmesi vb.) ve/veya çapraz bağlama işlemi ile ayrılır. Polimerin ağ içeriği "jel fraksiyonu" olarak adlandırılır [101].

Etilen plastiklerde çapraz bağlanma ile üretilen jel içeriği, dekahidronaftalen veya ksilen gibi çözücüler ile ekstrakte edilerek belirlenir. 0,5 gram ağırlığındaki PE numuneler, 110$^{o}$C'de ksilen ile 24 saat boyunca ekstrakte edilir. Süre sonunda şişmiş numuneler tartılır ve 100$^{o}$C'lik etüvde 24 saat kurutulur. 24 saat sonunda kuru ağırlıkları tekrar tartılarak jel içeriği bulunur [102]. Jel içeriği tayini Denklem (1.4)'te ilk ağırlık (Wo) ile kuru ağırlığın (Wk) farkının ilk ağırlığa oranı olarak belirtilmiştir;

$$\text{Jel içeriği (\%)} = \frac{(Wo-Wk)}{Wo} \times 100 \qquad (1.4)$$

### 1.8.2.8. Polarize optik mikroskop

Polarize optik mikroskop, malzemelerin mikro yapısını incelemek için polarize ışığın kullanıldığı bir tekniktir. Bu cihazın yardımıyla araştırmacılar polimerlerin kristal ve amorf alanlarını gözlemleyebilmektedirler. Optik mikroskop üzerinde polarize ışığın kullanımı, kristalin optik kristalografik özelliklerinin belirlenmesine olanak sağlar. Cihazda aydınlık ve karanlık alan olarak iki farklı şekilde ayarlanabilir. Karanlık alan modunda, polimerlerin amorf kısımları, kristalin bölgelerin iletim yolunda olduğundan, amorf kısımlar taba renginde ve kristalin bölümler ise beyaz renkte görünecektir. Aydınlık alan modunda ise polimerin kristal bölgeleri karanlık görünecektir [103].

# 2. MALZEME VE YÖNTEM

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

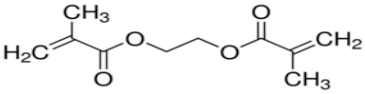
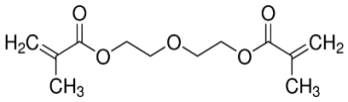
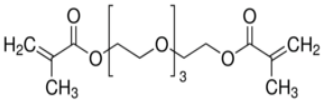
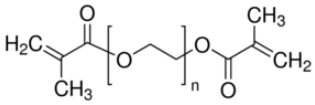
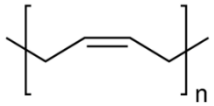
## 2.1. Malzemeler

Tez çalışması kapsamında kullanılan malzemelerin özellikleri ve temin edildikleri firmalar Tablo 2.1'de, kullanılacak koajanların yapıları ise Tablo 2.2.'de gösterilmektedir.

Tablo 2.1. Çalışmalarda kullanılan malzemeler ve özellikleri

| **Malzeme** | **Ticari Ad ve Firma** | **Özellikleri** |
|---|---|---|
| LDPE | LDPE PG 7008<br>DOW™ | Yoğunluk: 0,918 g/cm$^3$<br>MFI: 7,7 g/10 dk (190$^o$C, 2,16 kg) |
| LLDPE-C6 | DOWLEX 263UE<br>DOW™ | Yoğunluk: 0,935 g/cm$^3$<br>MFI: 7 g/10 dk (190$^o$C, 2,16 kg) |
| LLDPE-C8 | ELITE 5811G<br>DOW™ | Yoğunluk: 0,919 g/cm$^3$<br>MFI: 8 g/10 dk (190$^o$C, 2,16 kg) |
| Ter-bütil kümil PRX (BCUP) | Trigonox T<br>AknoNobel | Yoğunluk: 0,94 g/cm$^3$ (20$^o$C)<br>Viskozite: 4 mPa.s (20$^o$C)<br>Donma noktası: 16$^o$C |
| Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) | Sigma-Aldrich | $M_w$: 198,22 g/mol<br>Yoğunluk: 1,051 g/mL (25$^o$C)<br>Renksiz, sıvı |
| Dietilen glikol dimetakrilat (DEGDMA) | Sigma-Aldrich | $M_w$: 242,27 g/mol<br>Yoğunluk: 1,082 g/mL (25$^o$C)<br>Açık sarı, sıvı |
| Tetraetilen glikol dimetakrilat (TEGDMA) | Sigma-Aldrich | $M_w$: 330,37 g/mol<br>Yoğunluk: 1,082 g/mL (25$^o$C)<br>Sarı, sıvı |
| Poli(etilen glikol dimetakrilat) (PEGDMA) | Sigma-Aldrich | $M_n$: 750 g/mol<br>Yoğunluk: 1, 1 g/mL (25$^o$C)<br>Renksiz, sıvı |
| 1,2-polibütadien (PB) | Sigma-Aldrich | $M_n$: 1500 g/mol<br>Yoğunluk: 0,86 g/mL (25$^o$C)<br>Renksiz, sıvı |

Tablo 2.2. Kullanılacak koajanlar ve yapıları

| | |
|---|---|
| Etilen glikol dimetakrilat |  |
| Di(etilen glikol) dimetakrilat |  |
| Tetraetilen glikol dimetakrilat |  |
| Poli(etilen glikol) dimetakrilat |  |
| 1,2-polibütadien |  |

## 2.2. Yöntem

### 2.2.1. Deneysel tasarım

Çalışmada LDPE, LLDPE-C6 ve LLDPE-C8 matrisli PRX ve koajan ilaveli karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlarda PRX oranı 1 phr olarak sabit tutulmuş ve çeşitli oranlarda (0,5 1, 2 phr) koajanlar ilave edilmiştir. Hazırlanan karışımlar ve oranları Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.3. Hazırlanan karışımlar ve oranları

| **Polimer Matris** | **PRX Oranı** | **Koajan Oranı** |
|---|---|---|
| LDPE | 1 phr BCUP | 0,5 phr |
| | | 1 phr |
| | | 2 phr |
| LLDPE-C6 | 1 phr BCUP | 0,5 phr |
| | | 1 phr |
| | | 2 phr |
| LLDPE-C8 | 1 phr BCUP | 0,5 phr |
| | | 1 phr |
| | | 2 phr |

### 2.2.2. Karışımların hazırlanması

PE matrisleri ile BCUP ve koajanlar Xplore marka laboratuvar tipi bir ekstruderde karıştırılmıştır. Ekstruderin kovan sıcaklığı, PRX'in güvenli çalışma sıcaklığı ve PE'lerin de eriyik fazda bulunacağı bir sıcaklık olan 135$^{o}$C olarak seçilmiştir. Karıştırma süresince vida hızı 50 rpm ve alıkonma süresi 4 dakika olarak uygulanmıştır. Karıştırma işleminde, ekstrudere ilk önce PE ve koajan içeren karışım beslenerek 3 dakika boyunca karıştırılmıştır. Ardından ekstrudere PE ve PRX içeren karışım ilave edilerek 1 dakika boyunca harmanlanmıştır. Alıkonma süresi sonunda, eriyik haldeki karışım enjeksiyon ile kalıplama yöntemi kullanılarak 10 bar basınç altında kalıplanmıştır. Şekil 2.1'de mikro karıştırıcı örneği ve Şekil 2.2'de enjeksiyon cihazı gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Laboratuvar ölçekli ekstruder



Şekil 2.2. Enjeksiyon cihazı

Enjeksiyon cihazı ile kalıplanan karışımlara, sıcak preste 175$^{o}$C'de 3 dakika bekletilerek ön ısıtma uygulanmış, daha sonra 30 dakika boyunca 175$^{o}$C sıcaklık

altında tutularak çapraz bağlanması sağlanmıştır. Şekil 2.3'te sıcak pres gösterilmektedir.




Şekil 2.3. Sıcak pres

Sıcak presten alınan plaka halindeki numuneler, özel kalıplar ile kesme presinde kesilerek testlerde kullanmak üzere hazır hale getirilir. Şekil 2.4'te kesme presi ve kalıp yer almaktadır.




Şekil 2.4. Kesme presi ve kalıplar

## 2.3. Karakterizasyon Yöntemleri

### 2.3.1. Çekme testi

Kesme presinde papyon şeklinde kesilen karışımlar, Instron marka çekme cihazında önce ekstansometre ile 1 mm/dk, sonrasında ekstansometresiz 10 mm/dk çekme hızı ile test edilmiştir. Kopma dayanımı, kopmada uzama ve elastik modül değerlerinin elde edildiği bu testte, 5 örneğin ortalaması alınarak incelenmiştir.

### 2.3.2. Reolojik analiz

Çapraz bağlanmamış PE karışımları, Anton-Paar MCR reometre ile zaman taraması yapılarak incelenmiştir. Çapraz bağlanma sıcaklığı olan 175ºC'de 1 Hz osilasyon uygulanarak karışımın reolojik özellikleri belirlenmiştir. Örnekler ilk olarak, erime sıcaklığı olan 135ºC'de 5 dakika bekletilmiştir. Sonrasında analiz sıcaklığı olan 175ºC'ye 10 ºC/dk ısıtma hızı ile ısıtılarak çapraz bağlanma davranışları incelenmiştir Sonrasında Ölçüm sonucunda depo modülü, kayıp modülü ve kompleks viskozite değerlerinin zamana karşı değişimi elde edilmiştir.

### 2.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre

DSC analizleri Mettler Toledo DSC 1 Star System cihazı kullanılarak yapılmıştır. Çapraz bağlanmış ve bağlanmamış PE karışımlarından alınan 5-10 mg ağırlığındaki örnekler, 25ºC'den 230ºC'ye 10ºC/dk ısıtma hızıyla ve süpürücü gaz olarak azot varlığında incelenmiştir.

### 2.3.4. Termogravimetrik analiz

Çapraz bağlanmış numunelerdeki kül miktarı ve dekompozisyon analizleri Mettler Toledo marka TGA cihazı ile incelenmiştir. Analiz sırasında numuneler 25ºC'den 600ºC'ye 10ºC/dk ısıtma hızıyla ısıtılmıştır.

### 2.3.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

Çapraz bağlanmış ve çapraz bağlanmamış numunelerin yapısındaki bağlarda meydana gelen değişimleri belirlemek amacıyla Perkin Elmer Spectrum 100 marka FTIR cihazı kullanılmıştır. Elmas kristal üzerine yerleştirilmiş numunelere, 650-4000 $cm^{-1}$ aralığında tarama yapılarak analizler gerçekleşmiştir.

### 2.3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Numuneler, çekme testi sonucunda oluşan kırılma yüzeylerinden elde edilip, kırılma yüzeyleri Quanta 400F Field Emission markalı SEM cihazında incelenerek farklı büyütme oranlarında SEM mikrografları elde edilmiştir.

### 2.3.7. Soxhlet cihazı

Çapraz bağlı numuneler ASTM D2765 standartına göre, Isolab markalı dörtlü ısıtıcılı soxhlet cihazında ksilen varlığında 24 saat boyunca ekstraksiyona tabii tutulmuştur. Ekstraksiyondan sonra şişme dengesine gelen numuneler tartılıp, 24 saat boyunca 100$^{o}$C'de etüvde kurutulmuştur. Kuruyan numunelerin tartımı alındıktan sonra Denklem (1.4)'teki ilgili denklem kullanılarak % jel içeriği hesaplanmıştır.

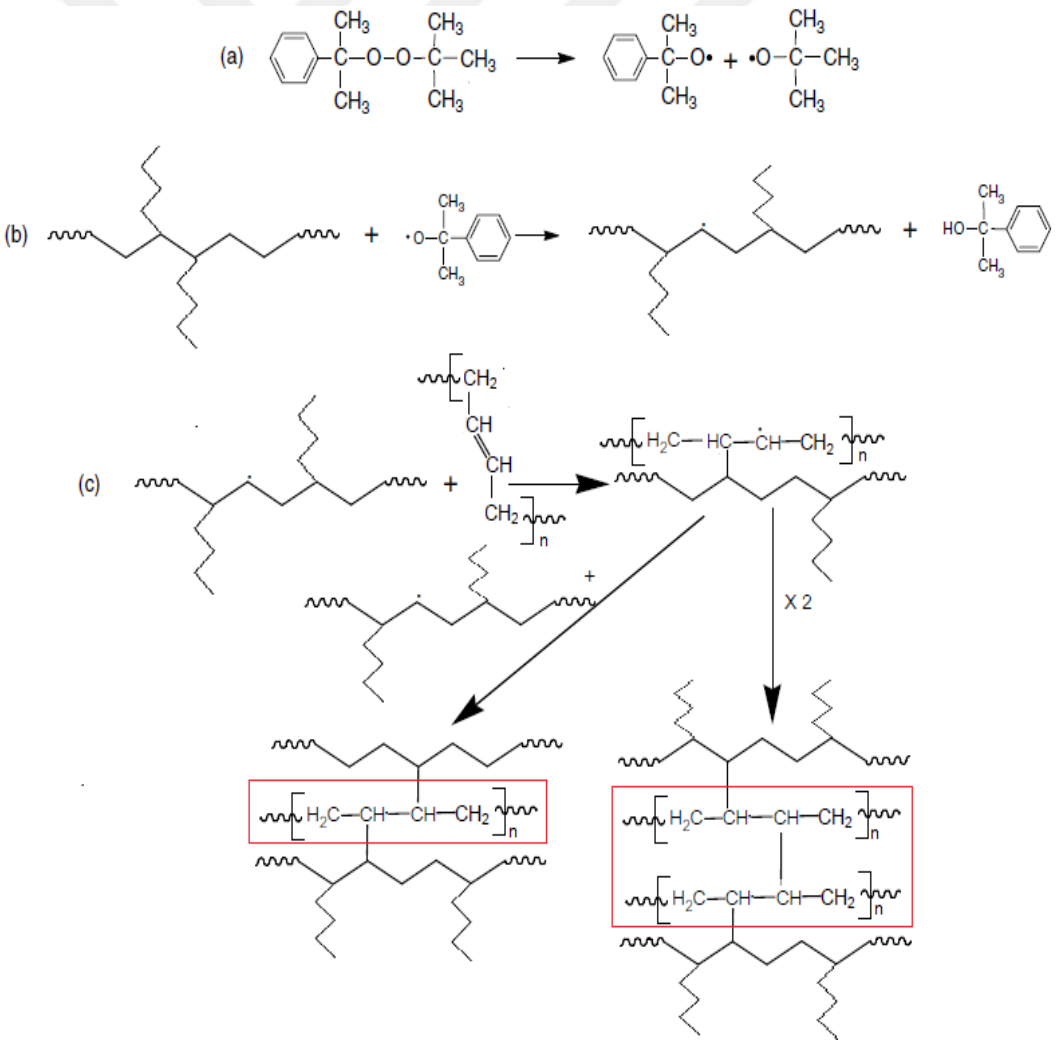
### 2.3.8. Polarize optik mikroskop

Hazırlanan numuneler Nikon marka polarize optik mikroskobu ile polarize ışık altında 5x objektif ile 50x büyültmede 500 μm mertebesinde yüzey incelemesine tabi tutulmuştur.

# 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

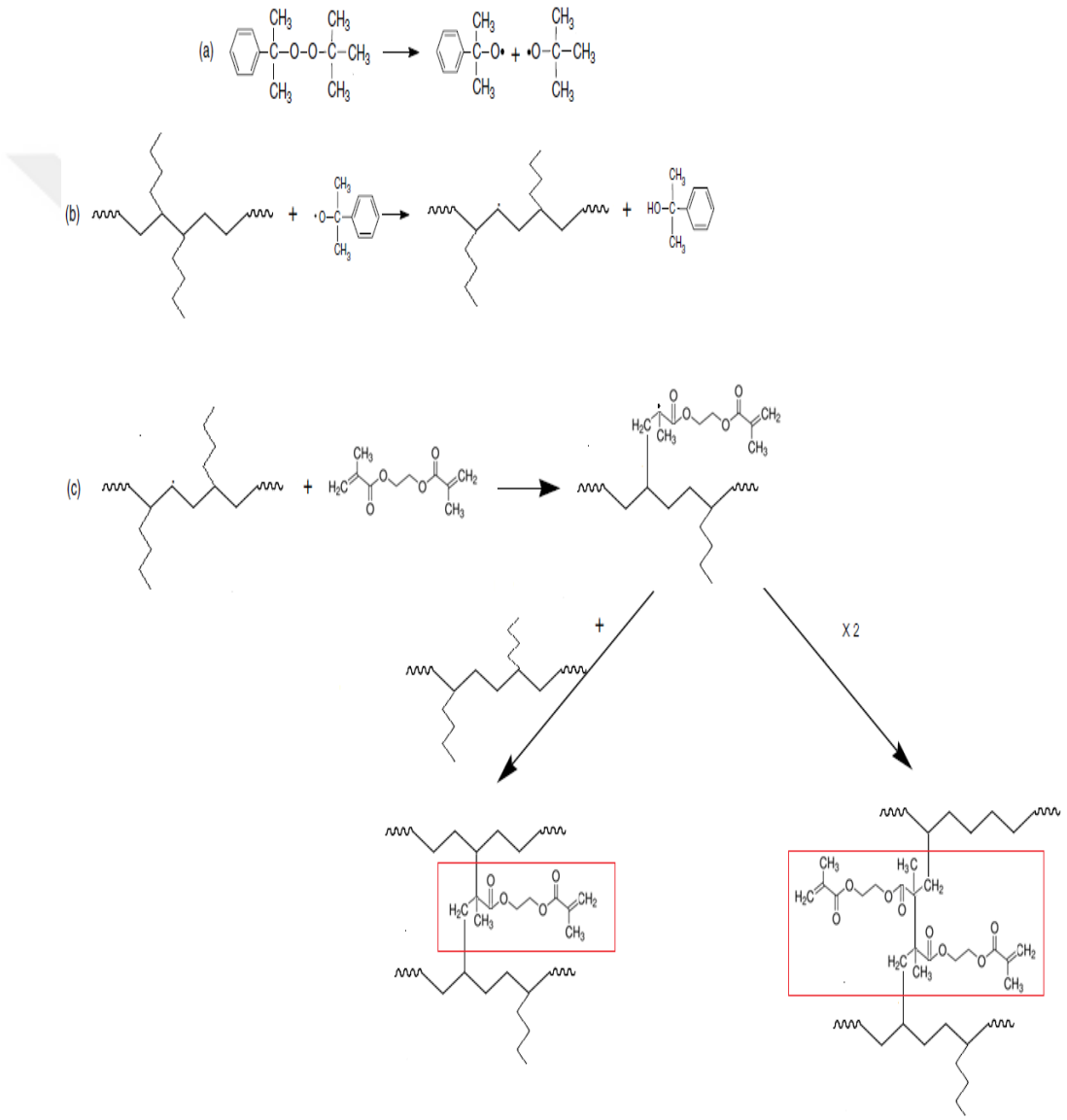
## 3.1. Koajan-Matris Reaksiyon Mekanizması

Şekil 3.1'de PB ile PE matrisi arasında gerçekleştiği varsayılan reaksiyon mekanizmasına yer verilmiştir. Reaksiyonun a) basamağında PRX 175°C'de ayrışarak serbest radikaller oluşturur. Reaksiyonun b) basamağında, bu serbest radikaller PE üzerindeki -$CH_3$ gruplarından H atomu koparır. Reaksiyonun c) basamağında ise PB'nin çift bağı açılarak PE zincirine bağlanır. Böylece koajanın köprüler oluşturması sağlanır.




Şekil 3.1. PRX varlığında 1,2-PB ilavesiyle varsayılan reaksiyon mekanizması

Şekil 3.2'de EGDMA ile PE matrisi arasında gerçekleştiği varsayılan reaksiyon mekanizmasına yer verilmiştir. Reaksiyonun a) basamağında PRX 175°C'de ayrışarak serbest radikaller oluşturur. Reaksiyonun b) basamağında, bu serbest radikaller PE üzerindeki -$CH_3$ gruplarından H atomu koparır. Reaksiyonun c) basamağında ise EGDMA'nın çift bağı açılarak PE zincirine bağlanır. Böylece koajanın köprüler oluşturması sağlanır. Aynı reaksiyon etilen glikol türevi diğer koajanlar için de geçerlidir.

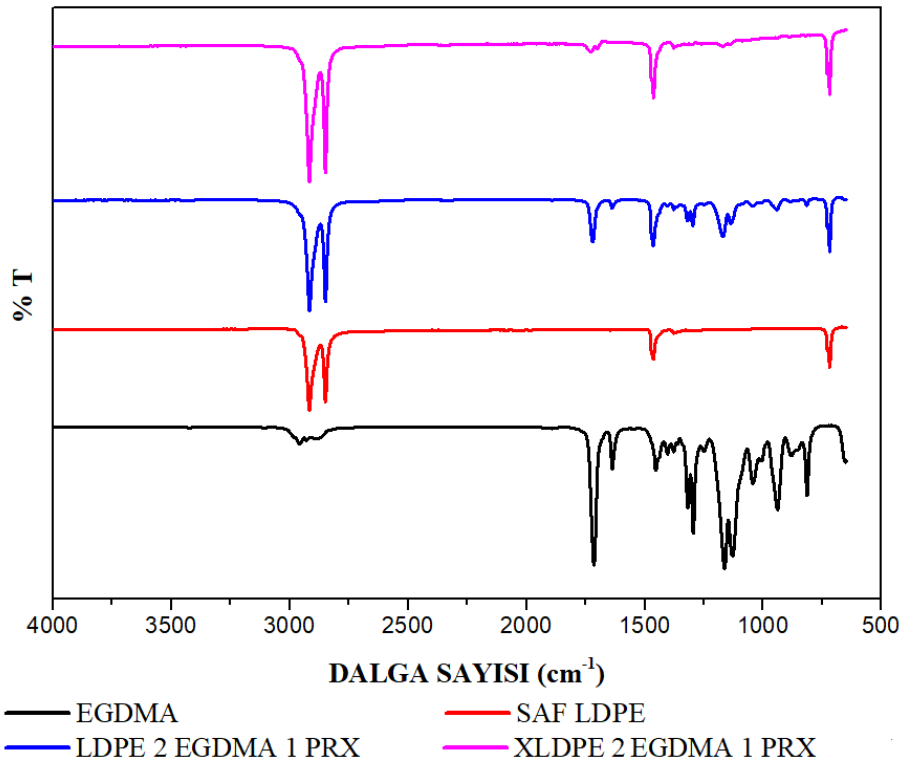



Şekil 3.2. PRX varlığında EGDMA ilavesiyle varsayılan reaksiyon mekanizması

### 3.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

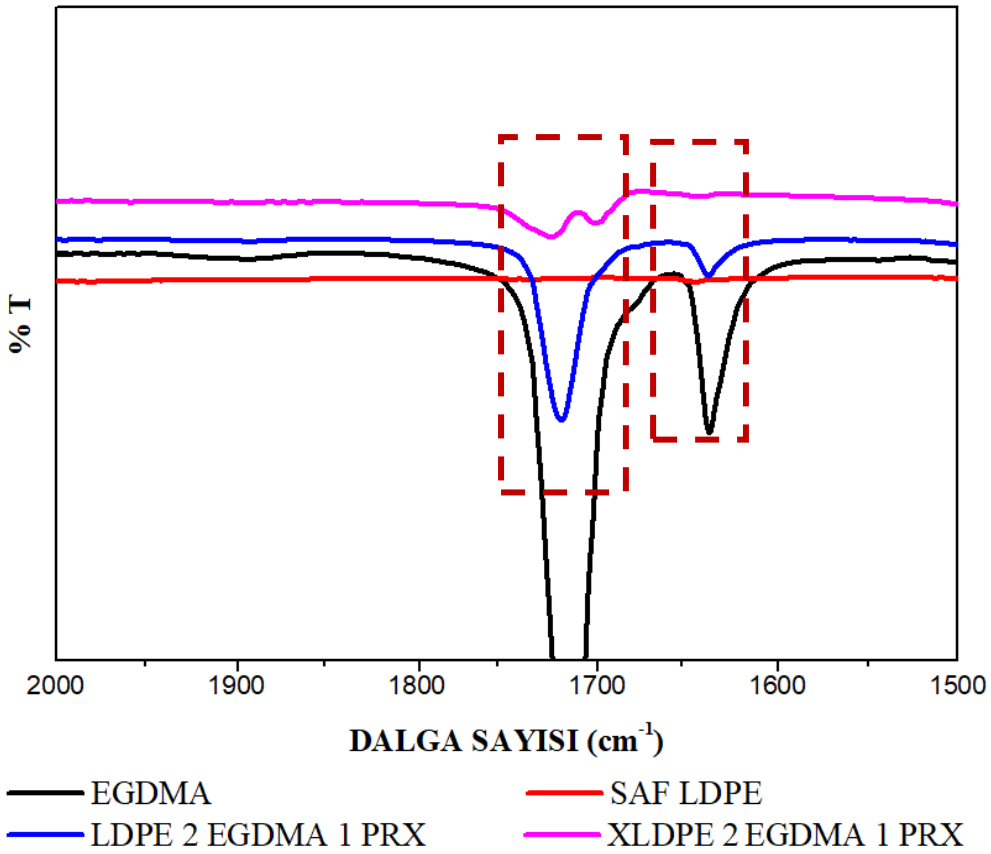
Çapraz bağlanma sırasında gerçekleşen yapısal değişikliklerin incelenmesi amacı ile FTIR analizi yapılmıştır. Koajanların çapraz bağlanma reaksiyonuna katılıp katılmadığının belirlenebilmesi için en yüksek konsantrasyon olan 2 phr koajan içeren karışımlar incelenmiştir. Şekil 3.3'te LDPE/EGDMA/PRX karışımlarına ait FTIR spektrumları, çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlanmış hali ile kıyaslanmıştır.

EGDMA'ya ait karakteristik FTIR pikleri incelendiğinde; 2800-3000 $cm^{-1}$ dalga sayısı arasında C-H gerilme titreşimi, 1700-1750 $cm^{-1}$ dalga sayısı arasında C=O gerilme titreşimi, 1600 - 1650 cm-1 dalga sayısı arasında C=C gerilme titreşimi, 1400 - 1470 $cm^{-1}$ ve 1300 - 1350 $cm^{-1}$ dalga sayısı arasında C-H gerilme titreşimi, 1000 - 1300 $cm^{-1}$ dalga sayısı arasında ikili C-O & O-H gerilme titreşimi, 920 - 980 $cm^{-1}$ dalga sayısı arasında C=C düzlem dışı eğilme titreşimi, 790 - 840 $cm^{-1}$ dalga sayısı arasında C=C eğilme titreşimi görülmektedir [104, 105]. DEGDMA ve TEGDMA ile hazırlanan çapraz bağlanmış ve çapraz bağlanmamış karışımlar arasında yapısal anlamda herhangi bir değişim görülmemiştir.

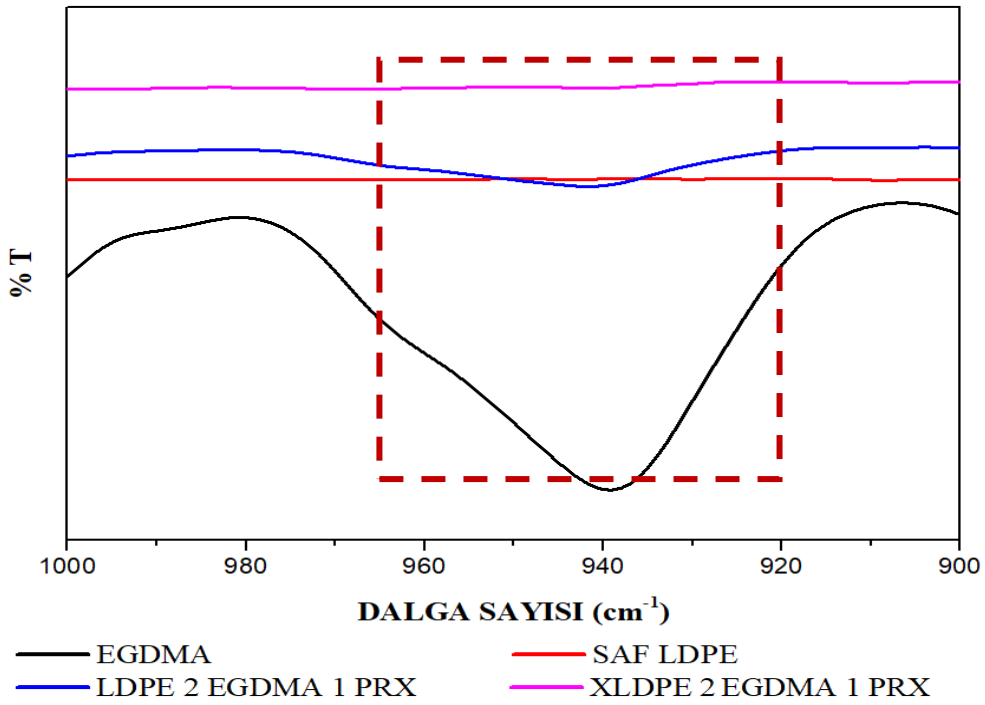



Şekil 3.3. LDPE/EGDMA/PRX karışımına ait FTIR spektrumları

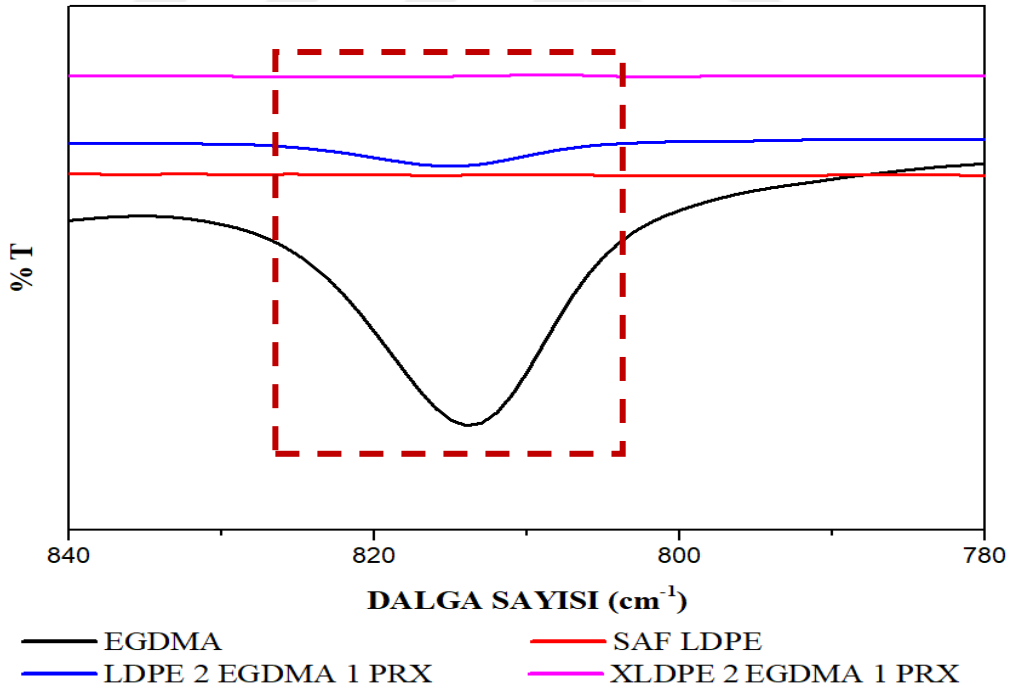
Çapraz bağlanma davranışlarını daha iyi inceleyebilmek için Şekil 3.4-Şekil 3.6'da spektrumların yakınlaştırılmış hali gösterilmektedir. Şekil 3.4'te EGDMA'ya ait 1700-1750 $cm^{-1}$ dalga sayısı arasındaki C=O gerilme titreşimi, karışım çapraz bağlanmadan önce tek ve keskin pik olarak görülmektedir. Ancak çapraz bağlanma ile bu keskin tek pikin, iki ayrı pike dönüştüğü gözlenmiştir. Ayrıca 1600-1650 $cm^{-1}$, 920-980 $cm^{-1}$ ve 790-840 $cm^{-1}$ dalga sayısı arasındaki C=C gerilme titreşimlerinin çapraz bağlanmamış karışımda mevcut iken, çapraz bağlı karışımda kaybolduğu görülmektedir [106]. Bu piklerin kaybolması, çift bağların açılıp reaksiyona girdiğini ve yapıya katıldığını göstermektedir.




Şekil 3.4. LDPE/EGDMA/PRX karışımına ait 1600-1800 $cm^{-1}$ spektrumları



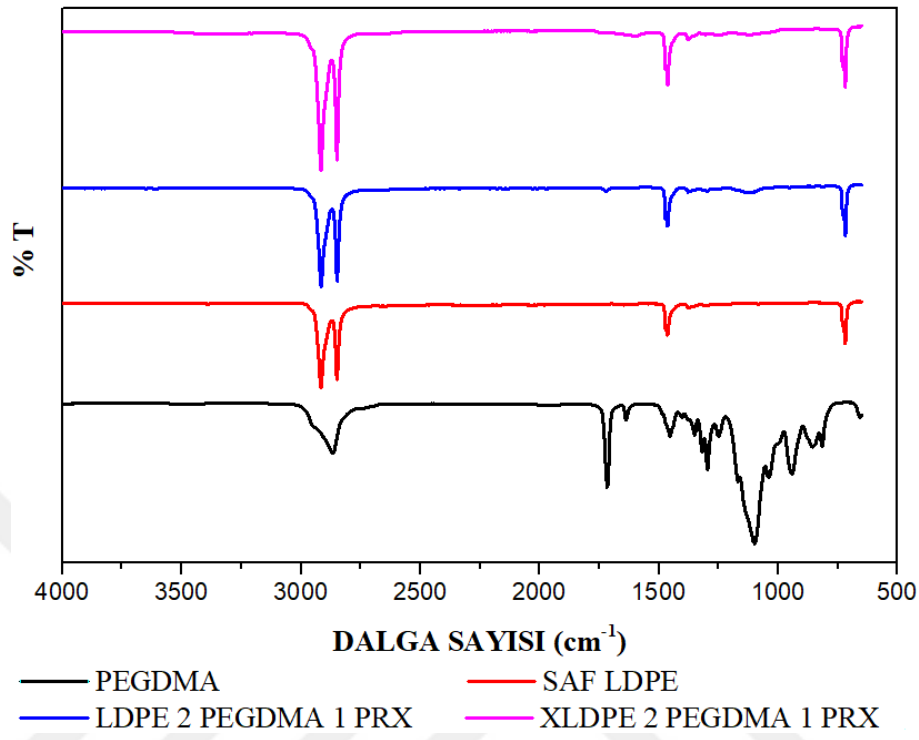

Şekil 3.5. LDPE/EGDMA/PRX karışımına ait 920-980 $cm^{-1}$ spektrumları



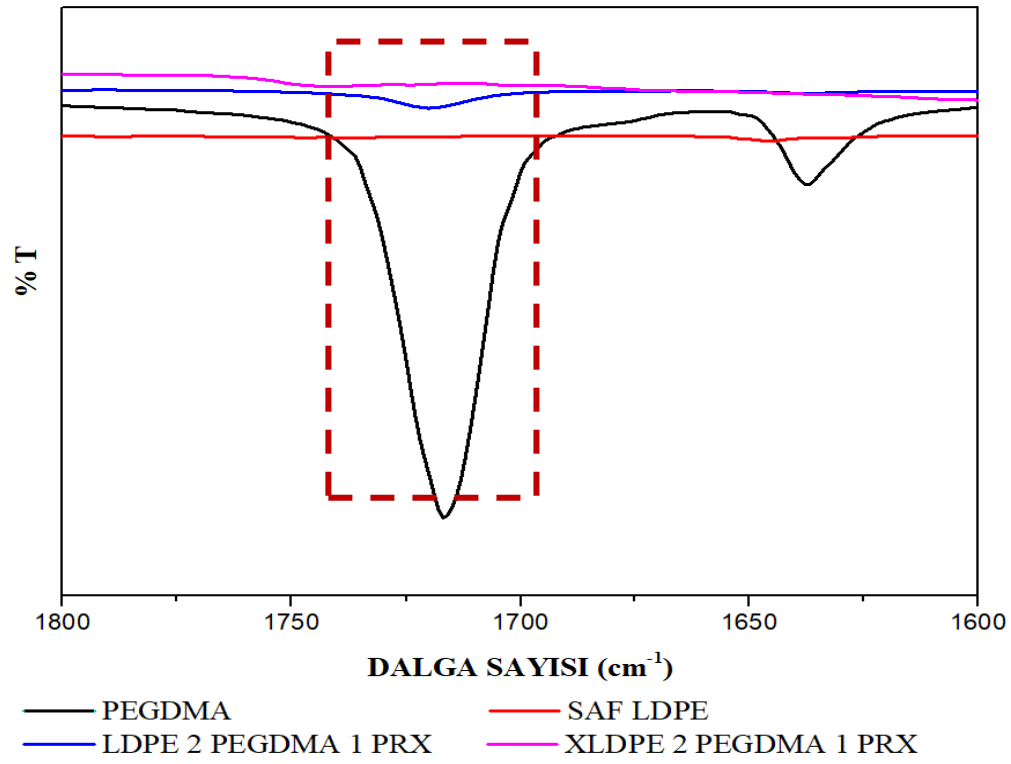

Şekil 3.6. LDPE/EGDMA/PRX karışımına ait 800-840 $cm^{-1}$ spektrumları

Şekil 3.7'de LDPE/PEGDMA/PRX karışımlarının FTIR spektrumları incelenmiştir. Şekil 3.8'de PEGDMA'dan gelen 1700-1750 $cm^{-1}$ dalga sayıları arasındaki C=O gerilme titreşiminin çapraz bağlanmış karışımda kaybolduğu görülmektedir. Aynı şekilde Şekil 3.9'da çapraz bağlanmamış karışımda var olan 930-980 $cm^{-1}$ dalga

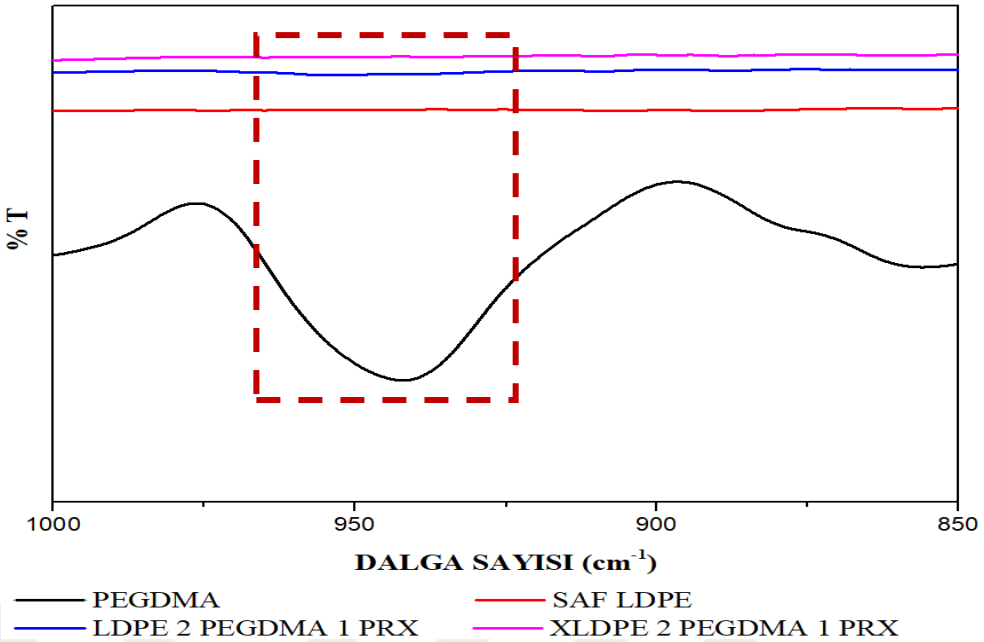
sayıları arasındaki C=C eğilme titreşiminin, çapraz bağlanmış karışımda kaybolarak yapıya katıldığı düşünülmektedir.




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

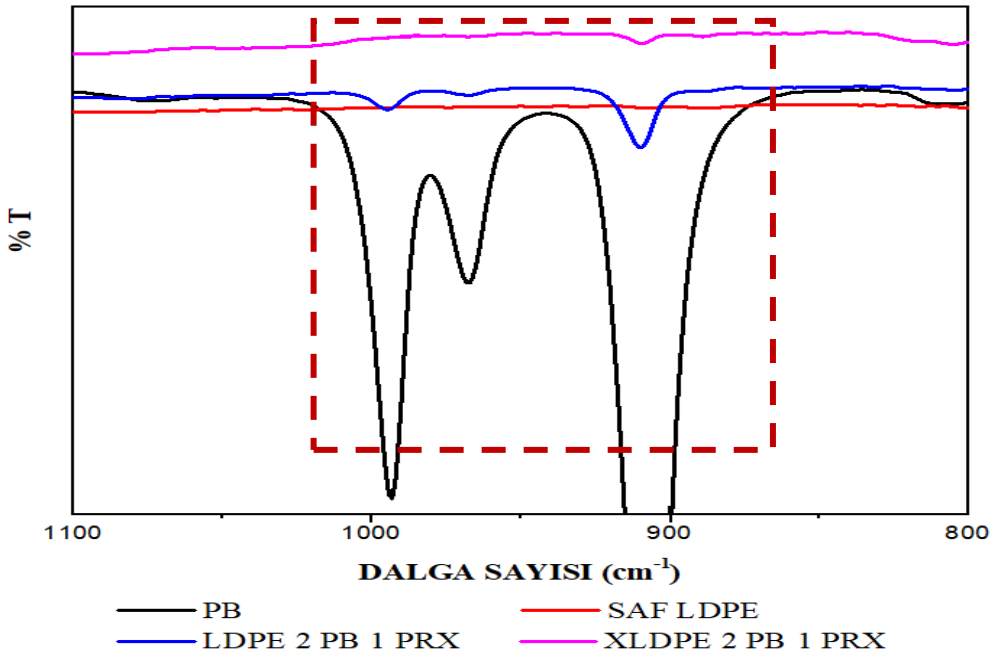



Şekil 3.8. LDPE/PEGDMA/PRX karışımına ait 1700-1750 $cm^{-1}$ spektrumları




Şekil 3.9. LDPE/PEGDMA/PRX karışımına ait 930-980 $cm^{-1}$ spektrumları

Şekil 3.10'da incelenen LDPE/PB/PRX karışımında, 950-1050 $cm^{-1}$ dalga sayısı aralığında PB'den gelen C=C eğilme titreşiminin çapraz bağlanmış karışımda kaybolduğu görülmektedir. Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da olduğu gibi burada da C=C çift bağları reaksiyona girerek yapıya katılmışlardır. Ayrıca 900-950 $cm^{-1}$ dalga sayısı arasındaki C=C eğilme titreşimi, çapraz bağlanmamış karışımda keskin bir pik olarak mevcut iken çapraz bağlanmış karışımda ise şiddetini kaybetmiştir.



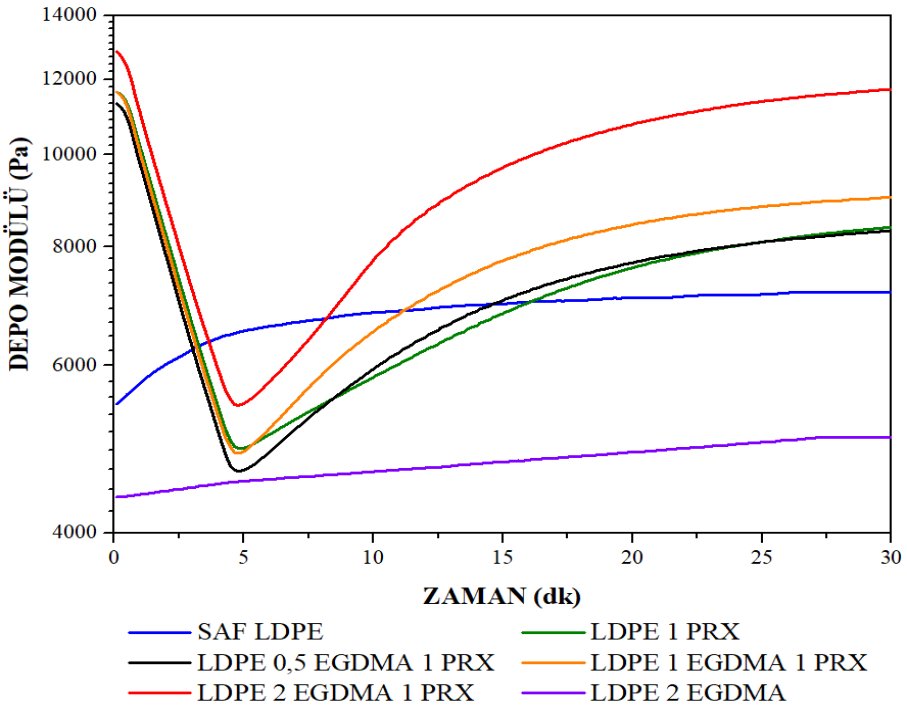

Şekil 3.10. LDPE/PB/PRX karışımına ait 850-1050 $cm^{-1}$'deki spektrumları

Bu sonuçlara dayanarak DEGDMA, PEGDMA ve PB koajanlarının çapraz bağlanma reaksiyonları sonucunda polimer matris içerisine kovalent bağlandığı söylenebilmektedir. Bu durum diğer bir matris türü olan LLDPE-C8 için de geçerlidir. EK-A'da diğer matris türleri ile koajanların FTIR spektrumları gösterilmektedir.

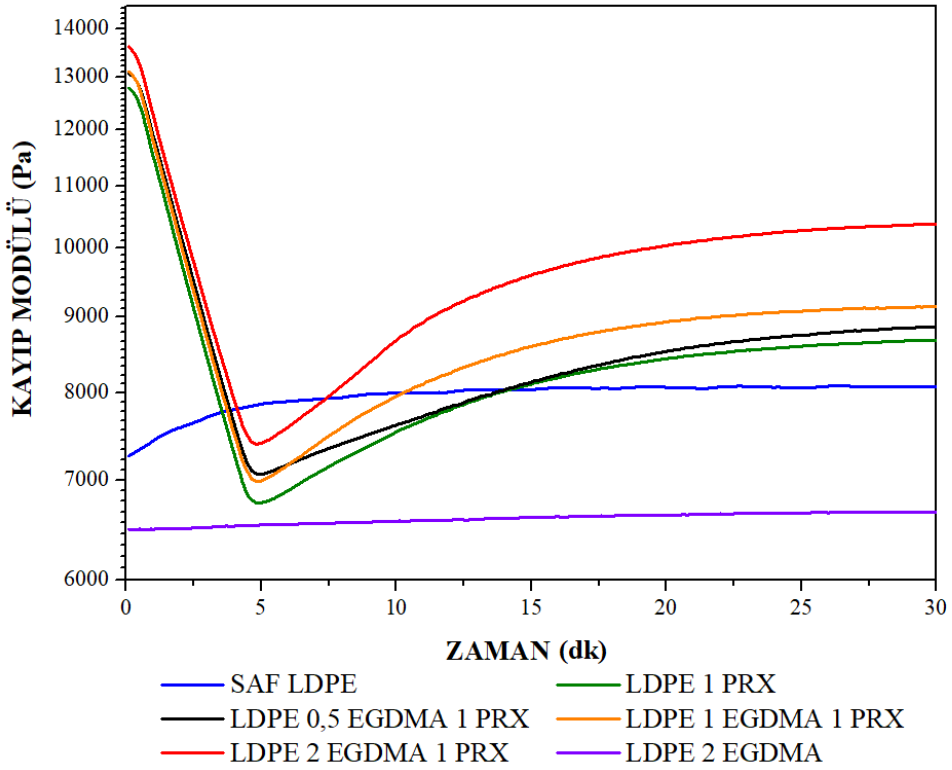
### 3.3. Reolojik Analiz

Bu bölümde 1 phr PRX varlığında, farklı oranlarda koajan içeren çeşitli LDPE karışımlarının 175°C'deki zamana bağlı reometre sonuçları tartışılmıştır. Zaman taraması sonucunda karışımlara ait depo modülü, kayıp modülü ve kompleks viskozite değişimleri elde edilmiştir.

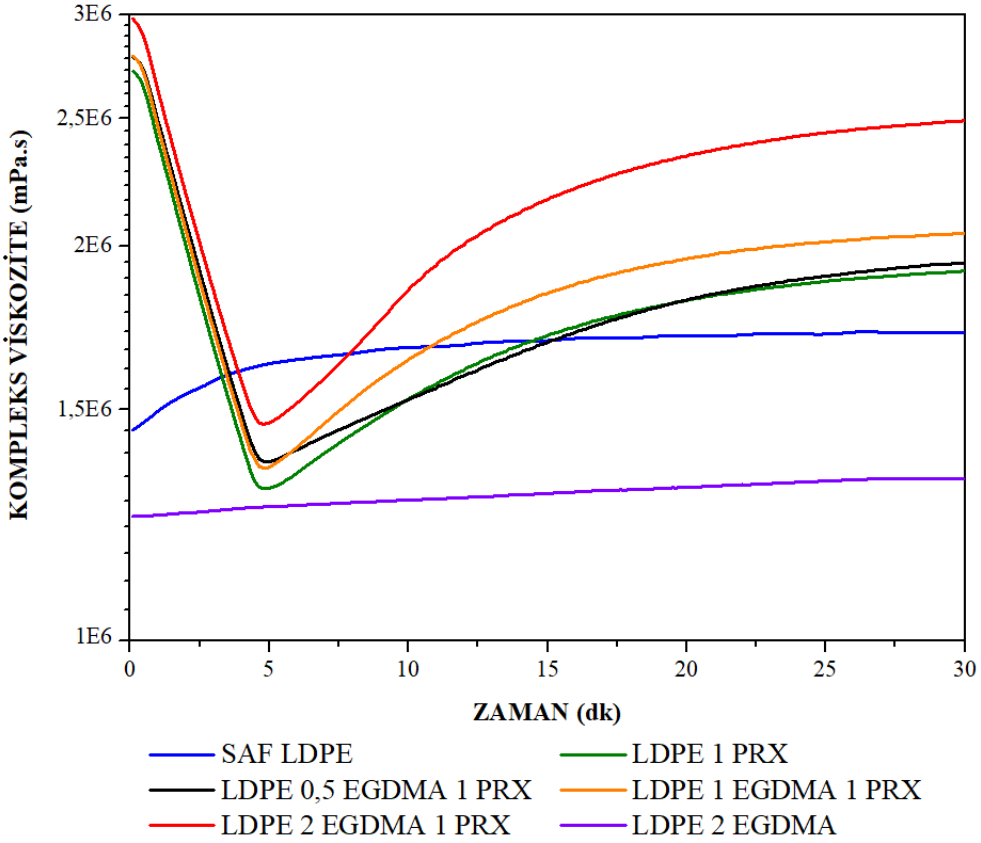
Şekil 3.11, 3.12 ve 3.13'te LDPE/EGDMA/PRX karışımına ait reolojik özellikler görülmektedir. LDPE/PRX karışımlarına bakıldığında; ilave edilen koajan oranı arttıkça hem modül değerlerinin hem de kompleks viskozitenin arttığı görülmektedir. Depo modülü, malzemenin elastik davranışını belirtir. Çapraz bağlanmanın artmasıyla elastikiyet arttığı için depo modülünün artması beklenmektedir [107]. Buna bağlı olarak kompleks viskozitenin de artması beklenmektedir. Değerlerdeki bu artış, LDPE/PRX karışımına göre çapraz bağlanmanın daha fazla gerçekleştiğini işaret etmektedir.




Şekil 3.11. LDPE/EGDMA/PRX karışımlarının depo modülü grafiği



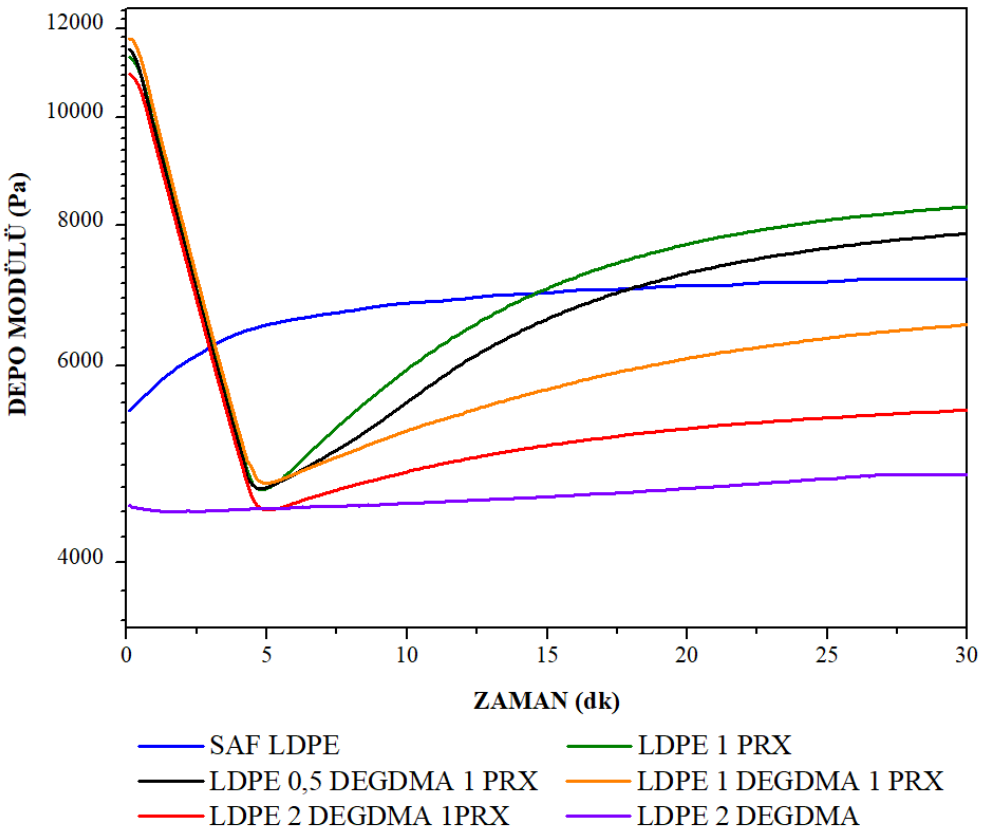

Şekil 3.12. LDPE/EGDMA/PRX karışımlarının kayıp modülü grafiği



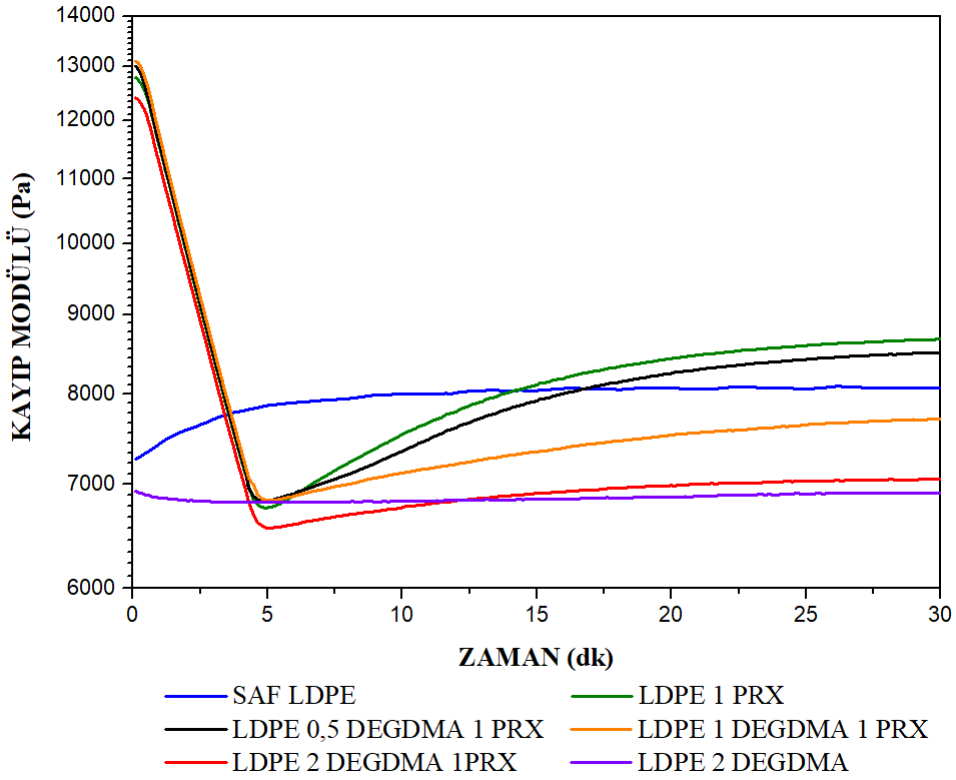

Şekil 3.13. LDPE/EGDMA/PRX karışımlarının kompleks viskozite grafiği

Şekil 3.14-Şekil 3.16'da LDPE/DEGDMA/PRX ve Şekil 3.17-3.19'da LDPE/TEGDMA/PRX karışımlarına ait reolojik özellikler gösterilmiştir. Bu iki karışımın reolojik özellikleri incelendiğinde sadece LDPE/PRX karışımına ait modül değerlerinin, koajan içeren karışımlardan yüksek olduğu ve koajan ilavesiyle modül değerlerinin ve kompleks viskozitenin düştüğü gözlenmektedir. Şekil 3.14'te 3 farklı oranda koajan içeren LDPE/DEGDMA/PRX karışımına ait depo modülünün, LDPE/PRX karışımının altında kaldığı görülmektedir. Depo modülündeki bu düşüş, DEGDMA'nın çapraz bağlanmayı etkilemediğini ortaya koymaktadır ve DEGDMA'nın LDPE ile uyumlu olmamasından dolayı plastikleştirici bir etki yapmasına bağlanabilir. Literatürde polimerin molekülleri arası kuvvetini azaltarak malzemeye esneklik sağlayan glikol türevi plastikleştiricilerin kullanıldığı çeşitli çalışmalar mevcuttur [108, 109].

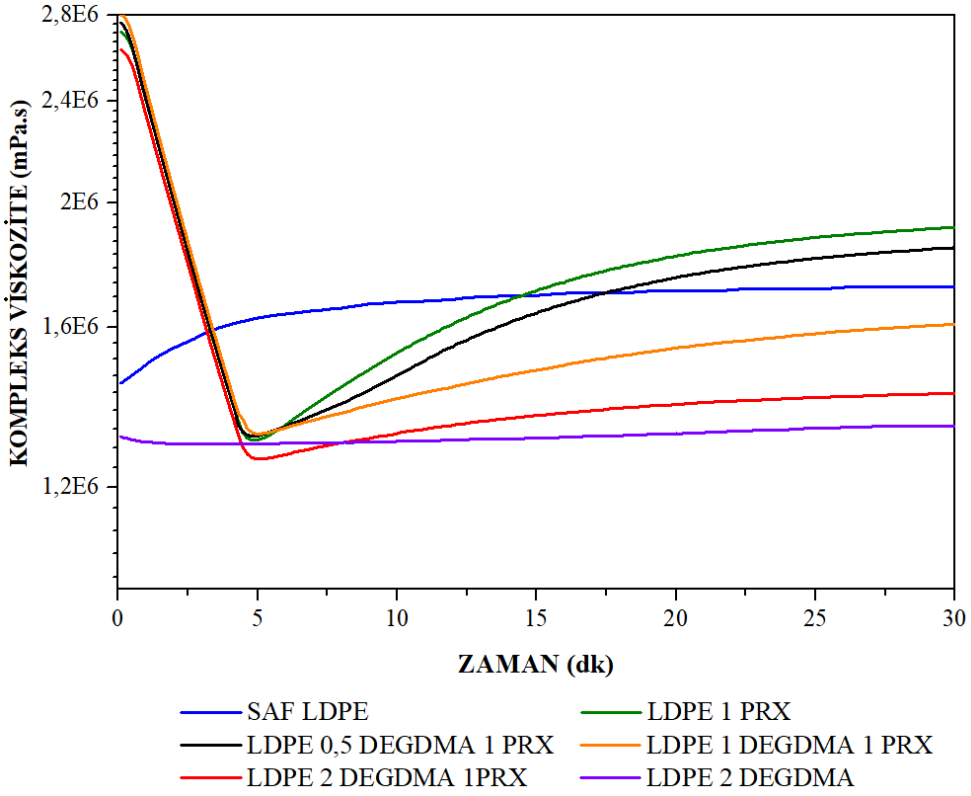
Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'da DEGDMA içeren karışımlarının da kayıp modülü ve viskozite değerlerinin, yalnızca PRX içeren karışıma göre daha düşük gelmektedir. Düşük viskoziteli akrilat koajanların viskoziteyi düşürdüğü literatürde de belirtilmiştir [110]. Ayrıca Şekil 3.17-Şekil 3.19 incelendiğinde ise TEGDMA içeren karışımların tüm modül ve viskozite değerlerinin saf LDPE'den de düşük geldiği ve akma davranışı gösterdiği görülmektedir. Her iki koajan için oran arttıkça kayıp modülü, depo modülünden daha yüksek gelmektedir. Bu durumdan yola çıkılarak, DEGDMA ve TEGDMA koajanlarının LDPE için etkin olmadığı sonucuna varılabilir.



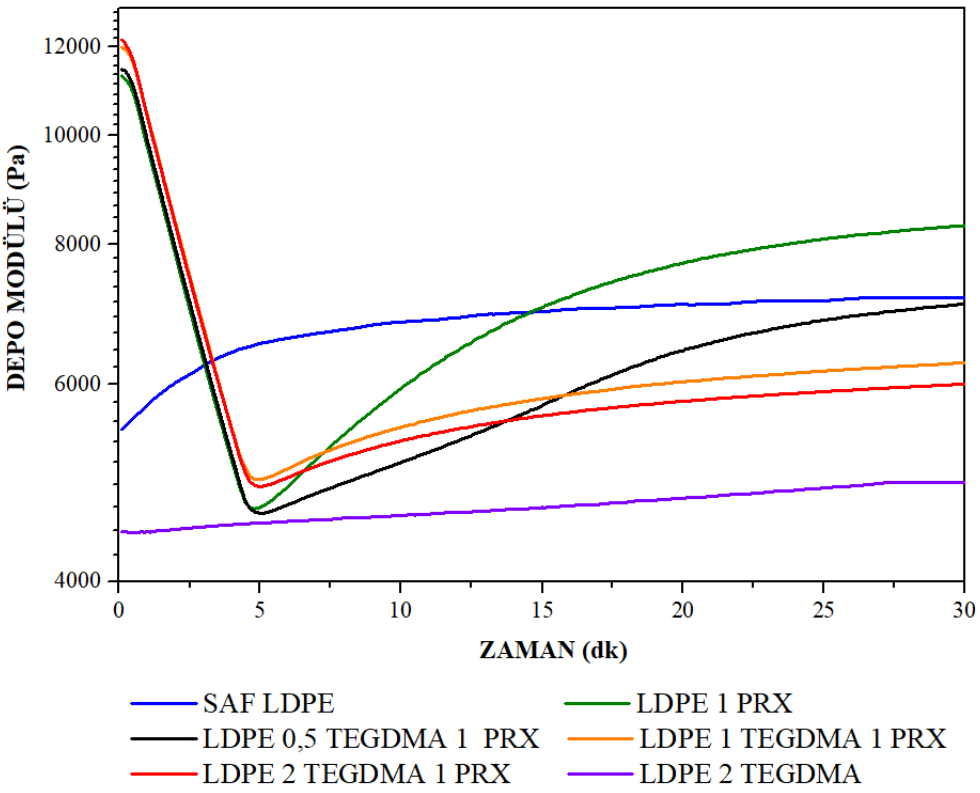

Şekil 3.14. LDPE/DEGDMA/PRX karışımlarının depo modülü grafiği



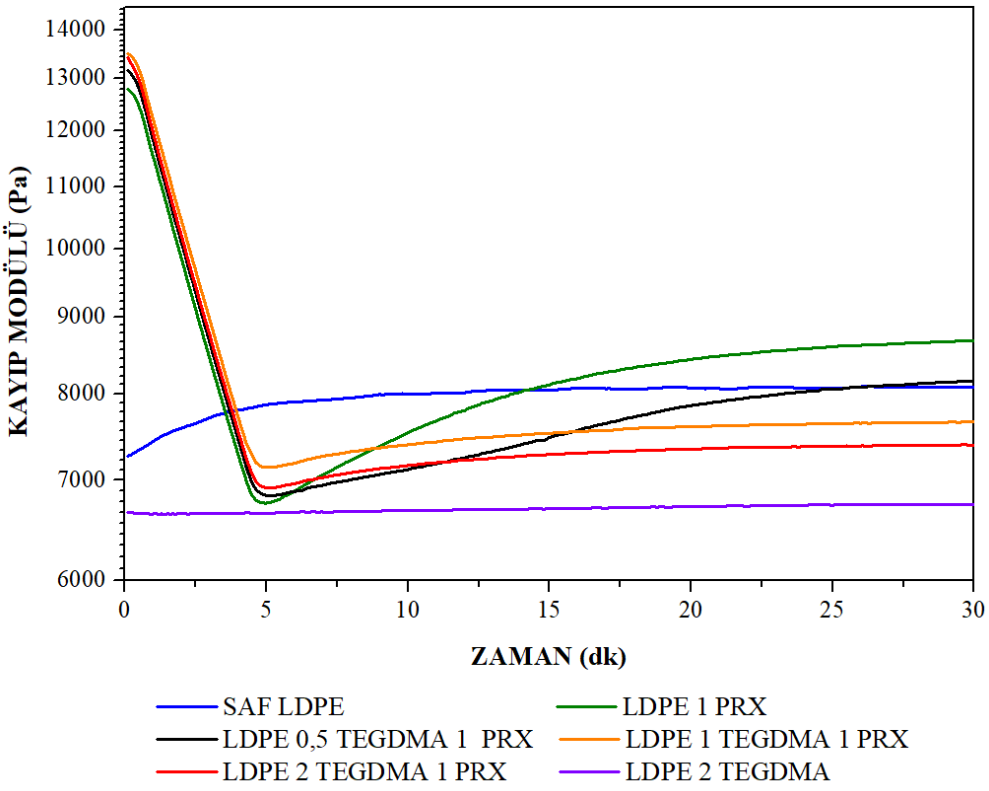

Şekil 3.15. LDPE/DEGDMA/PRX karışımlarının kayıp modülü grafiği



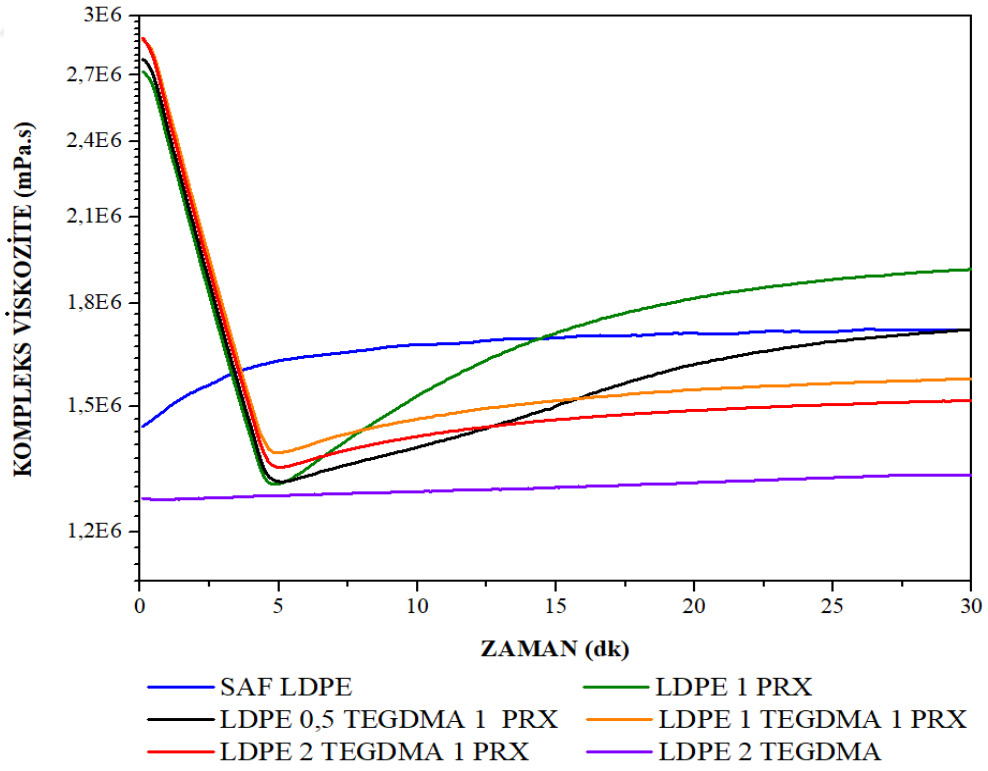

Şekil 3.16. LDPE/DEGDMA/PRX karışımlarının kompleks viskozite grafiği




Şekil 3.17. LDPE/TEGDMA/PRX karışımlarının depo modülü grafiği

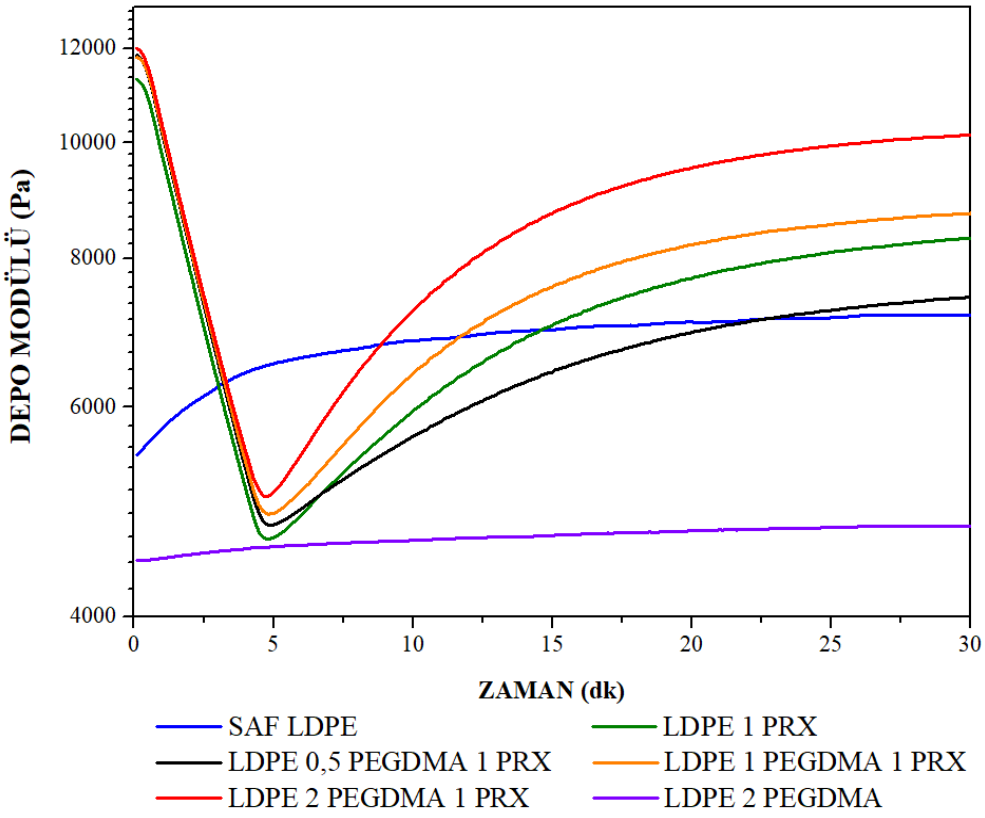



Şekil 3.18. LDPE/TEGDMA/PRX karışımlarının kayıp modülü grafiği

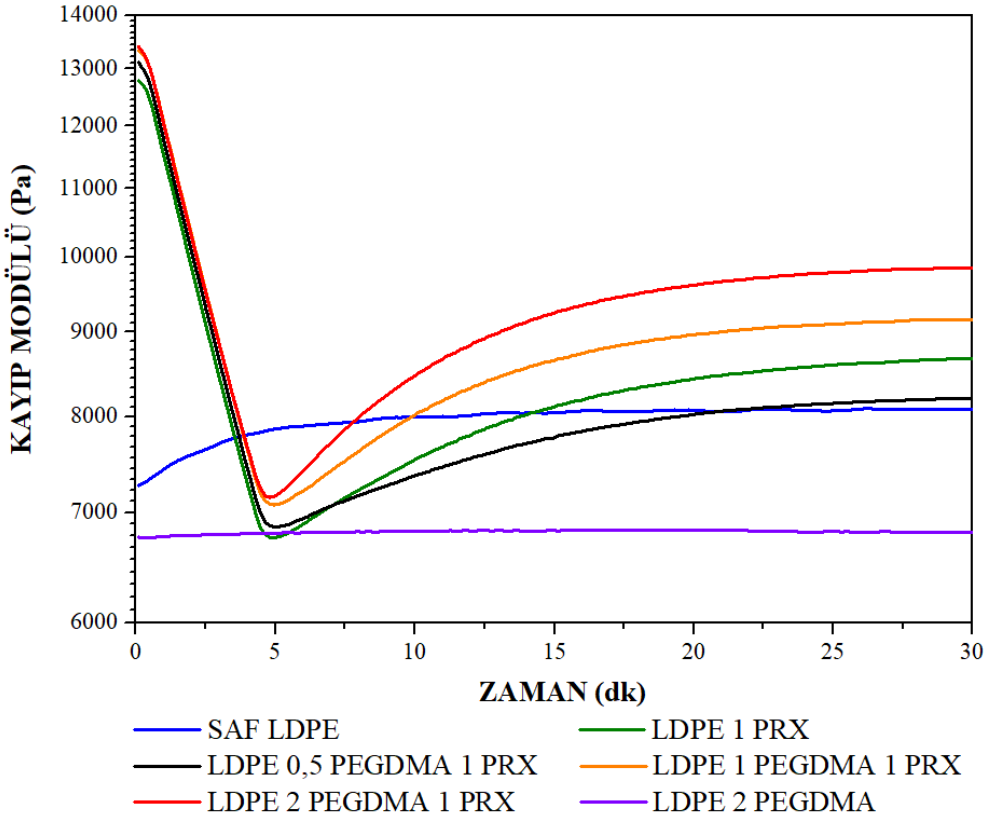



Şekil 3.19. LDPE/TEGDMA/PRX karışımlarının kompleks viskozite grafiği

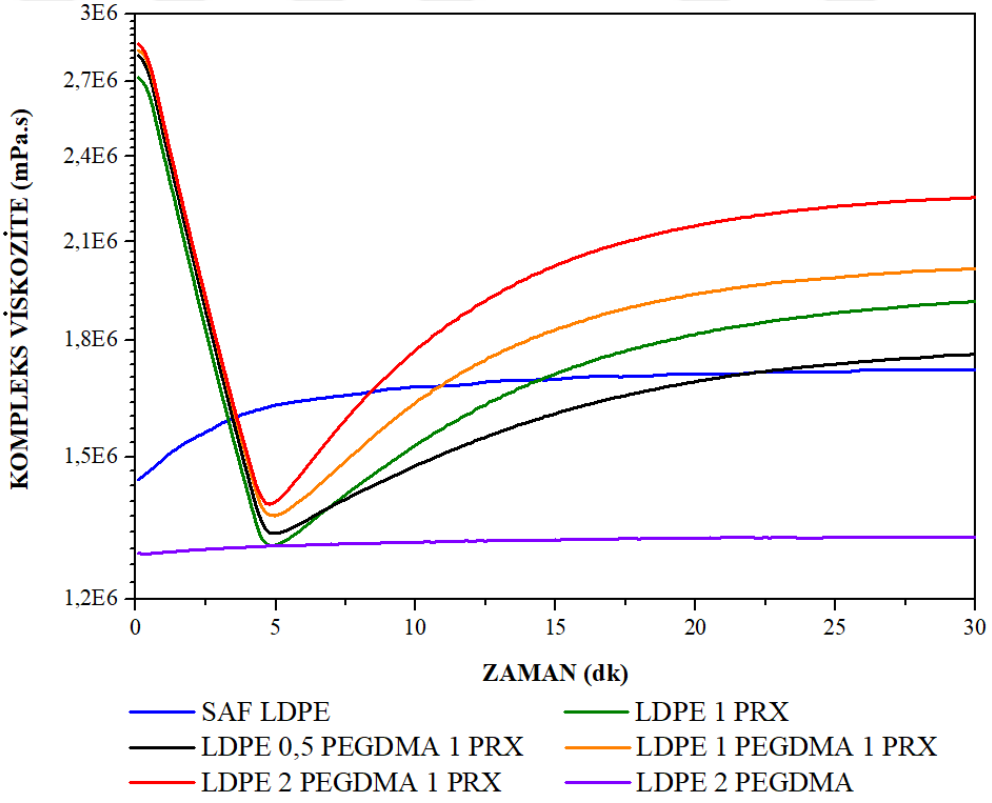
Şekil 3.20, 3.21 ve 3.22'de LLDPE/PEGDMA/PRX karışımlarının reolojik özelliklerinin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir. 0,5 phr PEGDMA ilaveli karışıma ait reolojik özelliklerin, LDPE/PRX karışımına göre daha düşük geldiği görülmektedir. Öte yandan 1 ve 2 phr PEGDMA ilaveli LDPE/PRX karışımlarının depo modülündeki artış, çapraz bağlanma davranışının olumlu yönde etkilendiğinin bir göstergesidir. LDPE/1PEGDMA/PRX karışımının depo modülü 8,5 kPa civarında iken LDPE/2PEGDMA/PRX karışımının depo modülü 10 kPa seviyesine çıkmıştır. Bu değerlere paralel olarak bu karışımın kompleks viskozitesi, 2 phr PEGDMA ilavesinde en yüksek değerini almıştır. Bu nedenle LDPE/PRX karışımındaki çapraz bağlanmayı arttıran koajan oranının 2 phr olduğu görülmektedir.




Şekil 3.20. LDPE/PEGDMA/PRX karışımlarının depo modülü grafiği

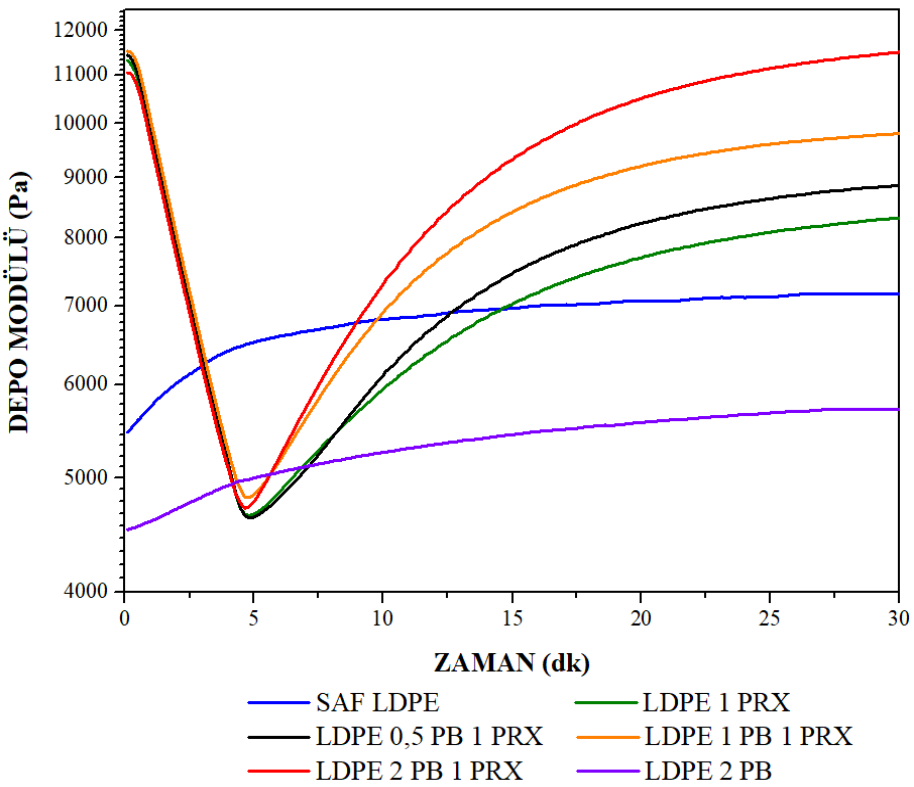



Şekil 3.21. LDPE/PEGDMA/PRX karışımlarının kayıp modülü grafiği

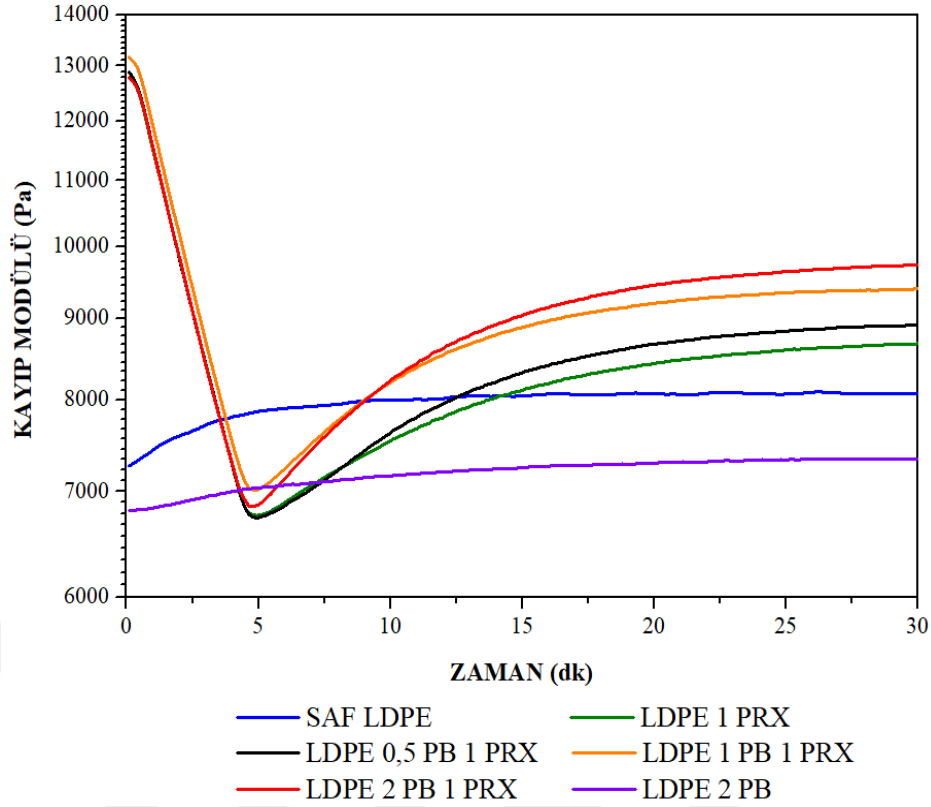



Şekil 3.22. LDPE/PEGDMA/PRX karışımlarının kompleks viskozite grafiği

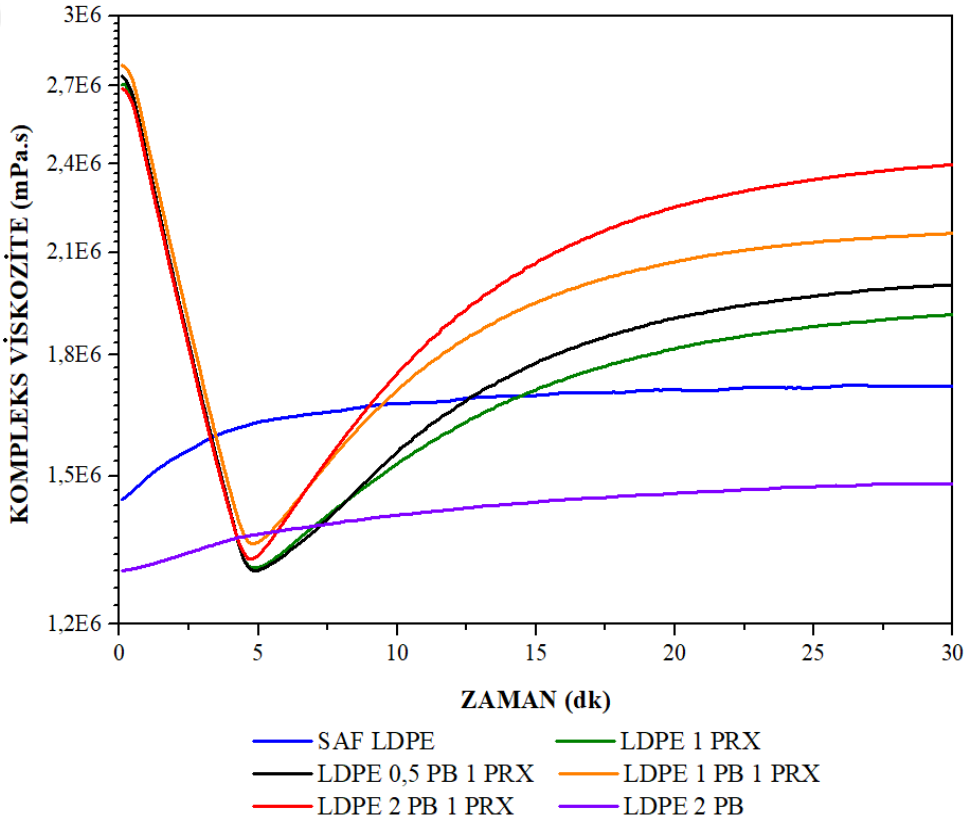
Şekil 3.23, 3.24 ve 3.25'te LDPE/PB/PRX karışımlarının saf LDPE ve LDPE/PRX ile karşılaştırıldığı depo ve kayıp modülü ile kompleks viskozite grafikleri yer almaktadır. Literatürde PB ile ilgili LDPE içerisinde çapraz bağlanmayı ve kompleks viskoziteyi arttırdığı belirtilmiştir [75]. Şekil 3.23'teki LDPE/PB/PRX karışımlarının depo modülleri incelenecek olursa PB oranının artmasıyla doğru orantılı olarak depo modülünde artış görülmektedir. 0,5 phr PB içeren LDPE/PRX karışımının depo modülü 9 kPa iken; 1 phr PB ilavesi ile depo modülünün 10 kPa değerine, 2 phr PB ilavesi ile de 12 kPa değerine yükseldiği görülmektedir. Bu karışımlar için artan PB oranı ile bu karışımların sahip olduğu kayıp modülleri sırasıyla 9 kPa, 9,5 kPa ve 10 kPa şeklindedir. 2,43x106 mPa.s değeri ile LDPE/2PB/PRX karışımı, diğer koajan oranlarına göre en yüksek kompleks viskozite değerine sahiptir. Tüm bu sonuçlara bakılacak olursa artan PB oranı ile çapraz bağlanma davranışı olumlu yönde etkilenmektedir ve en yüksek çapraz bağlanmanın 2 phr PB ilavesi ile elde edildiği düşünülmektedir.




Şekil 3.23. LDPE/PB/PRX karışımlarının depo modülü grafiği




Şekil 3.24. LDPE/PB/PRX karışımlarının kayıp modülü grafiği




Şekil 3.25. LDPE/PB/PRX karışımlarının kompleks viskozite grafiği

İki çapraz bağ arasındaki zincirinin molekül ağırlığının belirlenmesinde Denklem (3.1)'de gösterilen formül kullanılmaktadır [111, 112]. Bu hesaplama ile polimerin ne kadar çapraz bağ yaptığıyla ilgili bilgi edinilir;

$$G_{eq} = \frac{\rho RT}{Mc} \tag{3.1}$$

$G_{eq}$ denge elastik modülünü, $\rho$ malzemenin yoğunluğunu, R gaz sabitini, T sıcaklığı ve $M_c$'de çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığını sembol etmektedir. Çapraz bağ yoğunluğunun hesaplanmasında Denklem (3.2) de alternatif olarak kullanılabilir [108, 109];

$$G_{eq} = \vartheta RT \tag{3.2}$$

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

$$\vartheta = \frac{\rho}{Mc} \tag{3.3}$$

Çapraz bağlanma miktarının hesaplanması için numunelerin yoğunlukları ölçülmüştür. Reolojik analiz sonuçlarından elde edilen depo modülü grafiğinden çapraz bağlanmanın tamamlandığı, plato bölgesine ulaşılan noktadaki değer denge modülü olarak alınmıştır. Denklem (3.3) kullanılarak çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı hesaplanmıştır. LDPE/Koajan/PRX karışımları için hesaplanan tüm değerler Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. LDPE numunelerin çapraz bağlanma derecesi ve çapraz bağ yoğunlukları

| **Örnek İsimleri** | **Ge' (kPa)** | **$t_g$ (sn)** | **$M_c$ (g/mol)** | **$V_c$ x $10^6$ (mol/cm$^3$)** |
|---|---|---|---|---|
| **Saf LDPE** | 7,2 | N/A* | N/A | N/A |
| **LDPE/PRX** | 8,7 | 1518 | 3.9E+05 | 2,33 |
| **LDPE/0,5 EGDMA/PRX** | 8,6 | t>1800 | 4.3E+05 | 2,31 |
| **LDPE/1 EGDMA/PRX** | 9,1 | 1542 | 3.9E+05 | 2,44 |
| **LDPE/2 EGDMA/PRX** | 11,9 | 612 | 3.0E+05 | 3,19 |

Tablo 3.1. (Devam) LDPE numunelerin çapraz bağlanma derecesi ve çapraz bağ yoğunlukları

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **LDPE/0,5 DEGDMA/PRX** | 7,9 | t>1800 | 4.4E+05 | 2,12 |
| **LDPE/1 DEGDMA/PRX** | 6,6 | t>1800 | 5.2E+05 | 1,77 |
| **LDPE/2 DEGDMA/PRX** | 5,5 | t>1800 | 6.8E+05 | 1,48 |
| **LDPE/0,5 TEGDMA/PRX** | 7,2 | t>1800 | 4.6E+05 | 1,93 |
| **LDPE/1 TEGDMA/PRX** | 6,1 | t>1800 | 5.5E+05 | 1,64 |
| **LDPE/2 TEGDMA/PRX** | 6 | t>1800 | 6.2E+05 | 1,61 |
| **LDPE/0,5 PEGDMA/PRX** | 7,5 | t>1800 | 4.5E+05 | 2,01 |
| **LDPE/1 PEGDMA/PRX** | 8,8 | 1567 | 3.8E+05 | 2,36 |
| **LDPE/2 PEGDMA/PRX** | 10,2 | 888 | 3.7E+05 | 2,74 |
| **LDPE/0,5 PB/PRX** | 8,9 | 1650 | 3.9E+05 | 2,39 |
| **LDPE/1 PB/PRX** | 9,9 | 942 | 3.2E+05 | 2,66 |
| **LDPE/2 PB/PRX** | 11,6 | 558 | 3.2E+05 | 3,11 |

*N/A: uygulanmamıştır.

Çapraz bağlanmanın tamamlandığı, platoya ulaşıldığında okunan değer depo modülü olarak nitelendirilir. Tablo 3.1 incelenecek olursa, EGDMA miktarının artmasıyla denge modülü artmaktadır. Bu durum çapraz bağlanmanın artan koajan oranıyla arttığını göstermektir. Jelleşme zamanı, $t_g$, LDPE'nin depo ve kayıp modül değerlerinin kesişiminden elde edilir ve karışımın çapraz bağlanma hızını göstermektedir. 2 phr EGDMA ilavesiyle $t_g$, PRX içeren karışıma göre oldukça öne çekmiştir. Ayrıca çapraz bağ yoğunluğu LDPE/PRX karışımında 2,33 mol/cm$^3$ iken 2 phr EGDMA ilavesiyle 3,19 mol/cm$^3$'e yükselmiştir. Aynı durum PEGDMA ve PB için de geçerlidir. Artan koajan miktarıyla çapraz bağlanma artmakta ve buna bağlı olarak denge modülünde ve çapraz bağ yoğunluğunda artış görülmektedir. LDPE/PRX karışımında çapraz bağ yoğunluğu 2,33 mol/cm$^3$ iken LDPE/2PEGDMA/PRX karışımında bu değer 2,74 2,33 mol/cm$^3$'e; LDPE/2PB/PRX karışımında 3,11 mol/cm$^3$'e yükselmiştir. Ayrıca 0,5 phr PEGDMA ilavesinde $t_g$ okunamazken, 2 phr ilavesiyle $t_g$ 888. saniyeye çekilmiştir. Tablo 3.2'de esnek koajan miktarları ve türleri için LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarının çapraz bağlanma dereceleri ve çapraz bağ yoğunlukları verilmiştir. PRX ilavesiyle LLDPE-C8'in çapraz bağlanması sonucu

gerek denge modülü gerekse çapraz bağ yoğunluğu artmaktadır. Ancak glikol türevi koajanlar ilave edildiğinde çapraz bağlanma etkinliği olumsuz etkilenmektedir. Glikol türevi koajanların ilavesiyle $t_g$ artmakta ve çapraz bağ yoğunluğu düşmektedir. LDPE'nin aksine, LLDPE-C8/PEGDMA/PRX karışımında denge modülü azalmış ve buna paralel olarak çapraz bağ yoğunluğu da azalmıştır. LLDPE-C8/PB/PRX karışımı LDPE/PRX ile karşılaştırılacak olursa, 2 phr koajan ilavesiyle denge modülü 23 kPa'a, çapraz bağ yoğunluğu ise 6,17 mol/cm$^3$'e yükselmiştir.

Tablo 3.2. LLDPE-C8 numunelerin çapraz bağlanma derecesi ve çapraz bağ yoğunlukları

| **Örnek İsimleri** | **Ge' (kPa)** | **$t_g$ (sn)** | **$M_c$ (g/mol)** | **$V_c$ x $10^6$ (mol/cm$^3$)** |
|---|---|---|---|---|
| **Saf LLDPE-C8** | 9,1 | N/A | N/A | N/A |
| **LLDPE-C8/PRX** | 15,5 | 1212 | 2.2E+05 | 4,16 |
| **LLDPE-C8/0,5 EGDMA/PRX** | 19 | 942 | 1.8E+05 | 5,10 |
| **LLDPE-C8/1 EGDMA/PRX** | 15 | t>1800 | 2.4E+05 | 4,03 |
| **LLDPE-C8/2 EGDMA/PRX** | 14,4 | t>1800 | 2.6E+05 | 3,86 |
| **LLDPE-C8/0,5 DEGDMA/PRX** | 12,4 | t>1800 | 2.8E+05 | 3,33 |
| **LLDPE-C8/1 DEGDMA/PRX** | 8,7 | t>1800 | 3.9E+05 | 2,33 |
| **LLDPE-C8/2 DEGDMA/PRX** | 4,7 | t>1800 | 7.9E+05 | 1,26 |
| **LLDPE-C8/0,5 TEGDMA/PRX** | 6,8 | t>1800 | 5.3E+05 | 1,83 |
| **LLDPE-C8/1 TEGDMA/PRX** | 6,2 | t>1800 | 5.4E+05 | 1,66 |
| **LLDPE-C8/2 TEGDMA/PRX** | 5,3 | t>1800 | 7.0E+05 | 1,42 |
| **LLDPE-C8/0,5 PEGDMA/PRX** | 5,1 | t>1800 | 6.6E+05 | 1,37 |
| **LLDPE-C8/1 PEGDMA/PRX** | 9,9 | t>1800 | 3.5E+05 | 2,66 |
| **LLDPE-C8/2 PEGDMA/PRX** | 12,6 | t>1800 | 3.0E+05 | 3,38 |
| **LLDPE-C8/0,5 PB/PRX** | 15,8 | 1590 | 2.1E+05 | 4,24 |
| **LLDPE-C8/1 PB/PRX** | 15,7 | 1602 | 2.4E+05 | 4,21 |
| **LLDPE-C8/2 PB/PRX** | 23 | 570 | 1.6E+05 | 6,17 |

Tablo 3.3'te farklı koajan miktarları ve türleri için LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarının çapraz bağlanma dereceleri ve çapraz bağ yoğunlukları verilmektedir. Saf LDPE ile karşılaştırıldığında; PRX ilavesiyle LLDPE-C6/PRX karışımının denge modülü ve çapraz bağ yoğunluğu artmaktadır. Glikol esaslı koajanlara genel olarak bakıldığında çapraz bağlanma etkinliğinin düşük olduğu görülmektedir. Sadece EGDMA kullanıldığında, 0,5 ve 1 phr'lık koajan oranına paralel olarak denge modül değeri artarken çapraz bağ yoğunluğu da artmaktadır.

Diğer glikol esaslı koajan türlerinde denge modülleri düşmekte ve jelleşme süresi uzamaktadır. Ayrıca çapraz bağ yoğunluğu da bu koajanların varlığında düşüktür. LDPE ve LLDPE-C8 ile karşılaştırıldığında, PB'nin LLDPE-C6 ile kullanımıyla bu olumsuz durum devam etmektedir. PEGDMA ile LLDPE-C6 kullanıldığında koajan miktarına bağlı olarak çapraz bağlanma etkinliği artmakta ve gerek depo modülü gerekse de kompleks viskozite değerleri gelişmektedir. LDPE ve LLDPE-C6 karışımları ile karşılaştırıldığında LLDPE-C6/1EGDMA/PRX ile LLDPE-C6/2PEGDMA/PRX karışımlarının en yüksek çapraz bağ yoğunluğuna ve denge modülüne sahip oldukları görülmektedir.

Tablo 3.3. LLDPE-C6 numunelerin çapraz bağlanma derecesi ve çapraz bağ yoğunlukları

| **ÖRNEK İSİMLERİ** | **Ge' (kPa)** | **$t_g$ (sn)** | **$M_c$ (g/mol)** | **$V_c$ *$10^6$ ($mol/cm^3$)** |
|---|---|---|---|---|
| **Saf LLDPE-C6** | 23,2 | N/A | N/A | N/A |
| **LLDPE-C6/PRX** | 92,2 | 310 | 3.8E+04 | 24,75 |
| **LLDPE-C6/0,5 EGDMA/PRX** | 109,3 | 260 | 3.1E+04 | 29,34 |
| **LLDPE-C6/1 EGDMA/PRX** | 142 | 282 | 2.4E+04 | 34,11 |
| **LLDPE-C6/2 EGDMA/PRX** | 40,3 | 858 | 9.2E+04 | 10,82 |
| **LLDPE-C6/0,5 DEGDMA/PRX** | 34 | 888 | 1.1E+05 | 9,13 |
| **LLDPE-C6/1 DEGDMA/PRX** | 8,3 | t>1800 | 4.1E+05 | 2,23 |
| **LLDPE-C6/2 DEGDMA/PRX** | 5 | t>1800 | 7.5E+05 | 1,34 |
| **LLDPE-C6/0,5 TEGDMA/PRX** | 12,1 | t>1800 | 3.0E+05 | 3,25 |

Tablo 3.3. (Devam) LLDPE-C6 numunelerin çapraz bağlanma derecesi ve çapraz bağ yoğunlukları

| ÖRNEK İSİMLERİ | Ge' (kPa) | $t_g$ (sn) | $M_c$ (g/mol) | $V_c$ *$10^6$ (mol/$cm^3$) |
|---|---|---|---|---|
| **LLDPE-C6/1 TEGDMA/PRX** | 6,5 | t>1800 | 5.2E+05 | 1,74 |
| **LLDPE-C6/2 TEGDMA/PRX** | 7 | t>1800 | 5.3E+05 | 1,88 |
| **LLDPE-C6/0,5 PEGDMA/PRX** | 81,5 | 342 | 4.4E+04 | 21,87 |
| **LLDPE-C6/1 PEGDMA/PRX** | 104,1 | 270 | 3.2E+04 | 27,94 |
| **LLDPE-C6/2 PEGDMA/PRX** | 134,5 | 210 | 2.8E+04 | 36,1 |
| **LLDPE-C6/0,5 PB/PRX** | 71,1 | 310 | 5.2E+04 | 19,08 |
| **LLDPE-C6/1 PB/PRX** | 58 | 390 | 6.0E+04 | 15,57 |
| **LLDPE-C6/2 PB/PRX** | 42,7 | 528 | 8.7E+04 | 11,46 |

### 3.4. Mekanik Özellikler

Çapraz bağlanmış karışımların mekanik özellikleri çekme testi ile belirlenmiştir. Tablo 3.4'te esnek koajan içeren LDPE/PRX karışımlarına ait kopmadaki % uzama, kopma dayanımı ve modül değerleri gösterilmektedir. Saf LDPE'nin kopmadaki % uzama değerinin %400 civarlarında olduğu, kopma dayanımı olarak 8 MPa ve 187 MPa'lık modül değerine sahip olduğu görülmüştür. İçerisine 1 phr PRX eklendiğinde kopmada uzama değeri %75 oranında artmıştır. Kopma dayanımı da benzer bir şekilde %62 oranında artış göstermiştir. Kopma uzamasındaki artış, peroksit varlığında esnek etilen zincirlerinin kendi aralarında çapraz bağlanmalarından dolayı mikro çatlak oluşum mekanizmasının gecikmesine bağlanabilir. Yine benzer sebepten çapraz bağlanmış örneklerde çekme dayanımı yükselmektedir.

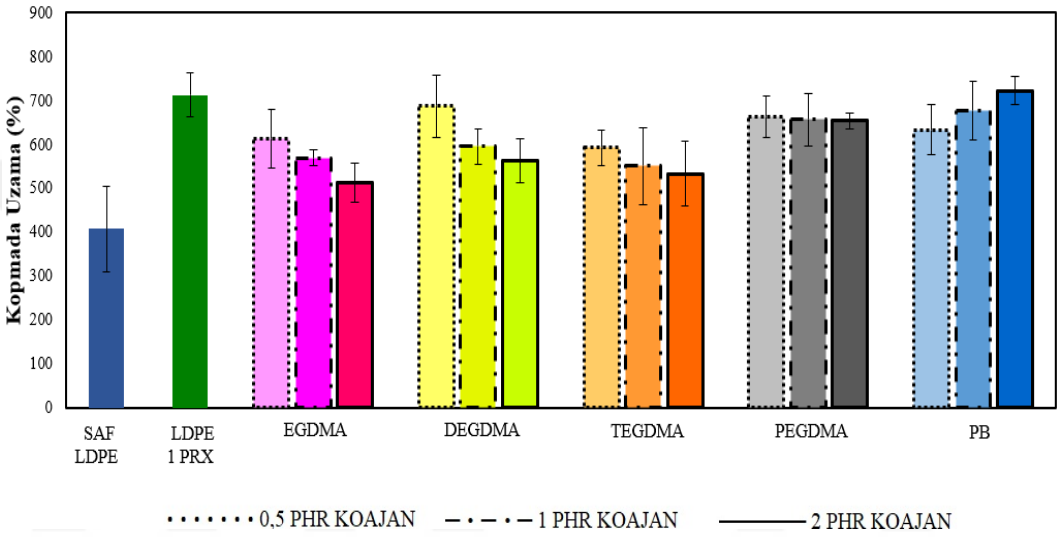
Tez kapsamında 0,5, 1 ve 2 phr oranında koajanlar denenmiş olup, kopmadaki uzama ve kopma dayanım değerlerinde saf LDPE'ye kıyasla daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir. LDPE'ye koajan ilavesi ile birlikte çekme testi karakterinde bazı değişiklikler meydana gelmiştir. LDPE'nin yüksek dallanmış yapısı sebebiyle çapraz bağlanma ana zincir üzerinden olabildiği gibi yan dallar üzerinden de oluşabilmektedir. Koajan ilavesiyle, yapıdaki çapraz bağlanmalar koajan köprüleri üzerinden oluşabilir.

Tablo 3.4. Esnek koajan içeren LDPE/PRX karışımlarına ait mekanik özellikler

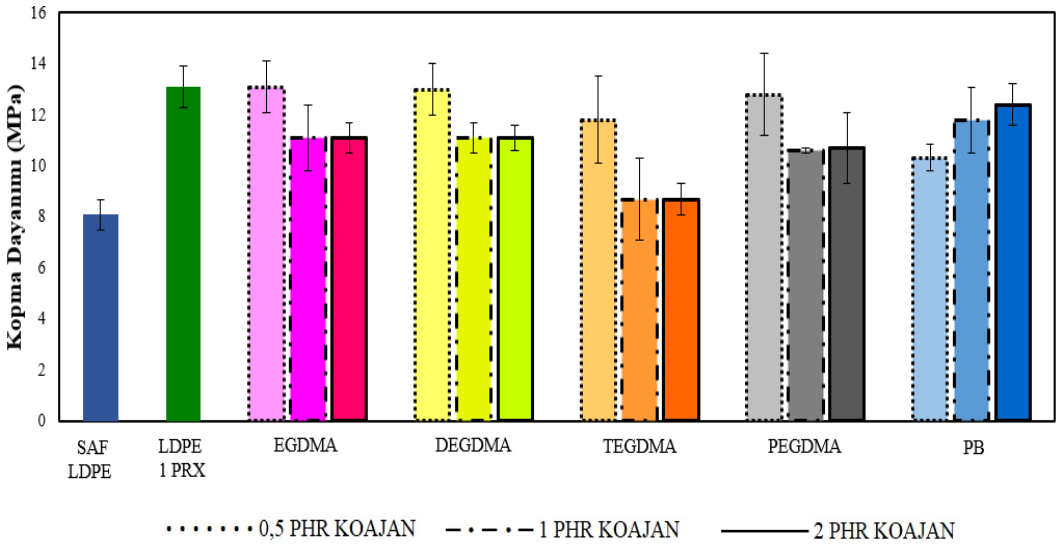
| Örnek İsimleri | Kopmada Uzama (%) | Kopma Dayanımı (MPa) | Young Modülü (MPa) |
|---|---|---|---|
| **Saf LDPE** | 408 ± 98 | 8,1 ± 0,6 | 187 ± 16 |
| **LDPE/PRX** | 713 ± 51 | 13,1 ± 0,8 | 268 ± 70 |
| **LDPE/0,5 EGDMA/PRX** | 613 ± 66 | 13,1 ± 1,0 | 171 ± 44 |
| **LDPE/1 EGDMA/PRX** | 569 ± 19 | 10,5 ± 1,3 | 167 ± 27 |
| **LDPE/2 EGDMA/PRX** | 512 ± 45 | 11,1 ± 0,6 | 153 ± 17 |
| **LDPE/0,5 DEGDMA/PRX** | 687 ± 70 | 13,0 ± 1,0 | 179 ± 20 |
| **LDPE/1 DEGDMA/PRX** | 595 ± 39 | 10,1 ± 0,6 | 183 ± 22 |
| **LDPE/2 DEGDMA/PRX** | 562 ± 51 | 11,6 ± 0,5 | 180 ± 30 |
| **LDPE/0,5 TEGDMA/PRX** | 593 ± 40 | 11,8 ± 1,7 | 187 ± 18 |
| **LDPE/1 TEGDMA/PRX** | 551 ± 87 | 8,7 ± 1,6 | 171 ± 47 |
| **LDPE/2 TEGDMA/PRX** | 533 ± 74 | 8,7 ± 0,6 | 172 ± 34 |
| **LDPE/0,5 PEGDMA/PRX** | 663 ± 48 | 12,8 ± 1,6 | 232 ± 4 |
| **LDPE/1 PEGDMA/PRX** | 657 ± 60 | 10,6 ± 0,1 | 223 ± 13 |
| **LDPE/2 PEGDMA/PRX** | 654 ± 18 | 10,7 ± 1,4 | 220 ± 69 |
| **LDPE/0,5 PB/PRX** | 634 ± 58 | 10,3 ± 0,5 | 176 ± 25 |
| **LDPE/1 PB/PRX** | 677 ± 88 | 11,8 ± 1,3 | 388 ± 32 |
| **LDPE/2 PB/PRX** | 723 ± 32 | 12,4 ± 0,8 | 428 ± 36 |

Şekil 3.26 ve Şekil 3.27'de esnek koajan ilaveli LDPE/PRX karışımlarına ait kopmada % uzama ve kopma dayanımı grafikleri gösterilmektedir. Grafikler incelendiğinde; saf LDPE'nin 1 phr PRX ile çapraz bağlanmasının kopmada uzama, kopma dayanımı ve modül değerlerini arttırdığı gözlenmiştir. Koajan içeren karışımlar ile kıyaslandığında gerek dayanım gerek kopma uzaması bakımından sadece PRX varlığında çapraz bağlanan karışımların değerlerinin yüksek olduğu görülmektedir. Glikol türevi koajanlar ele alındığında tüm koajanlarda kopma uzaması, dayanım ve elastik modül düşmektedir. Bu düşüş temelde iki sebebe bağlanabilir. Bunlardan ilki koajanlar ile PE'nin proses koşullarındaki yüksek viskozite farkı sebebiyle istenilen şekilde harmanlanmamasından dolayı koajan dağılımının yeterince homojen olmaması olarak düşünülmektedir. Diğer sebep ise koajanların aktif radikaller ile etkileşerek LDPE'nin çapraz bağlanmasını engellemesi varsayılmaktadır. Glikol türevi esnek koajanlar

arasında bu sebeple koajan türüne bağlı olarak bir farklılık gözlenmemiştir. PB'nin koajan olarak kullanıldığı durumda ise glikol türevi koajanlardan farklı bir durum görülmektedir. PB oranı arttıkça kopmadaki uzama, dayanım ve elastik modül değerleri artmaktadır. Özellikle modüldeki artış kayda değerdir [75]. PB'nin koajan olarak kullanıldığı durumda PB üzerindeki çift bağlar ile oluşan peroksit radikalleri aktifleşirken aynı zamanda LDPE üzerine de bağlanmaktadır. Bu bağlanma neticesinde LDPE'ye ilave çapraz bağlar katılmaktadır.




Şekil 3.26. LDPE/Koajan/PRX karışımlarına ait kopmada uzama (%) grafiği




Şekil 3.27. LDPE/Koajan/PRX karışımlarına ait kopma dayanımı grafiği

LLDPE-C8 ile hazırlanan karışımlara ait mekanik özellikler Tablo 3.5'te gösterilmektedir. Şekil 3.28 ve Şekil 3.29'da LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarına ait kopmada % uzama ve kopma dayanımı grafiklerine yer verilmiştir.

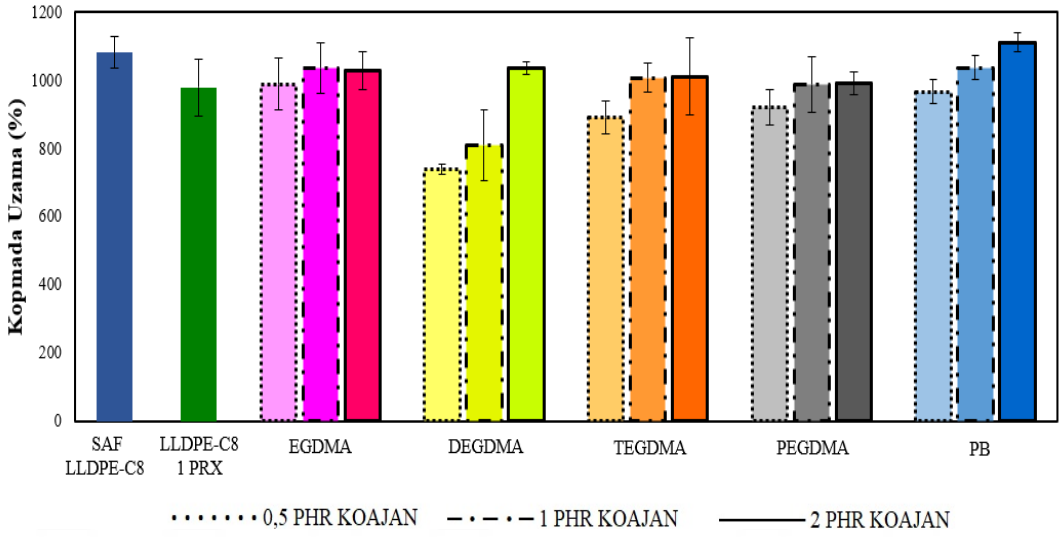
Tablo 3.5. Esnek koajan içeren LLDPE-C8/PRX karışımlarına ait mekanik özellikler

| Örnek İsimleri | Kopmada Yüzde Uzama (%) | Kopma Dayanımı (MPa) | Young Modülü (MPa) |
|---|---|---|---|
| **Saf LLDPE-C8** | 1082 ± 46 | 21,9 ± 1,7 | 178 ± 28 |
| **LLDPE-C8/PRX** | 980 ± 83 | 21,5 ± 1,1 | 352 ± 103 |
| **LLDPE-C8/0,5 EGDMA/PRX** | 989 ± 76 | 18,7 ± 1,6 | 247 ± 50 |
| **LLDPE-C8/1 EGDMA/PRX** | 1037 ± 75 | 18,4 ± 1,7 | 263 ± 38 |
| **LLDPE-C8/2 EGDMA/PRX** | 1029 ± 54 | 19,7 ± 1,2 | 297 ± 24 |
| **LLDPE-C8/0,5 DEGDMA/PRX** | 739 ± 15 | 15,6 ± 0,9 | 219 ± 56 |
| **LLDPE-C8/1 DEGDMA/PRX** | 810 ± 105 | 15,4 ± 2,5 | 246 ± 19 |
| **LLDPE-C8/2 DEGDMA/PRX** | 1037 ± 18 | 19,7 ± 1,1 | 264 ± 37 |
| **LLDPE-C8/0,5 TEGDMA/PRX** | 893 ± 48 | 16,6 ± 1,9 | 241 ± 31 |
| **LLDPE-C8/1 TEGDMA/PRX** | 1008 ± 42 | 19,8 ± 1,4 | 240 ± 30 |
| **LLDPE-C8/2 TEGDMA/PRX** | 1012 ± 112 | 19,4 ± 1,2 | 293 ± 61 |
| **LLDPE-C8/0,5 PEGDMA/PRX** | 921 ± 53 | 18,6 ± 1,1 | 210 ± 23 |
| **LLDPE-C8/1 PEGDMA/PRX** | 987± 81 | 18,6 ± 2,8 | 255 ± 13 |
| **LLDPE-C8/2 PEGDMA/PRX** | 993 ± 33 | 17,4 ± 1,0 | 319 ± 83 |
| **LLDPE-C8/0,5 PB/PRX** | 967 ± 35 | 20,7 ± 1,3 | 238 ± 19 |
| **LLDPE-C8/1 PB/PRX** | 1038± 34 | 20,9 ± 2,4 | 236 ± 21 |
| **LLDPE-C8/2 PB/PRX** | 1112± 27 | 20,3 ± 1,4 | 231 ± 60 |

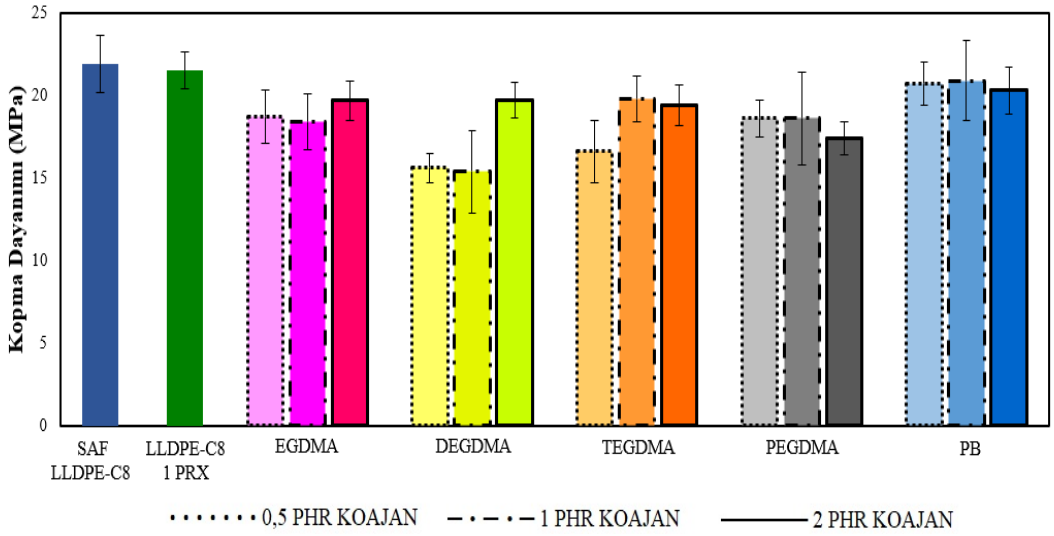
LLDPE-C8 esaslı karışımlar ele alındığında; PRX varlığında saf LLDPE-C8 çapraz bağlandığında kopmada % uzamasının düştüğü, çekme dayanımının değişmediği ve elastik modülünün arttığı görülmektedir. Bunun sebebi çapraz bağlanma neticesinde LLDPE-C8'nin zincir hareketliliğinin kısıtlanması varsayılmaktadır. LDPE'nin aksine LLDPE-C8'de yan dallar kısadır ve çapraz bağlanma kuvvetle muhtemel ana zincir üzerinden meydana gelmektedir. Bu sebeple de zincir esnekliği kısıtlanmaktadır.

Glikol türevi koajanlar varlığında çapraz bağlanmış LLDPE-C8/PRX karışımlarında genel bir eğilim olarak 0,5 phr koajan ilavesinde uzama değerleri düşer iken daha sonra kademeli olarak koajan miktarına paralel olarak artmaktadır. Özellikle 2 phr koajan oranlarında elde edilen uzama değerleri koajan olmadığı duruma kıyasla daha yüksektir. Bunun sebebi ana zincir çapraz bağlanmasının yerini koajan köprülerinin oluştuğu bir çapraz bağlanma biçimine bırakmasından kaynaklanıyor olabilir.

Özellikle bu etki monomerik koajanlarda kendini göstermektedir. Benzer sebeple elastik modülde de koajan miktarıyla birlikte artışlar gerçekleşmektedir. Glikol türleri kendi içinde karşılaştırıldığında yapılarına bağlı olarak aralarında bariz bir farklılığın olmadığı gözlenmiştir. PB'nin koajan olarak kullanıldığı durumda ise glikol türevi koajanlardakine benzer bir biçimde uzama değerleri önce düşmekte daha sonra PB oranıyla tekrar artmaktadır. PB'nin elastik modül oranı üzerinde belirgin bir etkisi tespit edilmemiştir.




Şekil 3.28. LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarına ait kopmada uzama (%) grafiği




Şekil 3.29. LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarına ait kopma dayanımı grafiği

Esnek koajanların ilavesiyle elde edilen LLDPE-C6/PRX karışımlarına ait çekme testi sonuçları Tablo 3.6'da gösterilmektedir. Şekil 3.30 ve Şekil 3.31'de LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarına ait kopmada % uzama ve kopma dayanımı grafiklerine

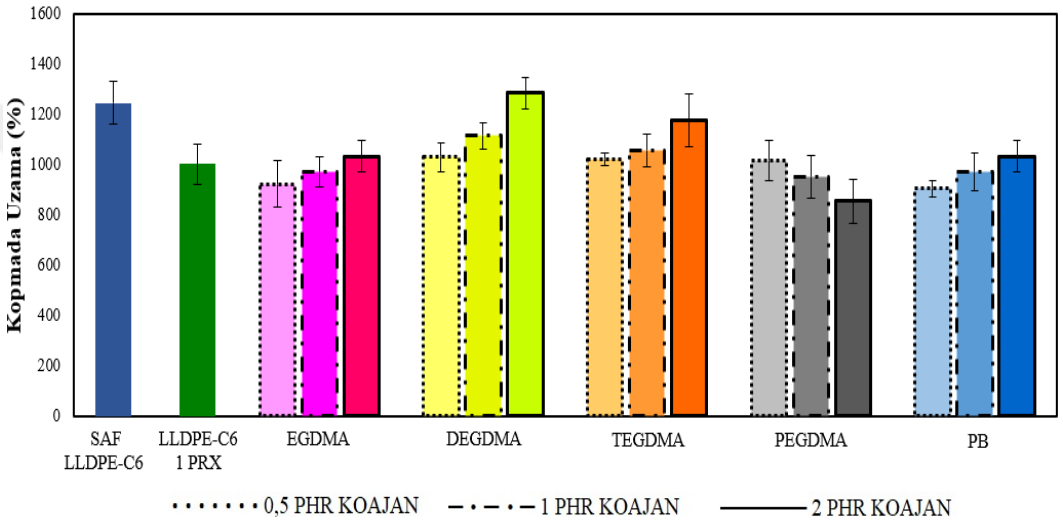
yer verilmiştir. Ek-C kısmında koajan miktarına bağlı olarak LDPE, LLDPE-C8 ve LLDPE-C6 matrisli karışımların mekanik özellik grafikleri verilmektedir.

Tablo 3.6. Esnek koajan içeren LLDPE-C6/PRX karışımlarına ait mekanik özellikler

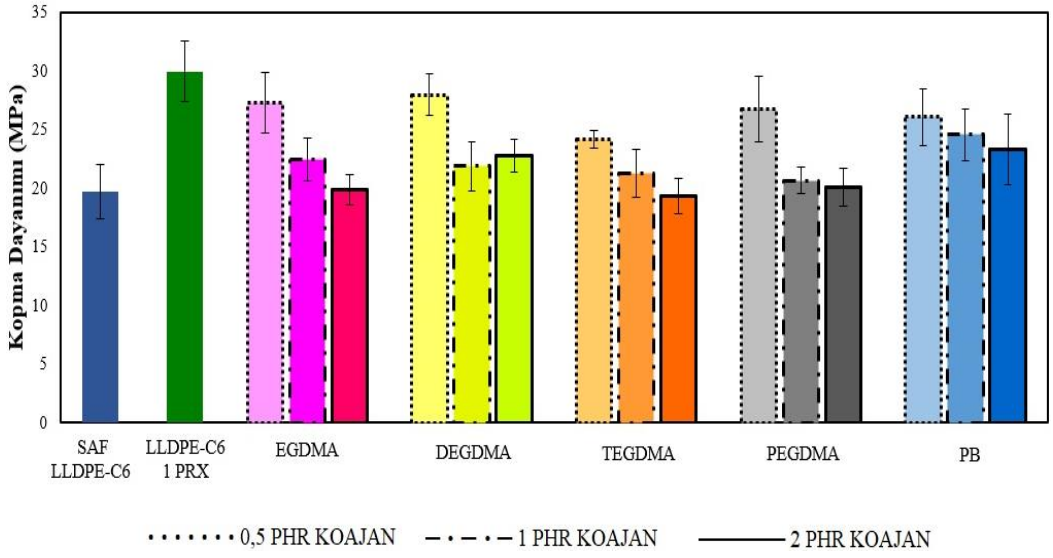
| Örnek İsimleri | Kopmada Yüzde Uzama (%) | Kopma Dayanımı (MPa) | Young Modülü (MPa) |
|---|---|---|---|
| **Saf LLDPE-C6** | 1246 ± 86 | 19,7 ± 2,3 | 277 ± 35 |
| **LLDPE-C6/PRX** | 1002 ± 78 | 30,0 ± 2,6 | 510± 87 |
| **LLDPE-C6/0,5 EGDMA/PRX** | 924 ± 90 | 27,3 ± 2,6 | 361 ± 109 |
| **LLDPE-C6/1 EGDMA/PRX** | 972 ± 60 | 22,5 ± 1,8 | 533 ± 89 |
| **LLDPE-C6/2 EGDMA/PRX** | 1033 ± 63 | 19,9 ± 1,3 | 551 ± 58 |
| **LLDPE-C6/0,5 DEGDMA/PRX** | 1029 ± 58 | 28,0 ± 1,8 | 460 ± 43 |
| **LLDPE-C6/1 DEGDMA/PRX** | 1114 ± 52 | 21,9 ± 2,1 | 477 ± 69 |
| **LLDPE-C6/2 DEGDMA/PRX** | 1284 ± 64 | 22,8 ± 1,4 | 498 ± 63 |
| **LLDPE-C6/0,5 TEGDMA/PRX** | 1022 ± 25 | 24,2 ± 0,7 | 408 ± 55 |
| **LLDPE-C6/1 TEGDMA/PRX** | 1055 ± 66 | 21,3 ± 2,0 | 405 ± 12 |
| **LLDPE-C6/2 TEGDMA/PRX** | 1177 ± 106 | 19,4 ± 1,5 | 405 ± 149 |
| **LLDPE-C6/0,5 PEGDMA/PRX** | 1016 ± 80 | 26,8 ± 2,8 | 363 ± 30 |
| **LLDPE-C6/1 PEGDMA/PRX** | 950 ± 85 | 20,7 ± 1,1 | 248 ± 27 |
| **LLDPE-C6/2 PEGDMA/PRX** | 856 ± 87 | 20,1 ± 1,6 | 225 ± 89 |
| **LLDPE-C6/0,5 PB/PRX** | 905 ± 32 | 26,1 ± 2,4 | 368 ± 55 |
| **LLDPE-C6/1 PB/PRX** | 972 ± 73 | 24,6 ± 2,2 | 326 ± 19 |
| **LLDPE-C6/2 PB/PRX** | 1033 ± 61 | 23,3 ± 3,0 | 370 ± 88 |

Tablo 3.6'ya bakıldığında; LLDPE-C6 esaslı karışımlarda saf LLDPE-C6'nın kopma uzaması çapraz bağlamayla birlikte azaldığı görülmüştür. Bu azalmanın temel sebebi çapraz bağlar varlığında zincir hareketliğinin düşük olmasıdır. Ancak kopma dayanımı ve elastik modül değerleri çapraz bağlanma ile artmaktadır. Glikol esaslı koajanların kullanıldığı karışımlarda kopma uzaması değerleri düşük koajan oranlarında düşük iken koajan miktarındaki artışa paralel olarak yükselmektedir. Öyle ki DEGDMA ve TEGDMA koajanlarının 2 phr kullanıldığı durumlarda saf LLDPE-C6'ya göre bile daha yüksek uzama değerleri elde edilmiştir. Bunun sebebi esnek yapıdaki koajanlardan oluşan çapraz bağ köprülerinin PE'ye daha esnek bir karakter kazandırması olabilir. Polimerik bir glikol olan PEGDMA kullanıldığında ise

PEGDMA oranıyla uzama değerleri azalmaktadır. Bunun sebebinin PEGDMA ile LLDPE-C6 arasındaki kimyasal uyumsuzluk olduğu düşünülmektedir. Kopma dayanımı değerleri ise koajan kullanılmasıyla birlikte düşerken koajan miktarının artışıyla da düşmektedir. Benzer bir eğilim elastik modülde de gözlenmektedir. Glikol temelli koajanlar aralarında kıyaslandığında koajan yapısına bağlı olarak özelliklerde belirgin bir değişim elde edilememektedir. PB'nin koajan olarak kullanıldığı durumda da koajan ilavesi ile düşen kopma uzaması, koajan miktarının artışına bağlı olarak yükselmektedir.




Şekil 3.30. LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarına ait kopmada uzama (%) grafiği




Şekil 3.31. LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarına ait kopma dayanımı grafiği

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

Bu bölümde LDPE, LLDPE-C8 ve LLDPE-C6 matrisli karışımlara ait erime sıcaklıklarına, kristal kalınlıklarına ve kristalinite yüzdelerine yer verilmektedir. DSC testi; 10°C/dk ısıtma hızıyla 25°C'den 230°C'ye ısıtılarak yapılmıştır. ΔH değerleri örneklerin DSC verilerinden hesaplatılarak kaydedilmiştir. Çapraz bağlanma sonrası örneklerin kristalinite yüzdeleri ($X_c$) Denklem (3.4)'te gösterildiği şekilde hesaplatılmıştır;

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

Denklem (3.4)'te $X_c$, %kristalinite değerini, $\Delta H_m$ değeri ise örneklerin erime entalpisini belirtmektedir. $\Delta H^*_m$, standart erime entalpisi değeri olup literatürden 293 J/g olarak alınmıştır [113]. PE'nin dışında kullanılan katkıların ağırlık fraksiyonu da Φ ile simgelenmiştir. Ayrıca Denklem (3.5)'te yer alan Gibbs-Thompson deneysel eşitliği kullanılarak da çapraz bağlanma sonrası kristal tabakanın kalınlığı hesaplanmıştır;

$$T_m = T^o_m \left(1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_f \text{ x } \Delta l_c}\right) \quad (3.5)$$

Denklem (3.5)'te; $T_m$ numunelerin DSC'den elde edilen erime noktalarını, $T_m^o$ polimerin denge erime noktasını, $\Delta H_f$ erime entalpi değişim değerini, $\Delta H_f$ kristalin fazın füzyon enerjisini, $\Delta l_c$ kristal tabakanın kalınlığını, $\sigma$ ise PE'nin için zincir katlanma enerjisini ifade eder. $T_m^o$ 144°C, $\Delta H_f$ değeri 293 J/g, $\sigma$ değeri ise 93,4 erg/cm$^2$ şeklinde literatürden alınmıştır [113, 114]. İsminin başında "X" olan örnekler reometrede çapraz bağlanmış örneklerdir.

Tablo 3.7'de LDPE/Koajan/PRX karışımlarına ait termal analiz sonuçları ve kristal kalınlıkları verilmektedir. Saf LDPE'nin kristalinite değeri yaklaşık %19 seviyelerinde ve kristal kalınlığı ise 3 nm'dir. LDPE içerisine PRX ilavesiyle erime başlangıç, tepe ve bitiş sıcaklıklarında değişim görülmemektedir ve kristalinite yüzdesi saf LDPE'ye göre bir miktar gerilemektedir. Dolgulu sistemlerdeki kristalinite düşüşüne Wang ve arkadaşlarının çalışmasında değinilmiştir [115].

Çapraz bağlanmamış LDPE esaslı karışımlarda, 1 phr PRX ilavesi ile erime başlangıç sıcaklığı değişmezken, koajan içeren karışımlarda koajan miktarına bağlı olarak erime başlangıç noktalarının düştüğü gözlenmektedir. Koajan türüyle herhangi bir korelasyon içinde olmayan bu düşmenin sebebi 0,5 phr'dan 2 phr'a kadar koajan içeren karışımlarda LDPE zincirlerinin bu safsızlıklar varlığında oluşturdukları kristallerin nispeten daha zayıf olmasındandır. Bu sebeple bu zayıf kristal yapılar daha düşük sıcaklıkta erimeye başlamaktadır. Erime tepe noktası ve erime bitiş sıcaklıklarında ise genellikle herhangi bir değişim gözlenmezken bazı kompozisyonlarda hafif düşmeler gözlenmiştir.

Çapraz bağlanmış LDPE (XLDPE) karışımlarına bakıldığında en bariz değişiklik erime başlangıç sıcaklıklarında görülmektedir. Çapraz bağlanma, erime başlangıç sıcaklıklarının düşmesine sebep olmuştur ki bunun sebebi çapraz bağlanmış zincirlerin oluşturduğu kristallerin nispeten daha zayıf yapılı olmalarıdır. Bu düşüş XLDPE matrisli karışımlarda 5-6$^{o}$C'ye varmaktadır. Erime başlangıç sıcaklığındaki düşme ile kullanılan koajan türü ve koajan miktarı arasında bir korelasyon ise tespit edilememiştir. Erime tepe sıcaklıkları ve erime bitiş sıcaklıklarında ise çapraz bağlanma ile bir değişim görülmemektedir. Kristalinite yüzdesi ele alındığında koajan türü ve yüzdesinden bağımsız olarak koajan içeren LDPE karışımlarında yüzde kristalinitesinin arttığı gözlenmektedir. Bu artış LDPE zincirlerinin koajanlar varlığında, koajanların plastikleştirici etkisi sebebiyle eriyik viskozitesinde meydana gelen düşmeden dolayı ortaya çıktığı düşünülmektedir. Böylelikle moleküller daha kolay kristallenme sergilerken oluşan kristallerin mükemmellikleri ise nispeten kötüdür. Ancak koajan türü ve miktarına bağlı olarak bir ilişki tespit edilememiştir.

Tablo 3.7. LDPE/Koajan/PRX karışımlarının termal özellikleri

| **Örnek İsimleri** | **$T_{m,\ baş}$ ($^{o}$C)** | **$T_{m,\ tepe}$ ($^{o}$C)** | **$T_{m,\ son}$ ($^{o}$C)** | **Kristalinite yüzdesi (%)** | **$l_c$ (nm)** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Saf LDPE** | 101,8 | 110,3 | 115,2 | 19,5 | 3,0 |
| **LDPE/PRX** | 103,2 | 110,1 | 114,7 | 18,4 | 3,0 |
| **LDPE/0,5 EGDMA/PRX** | 103,9 | 108,6 | 116,9 | 26,5 | 2,9 |
| **LDPE/1 EGDMA/PRX** | 102,1 | 108,7 | 116,7 | 25,9 | 2,9 |
| **LDPE/2 EGDMA/PRX** | 102,6 | 108,1 | 115,8 | 26,5 | 3,0 |

Tablo 3.7. (Devam) LDPE/Koajan/PRX karışımlarının termal özellikleri

| Örnek İsimleri | $T_{m,\ baş}$ (°C) | $T_{m,\ tepe}$ (°C) | $T_{m,\ son}$ (°C) | Kristalinite yüzdesi (%) | $l_c$ (nm) |
|---|---|---|---|---|---|
| **LDPE/0,5 DEGDMA/PRX** | 105,7 | 110,6 | 117,2 | 27,0 | 3,0 |
| **LDPE/1 DEGDMA/PRX** | 104,7 | 109,8 | 116,4 | 26,6 | 3,0 |
| **LDPE/2 DEGDMA/PRX** | 98,5 | 110,8 | 115,3 | 26,7 | 3,0 |
| **LDPE/0,5 TEGDMA/PRX** | 105,6 | 110,7 | 116,4 | 32,0 | 3,0 |
| **LDPE/1 TEGDMA/PRX** | 103,1 | 110,5 | 116,0 | 27,2 | 3,0 |
| **LDPE/2 TEGDMA/PRX** | 102,3 | 110,3 | 117,4 | 27,6 | 3,0 |
| **LDPE/0,5 PEGDMA/PRX** | 105,5 | 110,3 | 116,3 | 29,6 | 3,0 |
| **LDPE/1 PEGDMA/PRX** | 103,7 | 109,3 | 116,7 | 30,1 | 2,9 |
| **LDPE/2 PEGDMA/PRX** | 101,0 | 108,9 | 115,4 | 29,8 | 2,9 |
| **LDPE/0,5 PB/PRX** | 105,9 | 111,1 | 115,5 | 29,6 | 3,0 |
| **LDPE/1 PB/PRX** | 102,2 | 110,2 | 116,3 | 27,4 | 3,0 |
| **LDPE/2 PB/PRX** | 99,7 | 109,7 | 115,8 | 26,7 | 2,9 |
| **XLDPE/PRX** | 102,3 | 108,6 | 112,1 | 12,1 | 2,9 |
| **XLDPE/0,5 EGDMA/PRX** | 98,5 | 107,2 | 112,2 | 26,1 | 2,7 |
| **XLDPE/1 EGDMA/PRX** | 96,5 | 107,2 | 113,4 | 23,0 | 2,8 |
| **XLDPE/2 EGDMA/PRX** | 96,6 | 108,6 | 114,0 | 25,3 | 2,8 |
| **XLDPE/0,5 DEGDMA/PRX** | 96,9 | 107,5 | 113,0 | 26,4 | 2,8 |
| **XLDPE/1 DEGDMA/PRX** | 97,0 | 109,9 | 114,0 | 25,3 | 2,8 |
| **XLDPE/2 DEGDMA/PRX** | 97,9 | 109,3 | 114,4 | 25,0 | 2,8 |
| **XLDPE/0,5 TEGDMA/PRX** | 97,1 | 108,6 | 113,6 | 23,2 | 2,8 |
| **XLDPE/1 TEGDMA/PRX** | 98,8 | 109,5 | 113,4 | 26,4 | 2,9 |
| **XLDPE/2 TEGDMA/PRX** | 97,0 | 108,9 | 116,2 | 27,2 | 2,9 |
| **XLDPE/0,5 PEGDMA/PRX** | 98,2 | 107,9 | 113,4 | 27,6 | 2,8 |
| **XLDPE/1 PEGDMA/PRX** | 98,6 | 109,5 | 113,6 | 29,1 | 2,9 |
| **XLDPE/2 PEGDMA/PRX** | 97,6 | 107,7 | 111,8 | 27,9 | 2,8 |
| **XLDPE/0,5 PB/PRX** | 97,0 | 107,4 | 111,8 | 26,2 | 2,8 |
| **XLDPE/1 PB/PRX** | 98,3 | 108,3 | 112,3 | 26,8 | 2,8 |
| **XLDPE/2 PB/PRX** | 97,7 | 110,3 | 113,7 | 26,8 | 2,8 |

Tablo 3.8'de LLDPE-C6 karışımlarına ait termal analiz sonuçları ve kristal kalınlıkları gösterilmektedir. Çapraz bağlanmamış LLDPE-C6 esaslı karışımlarda, 1 phr PRX ilavesi ile erime başlangıç sıcaklığı değişmezken, koajan içeren karışımlarda erime başlangıç noktalarının düştüğü gözlenmektedir. Koajan türü ve miktarıyla herhangi bir ilişkisi tespit edilemeyen bu düşmenin sebebi koajan içeren karışımlarda LLDPE kristallerin nispeten daha zayıf olmasındandır. Erime tepe noktası ve erime bitiş sıcaklıklarında ise genellikle herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Kristalinite yüzdesi ele alındığında %40 mertebesinde kristalinite sergileyen saf LLDPE-C6 polimerinin PRX varlığında kristalinite değerinin %38'e gerilediği görülmektedir. Ancak, koajan türü ve yüzdesinden bağımsız olarak koajan içeren tüm karışımlarda LLDPE-C6'nin yüzde kristalinitenin LDPE'ye benzer biçimde arttığı gözlenmektedir. Kristal lamel kalınlıkları ele alındığında koajan türü ve miktarından bağımsız olarak lamel kalınlığının çapraz bağlanma öncesinde 5,0 nm ile 5,6 nm aralığında değiştiği belirlenmiştir.

Çapraz bağlanma ile birlikte en belirgin değişiklik erime başlangıç sıcaklıklarında gözlenmektedir. Çapraz bağlanma, erime başlangıç sıcaklıklarının düşmesine sebep olmuştur. Bu düşüş 5-6$^{o}$C bandındadır. Erime başlangıç sıcaklığındaki düşme ile kullanılan koajan türü ve koajan miktarı arasında bir korelasyon ise tespit edilememiştir. Erime tepe sıcaklıkları ve erime bitiş sıcaklıklarında ise çapraz bağlanma ile genel bir düşme gözlenmiş olsa da bu düşme koajan türüne veya miktarına göre bir değişim göstermemektedir. Yüzde kristalinite değerlerinde ise LDPE'nin aksine bariz bir yükselme gözlenmemiştir. Bu durumun sebebi, LDPE ile LLDPE-C6'nın yan dal uzunluklarının farklılığına bağlanabilir.

Tablo 3.8. LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarının termal özellikleri

| **Örnek İsimleri** | **$T_{m,\ baş}$ ($^{o}$C)** | **$T_{m,\ tepe}$ ($^{o}$C)** | **$T_{m,\ son}$ ($^{o}$C)** | **Kristalinite yüzdesi (%)** | **$l_c$ (nm)** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Saf LLDPE-C6** | 119,4 | 125,7 | 131,8 | 39,2 | 5,2 |
| **LLDPE-C6/PRX** | 118,0 | 126,0 | 131,0 | 38,4 | 5,6 |
| **LLDPE-C6/0,5 EGDMA/PRX** | 117,4 | 125,8 | 132,6 | 39,3 | 5,4 |
| **LLDPE-C6/1 EGDMA/PRX** | 115,7 | 125,8 | 132,2 | 36,1 | 5,4 |
| **LLDPE-C6/2 EGDMA/PRX** | 116,4 | 126,7 | 131,3 | 38,2 | 5,6 |

Tablo 3.8. (Devam) LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarının termal özellikleri

| Örnek İsimleri | $T_{m,\ baş}$ (°C) | $T_{m,\ tepe}$ (°C) | $T_{m,\ son}$ (°C) | Kristalinite yüzdesi (%) | $l_c$ (nm) |
|---|---|---|---|---|---|
| **LLDPE-C6/0,5 DEGDMA/PRX** | 113,7 | 126,1 | 132,4 | 35,1 | 5,5 |
| **LLDPE-C6/0,5 DEGDMA/PRX** | 113,7 | 126,1 | 132,4 | 35,1 | 5,5 |
| **LLDPE-C6/1 DEGDMA/PRX** | 115,2 | 125,4 | 133,5 | 38,7 | 5,6 |
| **LLDPE-C6/2 DEGDMA/PRX** | 116,3 | 125,4 | 132,8 | 40,9 | 5,3 |
| **LLDPE-C6/0,5 TEGDMA/PRX** | 116,3 | 126,1 | 132,1 | 33,5 | 5,5 |
| **LLDPE-C6/1 TEGDMA/PRX** | 118,2 | 126,3 | 133,3 | 37,0 | 5,5 |
| **LLDPE-C6/2 TEGDMA/PRX** | 118,8 | 124,1 | 132,2 | 40,0 | 5,0 |
| **LLDPE-C6/0,5 PEGDMA/PRX** | 117,9 | 126,0 | 132,2 | 37,7 | 5,6 |
| **LLDPE-C6/1 PEGDMA/PRX** | 118,4 | 125,8 | 132,2 | 39,1 | 5,4 |
| **LLDPE-C6/2 PEGDMA/PRX** | 117,8 | 126,2 | 132,1 | 43,6 | 5,6 |
| **LLDPE-C6/0,5 PB/PRX** | 117,7 | 126,3 | 133,3 | 39,6 | 5,4 |
| **LLDPE-C6/1 PB/PRX** | 118,7 | 125,9 | 130,7 | 39,9 | 5,4 |
| **LLDPE-C6/2 PB/PRX** | 117,7 | 125,8 | 132,8 | 40,0 | 5,7 |
| **XLLDPE-C6/PRX** | 111,6 | 120,7 | 127,9 | 32,2 | 4,3 |
| **XLLDPE-C6/0,5 EGDMA/PRX** | 111,1 | 121,5 | 126,5 | 37,7 | 4,4 |
| **XLLDPE-C6/1 EGDMA/PRX** | 112,9 | 123,9 | 128,1 | 34,8 | 4,9 |
| **XLLDPE-C6/2 EGDMA/PRX** | 112,3 | 124,6 | 129,7 | 36,2 | 5,1 |
| **XLLDPE-C6/0,5 DEGDMA/PRX** | 110,7 | 122,8 | 128,2 | 35,9 | 4,7 |
| **XLLDPE-C6/1 DEGDMA/PRX** | 113,1 | 124,5 | 128,6 | 38,2 | 5,1 |
| **XLLDPE-C6/2 DEGDMA/PRX** | 112,9 | 124,9 | 130,1 | 39,0 | 5,2 |
| **XLLDPE-C6/0,5 TEGDMA/PRX** | 112,1 | 124,5 | 129,5 | 36,1 | 5,1 |
| **XLLDPE-C6/1 TEGDMA/PRX** | 113,5 | 124,6 | 129,6 | 35,6 | 5,1 |
| **XLLDPE-C6/2 TEGDMA/PRX** | 113,2 | 124,5 | 128,5 | 34,9 | 5,1 |
| **XLLDPE-C6/0,5 PEGDMA/PRX** | 110,9 | 122,1 | 127,1 | 36,0 | 4,5 |
| **XLLDPE-C6/1 PEGDMA/PRX** | 112,3 | 123,2 | 128,3 | 35,4 | 4,8 |
| **XLLDPE-C6/2 PEGDMA/PRX** | 113,8 | 122,0 | 126,9 | 34,0 | 4,5 |
| **XLLDPE-C6/0,5 PB/PRX** | 111,2 | 122,9 | 128,2 | 36,2 | 4,7 |
| **XLLDPE-C6/1 PB/PRX** | 113,0 | 118,5 | 122,1 | 36,7 | 3,9 |
| **XLLDPE-C6/2 PB/PRX** | 113,4 | 122,3 | 128,3 | 37,2 | 4,5 |

Tablo 3.9'da LLDPE-C8 karışımlarına ait termal analiz sonuçları ve kristal kalınlıkları gösterilmektedir. Çapraz bağlanmamış LLDPE-C8 esaslı karışımlarda, 1 phr PRX ilavesi ile erime başlangıç sıcaklığı değişmezken, koajan içeren karışımlarda erime başlangıç noktalarının düştüğü gözlenmektedir. Koajan türü ve miktarıyla herhangi bir ilişkisi tespit edilemeyen bu düşmenin sebebi koajan içeren karışımlarda LLDPE kristallerin nispeten daha zayıf olmasındandır. XLLDPE-C8/PRX karışımının erime başlangıç sıcaklığı 110$^{o}$C iken, 0,5 phr TEGDMA ilavesiyle XLLDPE-C8/PRX erime başlangıç sıcaklığı 97$^{o}$C'ye düşürerek öne çekmiştir. Diğer koajan türlerinin ve oranlarının erime tepe noktası ve erime bitiş sıcaklıkları üzerinde ise herhangi bir etkisi gözlenmemiştir.

Kristalinite yüzdesi ele alındığında koajan türü ve yüzdesinden bağımsız olarak koajan içeren tüm karışımlarda LLDPE-C8'nin yüzde kristalinitesinin arttığı gözlenmektedir. Bu artışın, koajan verimlilikleri düşük olsa bile gerek çapraz bağlanmaya katılmış gerek katılmamış esnek koajanların zincir hareketliliğini arttırması neticesiyle düşen eriyik viskozitesi olarak düşünülmektedir Böylelikle moleküller daha kolay kristallenme sergilerken oluşan kristallerin mükemmellikleri ise nispeten kötüdür. Kristal lamel kalınlıkları ele alındığında koajan türü ve miktarından bağımsız olarak lamel kalınlığının çapraz bağlanma öncesinde 5,4 nm ila 6,0 nm aralığında değiştiği belirlenmiştir. Çapraz bağlanma ile birlikte lamel kalınlığı ortalama 1,0 nm mertebesinde azalarak 4,4-5,0 nm aralığına düşmüştür.

Tablo 3.9. LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarının termal özellikleri

| **Örnek İsimleri** | **$T_{m,\ baş}$ ($^{o}$C)** | **$T_{m,\ tepe}$ ($^{o}$C)** | **$T_{m,\ son}$ ($^{o}$C)** | **Kristalinite yüzdesi (%)** | **$l_c$ (nm)** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Saf LLDPE-C8** | 110,5 | 126,7 | 130,7 | 17,4 | 5,8 |
| **LLDPE-C8/PRX** | 116,1 | 124,9 | 129,4 | 19,6 | 5,2 |
| **LLDPE-C8/0,5 EGDMA/PRX** | 114,2 | 127,4 | 132,0 | 27,8 | 6,0 |
| **LLDPE-C8/1 EGDMA/PRX** | 114,0 | 126,3 | 131,1 | 29,1 | 5,6 |
| **LLDPE-C8/2 EGDMA/PRX** | 112,8 | 126,5 | 132,8 | 30,1 | 5,7 |
| **LLDPE-C8/0,5 DEGDMA/PRX** | 114,1 | 125,8 | 131,1 | 26,4 | 5,6 |
| **LLDPE-C8/1 DEGDMA/PRX** | 112,2 | 124,5 | 132,2 | 26,3 | 5,4 |
| **LLDPE-C8/2 DEGDMA/PRX** | 112,6 | 126,2 | 131,9 | 25,9 | 5,6 |

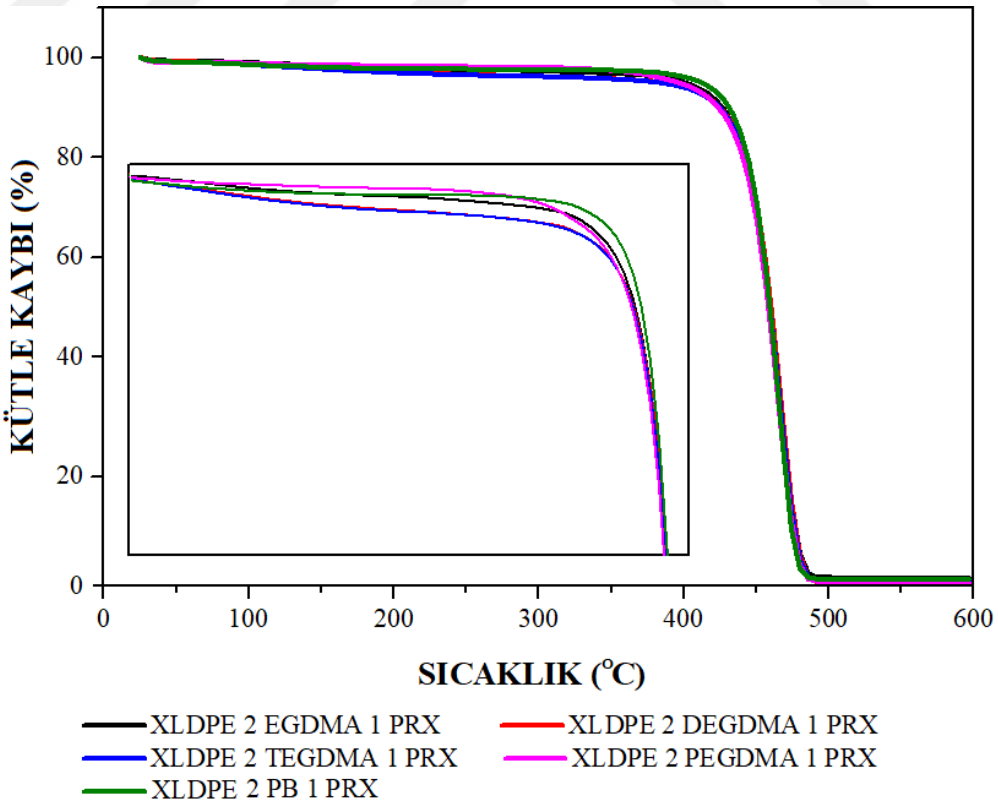
Tablo 3.9. (Devam) LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarının termal özellikleri

| Örnek İsimleri | $T_{m,\ baş}$ (°C) | $T_{m,\ tepe}$ (°C) | $T_{m,\ son}$ (°C) | Kristalinite yüzdesi (%) | $l_c$ (nm) |
|---|---|---|---|---|---|
| **LLDPE-C8/0,5 TEGDMA/PRX** | 109,0 | 126,3 | 131,5 | 26,0 | 5,6 |
| **LLDPE-C8/0,5 TEGDMA/PRX** | 109,0 | 126,3 | 131,5 | 26,0 | 5,6 |
| **LLDPE-C8/1 TEGDMA/PRX** | 111,2 | 126,9 | 131,2 | 26,9 | 5,9 |
| **LLDPE-C8/2 TEGDMA/PRX** | 110,6 | 128,0 | 133,3 | 29,2 | 5,8 |
| **LLDPE-C8/0,5 PEGDMA/PRX** | 112,0 | 127,2 | 131,4 | 27,3 | 6,0 |
| **LLDPE-C8/1 PEGDMA/PRX** | 111,1 | 125,3 | 132,4 | 29,6 | 5,7 |
| **LLDPE-C8/2 PEGDMA/PRX** | 114,7 | 125,5 | 130,1 | 28,1 | 5,8 |
| **LLDPE-C8/0,5 PB/PRX** | 114,6 | 127,0 | 131,8 | 24,9 | 5,9 |
| **LLDPE-C8/1 PB/PRX** | 112,9 | 127,3 | 132,3 | 28,9 | 6,0 |
| **LLDPE-C8/2 PB/PRX** | 109,7 | 124,8 | 130,1 | 27,3 | 5,7 |
| **XLLDPE-C8/PRX** | 110,3 | 122,3 | 126,6 | 11,6 | 4,6 |
| **XLLDPE-C8/0,5 EGDMA/PRX** | 109,4 | 120,3 | 126,5 | 36,0 | 4,5 |
| **XLLDPE-C8/1 EGDMA/PRX** | 109,6 | 123,4 | 127,6 | 23,7 | 4,6 |
| **XLLDPE-C8/2 EGDMA/PRX** | 110,7 | 123,4 | 128,6 | 27,9 | 4,6 |
| **XLLDPE-C8/0,5 DEGDMA/PRX** | 111,1 | 122,8 | 128,1 | 23,2 | 4,7 |
| **XLLDPE-C8/1 DEGDMA/PRX** | 111,8 | 123,4 | 127,5 | 27,5 | 4,7 |
| **XLLDPE-C8/2 DEGDMA/PRX** | 110,4 | 124,8 | 129,7 | 25,4 | 4,9 |
| **XLLDPE-C8/0,5 TEGDMA/PRX** | 96,8 | 109,3 | 117,0 | 24,9 | 4,8 |
| **XLLDPE-C8/1 TEGDMA/PRX** | 99,5 | 123,3 | 127,9 | 25,9 | 4,8 |
| **XLLDPE-C8/2 TEGDMA/PRX** | 109,9 | 125,2 | 129,5 | 27,5 | 4,9 |
| **XLLDPE-C8/0,5 PEGDMA/PRX** | 109,3 | 123,8 | 126,8 | 28,7 | 4,9 |
| **XLLDPE-C8/1 PEGDMA/PRX** | 110,5 | 125,7 | 130,6 | 32,9 | 4,9 |
| **XLLDPE-C8/2 PEGDMA/PRX** | 110,7 | 122,4 | 126,6 | 26,6 | 4,6 |
| **XLLDPE-C8/0,5 PB/PRX** | 109,9 | 122,2 | 126,9 | 19,5 | 4,6 |
| **XLLDPE-C8/1 PB/PRX** | 110,0 | 122,5 | 126,3 | 23,7 | 4,6 |
| **XLLDPE-C8/2 PB/PRX** | 110,4 | 123,1 | 127,5 | 15,4 | 4,8 |

### 3.6. Termal Kararlılık (Termogravimetrik Analiz)

Çalışma kapsamında 2 phr koajan içeren çapraz bağlanmış numunelerdeki kül miktarı ve dekompozisyon analizleri incelenmiştir. Numuneler 25°C'den 600°C'ye 10°C/dk ısıtma hızıyla ısıtılmıştır.

Şekil 3.32'de çeşitli esnek koajan içeren LDPE/PRX karışımlarının TGA termogramlarına yer verilmiştir. Termal bozunma davranışlarına bakıldığında XLDPE/Koajan/PRX karışımlarının dekompozisyonunun tek adımda ve bozunma reaksiyonunun ise 440-480°C aralığında gerçekleştiği görülmektedir. Bozunma tamamlandıktan sonra numunelere ait kül kalıntısına rastlanmamaktadır. Tablo 3.10'da ise karışımlarının ağırlık kaybına uğradığı sıcaklıklar listelenmiştir. 5 farklı koajan için bozunma başlangıç sıcaklıkları 444°C ve bozunma bitiş sıcaklıkları ise 477°C civarındadır. Kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklara bakıldığında 2 phr PB ilaveli XLDPE/PRX karışımının %5'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklığın ($T_5$) diğer koajan ilaveli karışımlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum PB ilavesinin numuneye termal dayanım kazandırdığını göstermektedir.

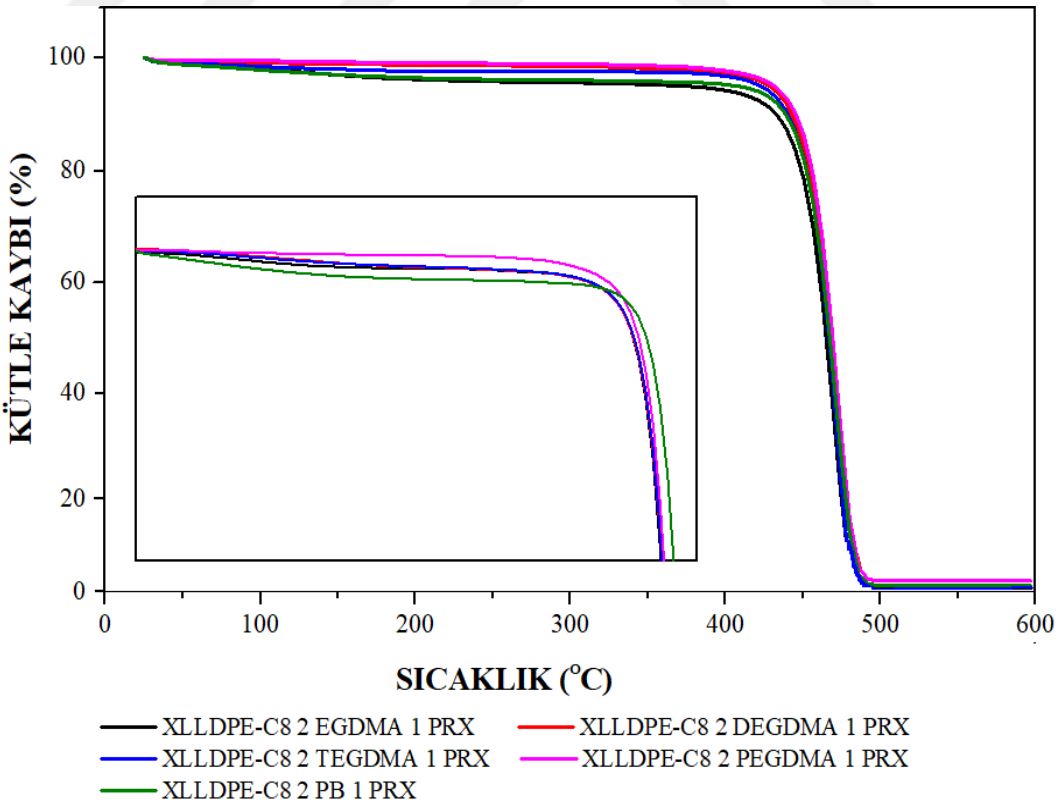



Şekil 3.32. XLDPE/Koajan/PRX karışımlarının TGA termogramları

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

| Örnekler | $T_5$ (°C) | $T_{10}$ (°C) | $T_{bozunma}$ (°C) |
|---|---|---|---|
| **XLDPE/2 EGDMA/PRX** | 400,5 | 426,2 | 466,2 |
| **XLDPE/2 DEGDMA/PRX** | 384,7 | 424,8 | 467,0 |
| **XLDPE/2 TEGDMA/PRX** | 383,1 | 424,4 | 465,4 |
| **XLDPE/2 PEGDMA/PRX** | 396,5 | 424,5 | 465,4 |
| **XLDPE/2 PB/PRX** | 412,0 | 433,3 | 465,8 |

Şekil 3.33'te XLLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarının termal dekompozisyon davranışları gösterilmektedir. Örneklerin termal dekompozisyonu tek adımda gerçekleşmektedir ve dekompozisyon sonrasında kül kalıntısına rastlanmamaktadır. Tablo 3.11'de %5 ve %10'luk kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar verilmektedir. XLLDPE-C8/2 PEGDMA/PRX karışımında kütle kaybı, diğer koajan ilaveli karışımlara göre daha yüksek sıcaklıklarda gözlenmiştir. Bu nedenle XLLDPE-C8 grubu içerisinde daha iyi termal dayanım sağlayan koajan PEGDMA'dır.

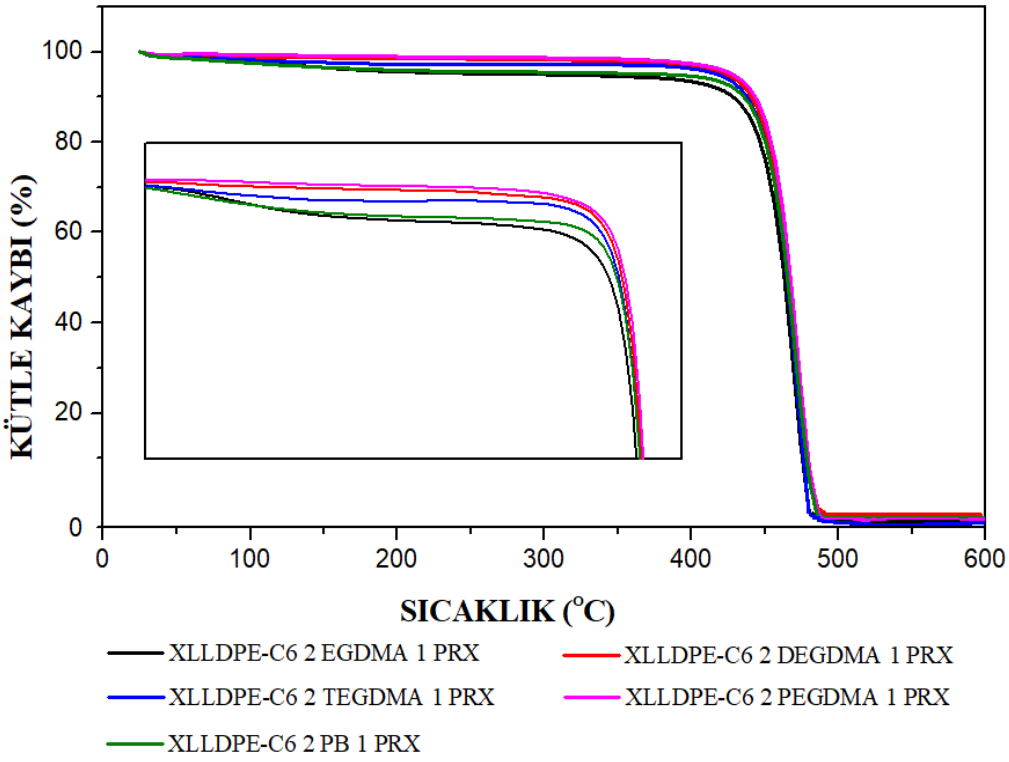



Şekil 3.33. XLLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarının TGA termogramları

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

| Örnekler | $T_5$ (°C) | $T_{10}$ (°C) | $T_{bozunma}$ (°C) |
|---|---|---|---|
| **XLLDPE-C8/2 EGDMA/PRX** | 403,7 | 430,9 | 466,6 |
| **XLLDPE-C8/2 DEGDMA/PRX** | 403,2 | 430,9 | 467,9 |
| **XLLDPE-C8/2 TEGDMA/PRX** | 404,6 | 431,8 | 467,5 |
| **XLLDPE-C8/2 PEGDMA/PRX** | 417,1 | 435,8 | 468,5 |
| **XLLDPE-C8/2 PB/PRX** | 402,0 | 430,5 | 471,2 |

Şekil 3.34'te XLLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarının termal dekompozisyon davranışlarına yer verilmiştir. Örneklerin termal dekompozisyonu tek adımda gerçekleşmektedir ve dekompozisyon sonrasında kül kalıntısına rastlanmamaktadır. Tablo 3.12'de verilen %5 ve %10'luk kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar incelendiğinde; XLLDPE-C8/2 EGDMA/PRX karışımında kütle kaybı, diğer koajan ilaveli karışımlara göre daha düşük sıcaklıkta gözlenmiştir. Bu durum daha kötü bir termal dayanıma neden olmaktadır. En yüksek termal dayanım ise, bozunma sıcaklıklarının diğer numunelerden daha yüksek olması nedeniyle XLLDPE-C6/2 PEGDMA/PRX karışımında gözlenmektedir.




Şekil 3.34. XLLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarının TGA termogramları

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

| Örnekler | $T_5$ (ºC) | $T_{10}$ (ºC) | $T_{bozunma}$ (ºC) |
|---|---|---|---|
| **XLLDPE-C6/2 EGDMA/PRX** | 296,9 | 428,2 | 467,0 |
| **XLLDPE-C6/2 DEGDMA/PRX** | 424,3 | 440,6 | 470,8 |
| **XLLDPE-C6/2 TEGDMA/PRX** | 417,6 | 437,6 | 472,1 |
| **XLLDPE-C6/2 PEGDMA/PRX** | 428,0 | 443,1 | 471,7 |
| **XLLDPE-C6/2 PB/PRX** | 381,0 | 435,5 | 471,2 |

### 3.7. Jel İçeriği Tayini

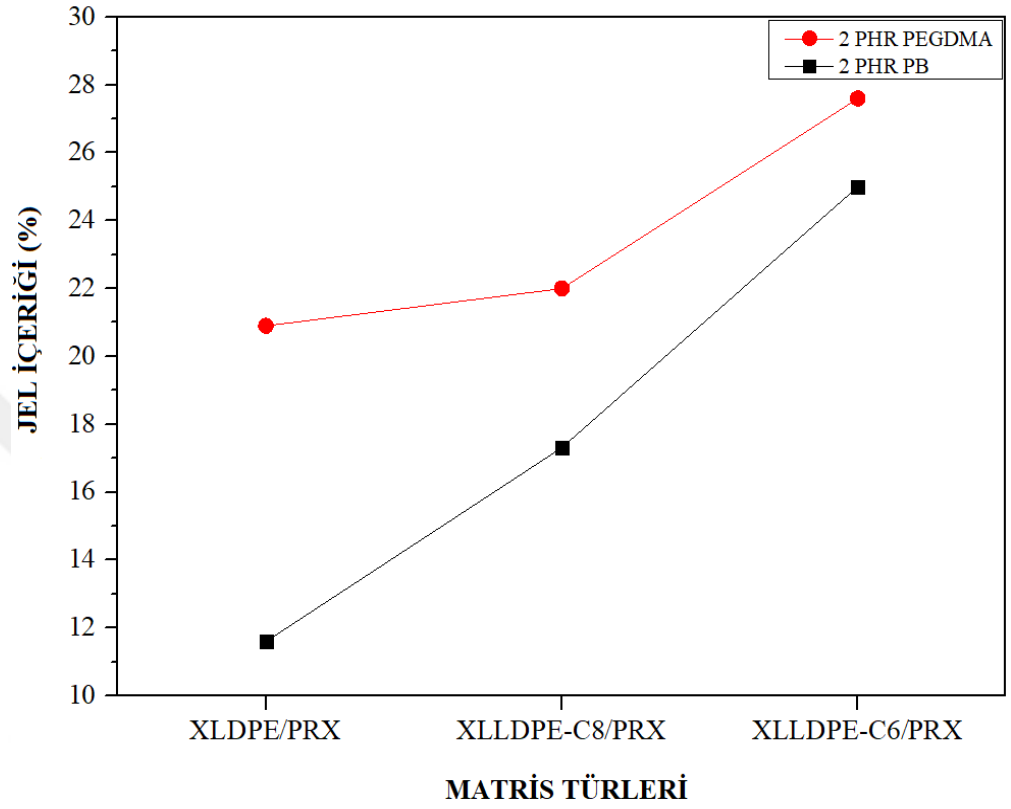
Numunelerin jel içeriğinin belirlenmesinde; reolojik sonuçlara göre en iyi çapraz bağ yoğunluğu sergileyen 2 phr oranında PB ve PEGDMA içeren karışımlar seçilmiştir ve çalışma kapsamında farklı matris türlerinin (LDPE, LLDPE-C6 ve LLDPE-C8) jel içerikleri Şekil 3.35'te karşılaştırılmıştır.

Peroksit varlığında koajan ile çapraz bağlama, polimerin amorf bir yapıya sahip olduğu eriyik halinde meydana gelir. Çapraz bağlanma derecesinin göstergesi olan jel içeriğinin belirlenmesi, birçok çalışmada belirtilmiştir [116-118]. Jel içeriği polimerde oluşan çapraz bağ miktarı ile ilişkilidir ve yüksek jel oranı, daha fazla çapraz bağlanma anlamına gelmektedir [116].

Şekil 3.35'teki 2 phr PB ilaveli karışımlar incelendiğinde, XLDPE/PRX matrisli karışımın en düşük jel miktarına (%11,5) sahip olduğu görülmektedir. XLLDPE-C6/PRX karışımı ise diğer karışımlara oranla en yüksek jel içeriğine (%25) sahiptir. Aynı şekilde 2 phr PEGDMA ilaveli karışımlar incelendiğinde; PB ilaveli karışımlarda olduğu gibi burada da en düşük jel içeriğine %21 jel oranıyla XLDPE/PRX matrisli karışımda rastlanılmaktadır. En yüksek jel içeriği ise homojen yan dallara sahip ve daha küçük yapılı olan LLDPE-C6/PRX matrisinde görülmektedir.

Şekil 3.35'te görülen jel içeriğindeki keskin yükseliş, üç boyutlu ağ oluşumunda önemli bir artış olduğunu ortaya koymaktadır. Kullanılan 2 phr oranındaki PB ve PEGDMA koajanlarının, PE yapısına katılarak PRX tarafından üretilen radikallerle etkili bir şekilde kullanılıp çapraz bağlanmayı arttırdığı görülmektedir [117]. Buna ek olarak uzun etilen dizileri, PRX'in polimer zincirine saldırısını zorlaştırır ve çapraz

bağlanma reaksiyonlarının gerçekleşmesini azaltır. Bu nedenle LLDPE-C6 matrisli karışımlar, LLDPE-C8 ve LDPE matrisli karışımlara göre daha fazla çapraz bağ yapma eğilimine sahiptir [118].



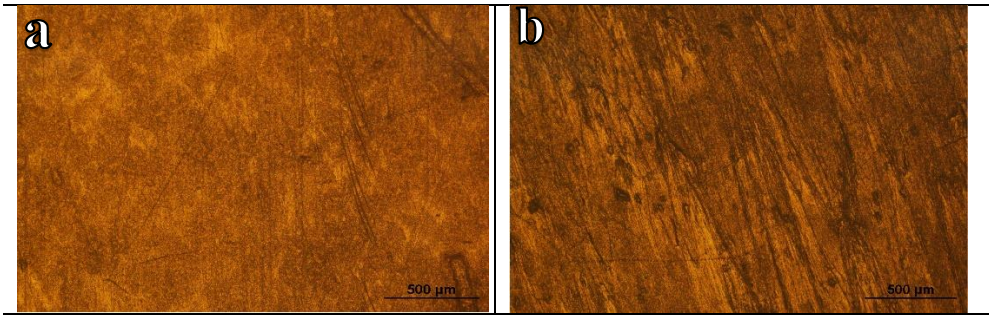

Şekil 3.35. Farklı matris türlerindeki % jel içeriği

### 3.8. Polarize Optik Mikroskop

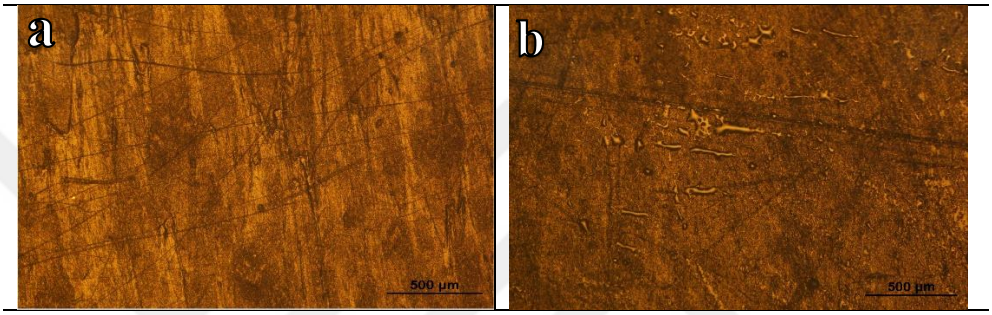
Tablo 3.14 – Tablo 3.16'daki PRX ile çapraz bağlanmış, 0,5 ve 2 phr koajan ilaveli LDPE, LLDPE-C8 ve LLDPE-C6 matrisli numune yüzeyleri polarize optik mikroskop ile 5x objektifle 50x büyültmede incelenmiştir. 0,5 phr koajan içeren numunelerin yüzeyinde herhangi bir koajan varlığına rastlanmamıştır. Ancak 2 phr DEGDMA ve TEGDMA ilavesinde, koajanların numune yüzeyine çıktığı görülmektedir. Bu durumun sebebi olarak, koajanın PE/PRX karışımı ile uyumsuzluğu sebebiyle, reaksiyona giremeyen koajanların yüzeye çıktığı düşünülmektedir. Diğer numunelerde bu duruma rastlanılmamıştır.

Tablo 3.13. LDPE/Koajan/PRX karışımlarına ait POM görüntüleri a)0,5 phr koajan içeren karışımlar b)2 phr koajan içeren karışımlar

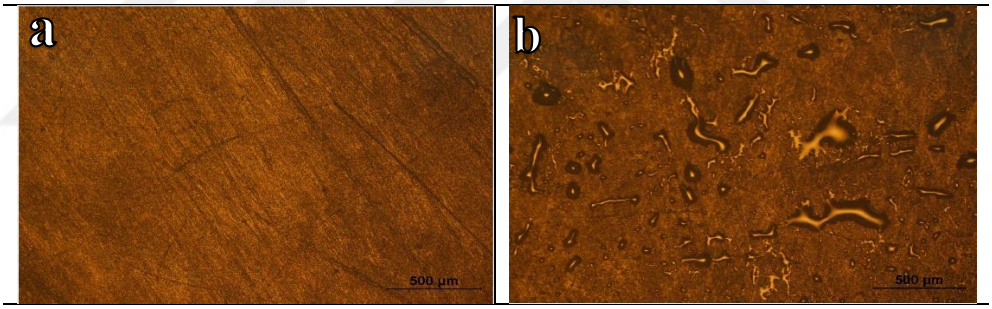
**LDPE/EGDMA/PRX**



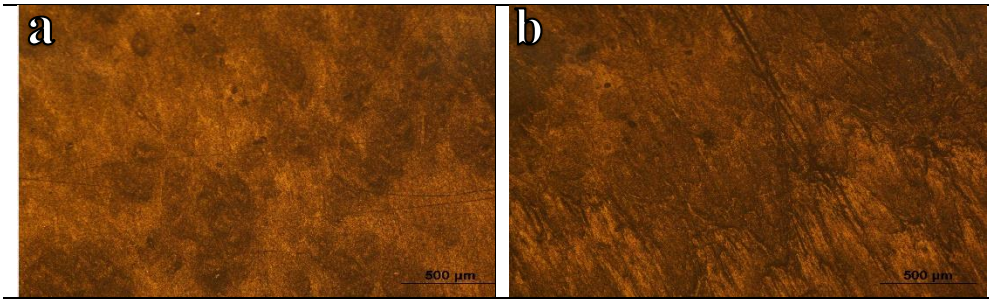

**LDPE/DEGDMA/PRX**



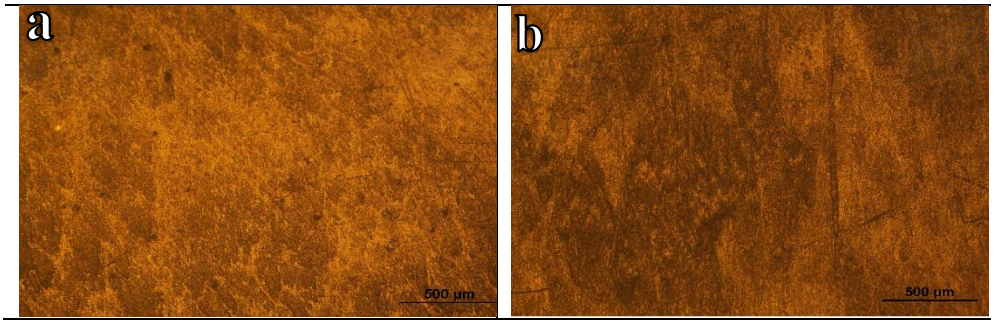

**LDPE/TEGDMA/PRX**




**LDPE/PEGDMA/PRX**

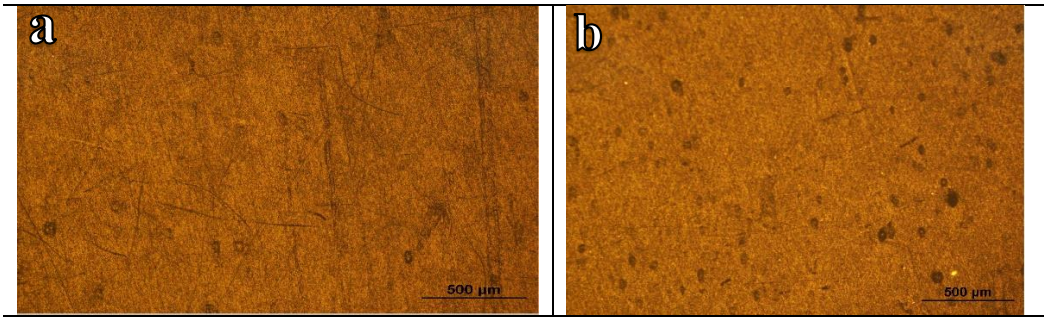



**LDPE/PB/PRX**

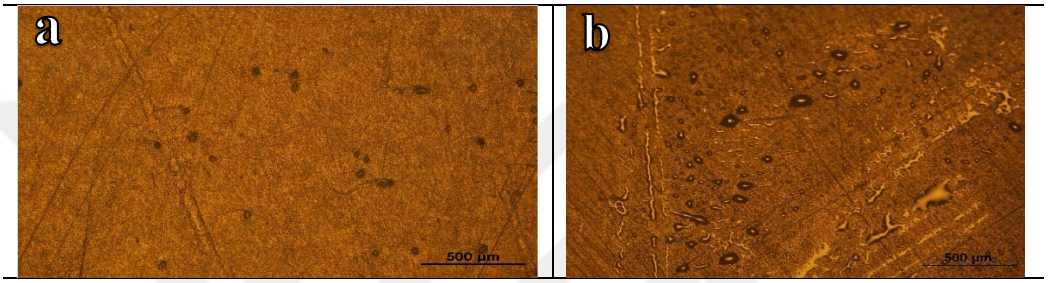


Tablo 3.14. LLDPE-C8/Koajan/PRX karışımlarına ait POM görüntüleri a)0,5 phr koajan içeren karışımlar b)2 phr koajan içeren karışımlar

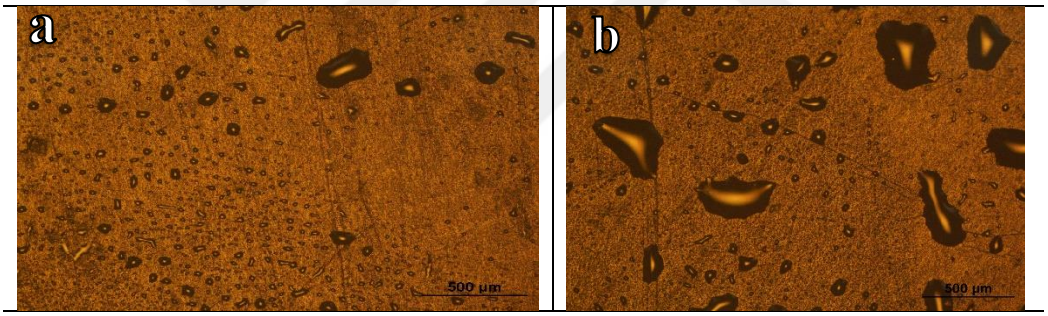
**LLDPE-C8/EGDMA/PRX**



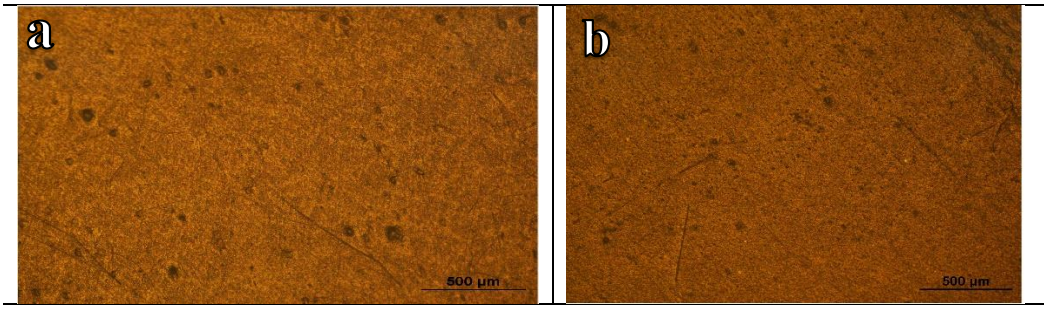

**LLDPE-C8/DEGDMA/PRX**



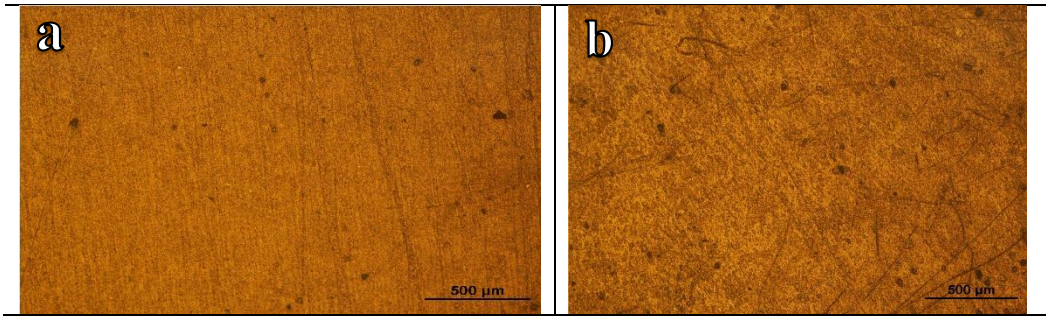

**LLDPE-C8/TEGDMA/PRX**




**LLDPE-C8/PEGDMA/PRX**

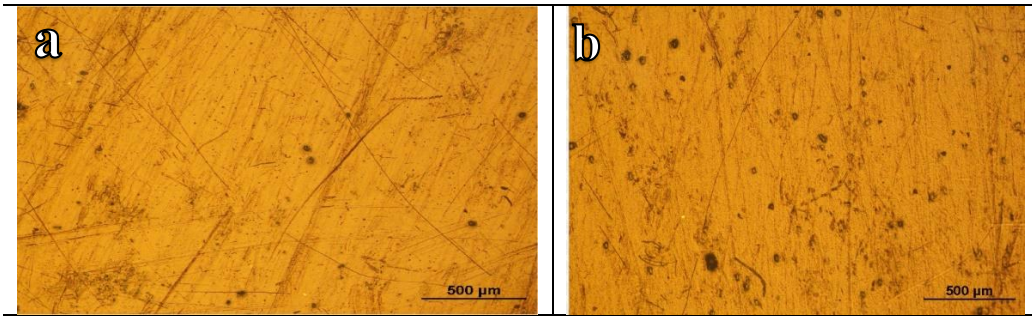



**LLDPE-C8/PB/PRX**

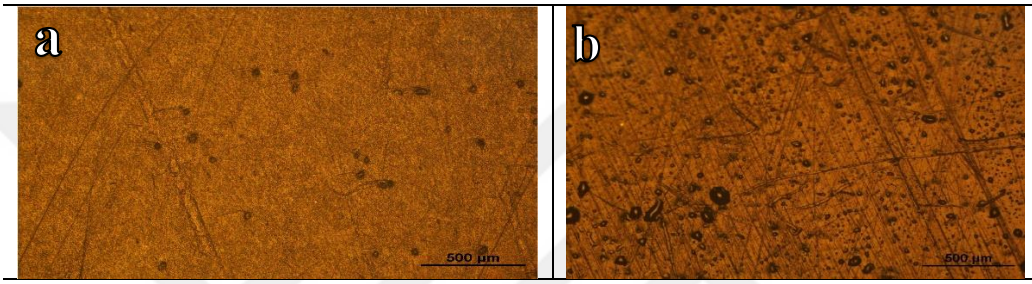


Tablo 3.15. LLDPE-C6/Koajan/PRX karışımlarına ait POM görüntüleri a)0,5 phr koajan içeren karışımlar b)2 phr koajan içeren karışımlar

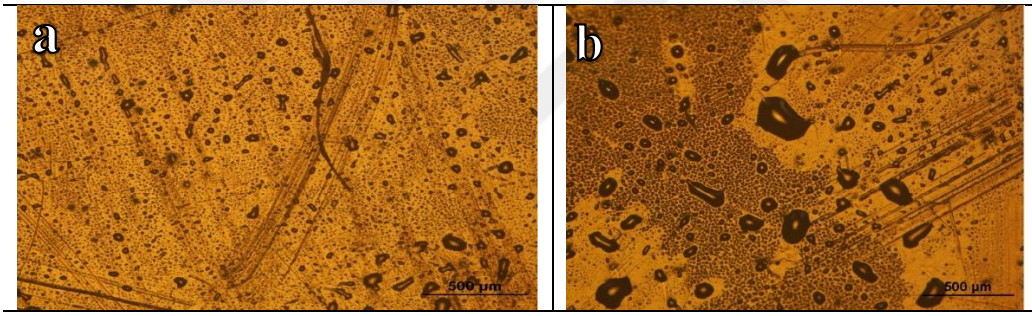
**LLDPE-C6/EGDMA/PRX**



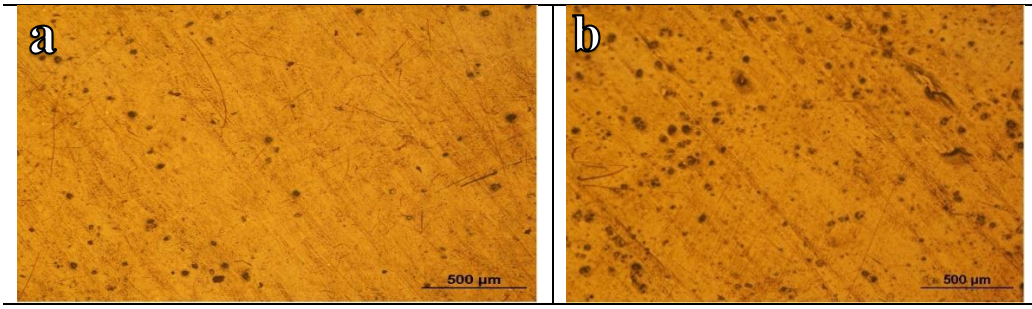

**LLDPE-C6/DEGDMA/PRX**



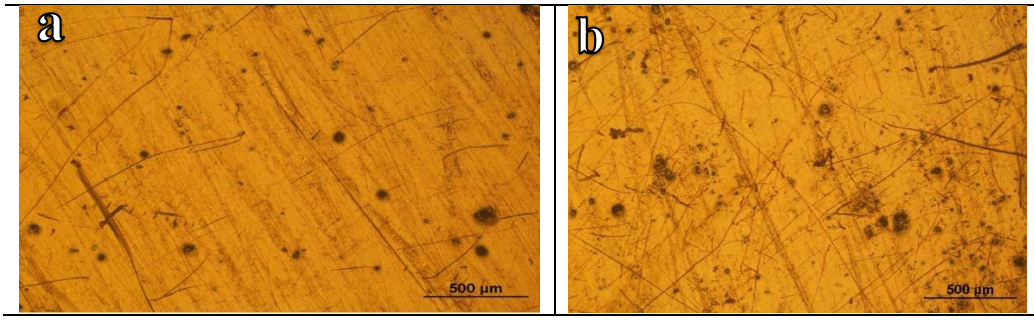

**LLDPE-C6/TEGDMA/PRX**




**LLDPE-C6/PEGDMA/PRX**




**LLDPE-C6/PB/PRX**



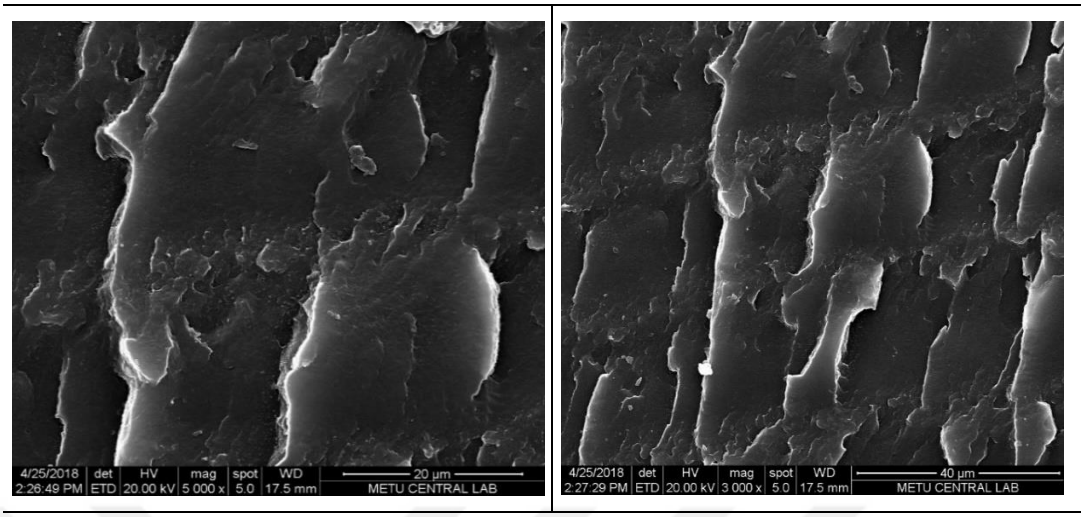
### 3.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

LDPE/2 TEGDMA/PRX karışımlarının kırılma yüzeylerine ait elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 3.36'da gösterilmektedir. Kırılma yüzeyinde derin çatlakların yanı sıra çatlaklar arasında plastik deformasyona uğramış bölgeler de görülmektedir. Kırılma yüzeyinde herhangi bir faz ayrımını işaret eden bir bulguya rastlanmamaktadır. LDPE/2 PEGDMA/PRX karışımlarında ise çatlaklar arasında kalan bölgede plastik deformasyonların yanı sıra boyutları 1 mikronun altında olan ikinci bir fazın da varlığı görülebilmektedir. Bu ikinci fazın PEGDMA olduğu düşünülmektedir. LDPE/2 PB/PRX karışımları incelendiğinde, karışımın homojen bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Plastik deformasyon, diğer karışımlarda olduğu gibi belirgindir. Faz ayrımı gözlenmemektedir.

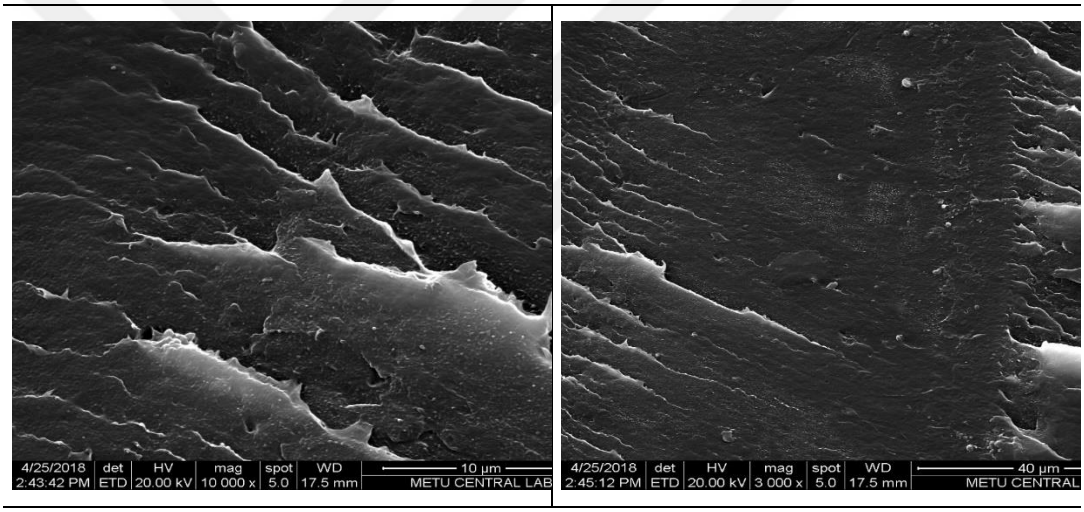
Şekil 3.37'de TEGDMA, PEGDMA ve PB koajanları içeren LLDPE-C8 matrisli karışımların farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri sergilenmektedir. LLDPE-C8/2 TEGDMA/PRX karışımlarında tamamen plastik deformasyonun hakim olduğu gözlenmektedir. Karışımın homojen olduğu görülmekle birlikte herhangi bir faz ayrımı gözlenmemektedir. Benzer bir biçimde LLDPE-C8/2 PEGDMA/PRX ve LLDPE-C8/2 PB/PRX karışımlarında da faz ayrımı gözlenmezken deformasyon türü sünektir.

Şekil 3.38'de TEGDMA, PEGDMA ve PB koajanları içeren LLDPE-C6 matrisli karışımların farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri gösterilmektedir. Koajan türünden bağımsız olarak, tüm karışımlarda tek fazlı bir kırılma yüzey morfolojisi elde edilmiştir. Faz ayrımı gözlenmemektedir. Oluşan kırılma sünektir.

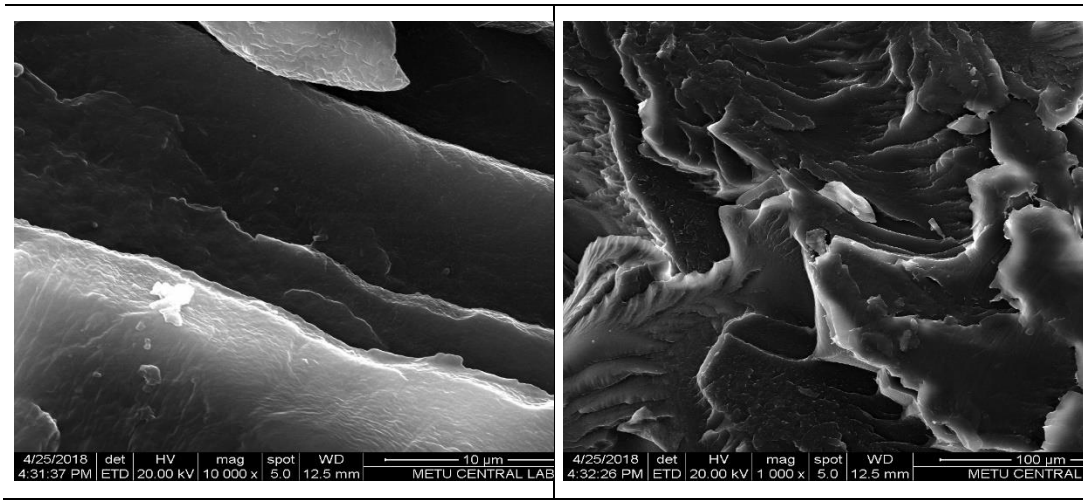
**LDPE/2 TEGDMA/PRX**




**LDPE/2 PEGDMA/PRX**

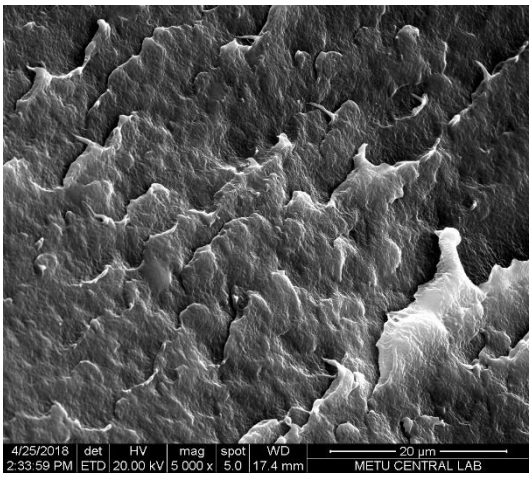


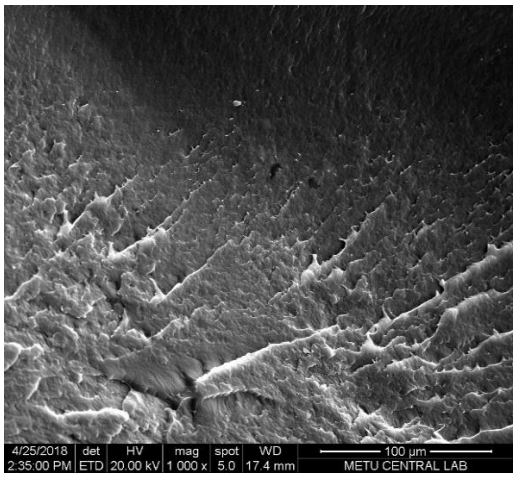

**LDPE/2 PB/PRX**



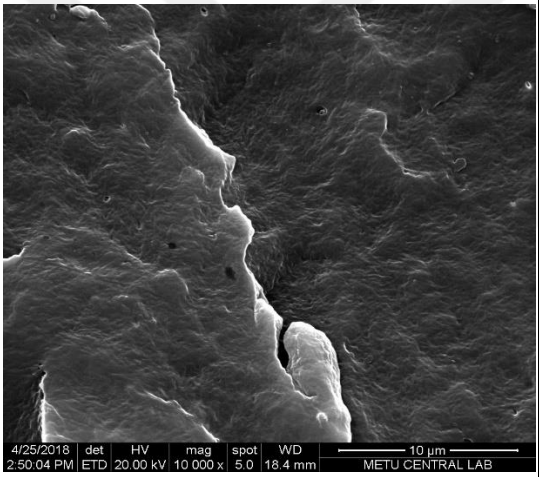

Şekil 3.36. TEGDMA, PEGDMA ve PB içeren LDPE matrisli karışımların SEM görüntüleri

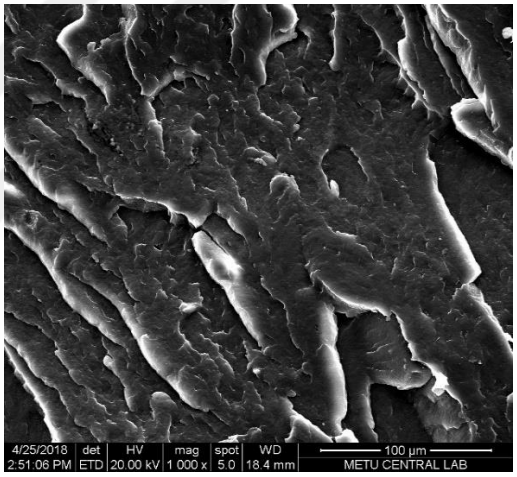
**LLDPE-C8/2 TEGDMA/PRX**



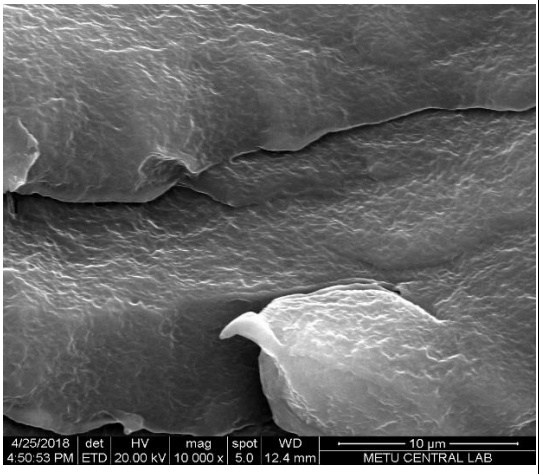



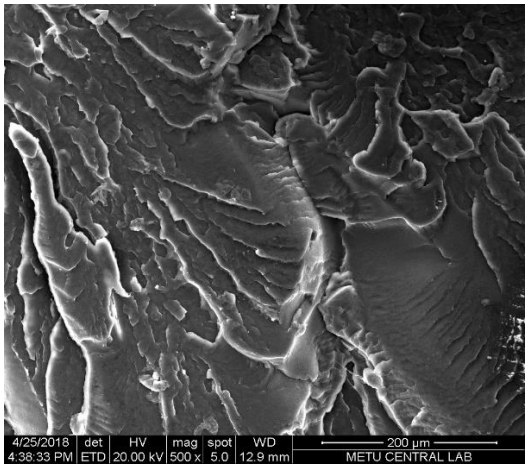

**LLDPE-C8/2 PEGDMA/PRX**



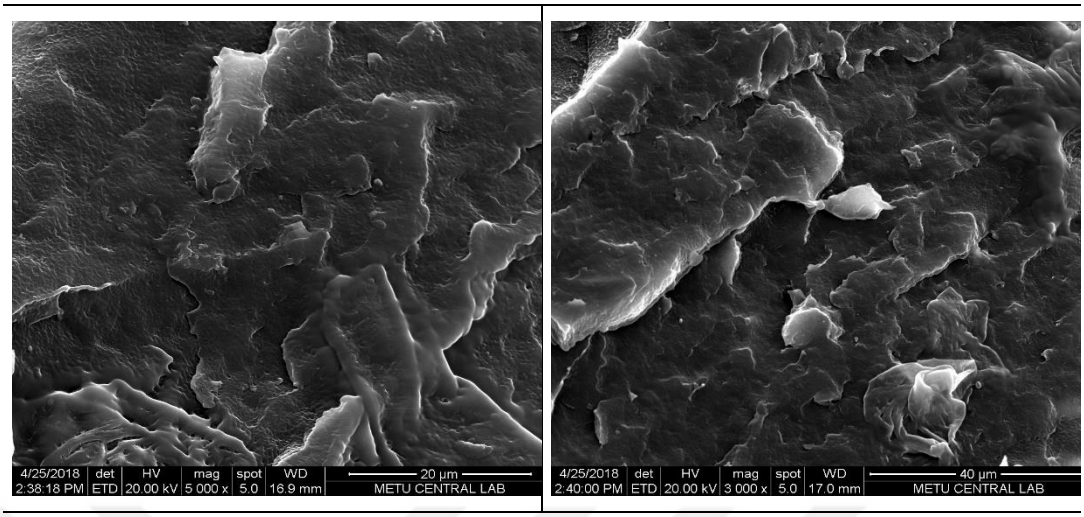

**LLDPE-C8/2 PB/PRX**



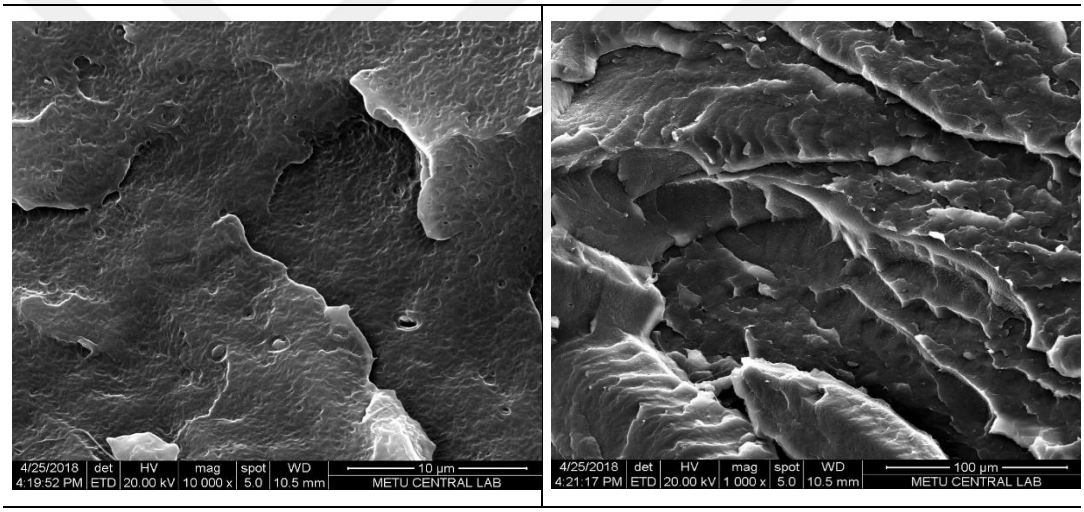




Şekil 3.37. TEGDMA, PEGDMA ve PB içeren LLDPE-C8 matrisli karışımların SEM görüntüleri

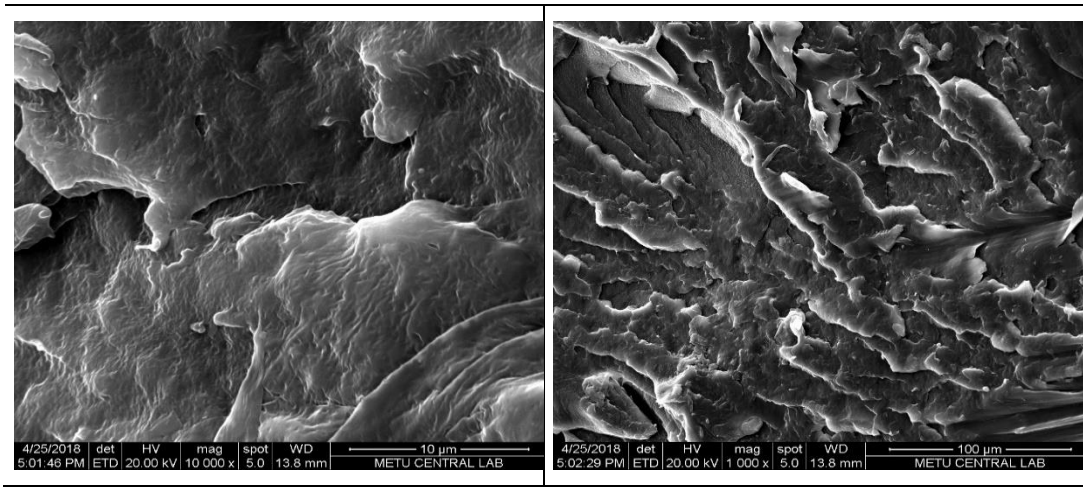
**LLDPE-C6/2 TEGDMA/PRX**




**LLDPE-C6/2 PEGDMA/PRX**




**LLDPE-C6/2 PB/PRX**




Şekil 3.38. TEGDMA, PEGDMA ve PB içeren LLDPE-C6 matrisli karışımların SEM görüntüleri

# 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında erime sıcaklığı düşük olan PE'nin hem dezavantaj oluşturan özelliklerini iyileştirmek hem de farklı koajan türleri kullanarak çapraz bağlanma verimliliğini arttırmak hedeflenmiştir. Bu amaçla reolojik, mekanik, termal, yapısal ve morfolojik özellikleri çeşitli testler yardımıyla incelenmiştir.

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

FTIR analizleri sonucunda LLDPE-C6 matrisi ile hazırlanan karışımlarda çapraz bağlanma etkileşimleri gözlenememiştir. LDPE ve LLDPE-C8 matrisleri ile hazırlanan karışımlarda çapraz bağlanma ile meydana gelen halka açılımları ve yapısal değişikler incelenebilmiştir. Koajanların içerdiği C=C ve C=O bağlarının reaksiyona girerek polimerik matris yapısına katıldığı FTIR sonucunda elde edilen spektrum piklerinden gözlenebilmiştir.

Reometre analizleri sonucunda; 2 phr oranında koajan kullanıldığında diğer oranlara kıyasla çapraz bağlanmanın daha fazla gerçekleştiği ve özellikle EGDMA, PEGDMA ve PB koajanlarının çapraz bağlanmaya diğer koajanlara nazaran daha fazla katkısı olduğu görülmüştür. EGDMA, PEGDMA ve PB ilaveli LDPE/PRX karışımlarında, koajan oranının artmasıyla depo modülünün ve buna bağlı olarak kompleks viskozite ve çapraz bağ yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir. LDPE/PRX karışımlarında en yüksek çapraz bağ yoğunluğu 2 phr PB ilavesinde izlenmiştir. LLDPE-C6/PRX karışımları için en yüksek çapraz bağlanma 2 phr PEGDMA; LLDPE-C8/PRX karışımları için ise 2 phr PB ilavesinde görülmüştür. Bu üç tür matris içerisinde ise 36,1mol/$cm^3$'lük çapraz bağ yoğunluğu ile LLDPE-C6 matrisi en yüksek değere sahiptir. LDPE-C6 matrisi, LDPE ve LLDPE-C8'e göre daha kısa etilen yan dalları içerdiği için zincir karmaşıklığı daha azdır ve bu nedenle çapraz bağlanma reaksiyonlarına daha kolay girebilmektedir.

Termal testler sonucunda çapraz bağlanmış karışımların kristalinite ve kristal kalınlığının koajan miktarından bağımsız olduğu görülmüştür. Koajan türü ve yüzdesinden bağımsız olarak kristalinite yüzdesi ele alındığında, koajan içeren karışımlarında yüzde kristalinitesinin arttığı gözlenmiştir. Bu artış PE zincirlerinin koajanlar varlığında, koajanların plastikleştirici etkisi sebebiyle eriyik viskozitesinde meydana gelen düşmeden dolayı ortaya çıktığı düşünülmektedir. Ayrıca çapraz bağlanma ile birlikte en belirgin değişiklik erime başlangıç sıcaklıklarında gözlenmiştir. Meydana gelen çapraz bağlanma, karışımların erime başlangıç sıcaklıklarında 5-6$^{o}$C'lik bir düşüş izlenmiştir. Ancak erime başlangıç sıcaklığındaki düşme ile kullanılan koajan türü ve koajan miktarı arasında bir korelasyon ise tespit edilememiştir.

Termogravimetrik analiz sonucunda ise tüm karışımların tek adımda bozunmaya uğradığı görülmüştür. XLLDPE-C6/2EGDMA/PRX karışımının, ağırlığının %5'ini kaybettiği sıcaklığı diğer karışımlara kıyasla daha düşük olduğu için termal dayanım açısından daha zayıf olduğu düşünülmektedir.

Çekme testi sonuçlarına göre LDPE/PRX karışımlarında, etilen glikol türevi koajan ilavesinin artmasıyla kopma dayanımı ve uzama değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Bunun sebebi glikol türevi koajanların plastikleştirici etkiye sebep olmasıdır. Ayrıca LLDPE-C8/PRX karışımlarında koajan ilavesiyle uzama ve dayanım değerlerinin arttığı; LLDPE-C6/PRX karışımda ise PEGDMA ilavesiyle çapraz bağ yoğunluğunun artmasına bağlı olarak, uzama ve dayanımın düştüğü görülmüştür.

Jel tayini sonuçlarına göre en yüksek % jel oranı LLDPE-C6 matrisli karışımlarda görülmüştür. LLDPE-C6'nın zincir yapısının diğer matris türlerine göre daha kısa yan dallara sahip olması sebebiyle çapraz bağlanma reaksiyonlarına daha kolay girebildiği düşünülmektedir.

SEM görüntülerine göre, LDPE matrisli LDPE/2 PEGDMA/PRX karışımında ikincil bir faz varlığı gözlenmiştir. Bu ikincil fazın PEGDMA olduğu düşünülmektedir. LLDPE-C6 ve LLDPE-C8 matrisli karışımlar ise homojendir, herhangi bir faz ayrımı görülmemiştir. LDPE, LLDPE-C6 ve LLDPE-C8 matrisli karışımların tamamında plastik deformasyon gözlenmiştir.

Genel bir değerlendirme yapılacak olursa, çalışmada kullanılan esnek moleküler yapılı koajanlar arasından PEGDMA ve PB'nin, diğer koajanlara göre çapraz bağlanmayı arttırdığı tez çalışması kapsamında öngörülmektedir.

Bu çalışma boyunca kazanılan deneyim sayesinde, ileride yapılabilecek çalışmalara yardımcı olması amacıyla aşağıda birtakım öneriler yapılmaktadır:

- PE'nin düşük erime sıcaklığına sahip olması sebebiyle endüstriyel uygulamalarda kullanımı kısıtlanmaktadır. Bu olumsuzluğu ortadan kaldırmak için çeşitli çapraz bağlama yöntemleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada PRX ile çapraz bağlama yöntemi kullanılmıştır ve PRX olarak BCUP seçilmiştir. BCUP'ye alternatif olarak farklı PRX türleri ve miktarı denenerek PE'nin çapraz bağlanma verimi incelenebilir.
- PE matris/Koajan/PRX karışımlarında; koajanların, karışım özellikleri üzerine etkisinin daha açık görülebilmesi açısından koajan oranı arttırılarak çalışılabilir.
- Kullanılan koajanların yüzeye çıkmasını engellemek amacıyla PE matris ile daha uyumlu koajanlar seçilebilir.

## KAYNAKLAR


[1] Krupa I., Luyt A. S., Mechanical Properties of Uncrosslinked and Crosslinked Linear Low-Density Polyethylene/Wax Blends, *Journal of Applied Polymer Science,* 2001, **81**, 973-980.

[2] Krupa I., Luyt A. S., Thermal Properties of Uncross-linked and Cross-linked LLDPE/Wax Blends, *Polymer Degradation and Stability*, 2000, **70**, 111-117.

[3] Kuklick T. R., *The Medical Device R&D Handbook,* 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2013.

[4] Yam K. L., *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology,* 3rd ed., John Wiley & Sons Inc., USA, 2009.

[5] Soares J. B. P., Mckenna T. F. L., *Polyolefin Reaction Engineering,* Wiley-VCH Verlag & Co., Weinheim, 2012.

[6] Tolinski M., *Additives for Polyolefins,* 2nd ed, Elsevier Inc., USA, 2015.

[7] Chodak I., Properties of Crosslinked Polyolefin-Based Materials, *Progress in Polymer Science*, 1995, **20**, 1165-1199.

[8] Lazar M., Rado R., Rychly J., Crosslinking of Polyolefins, *Advances in Polymer Science*, 1990, **95**, 149-197.

[9] Abou Zeid H. M., Ali Z. I., Abdel Maksoud T. M., Khafagy R. M., Structure-Property Behavior of Polyethylene Exposed to Different Types of Radiation, *Journal of Applied Polymer Science,* 2000, **75**, 197-200.

[10] Yanez-Flores I. G., Ibarra-Gomez R., Rodiriguez-Fernandez O. S., Gilbert M., Peroxide crosslinking of PVC Foam Formulations, *European Polymer Journal*, 2000, **36**, 2235-2241.

[11] Lenas L. P., Evaluation of Cross-linking Coagents in Ethylene-Propylene Rubber, *I &EC Product Research and Development*, 1963, **2**(3), 202-208.

[12] Chodak I., Lazar M., Capla M., Crosslinking of Polypropylene Initiated by Peroxide in the Presence of Thiurea as a Coagent, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1991, **29**, 581-583.

[13] Vasile C., Pascu M., *Practical Guide to Polyethylene*, Rapra Technology, Shrewsbury, 2005.

[14] Zhang Y., Polyolefin Formulations for Improved Foaming: Effects of Molecular Structure and Material Properties, PhD Thesis, Queen's University, Kingston, 2013.

[15] Isac S., Modification of Polyethylenes by Reactive Extrusion, PhD Thesis, Cochin University, Cochin, 2001.

[16] Cicogna F., Coiai S., Moliterni D., Ruggeri G., Coltelli M. B., Lazzeri A., Passaglia E., Co-agent Mediated Functionalization of LDPE/iPP Mixtures for Compatibilization of WEEE-recovered Polyvinylchloride, *Polymer International*, 2016, **65**, 621-630.

[17] Malpass D. B., *Introduction to Industrial Polyethylene,* Scrivener Publishing LLC., Salem, 2010.

[18] Wilfong D. L., Crystallization Mechanisms for LLDPE and Its Fractions, Journal of *Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1990, **28**, 861-870.

[19] http://www.academia.edu, (Ziyaret tarihi: 22 Mart 2018).

[20] Peacock A. J., *Handbook of Polyethylene Structures, Properties, and Applications*, Marcel Dekker Inc., New York, 2000.

[21] Leeuwen P. W. N. M., Clement N. D., Tschan M. J. L., New Processes for the Selective Production of 1-Octene, *Coordination Chemistry Reviews,* 2011, **255**, 1499-1517.

[22] Svoboda P., Poongavalappil S., Theravalappil R., Svobodova D., Mokrejs P., Effect of Octene Content on Peroxide Crosslinkinf of Ethylene-Octene Copolymers, *Polymer International,* 2013, **62**(2), 184-189.

[23] Msakni A., Chaumont P., Cassagnau P., Crosslinking of Ethylene-Octene Copolymers Under Dynamic Conditions: A New Way to Access Polymeric Hyperbranched Structure, *Polymer Engineering and Science,* 2006, **46**, 1530-1540.

[24] Kumar S., Pandya M. V., Thermally Recoverable Crosslinked Polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science,* 1997, **64**, 823-829.

[25] Miltz J., Narkis M., Characterization of Unloaded Crosslinked Polyethylene, *Polymer,* 1968, **9**, 173-176.

[26] Shieh Y. T., Chen J. S., Lin, C. C., Thermal Fractionation and Crystallization Enhancement of Silane-Grafted Water-Crosslinked Low-Density Polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science,* 2001, **81**, 591-599.

[27] Ramos V. D., Costa H. M., Pereira A. O., Rocha M. C. G., Gomes A. S., Study of Low Concentrations of Dicumyl Peroxide on the Molecular Structure Modification of LLDPE by Reactive Extrusion, *Polymer Testing*, 2004, **23**, 949-955.

[28] Chung T. C. M., Functional Polyolefins for Energy Applications, *Macromolecules*, 2013, **46**(17), 6671-6698.

[29] Cossee P., Ziegler-Natta Catalysis I. Mechanism of Polymerization of α-Olefins with Ziegler-Natta Catalysts, *Journal of Catalysis*, 1964, **3**, 80-88.

[30] Natta G., Kinetic Studies of α-Olefins Polymerization, *Journal of Polymer Science*, 1959, **34**, 21-48.

[31] Claverie J. P., Schaper F., Ziegler-Natta Catalysis: 50 Years After the Nobel Prize, *MRS Bulletin*, 2013, **38**(3), 213-218.

[32] Shamiri A., Chakrabarti M. H., Jahan S., Hussain M. A., Kaminsky W., Aravind P. V., Yehye W. A., The Influence of Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts on Polyolefin Structure, Properties, and Processing Ability, *Materials*, 2014, **7**, 5069-5108.

[33] Subramaniam C., Morphology, Crystallization and Melting Behaviors of Random Copolymers of Ethylene with 1-Butene, 1-Pentene and 1-Hexene, PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, 1999.

[34] Parvez M. A., Rahaman M., Soares J. B. P., Hussein I. A., Suleiman M. A., Effect of Long Chain Branching on the Properties of Polyethylene Synthesized via Metallocene Catalysis, *Polymer Science Series B*, 2014, **56**(6), 707-720.

[35] Moncada E., Quijada R., Retuert J., Comparative Effect of Metallocene and Ziegler-Natta Polypropylene on the Exfoliation of Montmorillonite and Hectorite Clays to Obtain Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **103**, 698-706.

[36] Smedberg A., Hjertberg T., Gustafsson B., Effect of Molecular Structure and Topology on Network Formation in Peroxide Crosslinked Polyethylene, *Polymer*, 2003, **44**, 3395-3405.

[37] Paredes B., Soares J. B. P., Grieken R., Carrero A., Suarez I., Characterization of Ethylene-1-Hexene Copolymers Made with Supported Metallocene Catalysts: Influence of Support Type, *Macromolecular Symposia*, 2007, **257**, 103-111.

[38] Yan D., Wang W. J., Zhu S., Effect of Long Chain Branching on Reological Properties of Metallocene Polyethylene, *Polymer*, 1999, **40**, 1737-1744.

[39] Wagner J. R., *Multilayer Flexible Packaging*, 2nd ed., Elsevier Inc., USA, 206.

[40] Adhikari R., Morphology of Ethylene/1-Octene Copolymers and Their Blends with High Density Polyethylene: A microscopic Evaluation, *Journal of Nepal Chemical Society*, 2012, **30**, 5-12.

[41] Craig I. H., White J. R., Crystallization and Chemi-Crystallization of Recycled Photodegraded Polyethylenes, *Polymer Engineering and Science,* 2005, **45**, 588-595.

[42] Cran M. J., Bigger S. W., Scheirs J., Characterizing Blends of Linear Low-Density and Low-Density Polyethylene by DSC, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2005, **81**, 321-327.

[43] Stadler F., Gabriel C., Münstedt H., Influence of Short-Chain Branching of Polyethylenes on the Temperature Dependence of Rheological Properties in Shear, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2007, **208**, 2449-2454.

[44] Gownder M., Branching of LLDPE as Studied by Crystallization-Fractionation and Its Effect on Mechanical Properties of Films, *Journal of Plastic Film & Sheeting,* 2001, **17**, 53-61.

[45] Gupta P., Wilkes G. L., Sukhadia A. M., Krishnaswamy R. K., Lamborn M. J., Wharry S. M., Tso C. C., DesLauriers P. J., Mansfield T., Beyer L. F., Does the length of the short chain branch affect the mechanical properties of linear low density polyethylenes? An investigation based on films of copolymers of ethylene/1-butene, ethylene/1-hexene and ethylene/1-octene synthesized by a single site metallocene catalyst, *Polymer,* 2005, **46**, 8819-8837.

[46] Cheng S., Phillips E., Parks L., Improving Processability of Polyethylenes by Radiation-Induced Lon Chain Branching, *Radiation Physics and Chemistry*, 2009, **78**, 563-569.

[47] Hirabayashi H., Iguchi A., Yamada K., Nishimura H., Ikawa K., Hidekazu H., Study on the Structure of Peroxide Cross-linked Polyethylene Pipes with Several Stabilizers, *Materials Sciences and Applications,* 2013, **4**, 497-503.

[48] https://www.sigmaaldrich.com, (Ziyaret tarihi: 2 Nisan 2018).

[49] Whelton A. J., Dietrich A. M., Gallagger D. L., Contaminant Diffusion, Solubility and Material Property Differences Between HDPE and PEX Potable Water Pipes, *Journal of Environmental Engineering,* 2010, **136**(2), 227-237.

[50] Kotzev G., Studies of Mechanical Properties and Melting Behaviour of Foamed and Crosslinked LDPE/PP Blends, *Cellular Polymers,* 2002, **21**(6), 431-443.

[51] Liu S. Q., Gong W. G., Zhend B. C., The Effect of Peroxide Cross-linking on the Proeprties of Low-Density Polyethylene, *Journal of Macromolecular Science Part B,* 2014, **53**(1), 67-77.

[52] Aljoumaa K., Ajji Z., Mechanical and Electrical Properties of Gamma-Irradiated Silane Crosslinked Polyethylene (Si-XLPE), *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2016, **307**, 1391-1399.

[53] Rado R., Lazar M., The Decomposition of Benzoyl Peroxide in Polyethylene, *Journal of Polymer Science Part A,* 1960, **45**(145), 257-258.

[54] Tamboli S. M., Mhaske S. T., Kale D. D., Crosslinked Polyethylene, *Indian Journal of Chemical Technology*, 2004, **11**, 853-864.

[55] Morsheidan J., Hoseinpour P. M., Polyethylene Cross-linking by Two-Step Silane Method: A Review, *Iranian Polymer Journal*, 2009, **18**(2), 103-128.

[56] Peacock A. J., The Chemistry of Polyethylene, *Journal of Macromolecular Science Part C: Polymer Reviews*, 2001, **41**(4), 285-323.

[57] Van der Hoff B. M. E., Reactions Between Peroxide and Polydiolefins, *I &EC Product Research and Development*, 1963, **4**(2), 273-278.

[58] https://www.polymerchemistry.akzonobel.com, (Ziyaret tarihi: 15 Şubat 2018).

[59] Molinari E. C., Failla M. D., Tuckart W. R., The Effect of Crosslinks on the Sliding Wear of High-Density Polyethylene, *Tribology Letters*, 2016, **64**(27), 26-27.

[60] Do I. H., Yoon L. K., Kim B. K., Jeong H. M., Effect of Viscosity Ratio and Peroxide/Coagent Treatment in PP/EPR/PE Ternary Blends, *European Polymer Journal*, 1996, **32**(12), 1387-1393.

[61] Koltuksuz B., Preparation of Crosslinkable High Density Polyethylene and Polypropylene Polyblends, Master's Thesis, Middle East Technical University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara, 2015, 418321.

[62] Alvarez Grima M. M., Novel Co-agents for Improved Properties in Peroxide Cure of Saturated Elastomers, PhD Thesis, Twente University, Enschede, 2007.

[63] Khonakdar H. A., Morsheidan J., Wagenknecht U., Jafari S. H., An Investigation of Chemical Crosslinking Effect on Properties of High-Density Polyethylene, *Polymer*, 2003, **44**, 4301-4309.

[64] http://pcpds.akzonobel.com, (Ziyaret tarihi: 6 Nisan 2018).

[65] De Risi F. R., Noordermeer J. W. M., Effect of Methacrylate Co-agent on Peroxide Cured PP/EPDM Thermoplastic Vulcanizates, *Rubber Chemistry and Technology*, 2017, **80**(1), 83-99.

[66] Gard J. C., Denizet I., Mammeri M., Development of a XLPE Insulating with Low Peroxide by Products, *9th International Conference on Insulated Power Cables*, Montereau, France, 21-25 June 2015.

[67] Wu J., Wu Z. L., Yang H., Zheng Q., Crosslinking of Low Density Polyethylene with Octavinyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane as the Crosslinker, *RSC Advances*, 2017, **4**, 44030-44038.

[68] 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.

[69] Mitra S., Ghanbari-Siahkali A., Kingshott P., Rehmeier H. K., Abildgaard H., Almdal K., Chemical Degradation of Crosslinked Ethylene-Propylene-Diene Rubber in an Acidic Environment. Part II. Effect of Peroxide Crosslinking in the Presence of a Coagent, *Polymer Degradation and Stability,* 2006, **91**, 81-93.

[70] Vieira E. R., Mantovani J. D, Camaro Forte M. M., Comparison Between Peroxide/Coagent Cross-linking System and Sulfur for Producing Tire Treads from Elastomeric Compounds, *Journal of Elastomer & Plastics,* 2015, **47**(4), 347-359.

[71] Ghasemi I., Morsheidan J., The Effect of the Peroxide Cross-linking of LDPE, *Iranian Polymer Journal,* 2003, **12**(2), 119-125.

[72] Loan L. D., Peroxide Crosslinking Reactions of Polymers, Editors: Rado R., *Chemical Transformation of Polymers*, 1st ed, Butterworth-Heinemann, Bratislava, 173-180, 1972.

[73] 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.

[74] Henning S. K., The Use of Coagent in the Radical Cure of Elastomers, *56th International Wire & Cable Symsposium,* Florida, USA, 11-14 November 2007.

[75] Babu R. R., Singha N. K., Naskar K., Dynamically Vulcanized Blends of Polypropylene and Ethylene Octene Copolymer: Influence of Various Coagents on Thermal and Rheological Characteristics, *Journal of Applied Polymer Science,* 2010, **117**, 1578-1590.

[76] Babu R. R., Singha N. K., Naskar K., Influence of 1,2-Polybutadiene as Coagent in Peroxide Cured Polypropylene/Ethylene Octene Copolymer Thermoplastic Vulcanizates, *Materials and Design,* 2010, **31**, 3374-3382.

[77] Melo R. P., Marques M. F. V., PEX Synthesized via Peroxide for Oil Pipes, Starting from Different Commercial Polyethylenes: Influence of Comonomer and Catalyst Type, *Macromolecular Symposia,* 2011, **299**(300), 246-253.

[78] Murgic Z. H., Jelencic J., Murgic L., The Mechanisim of Triallylcyanurate as a Coagent in EPDM Peroxide Vulcanization, *Polymer Engineering and Science,* 1998, **38**(4), 689-692.

[79] Lyamkin D. I., Skroznikov S. V., Zhemerikin A. N., Cherkashin P. A., Cherepennikov S. V., The Effect of Ethylene Copolymers on the Proeprties of Crosslinking Polyolefin Composites Modified with Trimethylolpropane

Trimetacrylate, *International Polymer Science and Technology*, 2016, **43**(3), 9-12.

[80] Marcilla A., Garcia-Quesada J. C., Hernandez J., Ruiz-Femenia R., Perez J. M., Study of Polyetylene Crosslinking with Polybutadiene as Coagent, *Polymer Testing*, 2005, **24**, 925-931.

[81] Suyama S., Ishigaki H., Watanabe Y., Nakamura T., Crosslinking of Polyethylene by Dicumyl Peroxide in the Presence of 2,4-Diphenyl-4-methyl-1-pentene, *Polymer Journal*, 1995, **27**(4), 371-375.

[82] Suyama S., Ishigaki H., Watanabe Y., Nakamura T., Mechanism for the Peroxide-Initiated Crosslinking of Polyethylene in the Presence of 2,4-Diphenyl-4-methyl-1-pentene, *Polymer Journal*, 1995, **27**(5), 503-507.

[83] Shanmugan K. V. S., Peroxide Curable Butyl Rubber Derivatives, PhD Thesis, Queen's University, Kingston, 2012.

[84] Babu R. R., Singha N. K., Naskar K., Studies on the Influence of Structurally Different Peroxides in Polypropylene/Ethylene Alpha Olefin Thermoplastic Vulcanizates (TPVs), *eXPRESS Polymer Letters*, 2008, **2**(3), 226-236.

[85] Yoo Y., Hong G. H., Hur S. R., Kim Y. S., Lee S. G., Kim H. J. Lee J. H., Preparation of Acrylic Copolymers and Crosslinking Agents and Properties as Film, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **112**, 1587-1594.

[86] Rauwendaal C., *Polymer Extrusion*, 5th ed., Hanser Publishers, Münich, 2013.

[87] Rauwendaal C., Gonzalez-Nunez R., Rodrigue D., Polymer Processing:Extrusion, Editors: Matyjaszewski K., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 4th ed., John Wiley & Sons Inc., 1-64, 2017.

[88] Brüning K., *In-situ Structure Characterization of Elastomers during Deformation and Fracture*, 1st ed., Springer International Publishing, Switzerland, 2014.

[89] Brown R., *Handbook of Polymer Testing*, 1st ed., Rapra Technology Limited, UK, 2002.

[90] Davis J. R., *Tensile Testing*, 2nd ed., ASM International, Ohio, 2004.

[91] Gill P., Moghadam T. T., Ranjbar B., Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience, *Journal of Biomolecular Techniques*, 2010, **21**, 167-193.

[92] Danley R. L., New Heat Flux DSC Measurment Technique, *Thermochimica Acta*, 2003, **395**, 201-208.

[93] Spink C. H., Differential Scanning Calorimetry, *Methods in Cell Biology*, 2008, **84**, 115-141.

[94] Prime R. B., Bair H. E., Vyazovkin S., Gallagher P. K., Riga A., Thermogravimetric Analysis (TGA), Editors: Prime R. B., Menczel J. D., *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications,* 1st ed., John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 241-317, 2009.

[95] Brown M. E., *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*, 1st ed., Croft Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.

[96] Shanbhag S., Analytical Rheology of Polymer Melts: State of Art, *International Scholarly Research Network Materials Science*, 2012, **2012**, 1-24.

[97] Dealy J. M., Wissbrun K. F., *Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing: Theory and Applications,* 1st ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999.

[98] Duygu D., Baykal T., Açıkgöz İ., Yıldız K., Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy for Biological Studies, *Gazi University Journal of Science*, 2009, **22**(3) 117-121.

[99] Berthomieu C., Hienerwadel R., Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, *Photosynthesis Research*, 2009, **101**, 157-10.

[100] Croft W. J., *Under the Microscope: A Brief History of Microscopy*, World Scientific Publishing Co., Singapore, 2006.

[101] Nandi S., Winter H. H., Swelling Behaviour of Partially Cross-Linked Polymers: A Ternary System, *Macromolecules*, 2005, **38**, 4447-4455.

[102] D2765-16, Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics, *American Society for Testing and Materials.* USA, 2011.

[103] Carlon R. A., Polarized Light Microscopy, Editors: Carlon R. A., *Pharmaceutical Microscopy,* 1st ed., Springer-Verlag, New York, 7-64, 2011.

[104] Shameli K., Ahmad M., Jazayeri S. D., Sedaghat S., Shabanzadeh P., Jahangirian H., Mahdavi M., Abdollahi Y., Synthesis and Characterization of Polyethylene Glycol Mediated Silver Nanoparticles by the Green Method, *International Journal of Molecular Sciences*, 2012, **13**, 6639-6650.

[105] Kaminski K., Paluch M., Wrzallik R., Ziolo J., Bogoslovov R., Rolad C. M., Pressure-Induced Polymerization of Tetraethylene Glycol Dimethacrylate, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2008, **46**, 3795-3801.

[106] Huang C., Sun Y., Huang W., Curing Kinetics of the Synthesis of Poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) with Ethylene Glycol Dimethacrylate (EGDMA) as a Crosslinking Agent, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry,* 1997, **35**, 1873-1889.

[107] Charlesworth J. M., Effect of Crosslink Density on Molecular Relaxations in Diepoxide-Diamine Network Polymers. Part 2. The Rubber Plateau Region, *Polymer Engineering and Science,* 1988, **28**(4), 230-236.

[108] Audic J. L., Chaufer B., Influence of Plasticizers and Crosslinking on the Properties of Biodegradable Films Made from Sodium Caseinate, *European Polymer Journal*, 2005, **41**, 1934-1942.

[109] Cao N., Yand X., Fu Y., Effects of Various Plasticizers on Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of Gelatin Films, *Food Hydrocolloids*, 2009, **23**, 29-735.

[110] McElwee C. B., Coagent Choice Can Boost Compound Properties, *American Chemical Society Rubber Division,* Cleveland, 16-19 November 2001.

[111] Ogura K., Takahashi M., Unaxial and Biaxial Extension Behavior of a Lightly Cross-Linked PMMA Melt at Constant Strain Rates, *Journal of the Society of Rheology,* 2003, **31**(2), 79-83.

[112] Jiang H., Su W., Mather P. T., Bunning T. J., Rheology of Highly Swollen Chitosan/Polyacrylate Hydrogels, *Polymer,* 1999, **40**, 4593-4602.

[113] Wu J., Wu Z. L., Yang H., Zhheng Q., Crosslinking of Low Density Polyethylene with Octavinyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane as the Crosslinker, *RSC Advances,* 2014, **4**(83), 44030-44038.

[114] Hoffman J. D., Miller R. L., Kinetics of Crystallization from the Melt and Chain Folding in Polyethylene Fractions Revisited: Theory and Experiment, *Polymer*, 1997, **38**(13), 3151-3212.

[115] Wang K. H., Choi M. H., Koo C. M., Xu M., Chung I. J., Jang M. C., Choi S. W., Song H. H., Morphology and Physical Properties of Polyethylene/Silicate Nanocomposite Prepared by Melt Intercalation, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 202, **40**, 1454-1463.

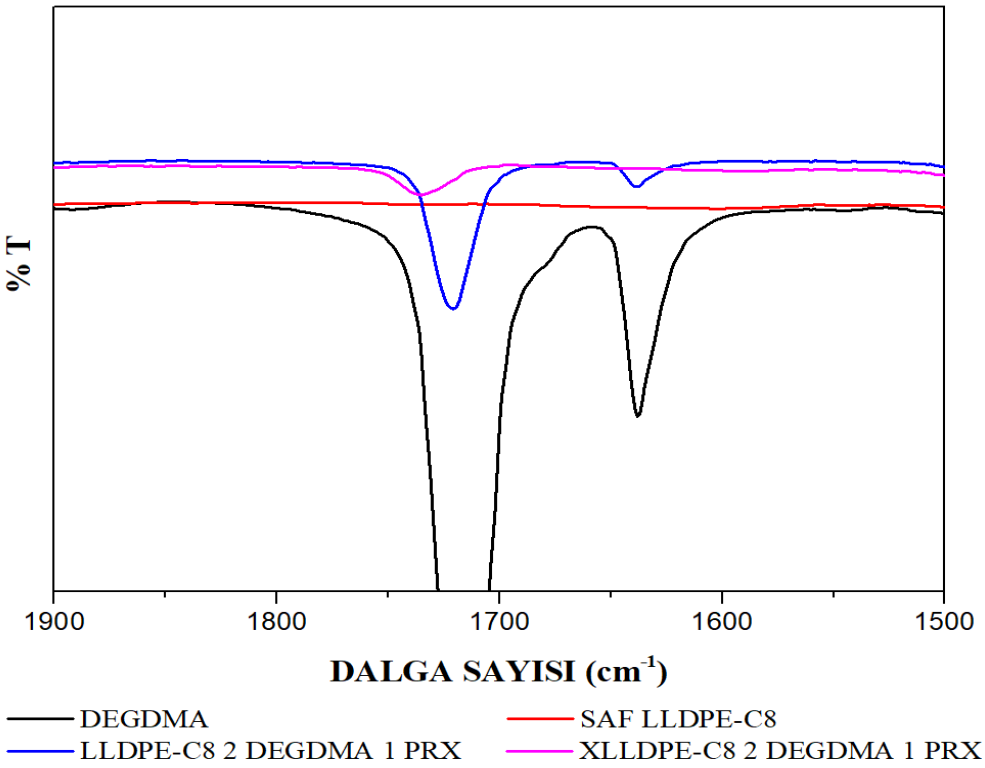
[116] Khonakdar H. A., Jafari S. H., Haghighi-Asl A., Wagenknecht U., Haussler L., Reuter U., Thermal and Mechanical Properties of Uncrosslinked and Chemically Crosslinked Polyethylene/Ethylene Vinyl Acetate Copolymer Blends, *Journal of Applied Science,* 2007, **103**, 3261-3270.

[117] Sims G. L. A., Sipaut C. S., Crosslinking of Polyolefin Foams I. Effect of Triallyl Cyanurate on Dicumyl Peroxide Crosslinking of Low-Density Polyethylene, *Cellular Polymers*, 2001, **20**(4), 255-278.

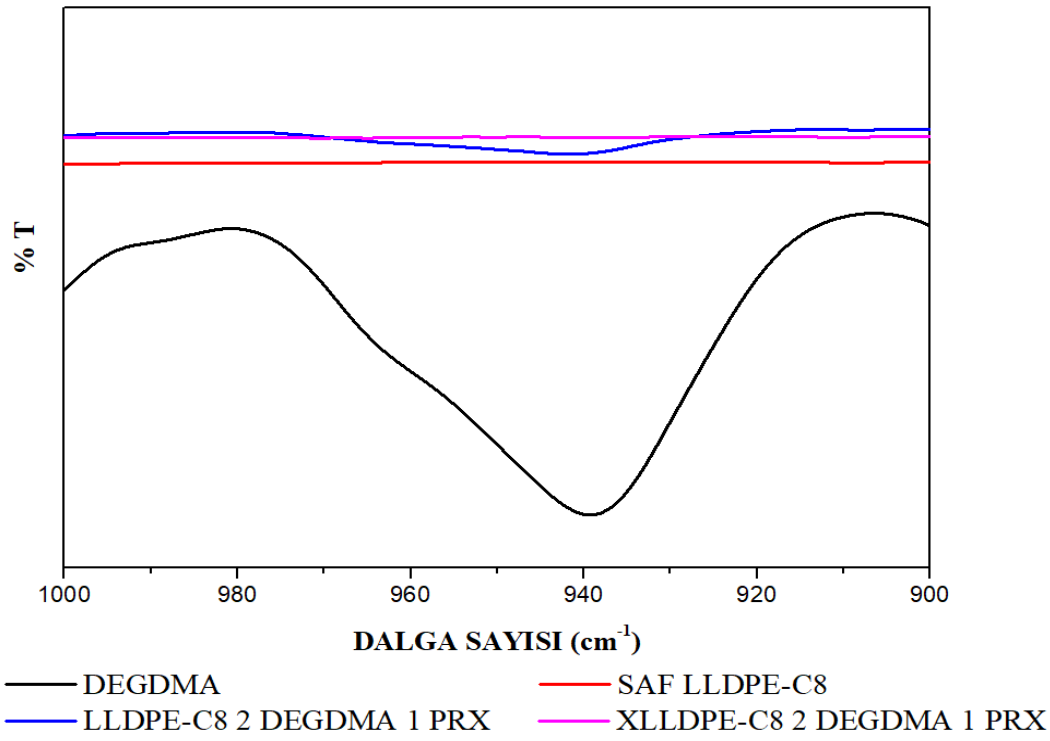
[118] Melo R. P., Aguiar V. O., Marques M. F. V., Silane Crosslinked Polyethylene from Different Commercial PE's: Influence of Comonomer, Catalyst Type and Evaluation of HLPB as Crosslinking Coagent, *Materials Research,* 2015, **18**(2), 313-319.

# EKLER

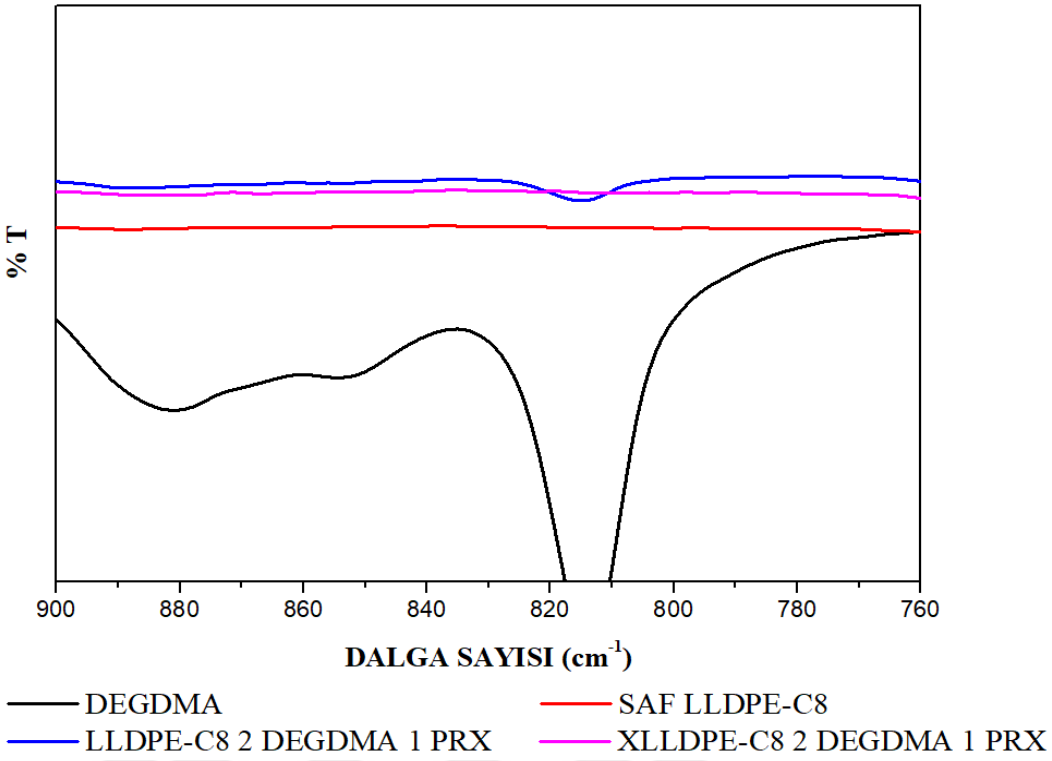
**Ek-A**



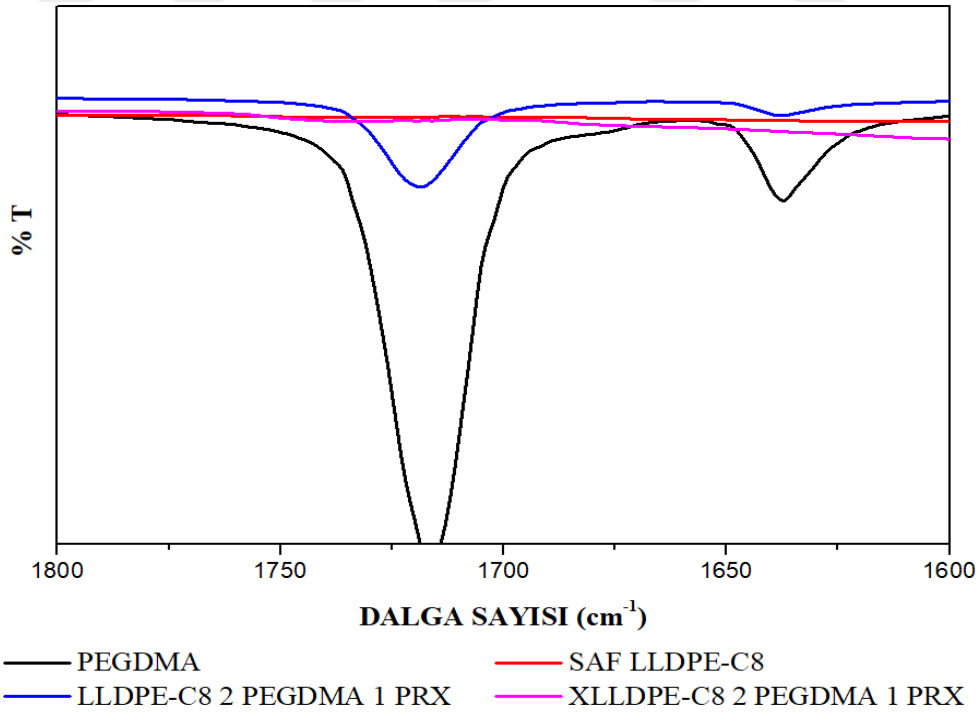

Şekil A. 1. LLDPE-C8/DEGDMA/PRX karışımına ait 1600-1650 cm-$^{1}$ spektrumları



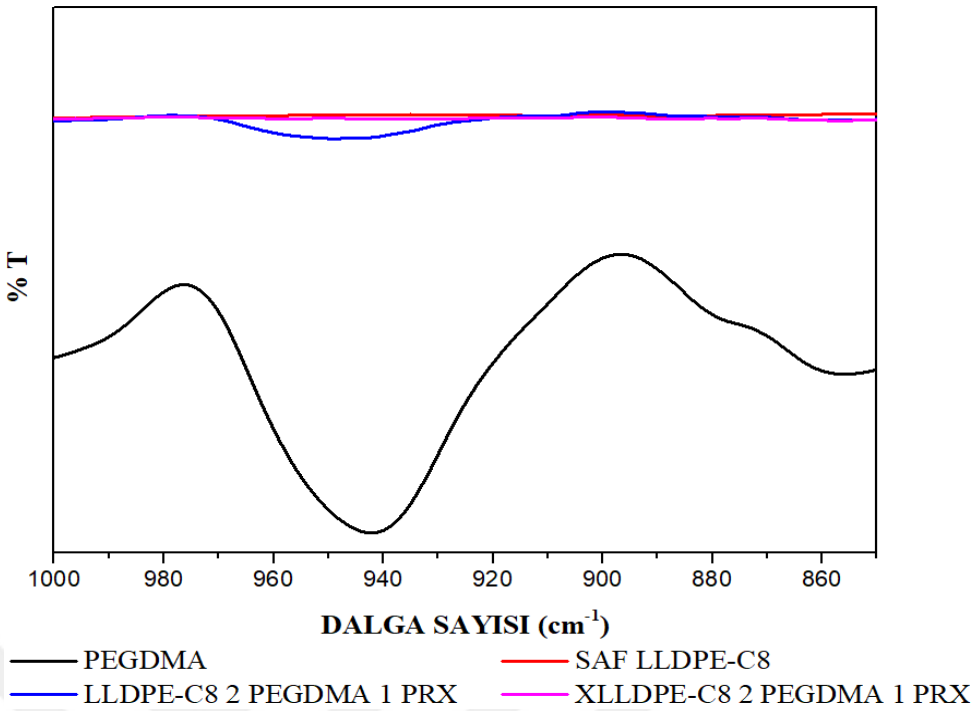

Şekil A. 2. LLDPE-C8/DEGDMA/PRX karışımına ait 920-980 cm-$^{1}$ spektrumları



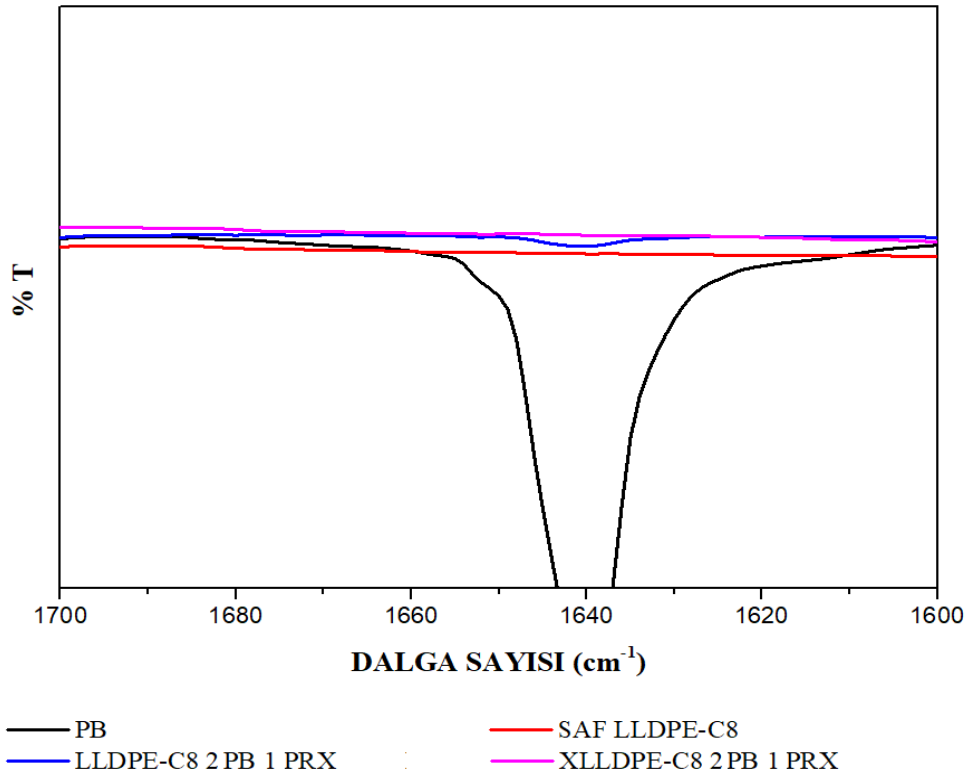

Şekil A. 3. LLDPE-C8/DEGDMA/PRX karışımına ait 780-840 cm-1 spektrumları




Şekil A. 4. LLDPE-C8/PEGDMA/PRX karışımına ait 1720 ve 1640 cm-1 spektrumları

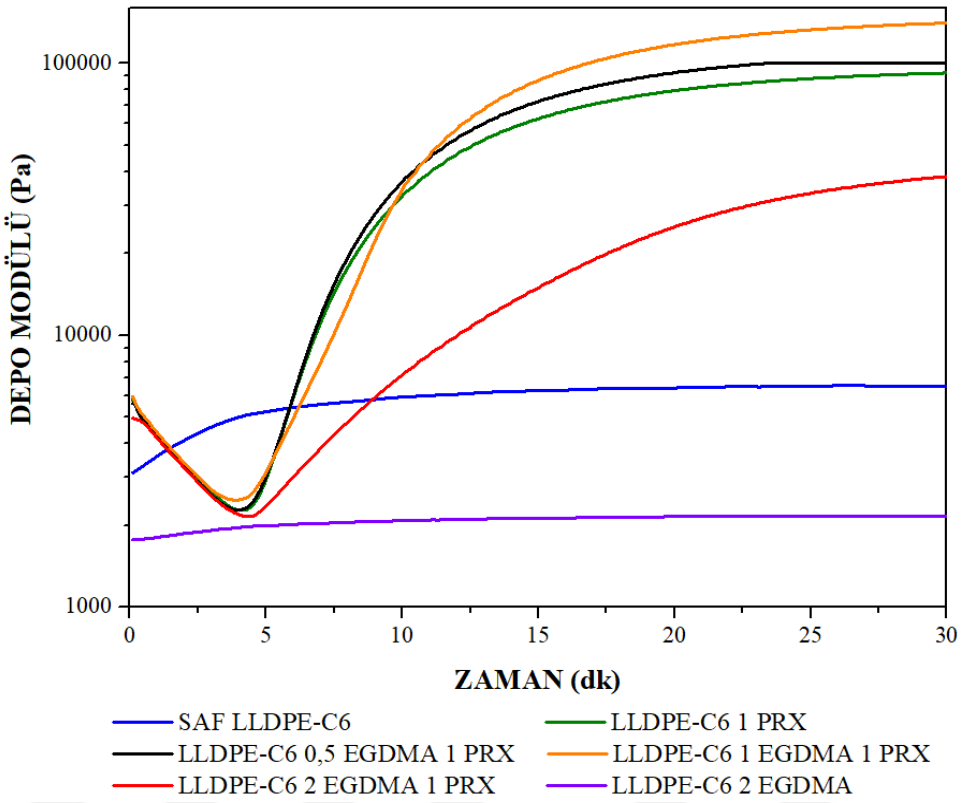



Şekil A. 5. LLDPE-C8/PEGDMA/PRX karışımına ait 920-980 $cm^{-1}$ spektrumları

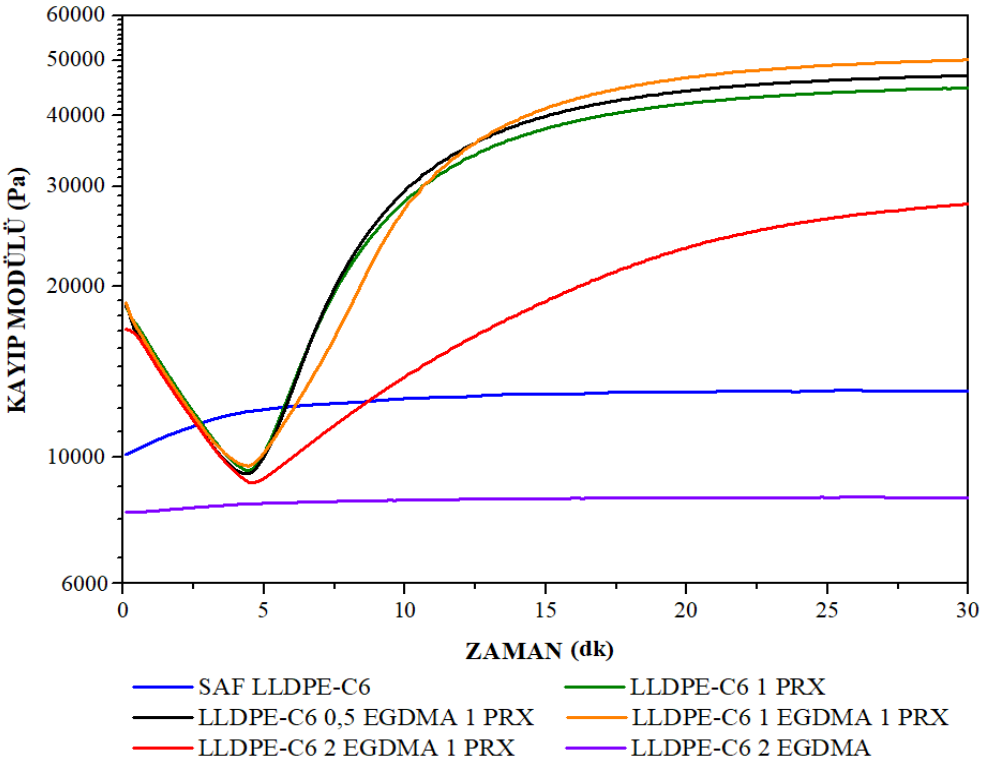



Şekil A. 6. LLDPE-C8/PB/PRX karışımına ait 1600-1650 $cm^{-1}$ spektrumları

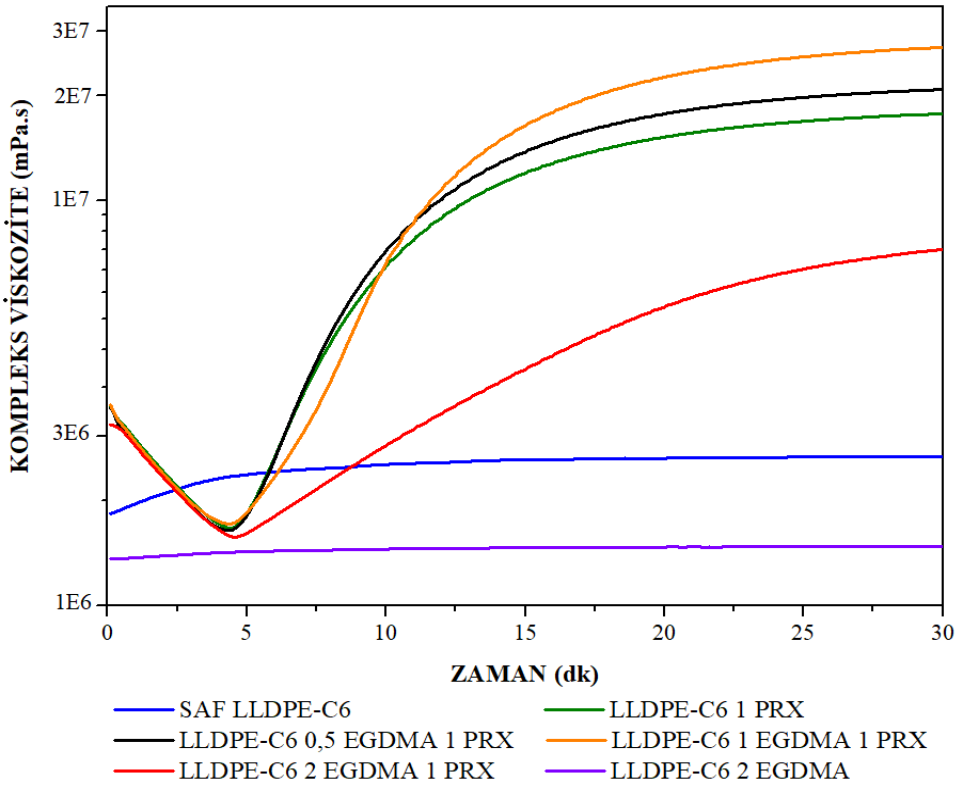
**Ek-B**



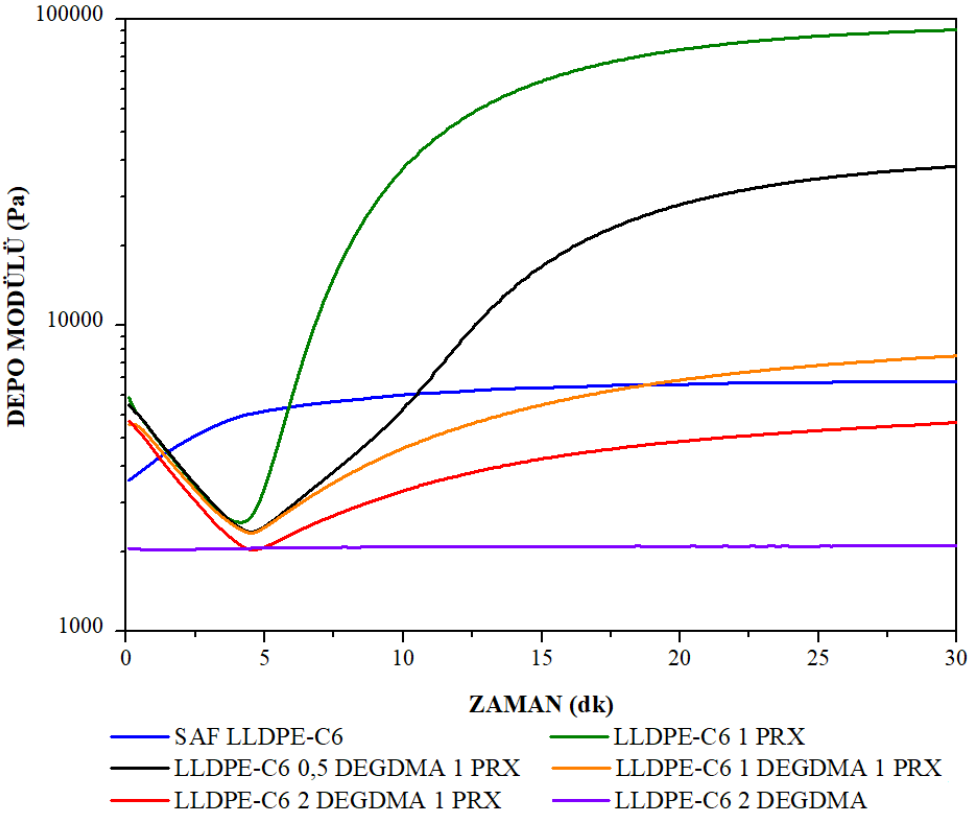

Şekil B. 1. LLDPE-C6/EGDMA/PRX karışımlarının depo modülü grafiği



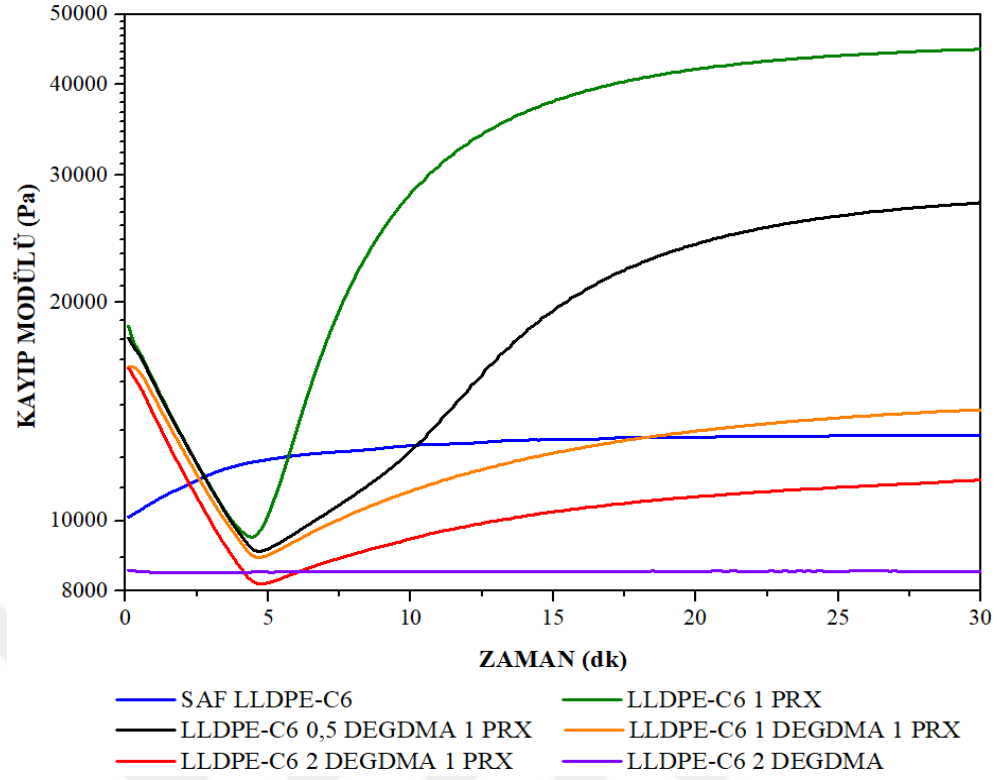

Şekil B. 2. LLDPE-C6/EGDMA/PRX karışımlarının kayıp modülü grafiği



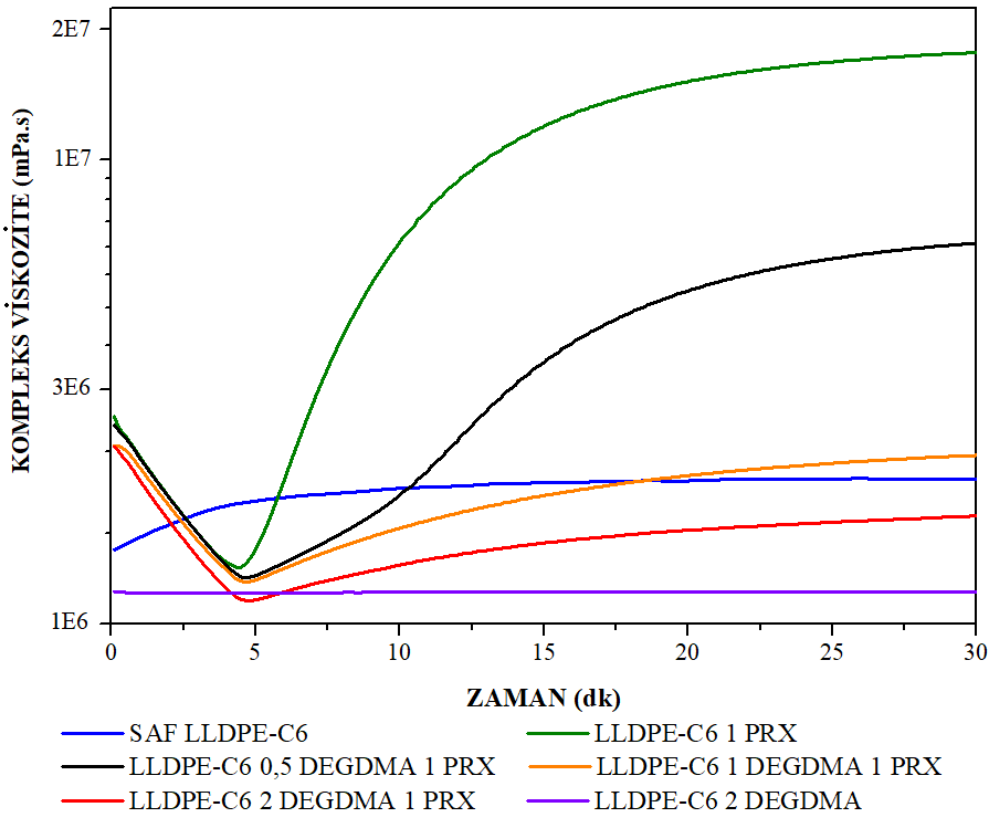

Şekil B. 3. LLDPE-C6/EGDMA/PRX karışımlarının kompleks viskozite grafiği



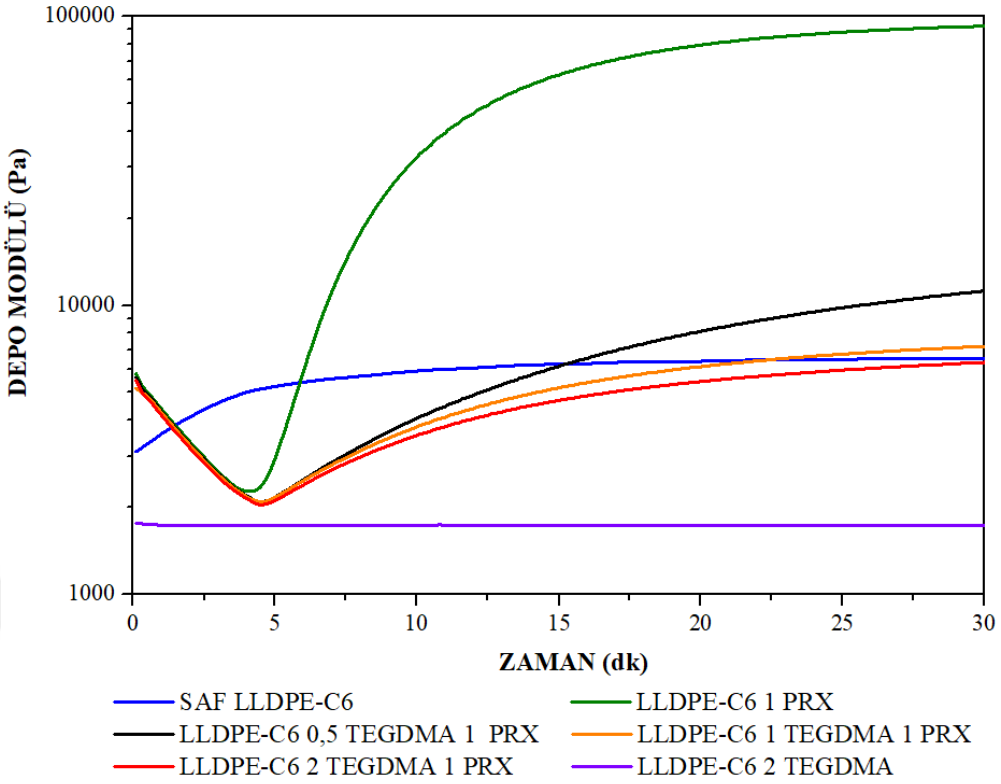

Şekil B. 4. LLDPE-C6/DEGDMA/PRX karışımlarının depo modülü grafiği



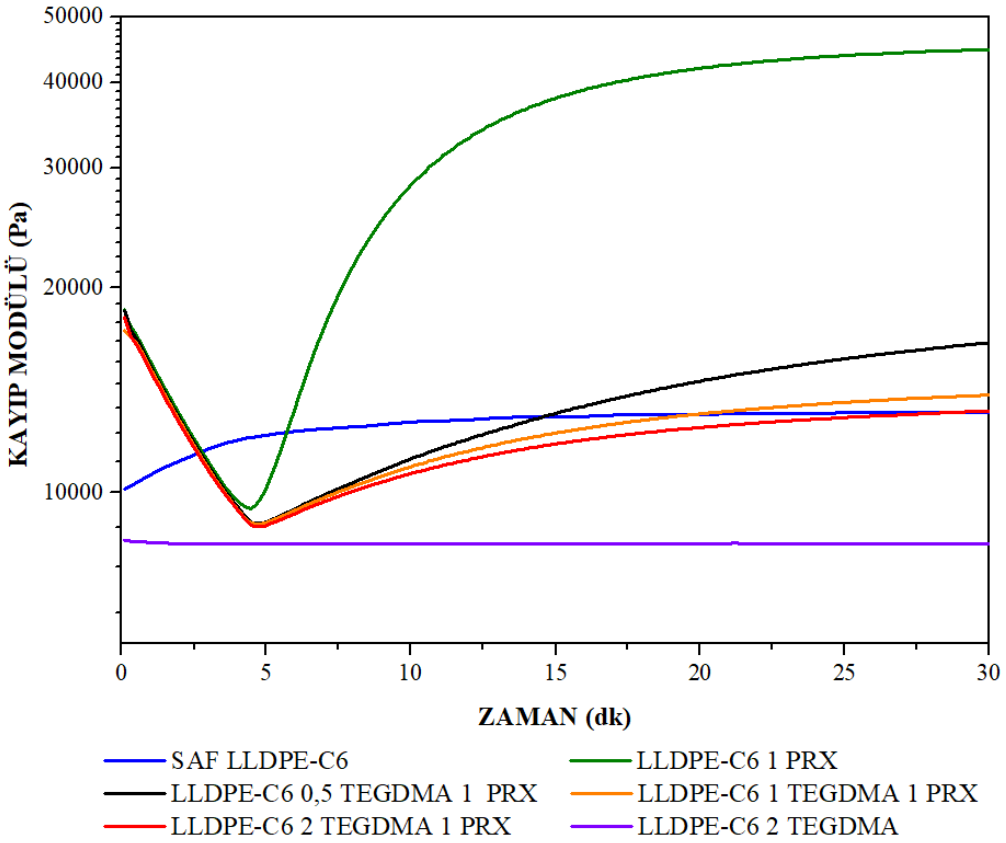

Şekil B. 5. LLDPE-C6/DEGDMA/PRX karışımlarının kayıp modülü grafiği



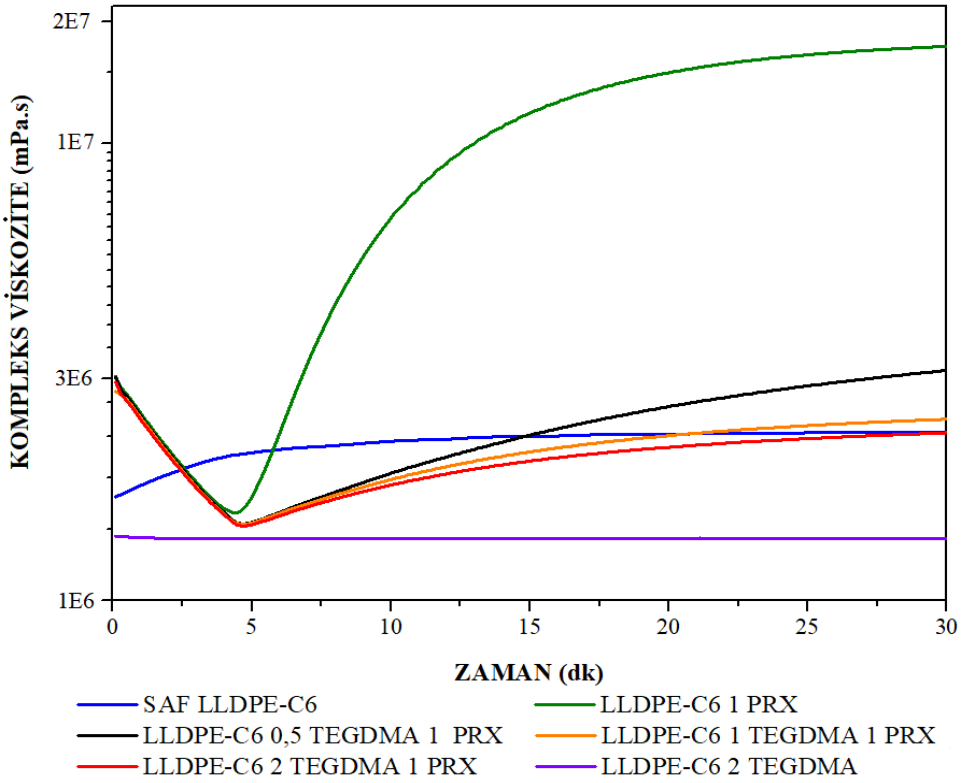

Şekil B. 6. LLDPE-C6/DEGDMA/PRX karışımlarının kompleks viskozite grafiği



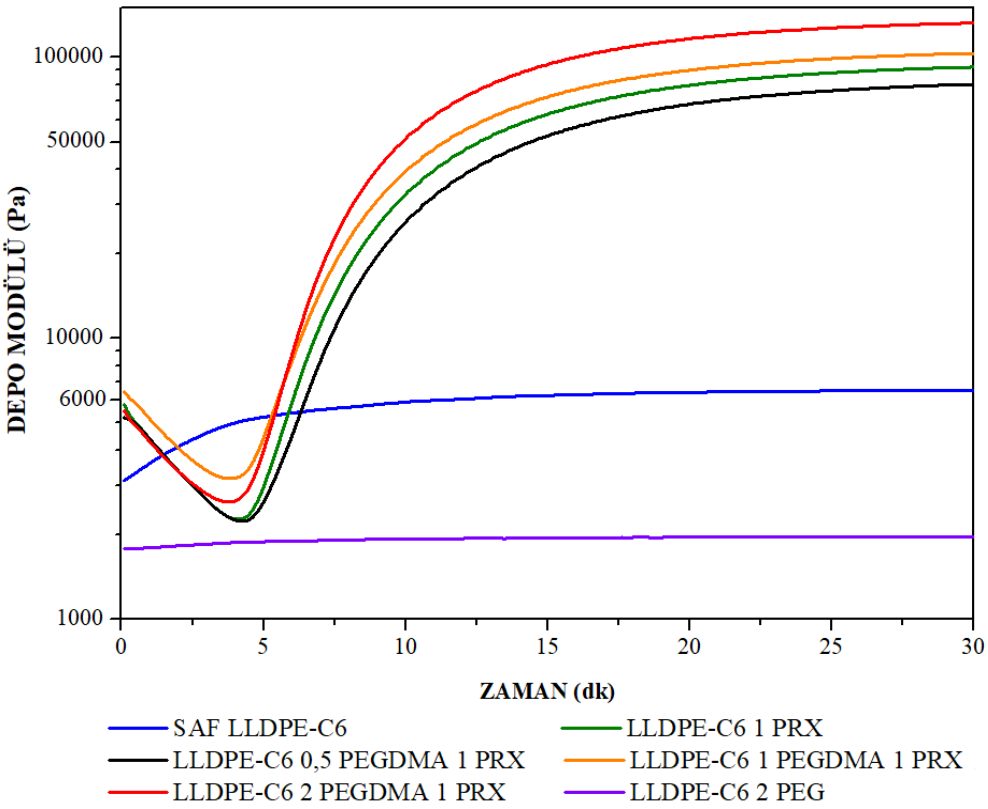

Şekil B. 7. LLDPE-C6/TEGDMA/PRX karışımlarının depo modülü grafiği



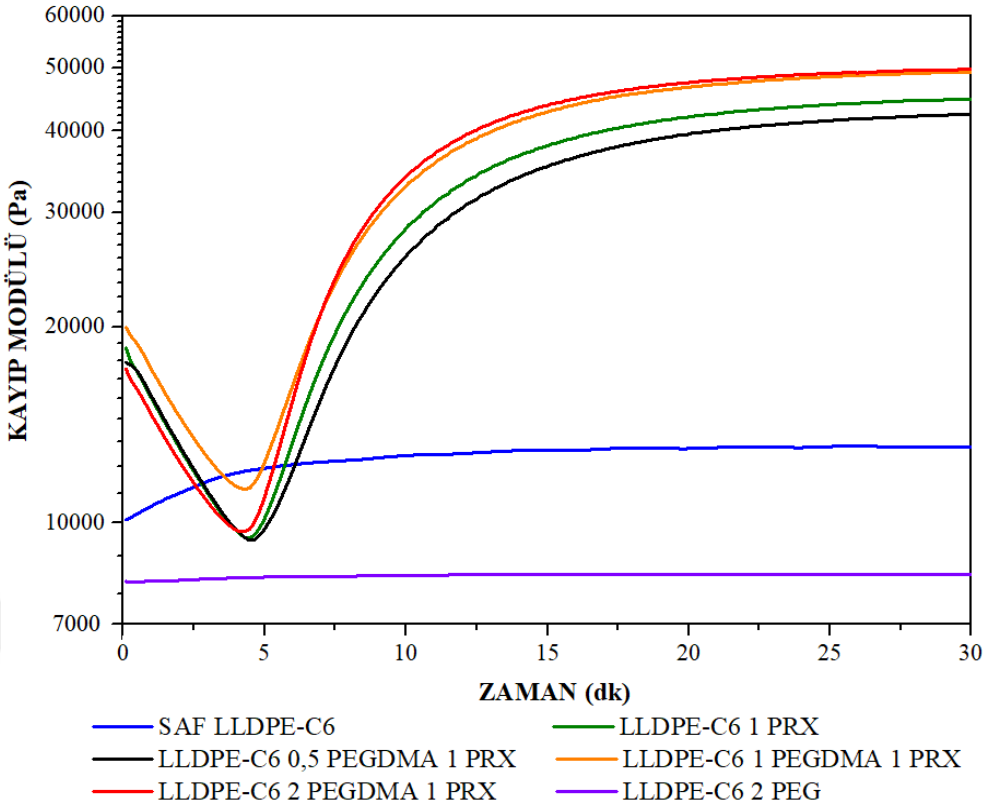

Şekil B. 8. LLDPE-C6/TEGDMA/PRX karışımlarının kayıp modülü grafiği



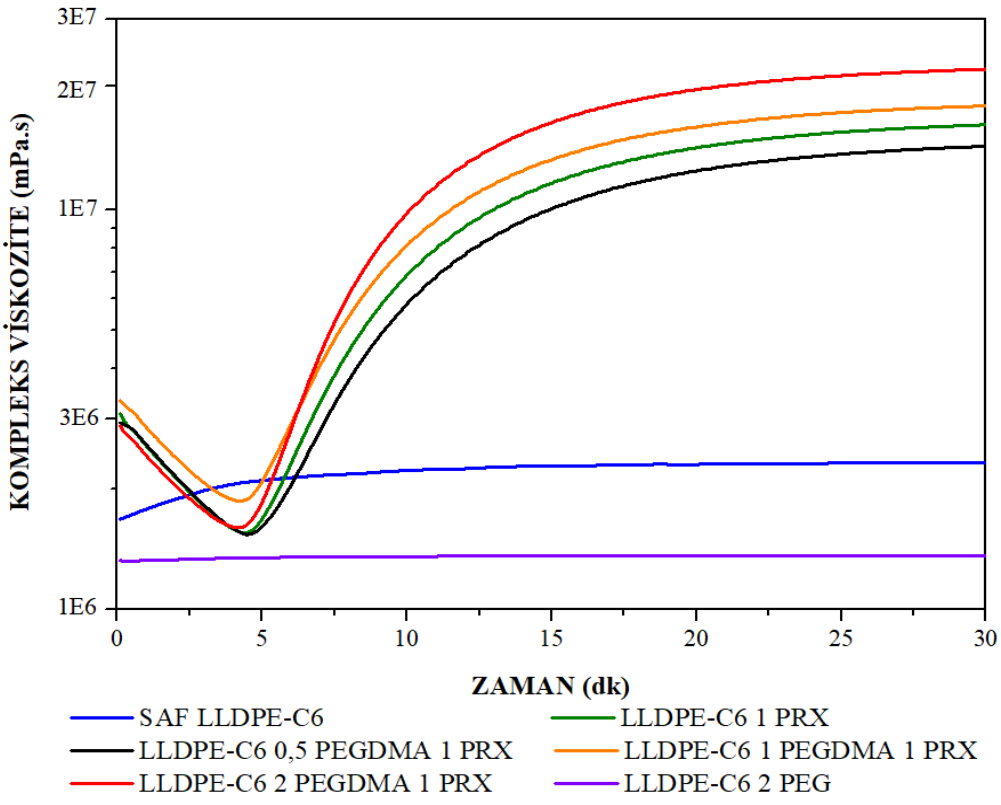

Şekil B. 9. LLDPE-C6/TEGDMA/PRX karışımlarının kompleks viskozite grafiği



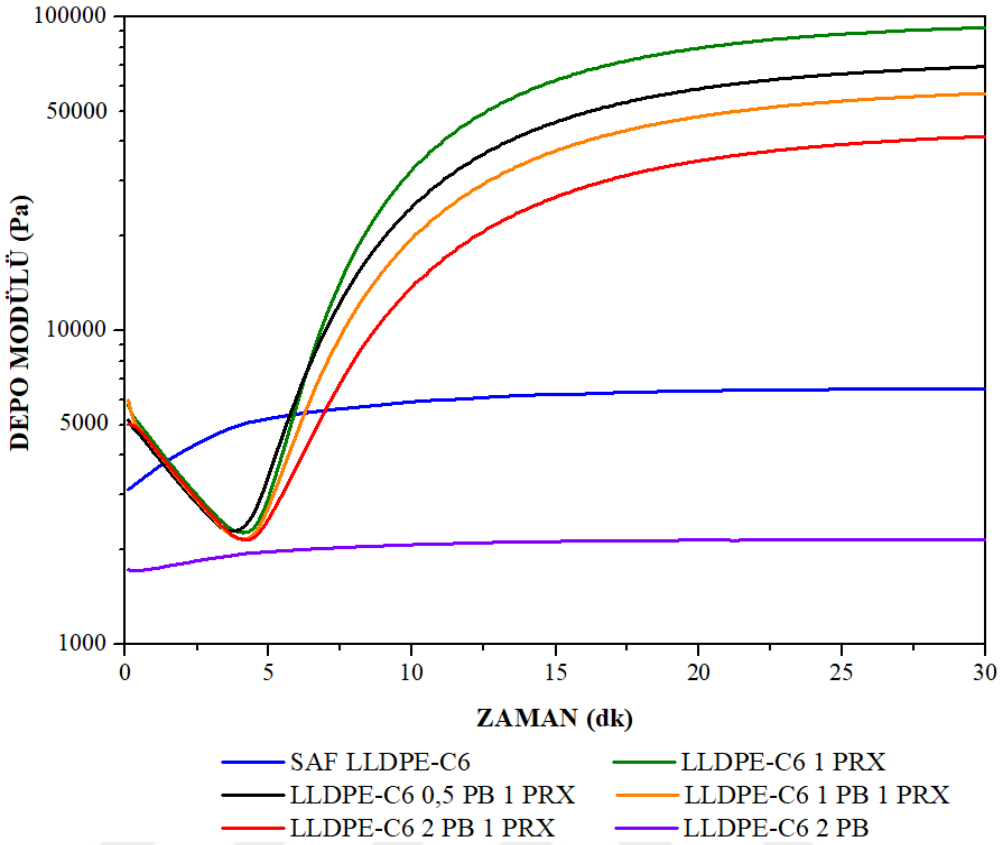

Şekil B. 10. LLDPE-C6/PEGDMA/PRX karışımlarının depo modülü grafiği



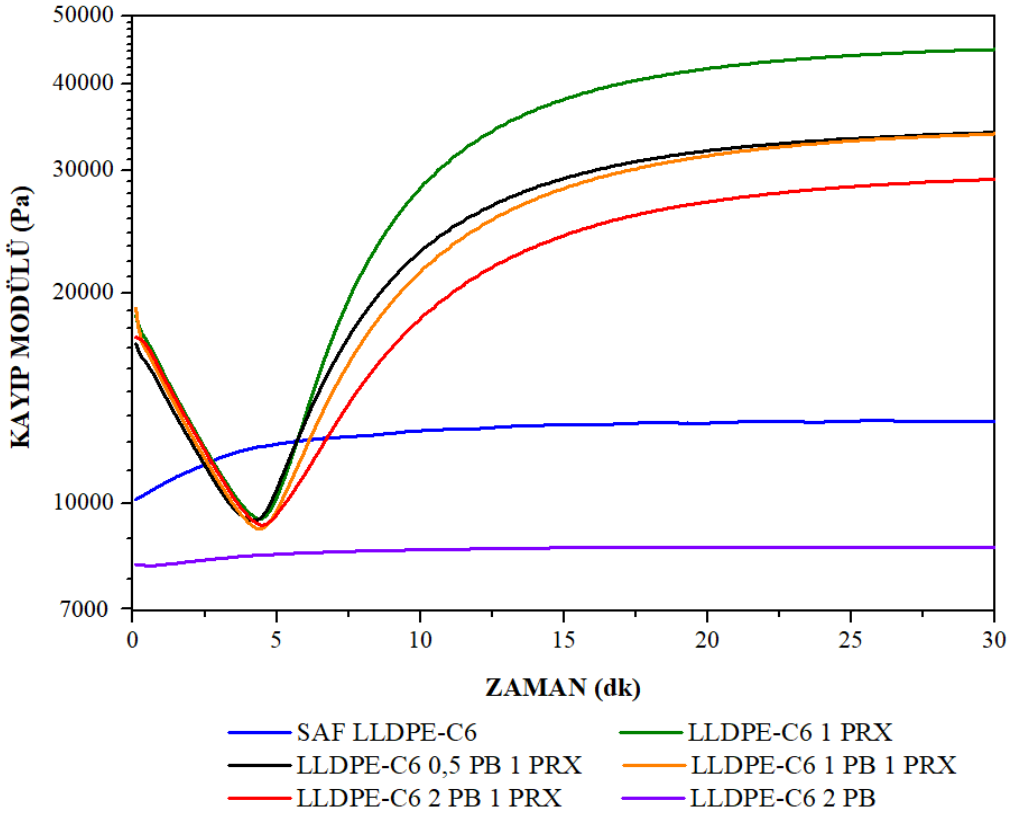

Şekil B. 11. LLDPE-C6/PEGDMA/PRX karışımlarının kayıp modülü grafiği



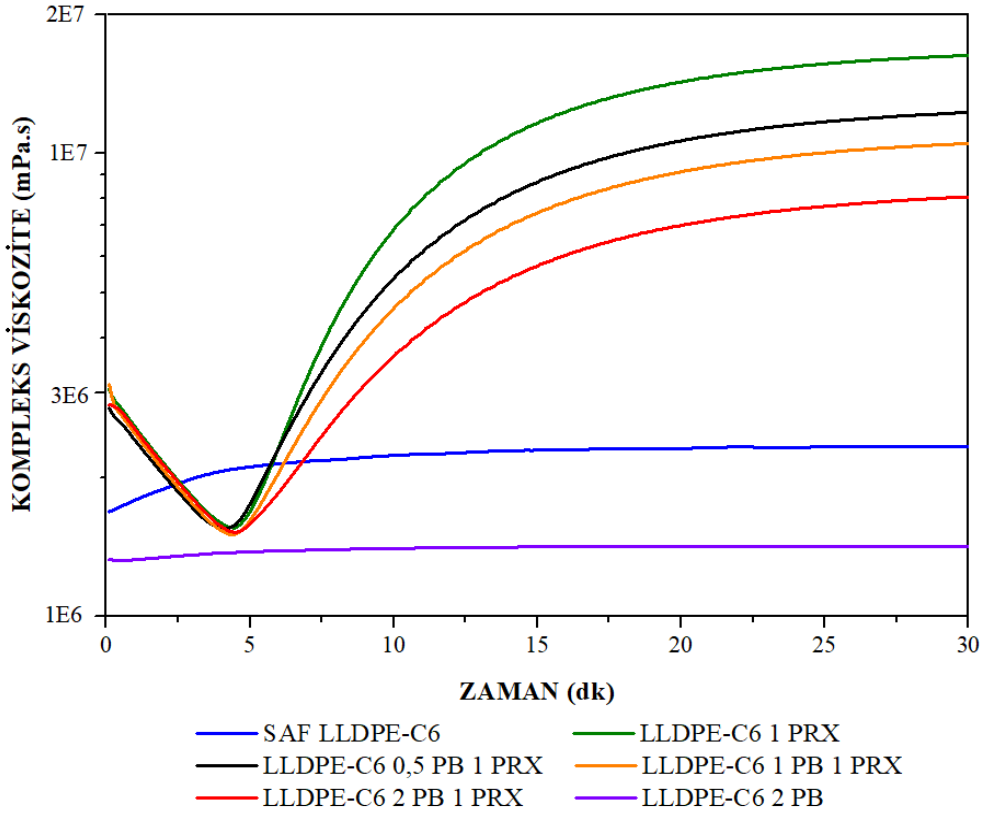

Şekil B. 12. LLDPE-C6/PEGDMA/PRX karışımlarının kompleks viskozite grafiği



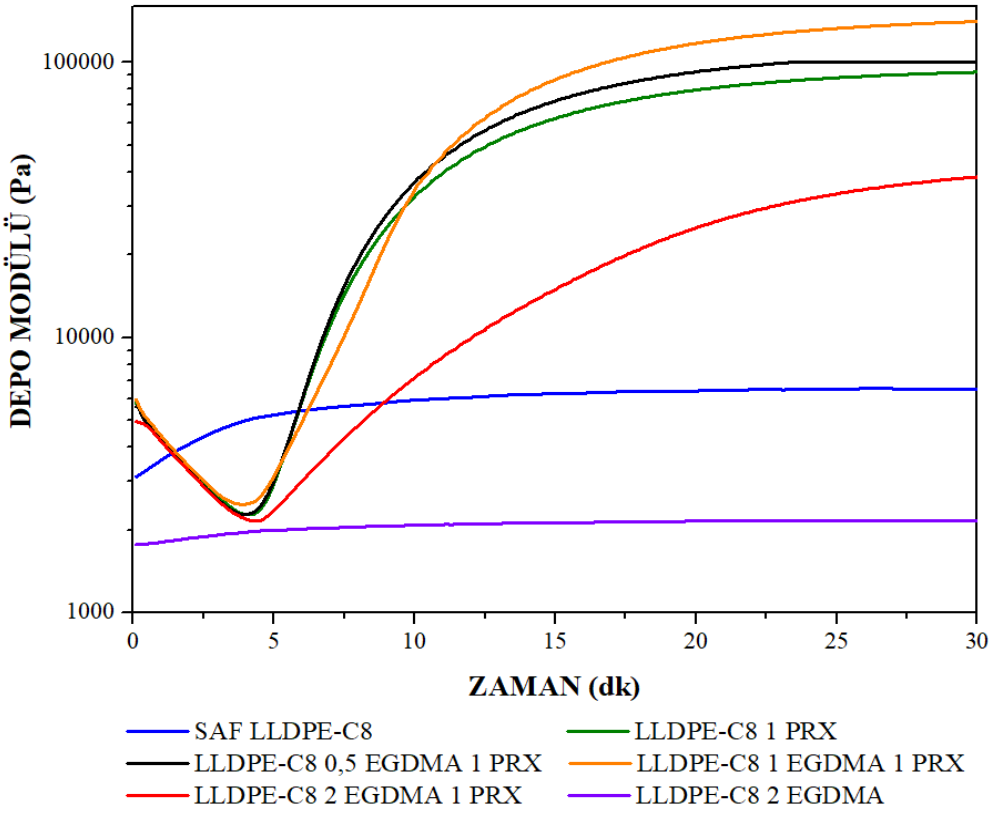

Şekil B. 13. LLDPE-C6/PB/PRX karışımlarının depo modülü grafiği



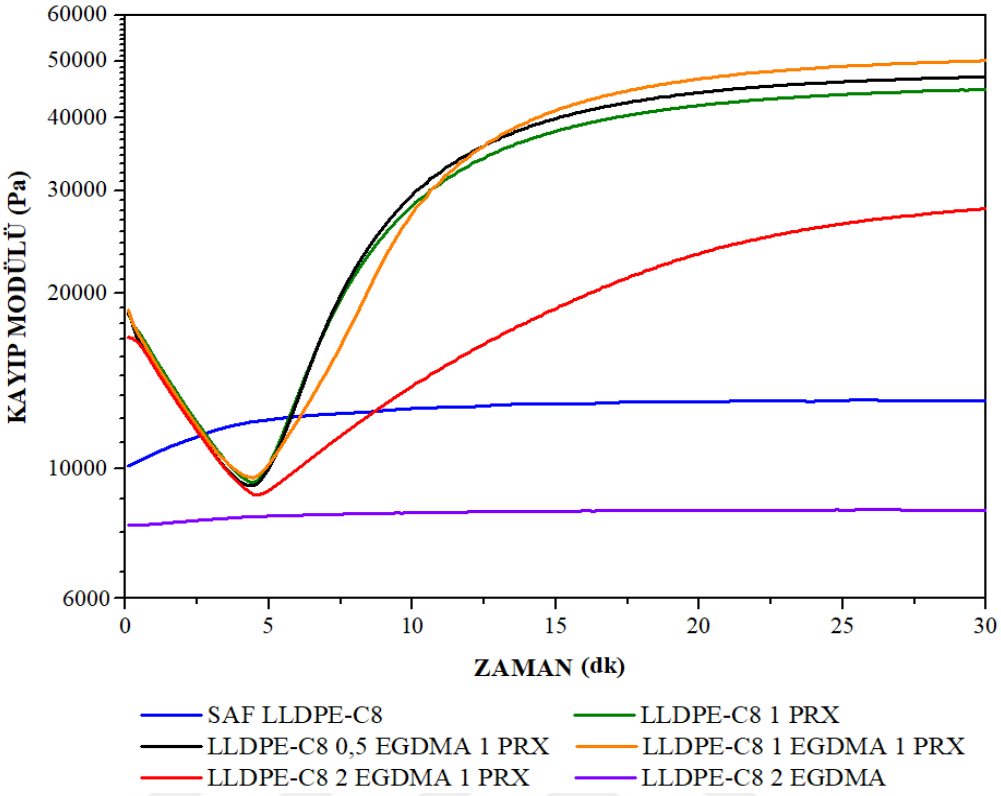

Şekil B. 14. LLDPE-C6/PB/PRX karışımlarının kayıp modülü grafiği



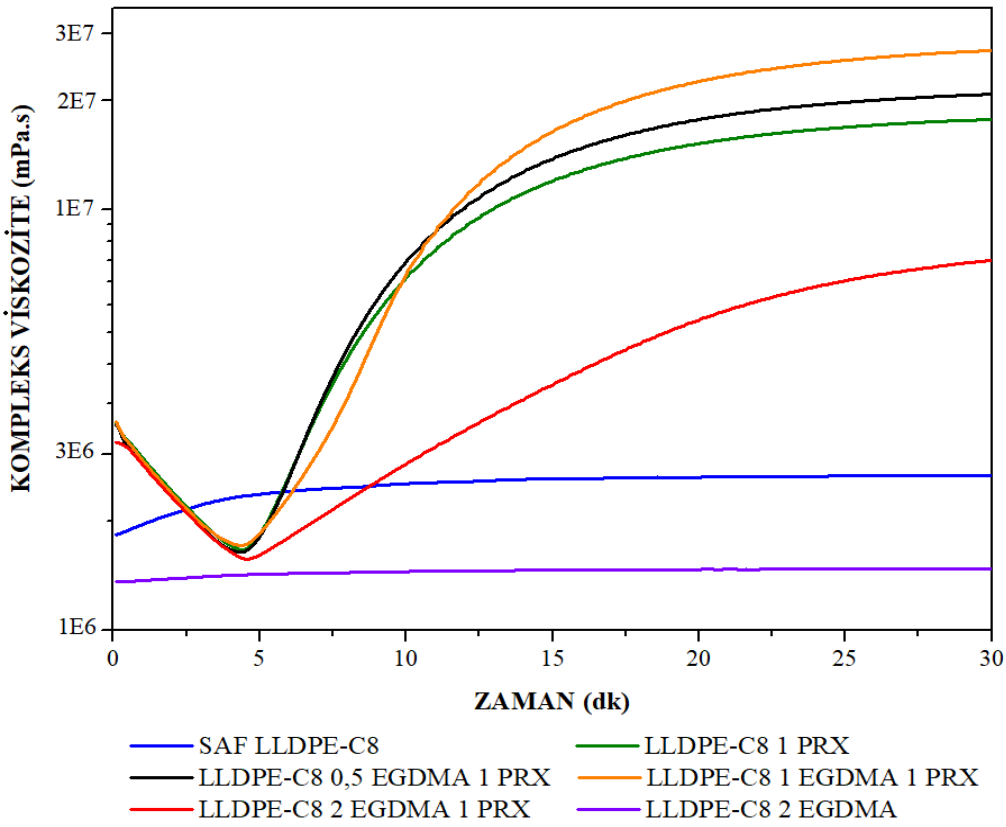

Şekil B. 15. LLDPE-C6/PB/PRX karışımlarının kompleks viskozite grafiği



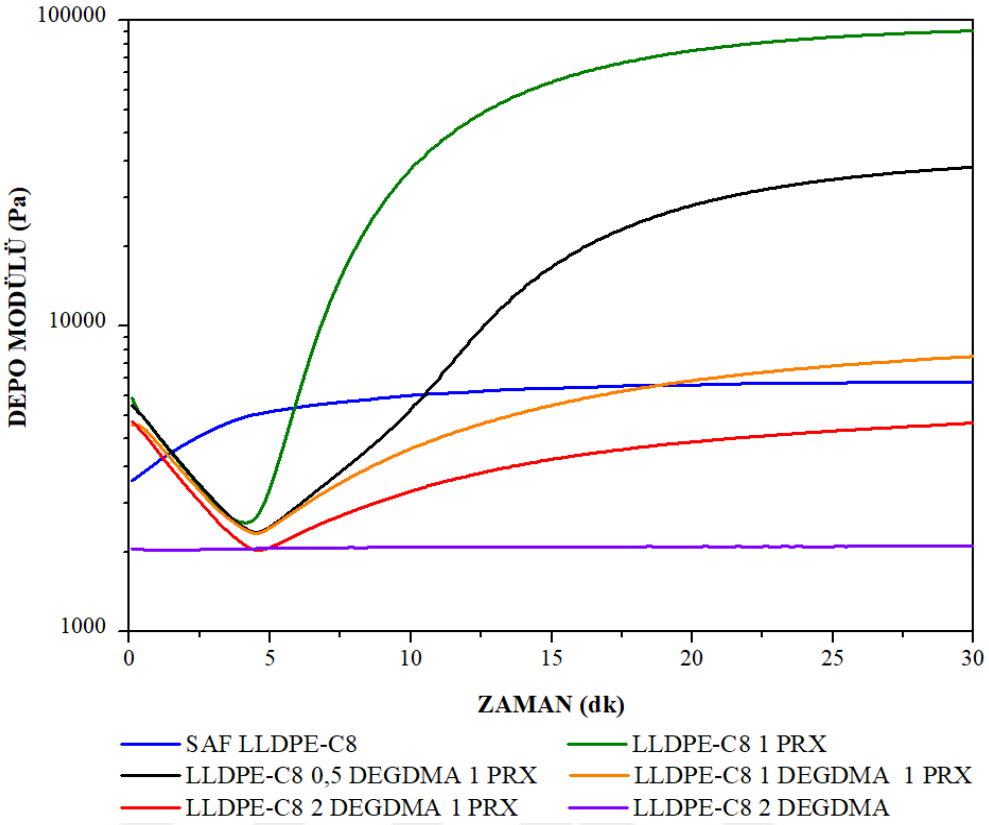

Şekil B. 16. LLDPE-C8/EGDMA/PRX karışımlarının depo modülü grafiği



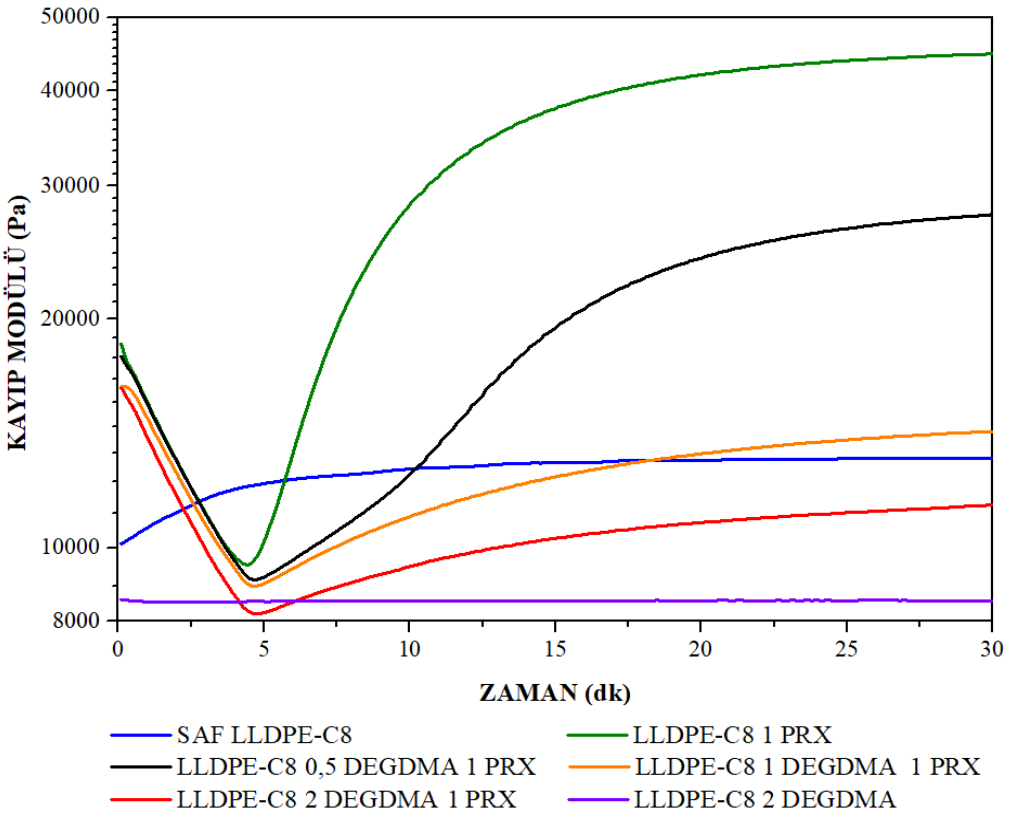

Şekil B. 17. LLDPE-C8/EGDMA/PRX karışımlarının kayıp modülü grafiği



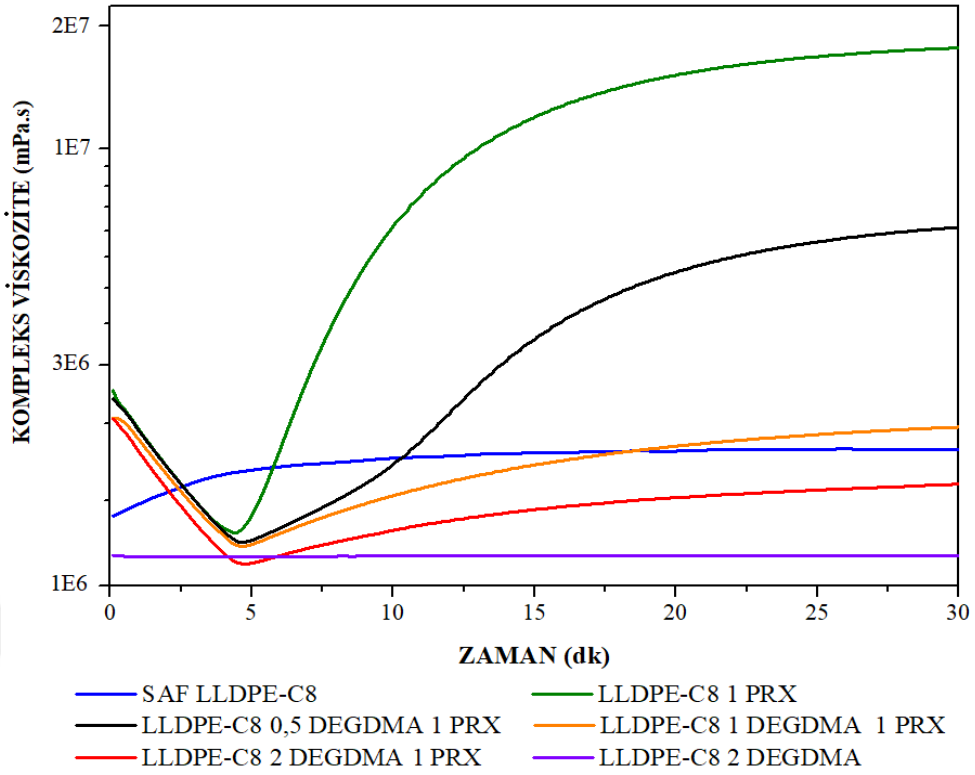

Şekil B. 18. LLDPE-C8/EGDMA/PRX karışımlarının kompleks viskozite grafiği



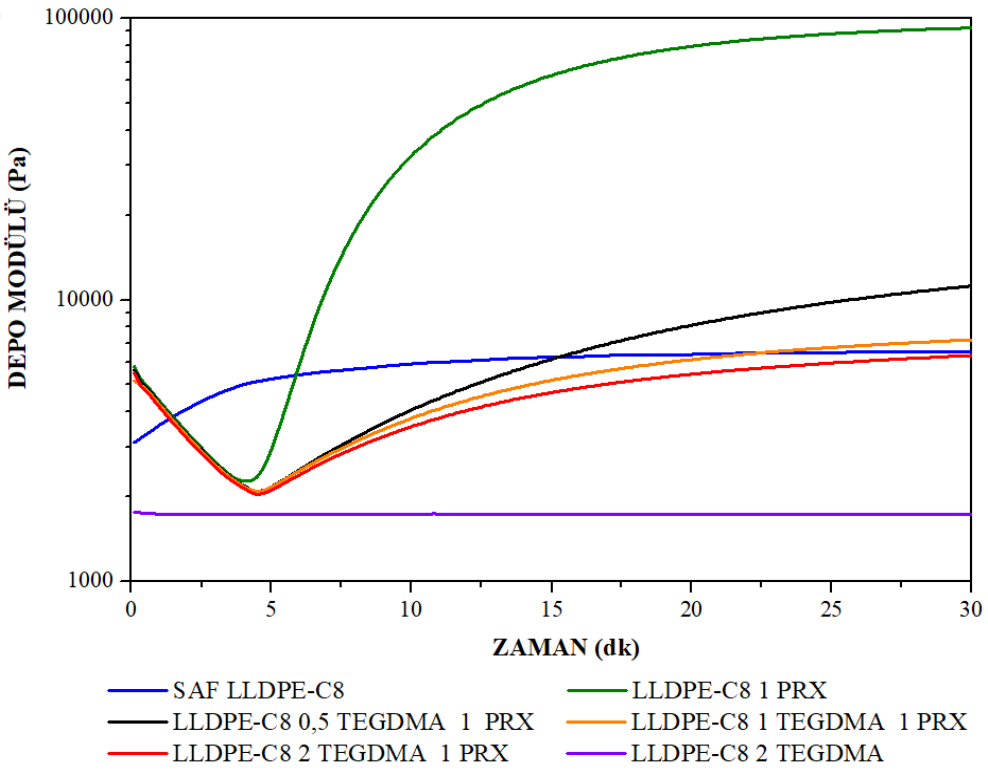

Şekil B. 19. LLDPE-C8/DEGDMA/PRX karışımlarının depo modülü grafiği



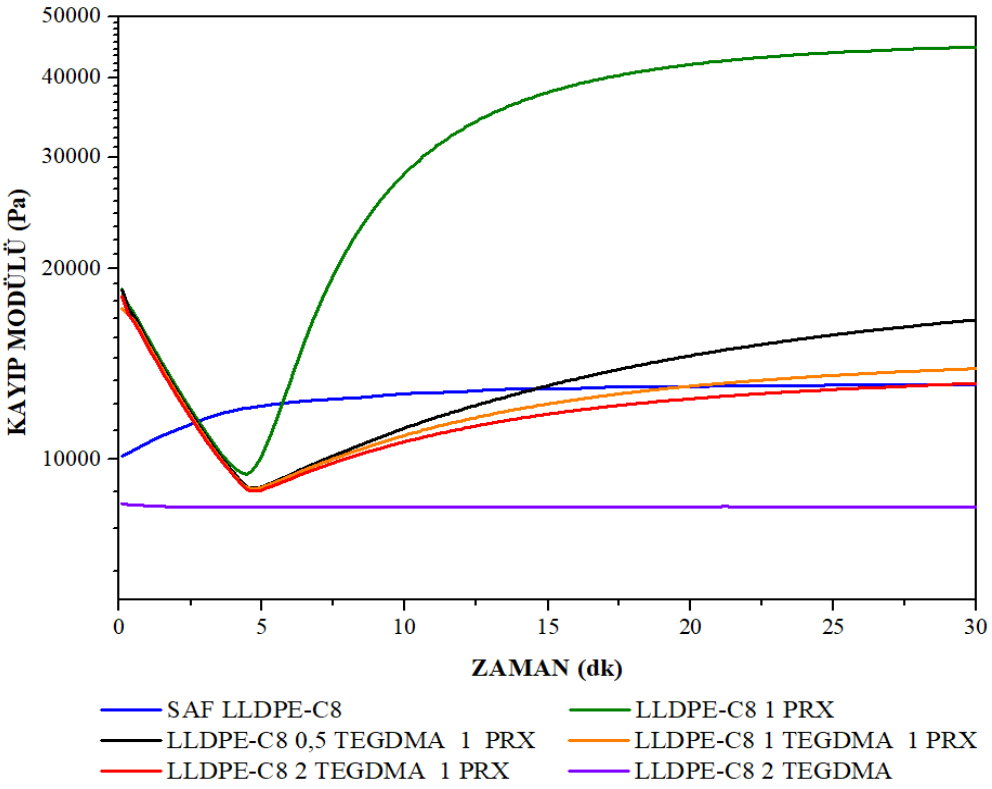

Şekil B. 20. LLDPE-C8/DEGDMA/PRX karışımlarının kayıp modülü grafiği



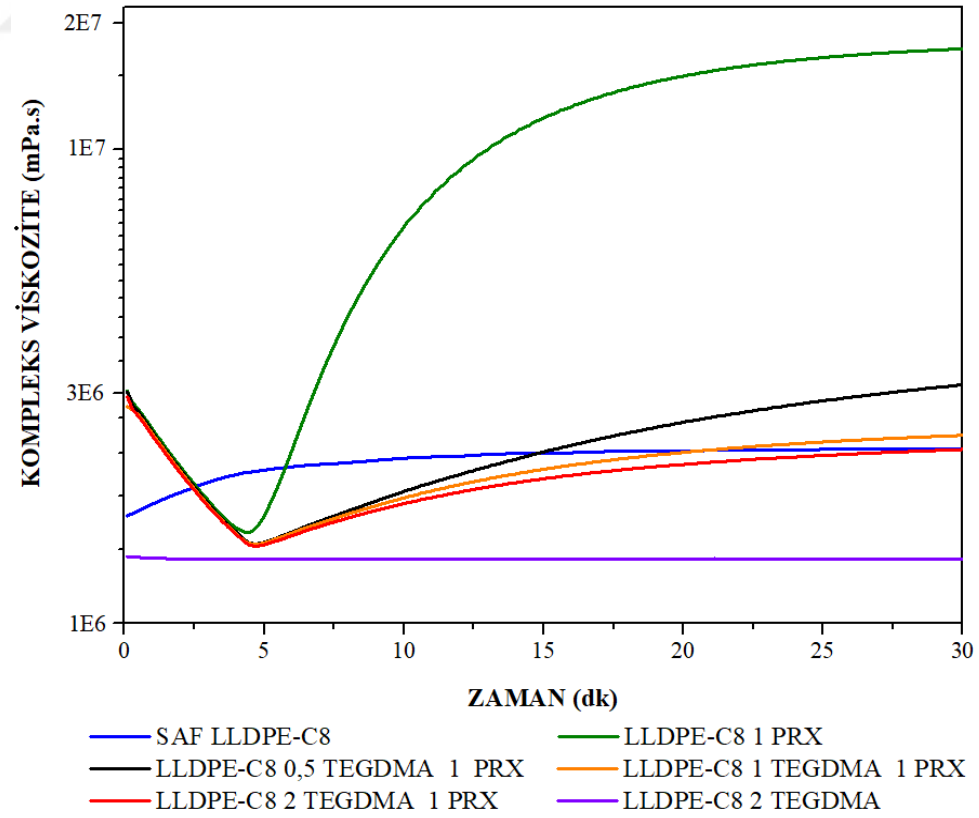

Şekil B. 21. LLDPE-C8/DEGDMA/PRX karışımlarının kompleks viskozite grafiği



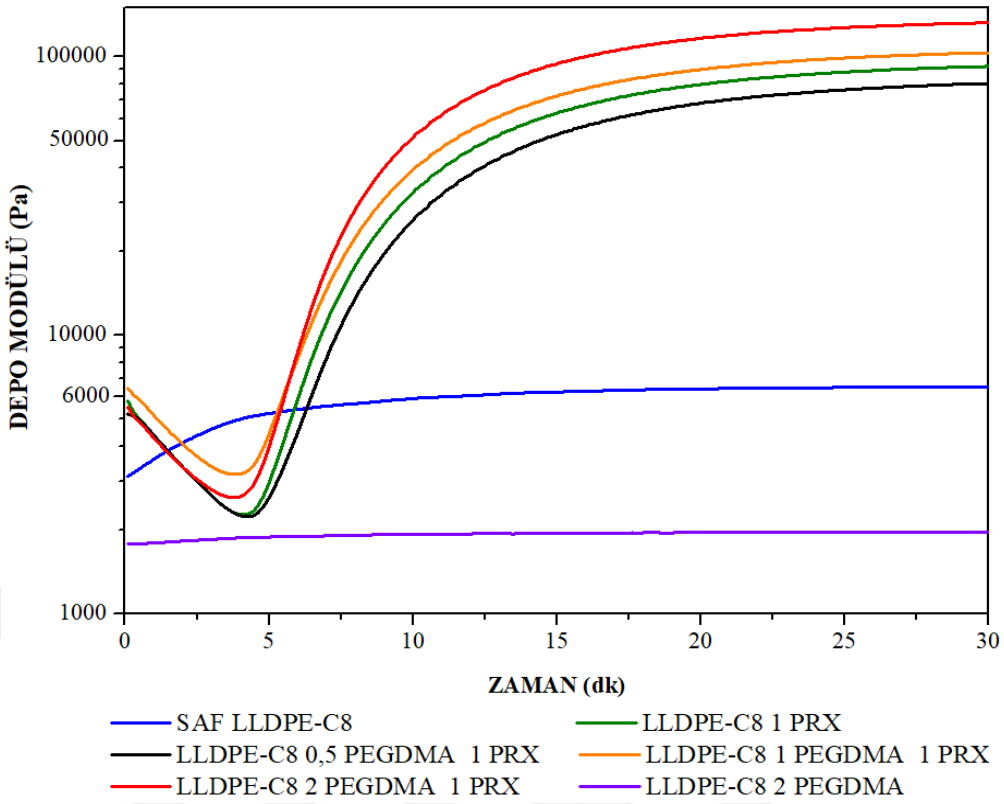

Şekil B. 22. LLDPE-C8/TEGDMA/PRX karışımlarının depo modülü grafiği



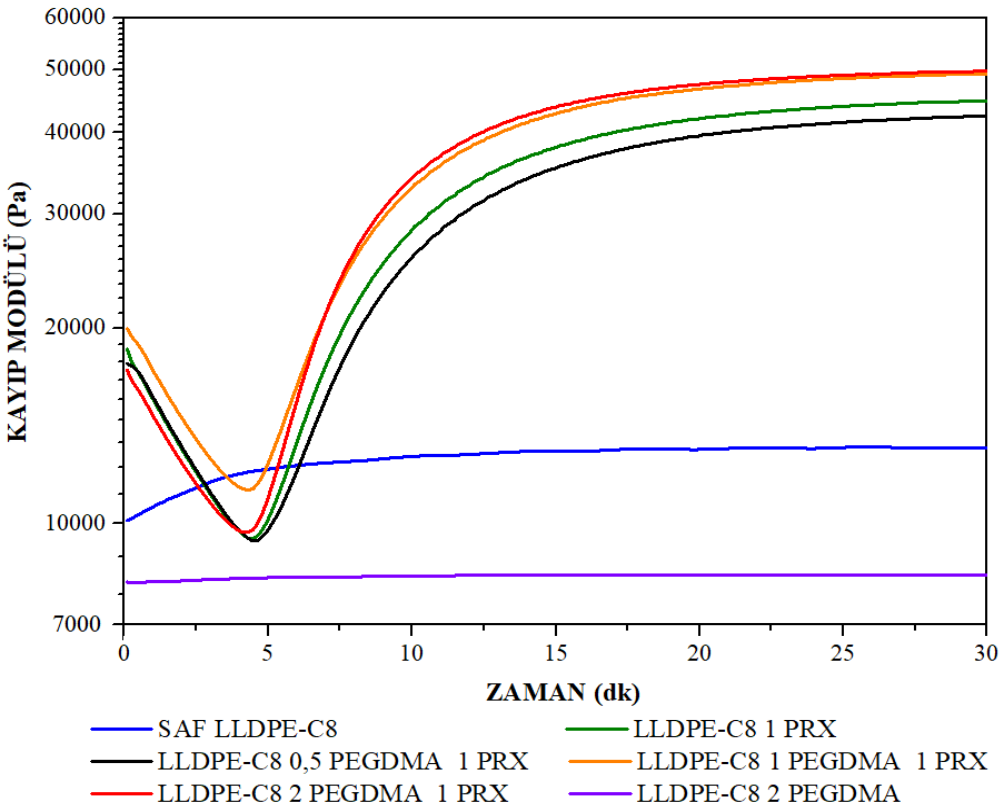

Şekil B. 23. LLDPE-C8/TEGDMA/PRX karışımlarının kayıp modülü grafiği



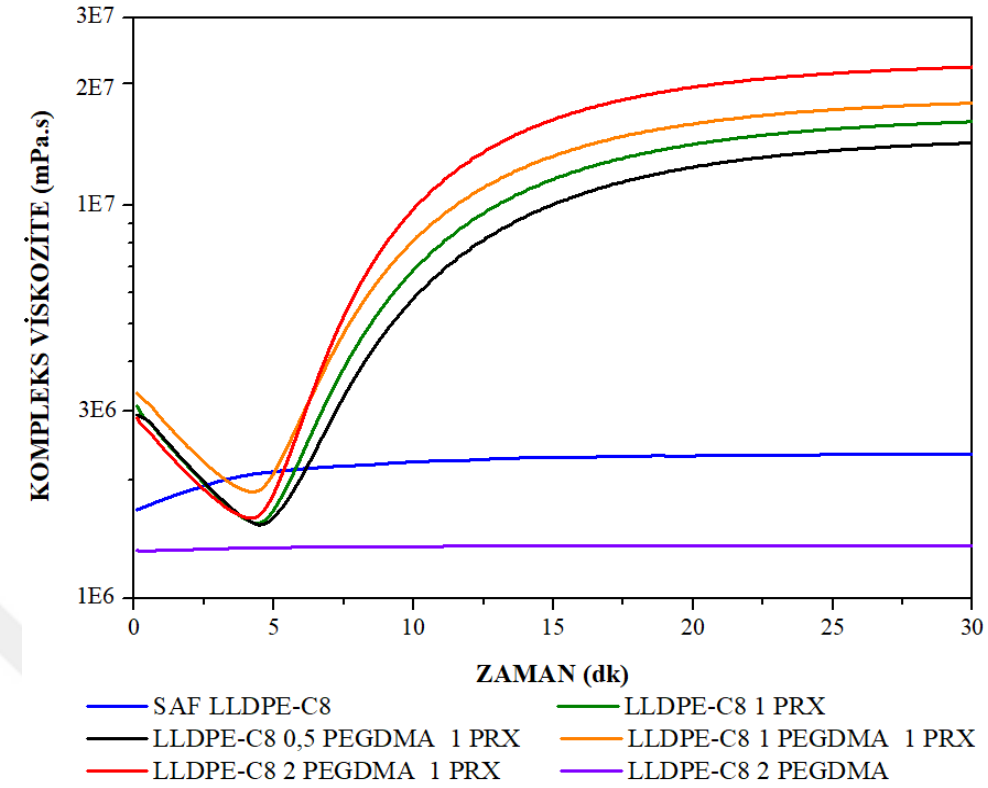

Şekil B. 24. LLDPE-C8/TEGDMA/PRX karışımlarının kompleks viskozite grafiği



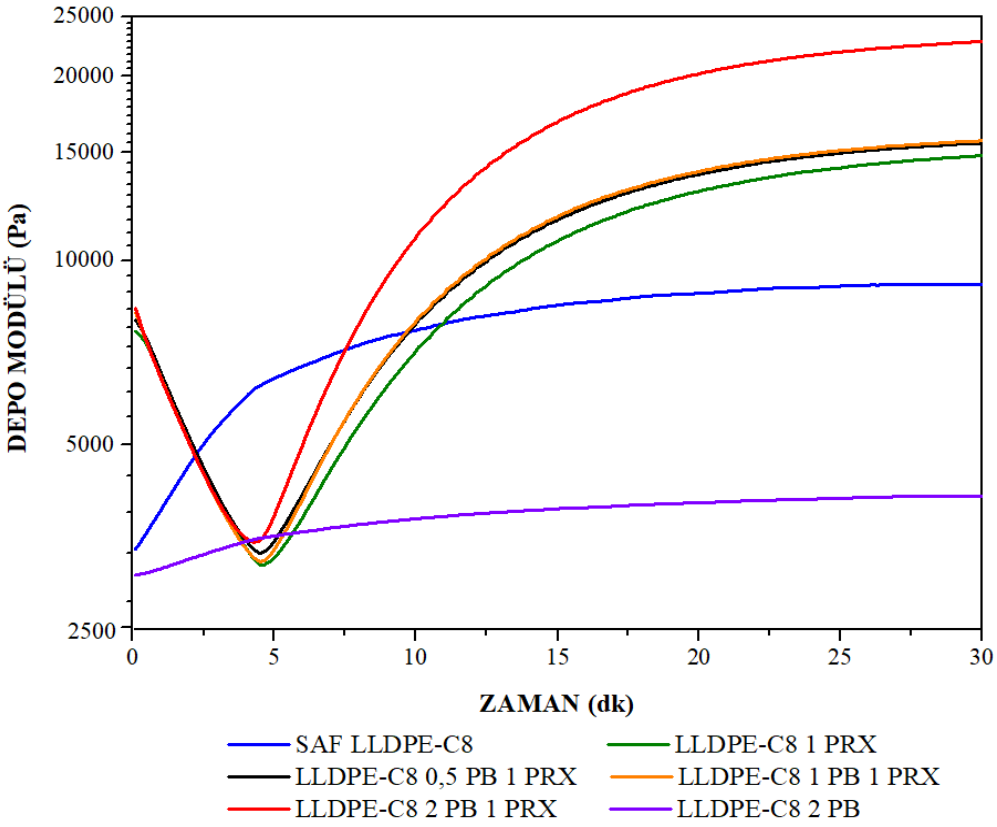

Şekil B. 25. LLDPE-C8/PEGDMA/PRX karışımlarının depo modülü grafiği



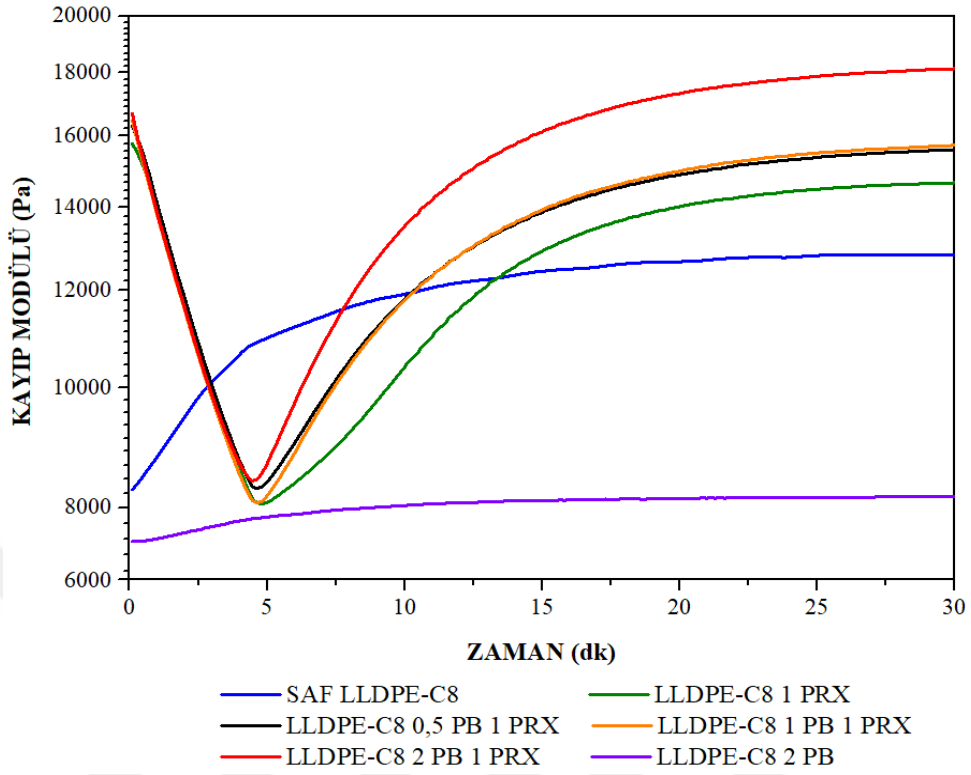

Şekil B. 26. LLDPE-C8/PEGDMA/PRX karışımlarının kayıp modülü grafiği



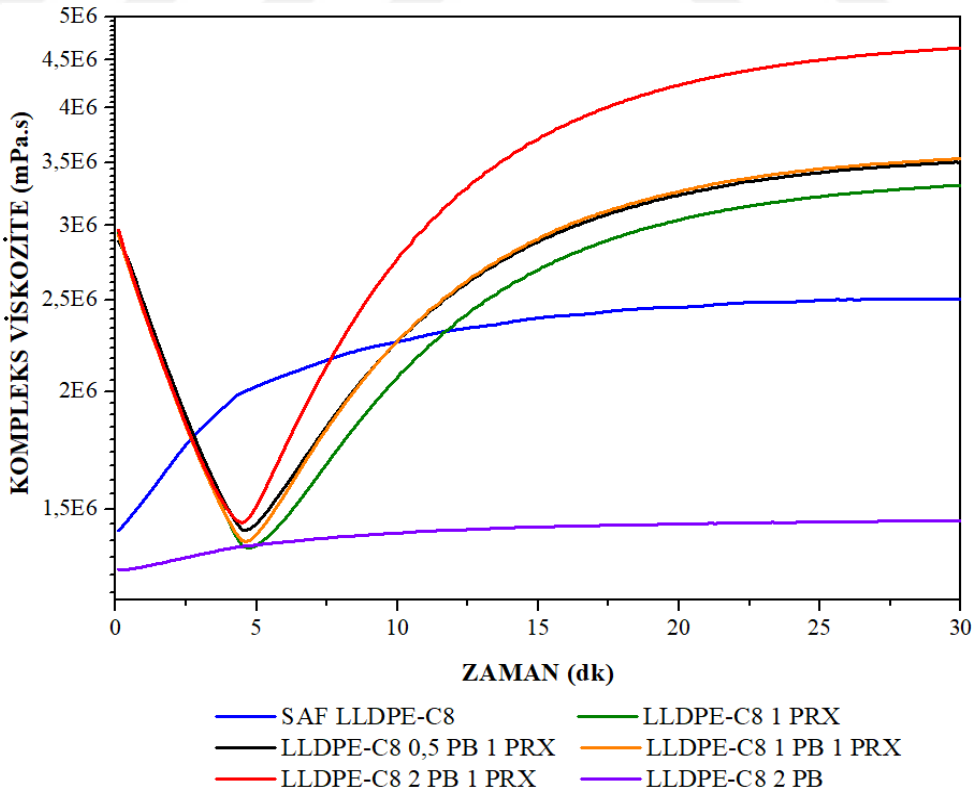

Şekil B. 27. LLDPE-C8/PEGDMA/PRX karışımlarının kompleks viskozite grafiği




Şekil B. 28. LLDPE-C8/PB/PRX karışımlarının depo modülü grafiği

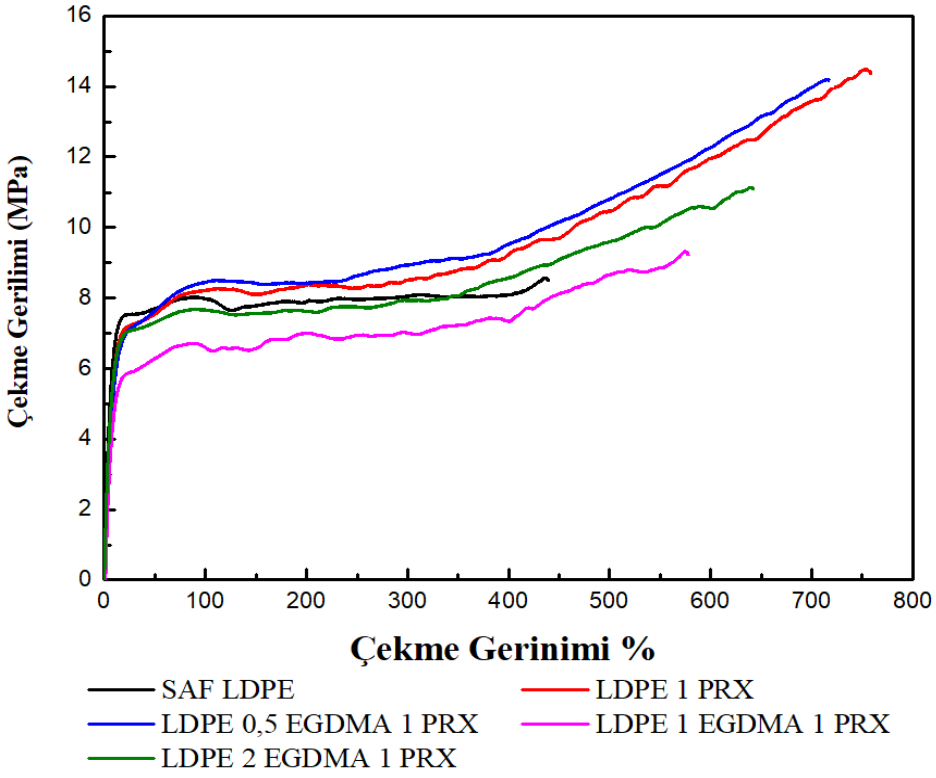



Şekil B. 29. LLDPE-C8/PB/PRX karışımlarının kayıp modülü grafiği

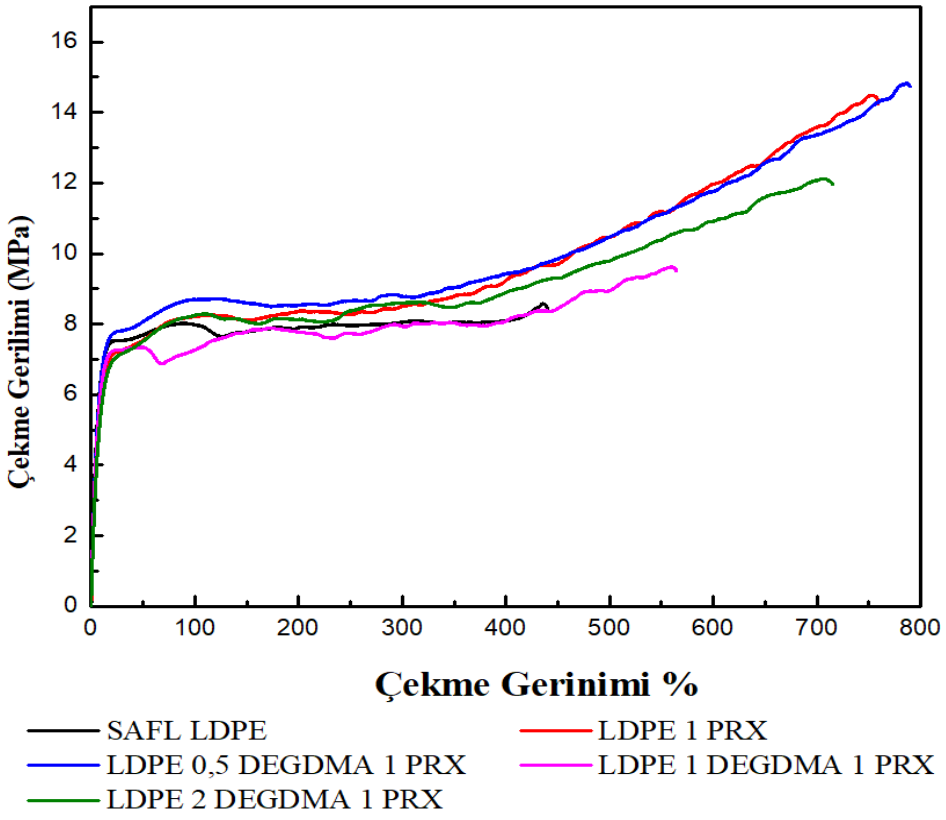



Şekil B. 30. LLDPE-C8/PB/PRX karışımlarının kompleks viskozite grafiği

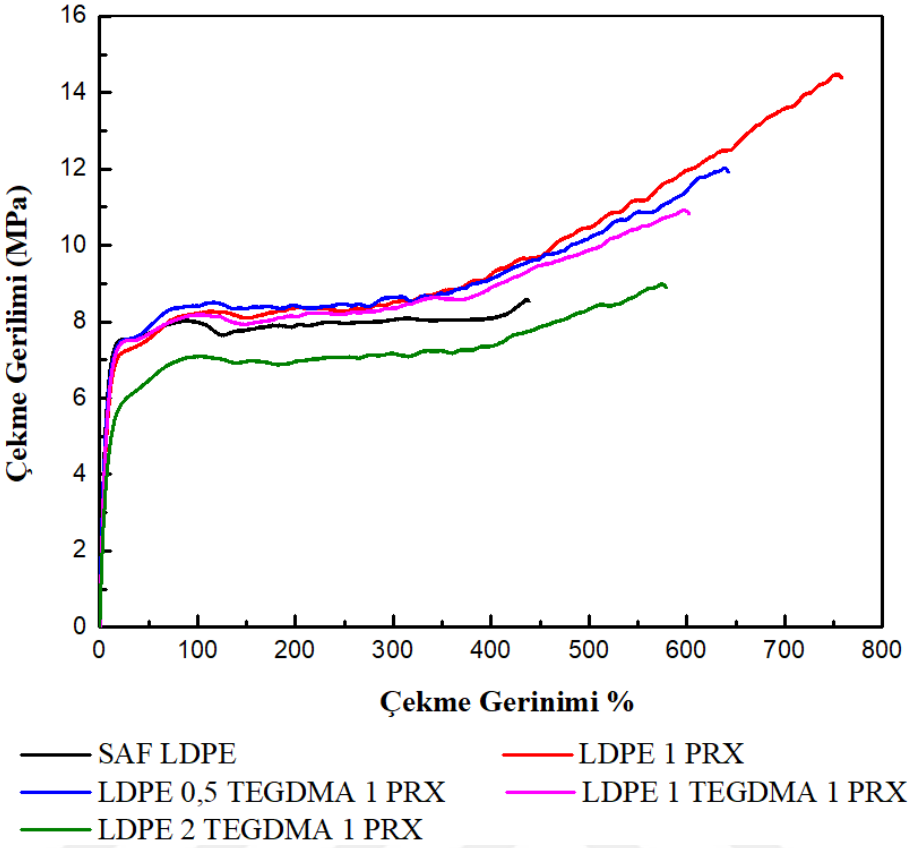
**Ek-C**



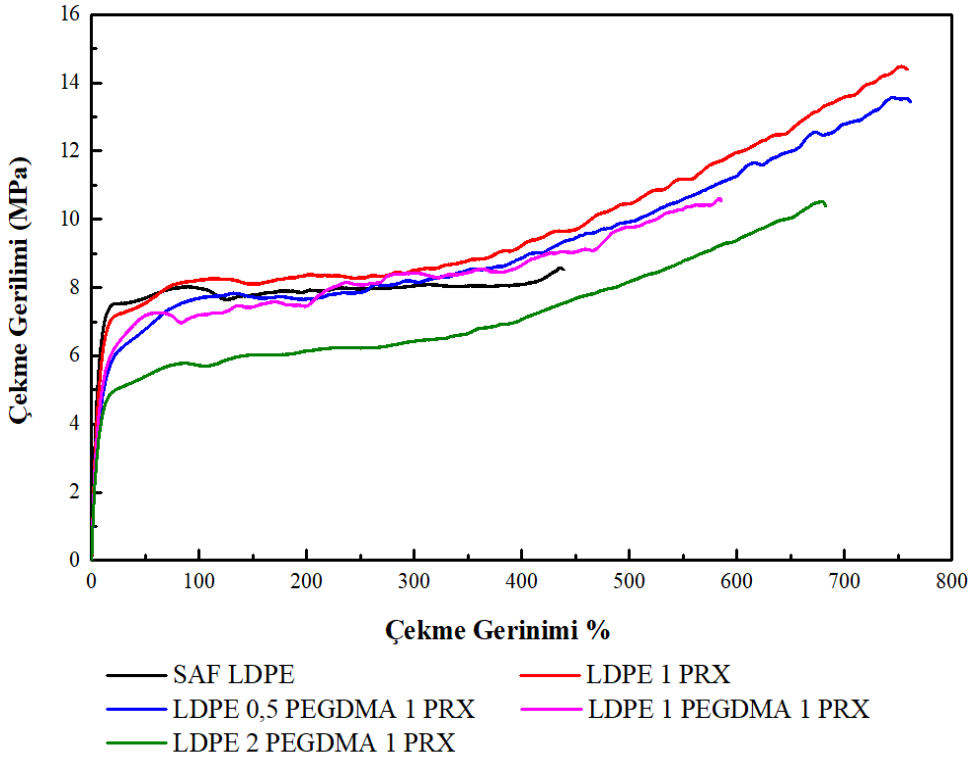

Şekil C. 1. LDPE/EGDMA/PRX karışımlarının gerilim-gerinim grafiği



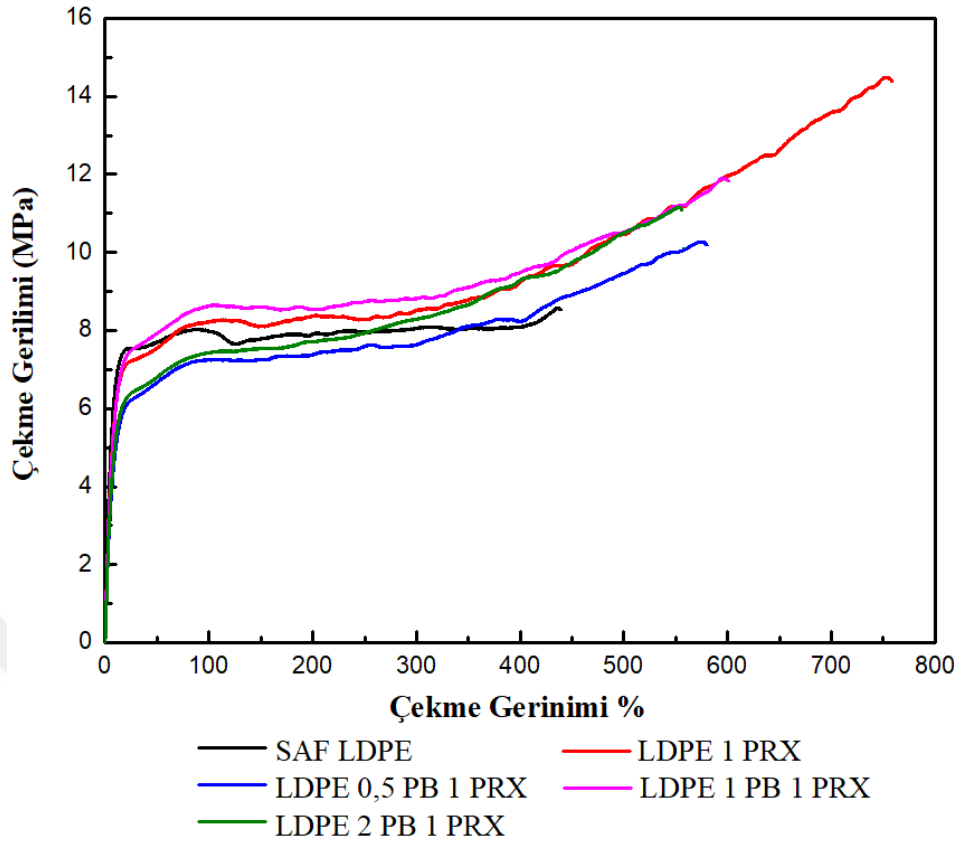

Şekil C. 2. LDPE/DEGDMA/PRX karışımlarının gerilim-gerinim grafiği



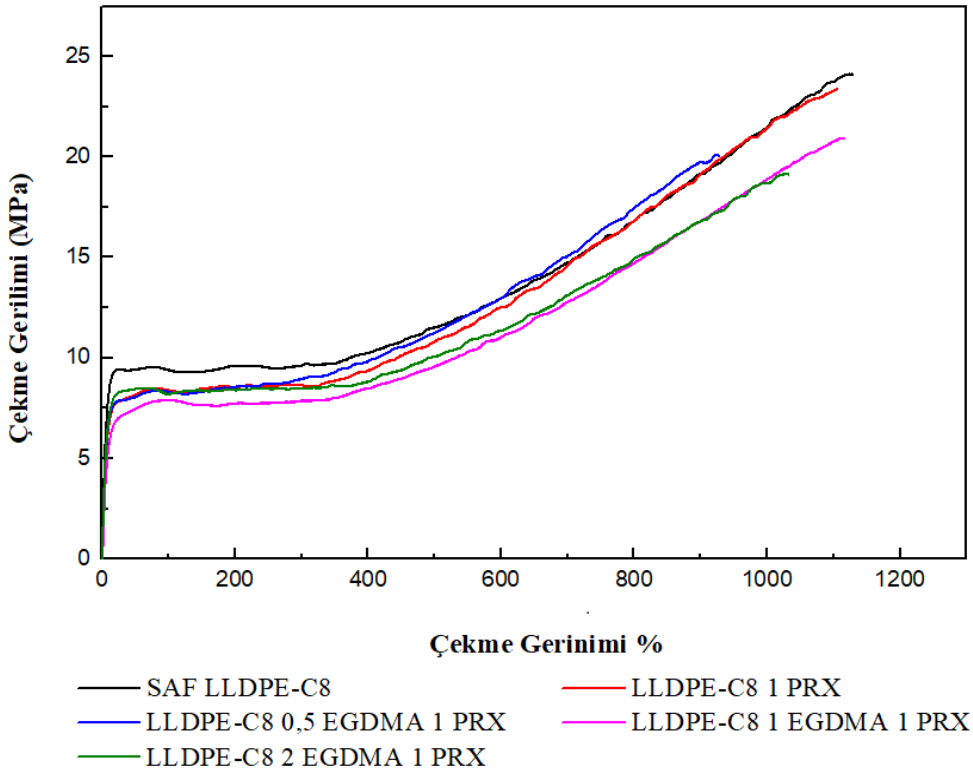

Şekil C. 3. LDPE/TEGDMA/PRX karışımlarının gerilim-gerinim grafiği



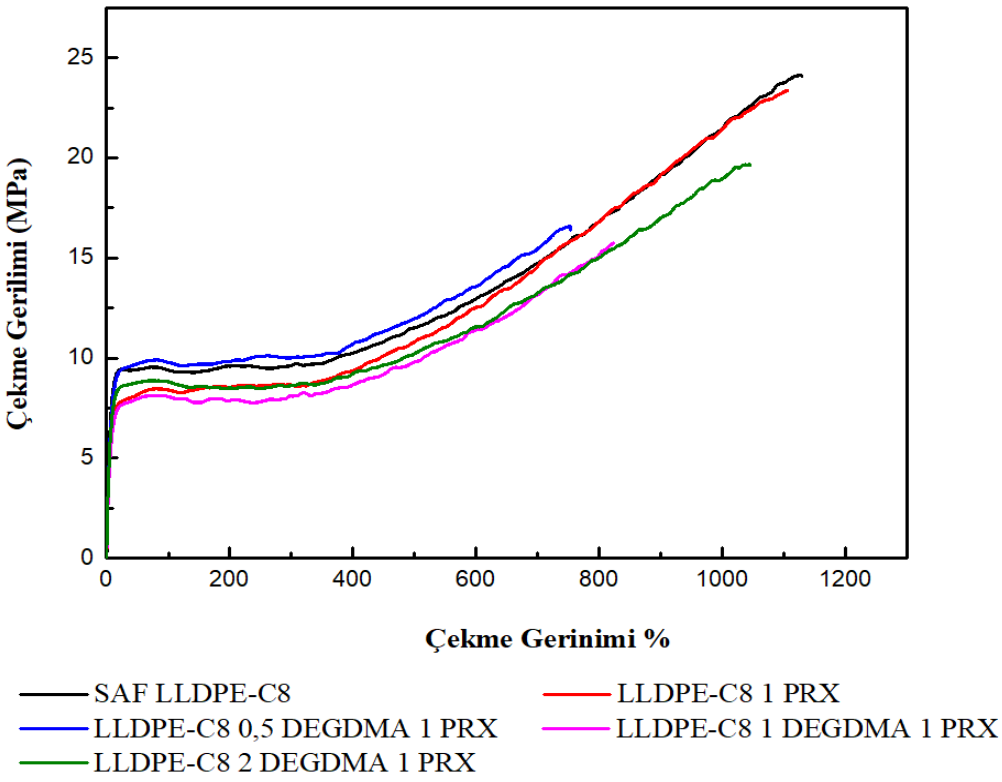

Şekil C. 4. LDPE/PEGDMA/PRX karışımlarının gerilim-gerinim grafiği



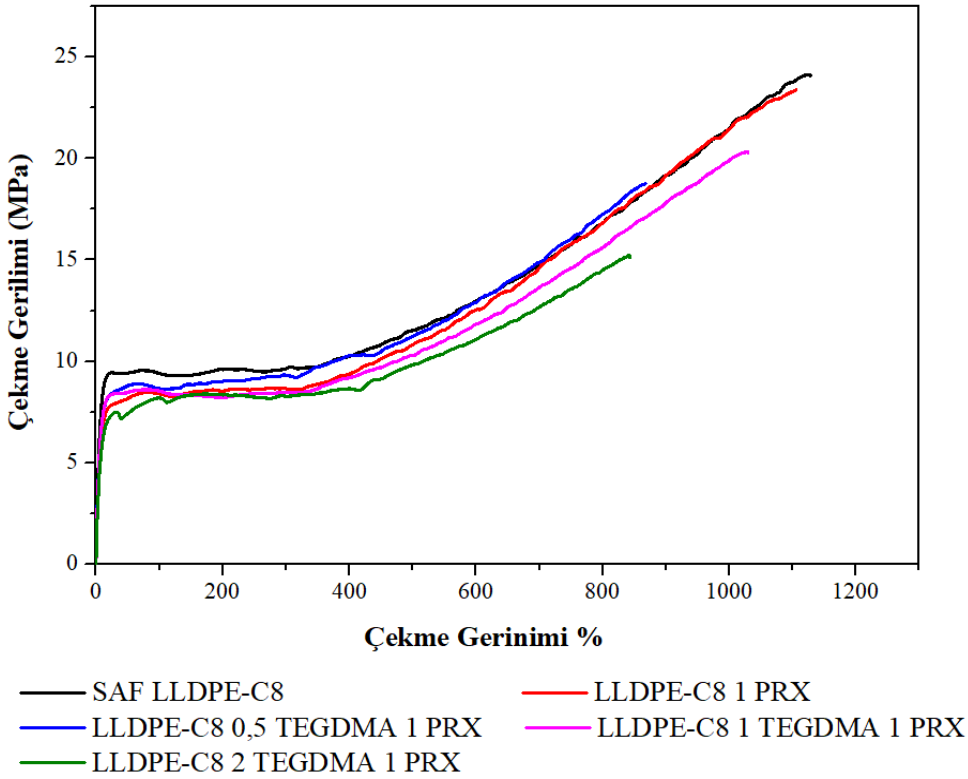

Şekil C. 5. LDPE/PB/PRX karışımlarının gerilim-gerinim grafiği



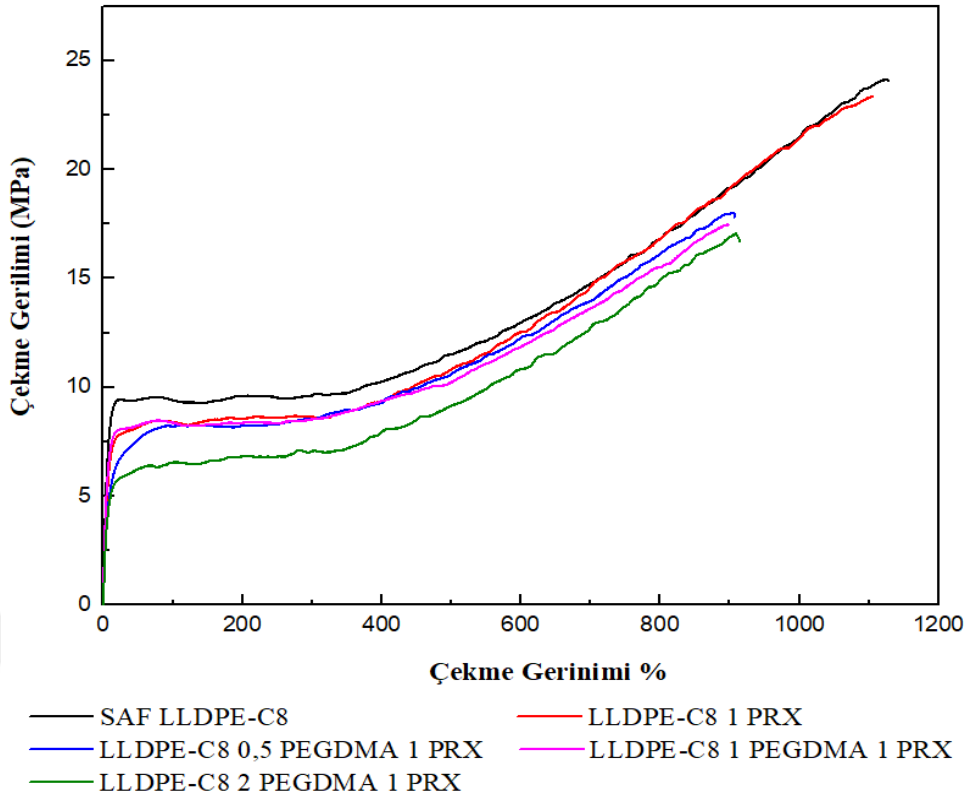

Şekil C. 6. LLDPE-C8/EGDMA/PRX karışımlarının gerilim-gerinim grafiği



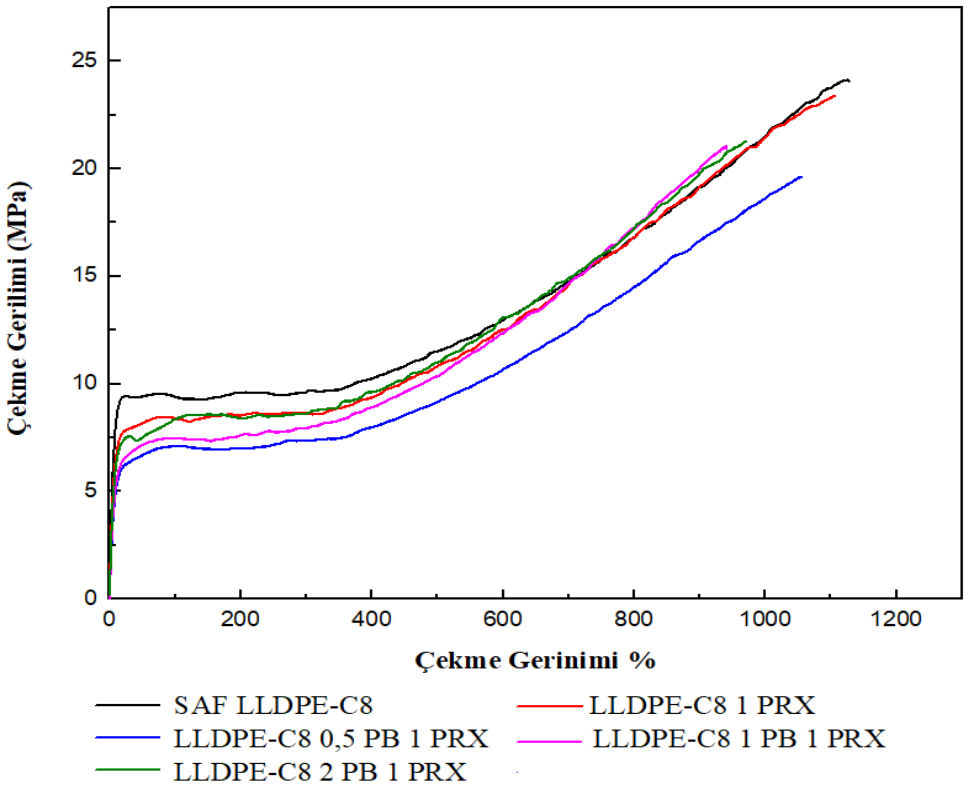

Şekil C. 7. LLDPE-C8/DEGDMA/PRX karışımlarının gerilim-gerinim grafiği



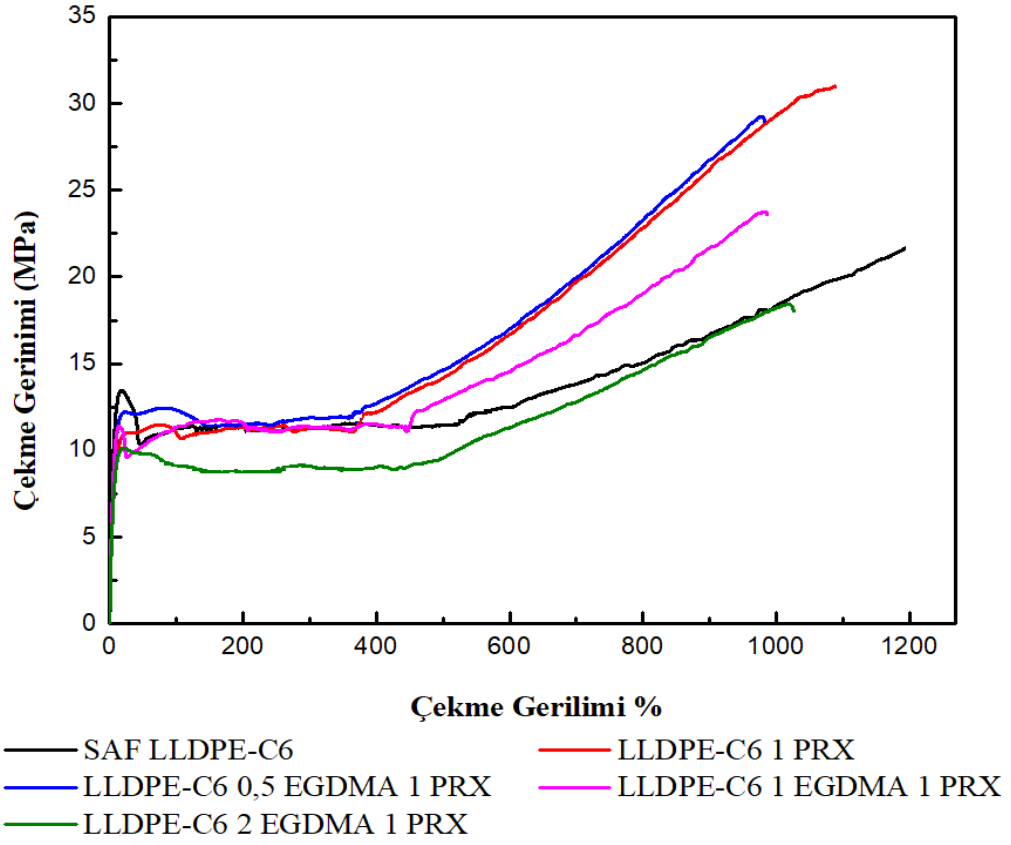

Şekil C. 8. LLDPE-C8/TEGDMA/PRX karışımlarının gerilim-gerinim grafiği



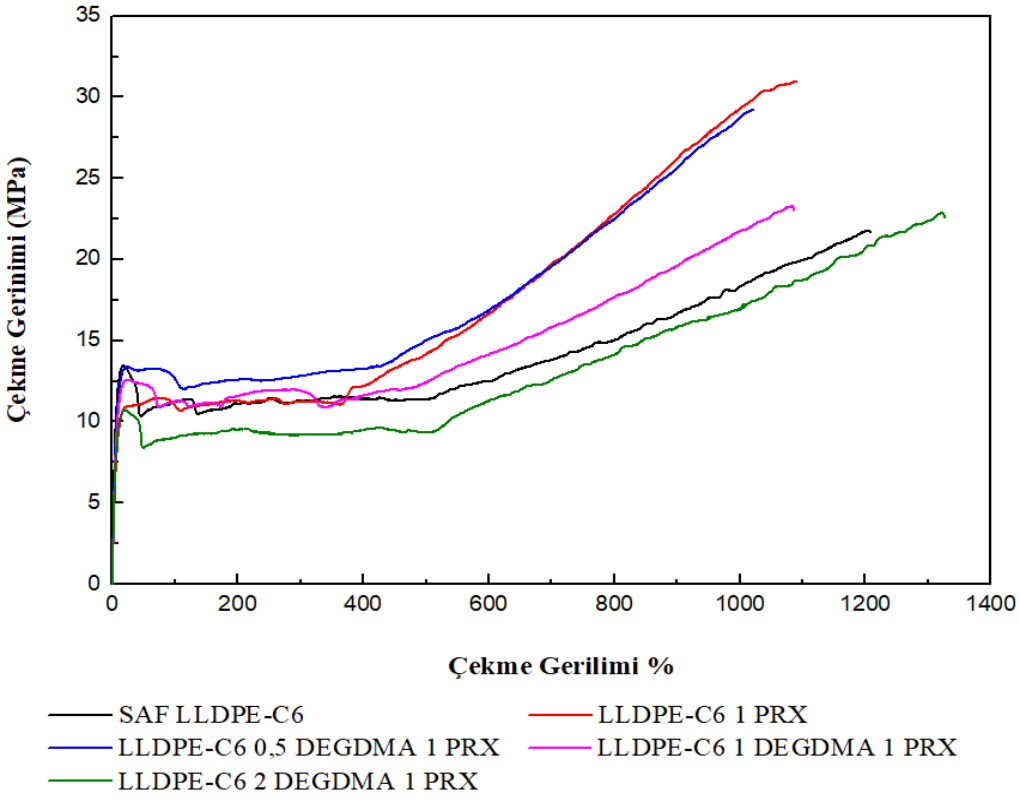

Şekil C. 9. LLDPE-C8/PEGDMA/PRX karışımlarının gerilim-gerinim grafiği



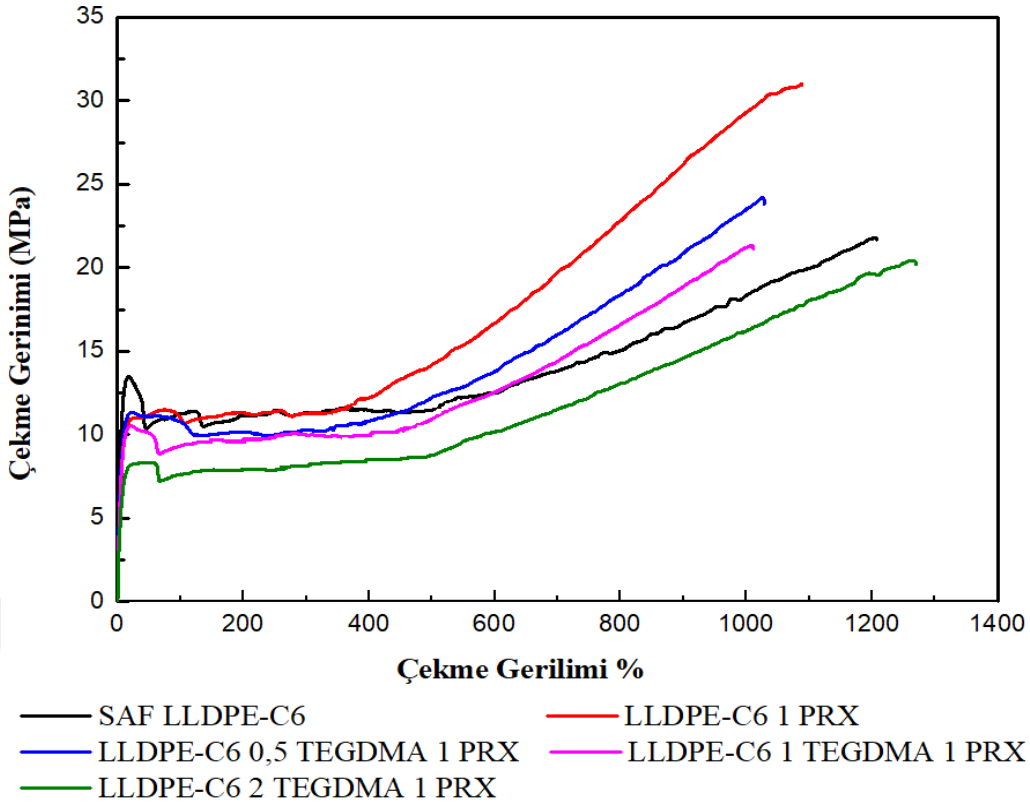

Şekil C. 10. LLDPE-C8/PB/PRX karışımlarının gerilim-gerinim grafiği



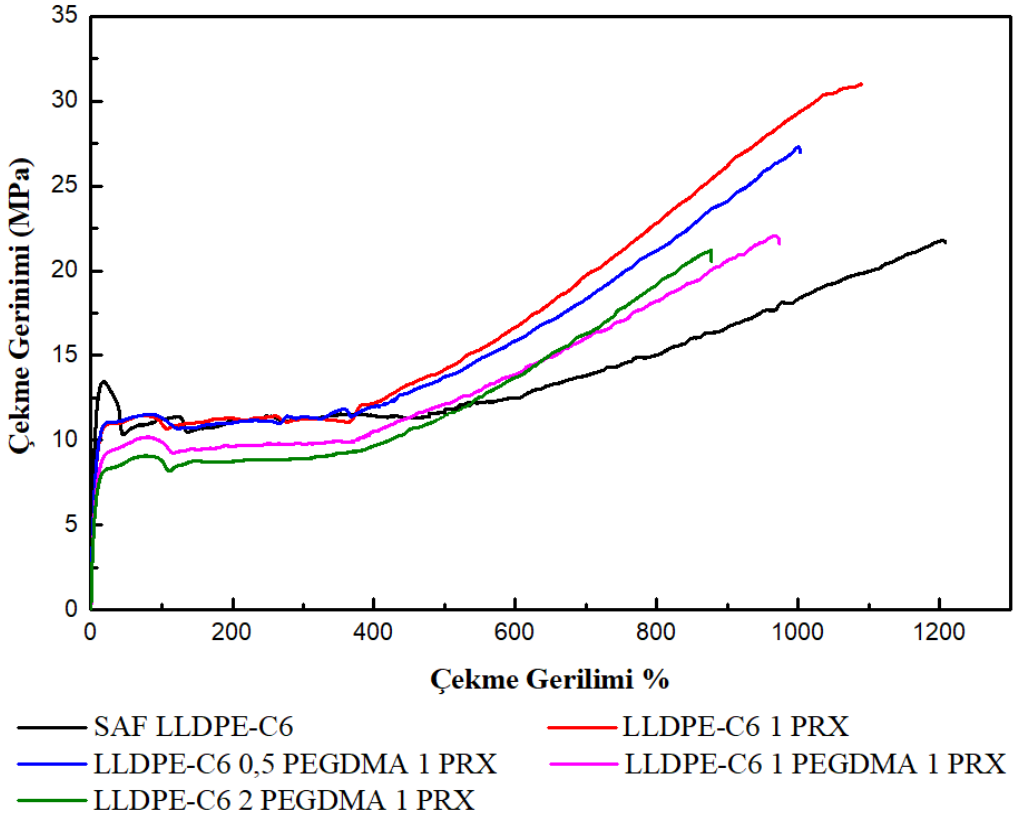

Şekil C. 11. LLDPE-C6/EGDMA/PRX karışımlarının gerilim-gerinim grafiği



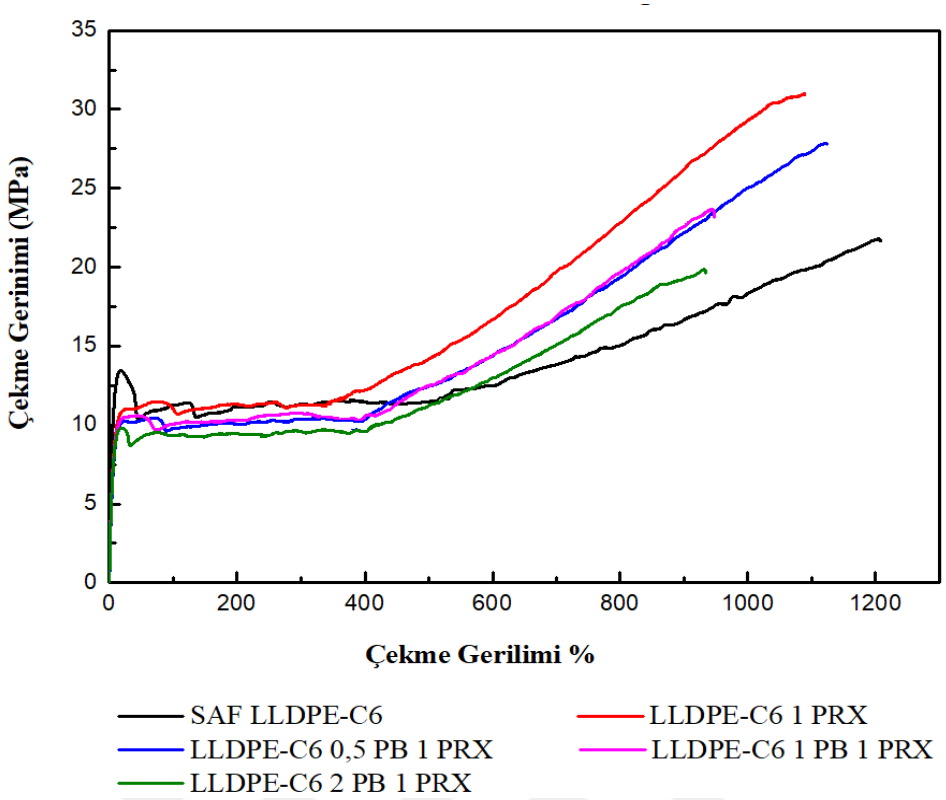

Şekil C. 12. LLDPE-C6/DEGDMA/PRX karışımlarının gerilim-gerinim grafiği




Şekil C. 13. LLDPE-C6/TEGDMA/PRX karışımlarının gerilim-gerinim grafiği




Şekil C. 14. LLDPE-C6/PEGDMA/PRX karışımlarının gerilim-gerinim grafiği




Şekil C. 15. LLDPE-C6/PB/PRX karışımlarının gerilim-gerinim grafiği

## KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

[1] **Başaran E.**, Biçer E., Kurt Demir G., Kodal M., Özkoç G., Etilen Glikol Dimetakrilat ile Hazırlanan Çapraz Bağlanmış Polietilenin Mekanik, Isıl ve Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi, *3. Uluslararası Mühendislik, Mimarlık ve Tasarım Kongresi,* Kocaeli, Türkiye, 4-5 Mayıs 2018.

## ÖZGEÇMİŞ

1994 yılında İstanbul'da doğdu. 2012 yılında Şehremini Anadolu Lisesi'nden mezun olduktan sonra Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde üniversite eğitimine başladı. Lisans eğitimini 2016 yılında bölüm üçüncülüğü ile tamamladı. 2018 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başladığı yüksek lisans öğrenimine halen devam etmektedir.