T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TERMOPLASTİK POLİOLEFİN ELASTOMER VE ETİLEN VİNİL ASETAT HARMANLARININ VİSKOELASTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Eylem KORKMAZ

DANIŞMAN
Doç. Dr.Nevra ERCAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

İSTANBUL-2020

Bu çalışma,13.03.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç. Dr.Nevra ERCAN(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr.Ali DURMUŞ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Dr. Öğr. ÜyesiAlper KAŞGÖZ
Yalova Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

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

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin FYL-2018-32296 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca her konuda destek olan, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, sabır ve anlayışla bana yol gösteren değerli danışmanım Doç. Dr. Nevra ERCAN'a tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Doç. Dr. Ali DURMUŞ'a ve değerli bölüm hocalarıma teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca destek olan Gökçe DAĞDEVİREN, M. Begüm Alanalp ve Merve DOĞU'ya, her zaman yanımda olarak bana güç veren başta Eren YENEN ve Pınar YILMAZ olmak üzere bütün arkadaşlarıma sonsuz sabır ve destekleri için teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca çalışmalarım boyunca maddi ve manevi her desteği veren İnter Kauçuk ve Eva Ltd. Şti.'ne ve bütün çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak hayatımın her alanında bana inanan, güvenen, bütün sabır ve sevgisiyle maddi ve manevi olarak bana dayanak olan annem, babam ve kız kardeşime en içten ve en sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mart 2020 Eylem KORKMAZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **xii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvi**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL BİLGİLER **2**
2.1. ETİLEN VİNİL ASETAT 2
2.1.1. Vinil Asetat İçeriği ile Özelliklerin Değişimi 4
2.1.1.1. Fiziksel Özellikler *4*
2.1.1.2. Kimyasal Özellikler *7*
2.1.1.3. Elektriksel Özellikler *8*
2.1.2. Kullanım Alanları 9
2.1.3. Küresel Market Analizi 10
2.2. TERMOPLASTİK ELASTOMERLER 12
2.2.1. Elastik Davranış 12
2.2.2. Termoplastik Elastomerlerin Yapısı ve Özellikleri 13
2.2.2.1. Termoplastik Elastomerlerin Yapısı *13*
2.2.2.2. Termoplastik Elastomerlerin Özellikleri *16*
2.3. TERMOPLASTİK POLİOLEFİN ELASTOMERLER 19
2.3.1. Olefin Blok ve Rastgele Kopolimerler 20
2.4. POLİMER HARMANLAR 26
2.4.1. Karışabilirlik ve Uyumluluk 26
2.4.2. Polimer Harmanların Morfolojisi 30
2.4.3. Polimer Harman Hazırlama Yöntemleri 31
2.4.3.1. Eriyik Harmanlama *31*
2.4.3.2. Çözeltiden Döküm *31*
2.4.3.3. In-situ Polimerizasyon *32*

2.4.4. Literatürde Konu ile İlgili Çalışmalar 32
3. MALZEME VE YÖNTEM 36
3.1. KULLANILAN MALZEMELER 36
3.2. HARMAN HAZIRLAMA 37
3.3. YAPISAL VE MORFOLOJİK ANALİZLER 38
3.3.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi 38
3.3.2. Taramalı Elekron Mikroskobu (SEM) Analizi 38
3.4. TERMAL ANALİZLER 38
3.5. REOLOJİK ANALİZLER 38
3.5.1. Kararlı Hal Akışı (Steady State Flow) 39
3.5.2. Frekans Taraması 39
3.6. MEKANİK TESTLER 39
3.6.1. Çekme-Kopma Testi 39
3.6.2. Darbe Dayanımı Testi 40
3.6.3. Sertlik Testi 40
3.7. DİNAMİK MEKANİK ANALİZ 40
3.7.1. Sünme Testi 41
3.7.2. Gerilim Gevşemesi Testi 41
4. BULGULAR 42
4.1. YAPISAL VE MORFOLOJİK ANALİZLER 42
4.1.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi 42
4.1.2. Taramalı Elekron Mikroskobu (SEM) Analizi 43
4.2. TERMAL DAVRANIŞ 47
4.3. REOLOJİK DAVRANIŞ 51
4.3.1. Kararlı Hal Akışı (Steady State Flow) 51
4.3.2. Frekans Taraması 54
4.4. MEKANİK ÖZELLİKLER 63
4.4.1. Çekme-Kopma Testi 63
4.4.2. Darbe Dayanımı Testi 72
4.4.3. Sertlik Testi 75
4.5. VİSKOELASTİK ÖZELLİKLER 76
4.5.1. Sünme Testi 76
4.5.2. Gerilim Gevşemesi Testi 86
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 89

KAYNAKLAR **93**
ÖZGEÇMİŞ **100**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Etilen Vinil Asetat kopolimerinin moleküler yapısı. 2

Şekil 2.2: Etilen ve vinil asetatın kopolimerizasyon reaksiyonu. 2

Şekil 2.3: Kütle polimerizasyonu yönteminde ağ. %VA içeriği ile EVA kopolimerinin ortalama molekül ağırlığındaki değişim. 3

Şekil 2.4: VA içeriği ile EVA kopolimerinin yoğunluğunun değişimi. 5

Şekil 2.5: VA miktarı ile camsı geçiş sıcaklığı (▲), % kristalinite (♦) ve erime noktasındaki (■) değişim [8]. 7

Şekil 2.6: Farklı VA içerikli EVA kopolimerlerinin elektriksel iletkenlikleri (@23°C) [10]. 8

Şekil 2.7: VA oranı ve MFI değerine göre EVA kopolimerin uygulama alanları. 10

Şekil 2.8: 2015-2022 yılları arasında değerlendirilen EVA kopolimer küresel market analizi [12]. 11

Şekil 2.9: Bölgelere göre EVA kopolimer üretim kapasitesi dağılımı [16]. 11

Şekil 2.10: (a) Kimyasal ve (b) fiziksel çapraz bağlanmış elastomer yapılarının şematik gösterimi [18]. 12

Şekil 2.11: Blok kopolimer morfolojisi; sert, kristalin blokların yumuşak, amorf bölge içerisindeki dağılımı. 14

Şekil 2.12: TPO kauçuk/plastik harmanların morfolojisi. 15

Şekil 2.13: Dinamik olarak çapraz bağlanmış harmanların (TPV) morfolojisi. 15

Şekil 2.14: Bazı termoplastik elastomerlerin özelliklerinin karşılaştırması [24]. 16

Şekil 2.15: Bazı termoplastik elastomerlerin Shore sertlikleri. 17

Şekil 2.16: EPM moleküler yapısı. 19

Şekil 2.17: Poliolefin elastomer yapısının şematik gösterimi. 20

Şekil 2.18: Etilen-α-olefin sentezinde kullanılan (a) CGC [33] ve (b) Metallosen [34] katalizörleri. 21

Şekil 2.19: Zincir transfer polimerizasyonu ile olefin blok kopolimer sentezi. 22

Şekil 2.20: Polimer yoğunluğuna göre etilen blok ve rastgele kopolimerlerin DSC erime noktaları [31]. 23

Şekil 2.21: Polimer yoğunluğuna göre etilen blok ve rastgele kopolimerlerin kristalizasyon sıcaklıkları [31]. 24

Şekil 2.22: OBC (Infuse™), etilen-okten rastgele kopolimer (Affinity™) ve propilen-etilen plastomerin (Versify™) dinamik mekanik özellikleri [31]. 24

Şekil 2.23: OBC ile bazı elastomerlerin baskıda kalıcı deformasyon değerleri (@ 70°C) [31]. 25

Şekil 2.24: Polimer harmanlarında gözlenen faz diyagramları. 29

Şekil 2.25: Polimer harmanlarda faz yapıları [44]. 30

Şekil 3.1: Çekme-kopma test örnek ebatları. 39

Şekil 3.2: Darbe dayanımı örnek ebatları. 40

Şekil 4.1: Kullanılan polimerlerin FTIR analiz sonuçları. 42

Şekil 4.2: E1280 örneğine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (a: x10000, b: x20000). 43

Şekil 4.3: E1880 örneğine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (a: x10000, b: x20000). 44

Şekil 4.4: E2880 örneğine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (a: x10000, b: x20000). 44

Şekil 4.5: E1260 örneğine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (a: x5000, b: x10000). 45

Şekil 4.6: E1860 örneğine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (a: x5000, b: x10000). 46

Şekil 4.7: E2860 örneğine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (a: x5000, b: x10000). 46

Şekil 4.8: E12/OBC harmanlarının erime (a) ve kristalizasyon (b) eğrileri. 48

Şekil 4.9: E18/OBC harmanlarının erime (a) ve kristalizasyon (b) eğrileri. 48

Şekil 4.10: E28/OBC harmanlarının erime (a) ve kristalizasyon (b) eğrileri. 48

Şekil 4.11: EVA kopolimerlerinin ve OBC multiblok kopolimerinin kararlı hal akış eğrileri. 52

Şekil 4.12: E12/OBC harmanlarının kararlı hal akış eğrileri. 53

Şekil 4.13: E18/OBC harmanlarının kararlı hal akış eğrileri. 53

Şekil 4.14: E28/OBC harmanlarının kararlı hal akış eğrileri. 54

Şekil 4.15: OBC'ye ait değişen frekansa karşılık G' ve G" eğrisi. 55

Şekil 4.16: E12'ye ait değişen frekansa karşılık G' ve G" eğrisi. 55

Şekil 4.17: E18'e ait değişen frekansa karşılık G' ve G" eğrisi. 56

Şekil 4.18: E28'e ait değişen frekansa karşılık G' ve G" eğrisi. 56

Şekil 4.19: E12/OBC harmanlarının G' (a) ve G" (b) eğrileri. 58

Şekil 4.20: E18/OBC harmanlarının G' (a) ve G" (b) eğrileri. 58

Şekil 4.21: E28/OBC harmanlarının G' (a) ve G" (b) eğrileri. 59

Şekil 4.22: COC/EVA harmanlarına ait Han eğrileri (@ 230 °C) [80]. 60

Şekil 4.23: OBC ve EVA kopolimerlerine ait Han eğrileri. 61

Şekil 4.24: E12/OBC harmanlarına ait Han eğrileri. 62

Şekil 4.25: E18/OBC harmanlarına ait Han eğrileri. 62

Şekil 4.26: E28/OBC harmanlarına ait Han eğrileri. 63

Şekil 4.27: Kullanılan polimerlerin gerilim-gerinim eğrileri. 63

Şekil 4.28: E12/OBC harmanlarının gerilim-gerinim eğrileri. 64

Şekil 4.29: E12/OBC harmanlarının %OBC miktarı ile değişen çekme dayanımları (MPa). 65

Şekil 4.30: E12/OBC harmanlarının %OBC miktarı ile değişen kopmada uzama değerleri (%). 65

Şekil 4.31: E18/OBC harmanlarının gerilim-gerinim eğrileri. 66

Şekil 4.32: E18/OBC harmanlarında %OBC miktarı ile değişen çekme dayanımları (MPa). 67

Şekil 4.33: E18/OBC harmanlarının %OBC miktarı ile değişen kopmada uzama değerleri (%). 67

Şekil 4.34: E28/OBC harmanlarının gerilim-gerinim eğrileri. 68

Şekil 4.35: E28/OBC harmanlarında %OBC miktarı ile değişen çekme dayanımları (MPa). 69

Şekil 4.36: E28/OBC harmanlarının %OBC miktarı ile değişen kopmada uzama değerleri (%). 69

Şekil 4.37: E12/OBC (a), E18/OBC (b), E28/OBC (c) harmanlarının %100 uzamadaki sekant modül (M100) değerleri (MPa). 70

Şekil 4.38: E12/OBC (a), E18/OBC (b), E28/OBC (c) harmanlarının %500 uzamadaki sekant modül (M500) değerleri (MPa). 71

Şekil 4.39: Kullanılan polimerlerin darbe kuvveti altında absorbladıkları enerji miktarları (%). 72

Şekil 4.40: E12/OBC harmanlarının darbe kuvveti altında absorbladıkları enerji miktarları (%). 73

Şekil 4.41: E18/OBC harmanlarının darbe kuvveti altında absorbladıkları enerji miktarları (%). 74

Şekil 4.42: E28/OBC harmanlarının darbe kuvveti altında absorbladıkları enerji miktarları (%). 74

Şekil 4.43: OBC örneğinin sünme uzama davranışı. 76

Şekil 4.44: E12/OBC harmanlarının sünme davranışları. 77

Şekil 4.45: E18/OBC harmanlarının sünme davranışları. 77

Şekil 4.46: E28/OBC harmanlarının sünme davranışları. 78

Şekil 4.47: E12/OBC harmanlarının sünme uzaması sonrası kalıcı deformasyonları. 78

Şekil 4.48: E18/OBC harmanlarının sünme uzaması sonrası kalıcı deformasyonları. 79

Şekil 4.49: E28/OBC harmanlarının sünme uzaması sonrası kalıcı deformasyonları. 80

Şekil 4.50: OBC polimerine ait Burger (a) ve Findley (b) modelleri. 82

Şekil 4.51: E12/OBC harmanlarına ait Burger (a) ve Findley (b) modelleri. 83

Şekil 4.52: E18/OBC harmanlarına ait Burger (a) ve Findley (b) modelleri. 84

Şekil 4.53: E28/OBC harmanlarına ait Burger (a) ve Findley (b) modelleri. 85

Şekil 4.54: EVA ve OBC polimerlerinin (a) gerilim ve (b) bağıl gerilim gevşeme eğrileri. 86

Şekil 4.55: E12/OBC harmanlarının (a) gerilim ve (b) bağıl gerilim gevşeme eğrileri. 87

Şekil 4.56: E18/OBC harmanlarının (a) gerilim ve (b) bağıl gerilim gevşeme eğrileri. 87

Şekil 4.57: E28/OBC harmanlarının (a) gerilim ve (b) bağıl gerilim gevşeme eğrileri. 88

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: VA içeriği ile mekanik özelliklerin değişimi [3]. 4

Tablo 2.2: VA oranı ve MFI değerlerine göre EVA kopolimerinin yüzey sertliği ve erime sıcaklığındaki değişim [4]. 5

Tablo 2.3: VA oranı ile EVA kopolimerinin Vicat yumuşama noktası ve erime sıcaklığındaki değişim [7]. 6

Tablo 2.4: EVA kopolimerinin VA oranına göre değişen elektriksel özellikleri [2]. 8

Tablo 2.5: Bazı termoplastik elastomerlerin fiziksel özellikleri.....18

Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan EVA kopolimelerinin bazı fiziksel özellikleri.....36

Tablo 3.2: Çalışmada kullanılan OBC'nin bazı fiziksel özellikleri. 36

Tablo 3.3: Tez çalışmasında hazırlanan örneklerin bileşimleri. 37

Tablo 4.1: EVA/OBC harmanlarının erime, kristalizasyon sıcaklıkları ve entalpileri ve yüzde kristalizasyon değerleri. 50

Tablo 4.2: EVA/OBC harmanlarının Carreau model parametreleri ve kritik kayma hızları. 52

Tablo 4.3: EVA/OBC harmanlarının ω_c , G_c ve gevşeme süresi (λ) değerleri. 57

Tablo 4.4: EVA ve OBC harmanlarının durometre ile yapılan sertlik ölçümleri.....75

Tablo 4.5: Harmanların Elastik modül (E) değerleri. 80

Tablo 4.6: E12/OBC harmanlarına ait Burger ve Findley model parametre değerleri.....83

Tablo 4.7: E18/OBC harmanlarına ait Burger ve Findley model parametre değerleri.....84

Tablo 4.8: E28/OBC harmanlarına ait Burger ve Findley model parametre değerleri.....85

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
t	: Süre
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı
T_c	: Kristalizasyon sıcaklığı
X_c	: Bağıl kristallenme
M_e	: Düğümlenmeler arası ortalama molekül ağırlığı
M_w	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
G'	: Elastik, saklanan modül
G''	: Viskoz, kayıp modül
η	: Viskozite
γ	: Kayma hızı
ω	: Frekans
λ	: Frekansa bağlı gevşeme süresi
ε	: Uzama, gerinim, sünme
σ	: Gerilim
E	: Elastik modül
E_M	: Maxwell modülü
E_K	: Kelvin modülü
η_M	: Maxwell viskozitesi
η_K	: Kelvin viskozitesi
τ_0	: Uzamaya bağlı gevşeme süresi

Kısaltmalar	Açıklama
DMA	: Dinamik mekanik analiz
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
EPDM	: Etilen-propilen-dien monomeri
EtBC	: Etilen-büten kopolimeri
EtOC	: Etilen-okten kopolimeri
EVA	: Etilen vinil asetat
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

MFI : Eriyik akış indeksi

MWD : Molekül ağırlığı dağılımı

NBR : Nitril kauçuk

OBC : Olefin blok kopolimer

ORC : Olefin rastgele kopolimer

PE : Polietilen

POE : Poliolefin elastomer

PP : Polipropilen

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

TPE : Termoplastik elastomer

TPO : Termoplastik poliolefin harman

TPU : Termoplastik poliüretan

TPV : Termoplastik vulkanizat

VA : Vinil asetat

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Eylem KORKMAZ

TERMOPLASTİK POLİOLEFİN ELASTOMER VE ETİLEN VİNİL ASETAT HARMANLARININ VİSKOELASTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Nevra ERCAN

Bu tez çalışmasında, termoplastik poliolefin elastomerlerden olefin blok kopolimer (OBC) ile ağ. %12, 18 ve 28 oranında vinil asetat (VA) içeren etilen vinil asetat (EVA) kopolimerlerinin ağırlıkça farklı oranlardaki harmanları eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmıştır. EVA/OBC harmanlarında, yapıya giren OBC'nin EVA kopolimerinin mekanik özellikleri üzerine etkisi çekme-kopma, sertlik, darbe dayanımı testleriyle, katı hal viskoelastik özellikleri Dinamik Mekanik Analiz (DMA) cihazında gerçekleştirilen sünme, gerilim gevşemesi analizleriyle, termal davranışları Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analiziyle, eriyik haldeki viskoelastik özellikleri reolojik analizler ile morfolojik özellikleri ise Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Farklı VA içeriğine sahip EVA/OBC harmanlarının bazı oranlarda uyumsuz yapıda oldukları, ancak OBC'nin EVA kopolimerlerinin darbe dayanımını, elastik ya da saklanan modül (G'), viskoz ya da kayıp (G'') modül değerleri ile kalıcı deformasyon ve sünme uzaması (% ε) değerlerini iyileştirdiği görülmüştür.

Mart 2020, 116 sayfa.

Anahtar kelimeler: Polimer Harman, Olefin Blok Kopolimer, Termoplastik Elastomer, Etilen Vinil Asetat, Viskoelastiklik

SUMMARY

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION ON VISCOELASTIC PROPERTIES OF THERMOPLASTIC POLYOLEFIN ELASTOMER AND ETHYLENE VINYL ACETATE BLENDS

Eylem KORKMAZ

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nevra ERCAN

In this study, polymer blends based on copolymers of ethylene vinyl acetate (EVA, the content of vinyl acetate (VA) comonomer 12 wt.%, 18 wt.% and 28 wt.%) and olefin block copolymer (OBC) used as a thermoplastic polyolefin elastomer were prepared by the melt-blending method in variable compositions. The effects of OBC on mechanical properties of EVA copolymers were studied by tensile, hardness and impact resistance tests, solid-state viscoelastic properties were studied by creep, stress relaxation tests which were carried out by Dynamic Mechanical Analyzer (DMA), thermal properties were analyzed by Differential Scanning Calorimeter (DSC) and melt-state viscoelastic properties were determined by rheometer. Morphologies of the samples were investigated by Scanning Electron Microscope (SEM). As a conclusion, blends of EVA/OBC are found incompatible in some compositions but, on the other hand, impact resistance, elastic or storage modulus (G'), viscous or loss modulus (G"), permanent deformation and creep strain (ε %) of EVA were enhanced by incorporating OBC.

March 2020, 116 pages.

Keywords: Polymer Blend, Olefin Block Copolymer, Thermoplastic Elastomer, Ethylene Vinyl Acetate, Viscoelasticity

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında polietilenin ticari olarak en çok kullanılan kopolimeri olan, etilen vinil asetat (EVA) ve termoplastik poliolefin elastomerlerden olefin blok kopolimerin (OBC) farklı oranlarda harmanları hazırlanmıştır. Termoplastik elastomerlerin yeni bir sınıfı olan poliolefin elastomerler, çekme kuvveti altında çok yüksek oranlarda termoset kauçuklar gibi uzama gösteren ve aynı zamanda ısı ile yeniden şekillendirilebilen, ambalaj, otomotiv, hijyenik ürün, yapıştırıcı, ayakkabı, izolasyon gibi farklı sektörlerde kullanılan polimerik malzemelerdir.

Farklı vinil asetat içeriğine sahip EVA'lardan üretilen ayakkabı tabanı, yer izolasyon malzemesi, spor matları gibi ürünlerin sünme, kalıcı deformasyon, darbe dayanımı gibi bazı fiziksel özelliklerinin zayıf olması kullanım sürelerini sınırlamaktadır. Bu amaçla endüstriyel uygulamalarda farklı termoplastik elastomer ya da termoset kauçuklar ile harmanları hazırlanarak fiziksel özellikleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Ancak kauçuk malzemelerin termoplastikler gibi işlenememesi veya özellikle darbe dayanımını arttırmak için kullanılan stiren esaslı elastomerlerin işleme sıcaklıklarının EVA'lara göre çok yüksek olması sebebiyle üretim aşamasında zorluklarla karşılaşılmaktadır. Yapılan araştırmalarda EVA kopolimerinin fiziksel özelliklerinin ağırlıklı olarak termoplastik elastomerlerden olefin rastgele kopolimerler (ORC) ile harmanlanarak iyileştirilmeye çalışıldığı görülmüştür. OBC'lerin kalıcı deformasyon, aşınma dayanımı gibi özelliklerinin ORC'lerden genel olarak daha iyi olduğu ve yapılarının da daha elastomerik olduğu bilinmektedir. Tez çalışmasında da EVA'ların yeni geliştirilen poliolefin elastomerlerden OBC ile harmanları hazırlanarak başta mekanik ve viskoelastik özellikleri olmak üzere bazı fiziksel özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır.

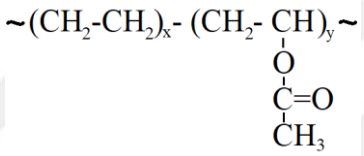
Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan örneklerin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile, ısıl özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile, çekme-kopma ve darbe dayanımı gibi mekanik özellikleri, katı hal viskoelastik özellikleri ve reolojik özellikleri bileşime bağlı olarak incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlara göre, uyumlaştırıcı kullanılmadan hazırlanan, farklı VA içeriğine sahip EVA/OBC harmanların bazı bileşimlerinin, EVA'lara göre daha iyi sünme uzaması ve daha düşük kalıcı deformasyon, darbe dayanımı, kalıcı deformasyon gibi özellikler gösterdiği görülmüştür.

2. GENEL BİLGİLER

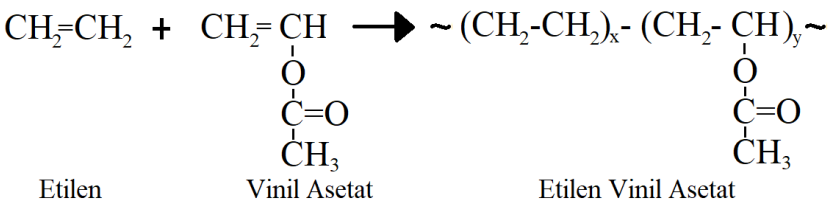
2.1. ETİLEN VİNİL ASETAT

Polietilenin (PE) endüstriyel olarak kullanım alanı en geniş kopolimerinden biri etilen vinil asetattır (EVA). EVA, etilenin vinil asetat (VA) ile kopolimerizasyonu ile elde edilen, içerdiği VA miktarına göre sert ya da kauçuksu özellik gösteren bir kopolimerdir. VA, polietilen zinciri üzerinde rastgele dağılım gösterir ve ağırlıkça %2-50 arasında değişebilen VA içeriğine sahip ticari EVA kopolimerleri bulunmaktadır. EVA kolay işlenebilen, ucuz, toksik olmayan ve gıda ambalajlarında kullanılabilen bir polimerdir [1].



Şekil 2.1: Etilen Vinil Asetat kopolimerinin moleküler yapısı.

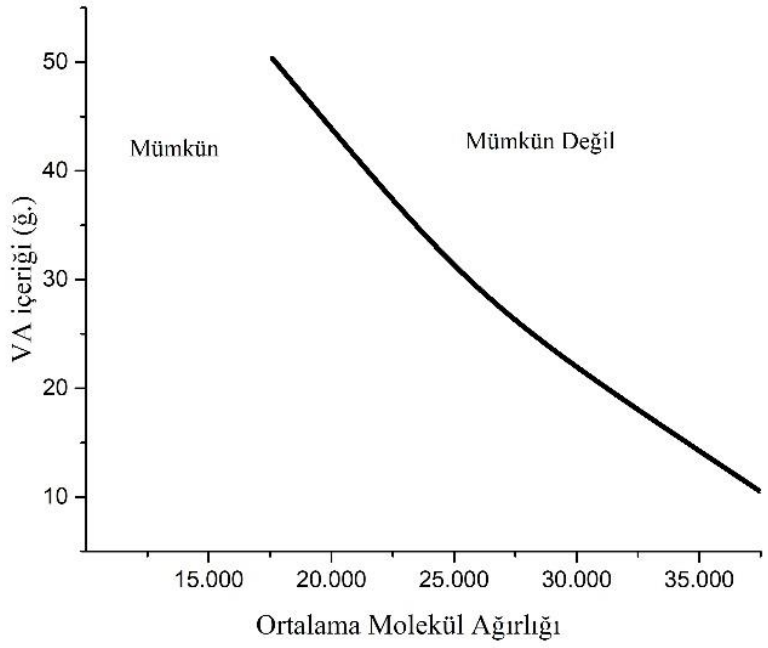
Kimyasal yapısı Şekil 2.1'de verilen EVA, İngiltere'de, 1930 yılında, polietilenin de ilk defa üretildiği ICI laboratuvarında sentezlenmiş ve patentlenmiştir. İlk başlarda VA monomer içeriği düşük olarak üretilen EVA daha çok modifiye polietilen olarak kullanılmış, 1950'lerden sonra malzemenin kopolimer çeşitliliği artmış ve birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır.



Şekil 2.2: Etilen ve vinil asetatın kopolimerizasyon reaksiyonu.

Etilen ile vinil asetatın kopolimerizasyonu (Şekil 2.2) kütle, emülsiyon, çözelti polimerizasyon yöntemleri ile sürekli proseste elde edilebilir. Emülsiyon polimerizasyonu daha çok VA oranı ağ. %60 ve üzeri kopolimerlerin sentezinde kullanılmaktadır. Ağ. %50'den düşük VA oranında sentezlenecek EVA kopolimeri için sanayide çoğunlukla kütle polimerizasyon tekniği tercih edilmektedir. 1000-3000 bar basınçta, 150-250°C sıcaklıkta gerçekleşen ekzotermik reaksiyon için genellikle karıştırmalı akışlı ya da borusal reaktörler tercih edilmektedir. Etilenin ve vinil asetatın reaktivite oranları 1'e yakın olduğundan kopolimer yapısı rastgele olmakta ve dönüşüm

arttıkça ya da monomerler tükendiğinde zincir diziliminde değişiklik gözlenmemektedir. Reaksiyonun sonlanma adımında zincir transfer ajanları kullanılmaktadır. Vinil asetatın da etkili bir zincir transfer ajanı olması dolayısıyla, polimerizasyon esnasında miktarının yüksek olması ile zincir transfer ajanı kullanımı azaltılmaktadır. Ancak vinil asetatın yüksek zincir transfer aktivitesi EVA kopolimerinin yüksek molekül ağırlıklarında elde edilmesini sınırlamaktadır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: Kütle polimerizasyonu yönteminde ağ. %VA içeriği ile EVA kopolimerinin ortalama molekül ağırlığındaki değişim.

Ter-bütanol ya da ter-bütanol-metanol karışımının çözücü olarak kullanıldığı çözelti polimerizasyon tekniği ise daha çok ağ. %20-50 arası VA içeren kopolimerlerin üretiminde kullanılmaktadır, ancak bu yöntem ek olarak çözücü uzaklaştırma ve saflaştırma işlemleri gerektirir. Reaksiyon 200-700 bar basınçta ve 30-150°C sıcaklıkta gerçekleştirilir. Bu reaksiyon şartlarında VA'nın zincir transfer aktivitesi daha düşük olduğundan daha yüksek molekül ağırlıklı kopolimer elde etmek mümkündür [2].

2.1.1. Vinil Asetat İçeriği ile Özelliklerin Değişimi

2.1.1.1. Fiziksel Özellikler

EVA'nın yapısındaki VA artışına bağlı olarak, yarı-kristalin ve apolar bir kopolimer veya amorf ve polar yapılı bir kopolimer elde edilebilir. VA miktarı arttıkça PE zinciri üzerindeki dallanmalar da artacağından kopolimerin kristallenmesi zorlaşır ve ağ. %40-50 VA arası bir değerde ise tamamen amorf hale gelir. VA miktarı ve kristalinitedeki farklılık polimerin mekanik, ısıl ve kimyasal özelliklerini değiştirir. Kristalinitenin azalması ve zincir dolaşıklıkların artması ile yapı kauçuksu bir hal alır ve bunların neticesinde, yüzey sertliği, çekme dayanınımı gibi mekanik özelliklerde azalma; kopmada uzama değerlerinde artış gözlenmektedir (Tablo 2.1). Düşük VA oranlarında EVA, kristalin bölgelerin fazlalığından dolayı akma davranışı gösterirken, VA arttıkça akma gerçekleşmez [2].

Tablo 2.1: VA içeriği ile mekanik özelliklerin değişimi [3].

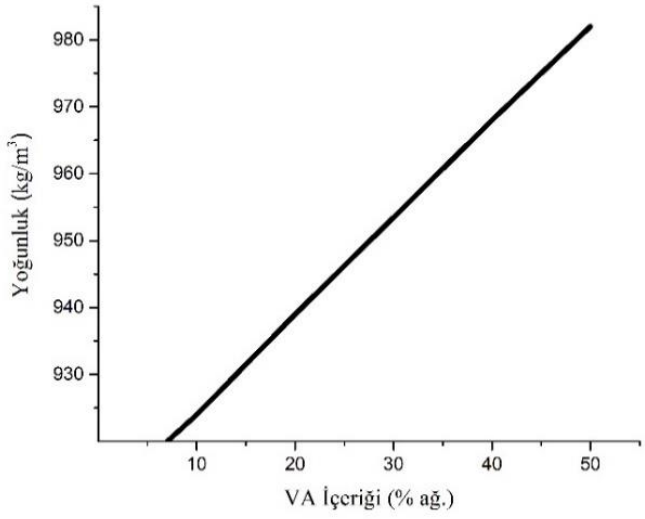
VA Oranı (%ağ.)	MFI (g/10 dk)	Çekme Dayanımı (MPa)	Elastik Modül (MPa)	Kopmada Uzama (%)
9	7	15	110	600-750
12	8	17	85	750-850
15	8	18	64	800-900
18	8	18	51	600-900
25	19	14	25	800-1000
28	43	9,7	18	800-1000
32	43	6,9-8,3	10	900-1100
40	52	5,2-6,2	3	1000-1300

Yüzey sertliği, polimerin kristalinite derecesinin yanında ortalama molekül ağırlığına da bağlıdır. Ortalama molekül ağırlığı düştükçe genel olarak eriyik akış indeksi (*melt flow index, MFI*) değerinde artış, viskozitede düşme gerçekleşir. Bu nedenle VA oranı sabit kalsa bile molekül ağırlığı azaldıkça MFI artacak, yüzey sertliği ise azalacaktır (Tablo 2.2).

Tablo 2.2: VA oranı ve MFI değerlerine göre EVA kopolimerinin yüzey sertliği ve erime sıcaklığındaki değişim [4].

VA Oranı (%ağ.)	MFI (g/10 dk)	Yüzey Sertliği (Shore A/D)	Erime Sıcaklığı (°C)
18	2	90/38	87
18	10	90/36	89
18	150	83/30	81
28	7	80/28	71
28	45	76/-	69
28	800	69/-	69
33	15	75/-	61
33	45	73/-	59
33	400	55/-	61

EVA yapısında oksijen atomu içerdiğinden yoğunluğu, aynı kristalinite oranında, sadece karbon ve hidrojenden oluşan polietilenden daha yüksektir [5]. Bu nedenle EVA kopolimerinde yoğunluk, PE'nin aksine kristalinite ile değil VA içeriği ile ilişkilendirilir ve VA arttıkça yoğunluk artmaktadır (Şekil 2.4) [2].



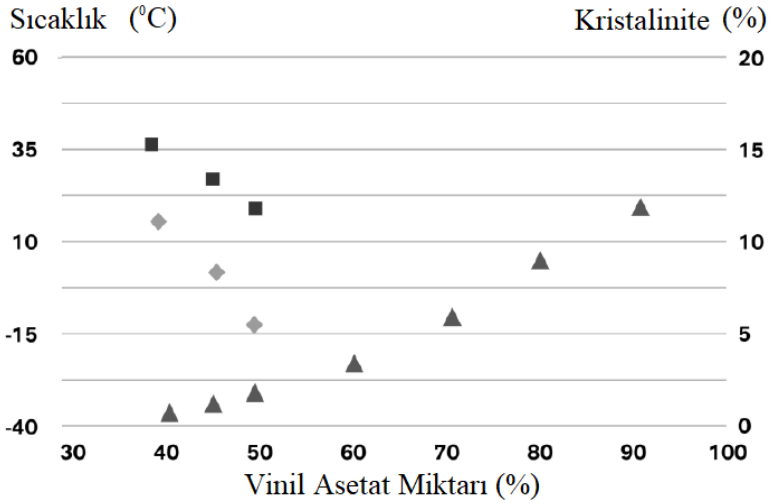
Şekil 2.4: VA içeriği ile EVA kopolimerinin yoğunluğunun değişimi.

Yapıdaki VA miktarı arttıkça polimerin toplam kristalinitesi ve erime noktası düşer. Vicat yumuşama sıcaklığı ise sadece VA oranı ile değil molekül ağırlığına bağlı olarak da değişmektedir. Tablo 2.3'de gösterildiği gibi ortalama molekül ağırlığı ve kristalinite arttıkça polimerlerin yumuşama noktası sıcaklığı artmaktadır. Ayrıca molekül ağırlığı dağılımı da polimerin ısıl özelliklerini etkilemektedir. Dağılım genişledikçe yumuşama noktası düşer [6]. Ancak genel olarak, VA miktarı arttıkça kristalinite azaldığından Vicat ya da Ring-Ball yumuşama noktasında düşüş gözlenir. Camsı geçis sıcaklığı (T_g) VA miktarı ile artmaktadır (Şekil 2.5).

Tablo 2.3: VA oranı ile EVA kopolimerinin Vicat yumuşama noktası ve erime sıcaklığındaki değişim [7].

VA Oranı (%ağ.)	**MFI (g/10 dk)**	**Vicat Yumuşama Sıcaklığı (°C)**	**Erime Sıcaklığı (°C)**
12	2,5	74	96
12	8	65	95
18	2,5	64	88
18	8	61	86
40	3	26	58
40	52	27	47

Kopolimerlerde toplam kristalinitenin azalmasıyla optik olarak şeffaflık da artmaktadır. Bununla beraber darbe dayanımı, çevresel gerilim çatlaması dayanımı, sürtünme katsayısı gibi özelliklerde kopolimerdeki VA miktarı ile orantılı olarak artış gözlenir [2].



Şekil 2.5: VA miktarı ile camsı geçiş sıcaklığı (▲), % kristalinite (♦) ve erime noktasındaki (■) değişim [8].

2.1.1.2. Kimyasal Özellikler

EVA'da VA miktarının artması ile kristalinite dışında değişen bir diğer temel özellik ise yapıya asetoksi yapılarının girmesinden dolayı polaritedeki artıştır. Polaritenin artması ile su buharı ve gaz geçirgenliği, polar polimerler ve plastikleştiriciler ile uyum, yapışma ve boyanabilirlik gibi özellikleri de artar. Bunlara ek olarak karbon siyahı, kalsiyum karbonat gibi inorganik dolgularla daha uyumlu hale gelir [2].

EVA, toluen, aseton, bütil asetat gibi organik çözücülerden, klorlanmış çözücülerden ve nitrik asit, kromik asit gibi yüksek konsantrasyonlardaki oksitleyici asitlerden, düşük kristalinitesi ve polar yapısı nedeniyle etkilenmektedir. VA içeriğinin ve dolayısıyla polaritenin artışı ile bu etkilenme artmaktadır ve bahsi geçen kimyasallara dayanım genel olarak düşmektedir. Genel olarak güçlü alkalilere, deterjanlara karşı dayanımı yüksektir. Seyreltik klorlu ve ağartıcı çözeltiler EVA'nın gevrekleşmesine neden olur, tuz çözeltileri ise etkilemez. Bununla beraber polar organik çözücüler ya da deterjanlar gibi yüzey aktif maddelerin varlığında stres çatlaması dayanımı yüksektir. VA oranı ile stres çatlaması dayanımı artmaktadır [9].

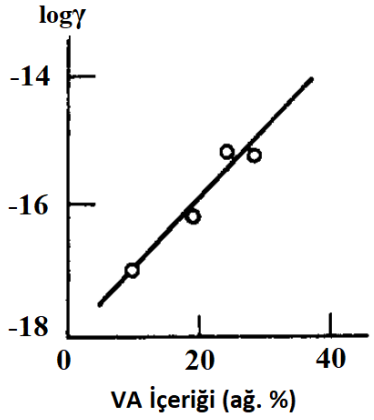
Kopolimerdeki VA ile birlikte polaritenin artması su absorbsiyonunu da arttırmaktadır. Alifatik (siklohekzan, hekzan), aromatik (toluen, ksilen), klorlu (diklorometan, dikloroetan) çözeltilerde çözünebilen EVA'nın, VA miktarı arttıkça çözünmesini kolaylaştırmak için sıcaklığı arttırmak gerekebilmektedir.

2.1.1.3. Elektriksel Özellikler

EVA, yapısındaki polar gruplardan dolayı PE gibi mükemmel dielektrik özellikler göstermemektedir. Yüksek frekanslarda çalışan kabloların izolasyonu için uygun olmamakla birlikte, radyo frekanslarının kullanıldığı uygulamalarda yalıtım amacıyla film olarak kullanılabilmektedir. Bu alanda genellikle VA oranı ağ. %15'ten yüksek EVA kopolimerleri kullanılmaktadır. Ayrıca kopolimerin dielektrik dayanımı ve hacimsel direnci, orta-düşük voltaj uygulamaları için kullanıma uygundur [2]. Tablo 2.4'te değişen VA içeriğine bağlı olarak EVA kopolimerlerinin elektriksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.4: EVA kopolimerinin VA oranına göre değişen elektriksel özellikleri [2].

VA Oranı (%ağ.)	Hacimsel Direnç (ohm.cm)	Güç Faktörü (@50 Hz)	Güç Faktörü (@10^6 Hz)
7.5	$2x10^7$	0,0016	0,014
18	$2,5x10^{16}$	0,0012	0,035
28	$3x10^{14}$	0,0008	0,043



Şekil 2.6: Farklı VA içerikli EVA kopolimerlerinin elektriksel iletkenlikleri (@23°C) [10].

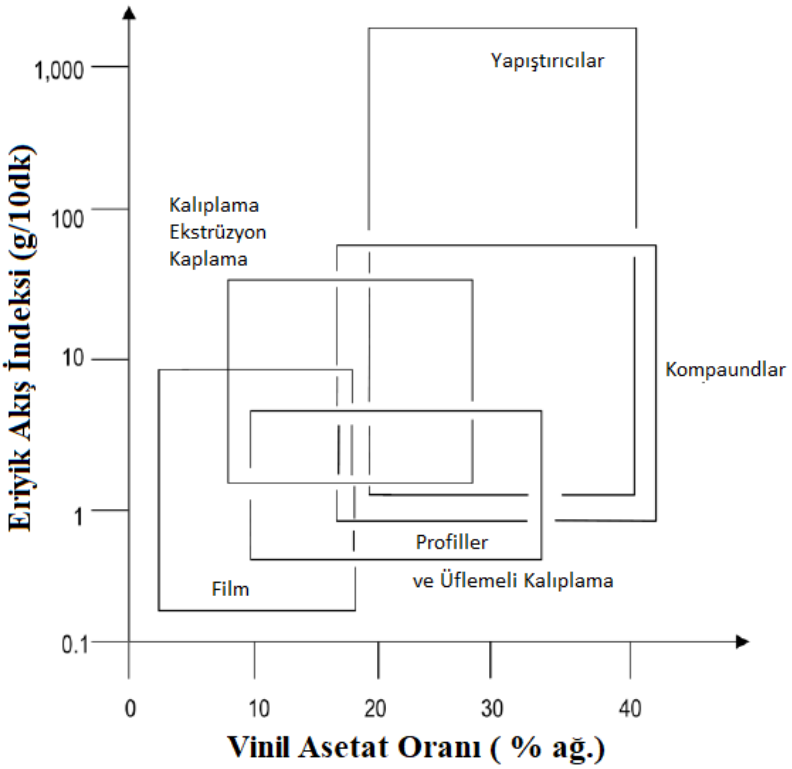
Şekil 2.6'da görüldüğü gibi EVA kopolimerlerinde, VA miktarının artışıyla kristalinitenin azalması ve iyon hareketliliğinin artmasından dolayı elektriksel iletkenlik artmaktadır. Ayrıca VA miktarı arttıkça dielektrik sabitinde de artış gözlenir [10].

2.1.2. Kullanım Alanları

EVA kopolimeri içerdiği VA miktarına bağlı olarak özellikleri değiştiğinden, kullanım alanı da fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre şekillenir, dolayısıyla birçok farklı alanlarda kullanım olanağı bulur. Kablo yalıtımında, ambalaj filmlerinde, yapıştırıcılarda ve kâğıt kaplamalarında, halı tabanlarında, ilaç salım sistemlerinde, medikal uygulamalarda kullanımı bulunmaktadır. Ayrıca köpük formuna getirilerek iç/dış ayakkabı tabanlarında, ses ve ısı yalıtımında, yalıtım bantlarında, yer kaplamalarında, oyuncaklarda, hayvan yataklarında, el aletlerinde, kurşun geçirmez yelek, kask ve dizlik gibi koruyucu ekipman içlerinde, nakış işinde dolgu malzemesi olarak kullanılır.

Düşük VA içeriğine sahip EVA'lar, elektriksel özdirencinin yüksek olması, görece iyi yalıtkan özellik göstermesi, düşük sıcaklıklarda işlenebilmesi ve çapraz bağlanabilmesi, su absorbsiyonunun düşük ve optik olarak berraklığının yüksek olmasına bağlı olarak güneş panellerinde film olarak kullanılabilir.

VA içeriği ağ. %20'nin üzerinde olan EVA kopolimerleri genel olarak ısı eritmeli (*hot-melt*) yapıştırıcı uygulamalarında tercih edilmektedir. Düşük VA (<ağ. %20 VA) içeren kopolimerler ise çekme dayanımı ve yüzey sertliği daha yüksek olduğundan film uygulamalarında ya da (ağ. %10-30 VA) profil ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama gibi uygulamalarda tercih edilmektedir. VA içeriği çok düşük olanlar ise (ağ. %3 VA) genelde alçak yoğunluklu polietilenin modifikasyonu için kullanılmaktadır [11]. Şekil 2.7'de VA içeriğine göre EVA kopolimerinin kullanım alanları verilmiştir.

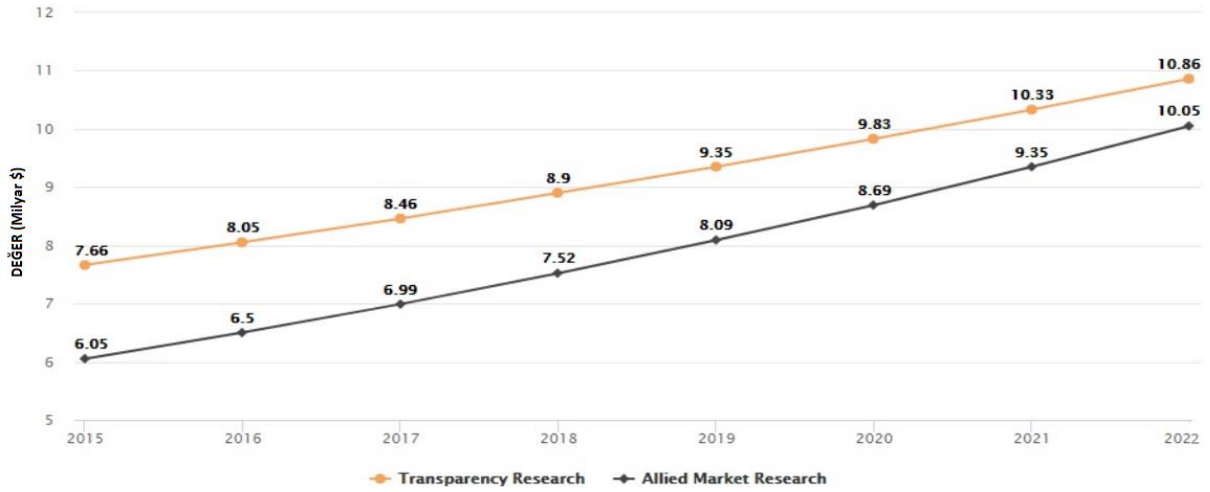


Şekil 2.7: VA oranı ve MFI değerine göre EVA kopolimerin uygulama alanları.

Ayrıca, EVA kopolimerinin hidrolizi ile etilen vinil alkol (EVOH) elde edilebilmektedir. İyi gaz bariyer özellikleri, yüksek yağ ve organik çözücü dayanımına sahip EVOH gıda ambalajlarında kullanılmaktadır [11].

2.1.3. Küresel Market Analizi

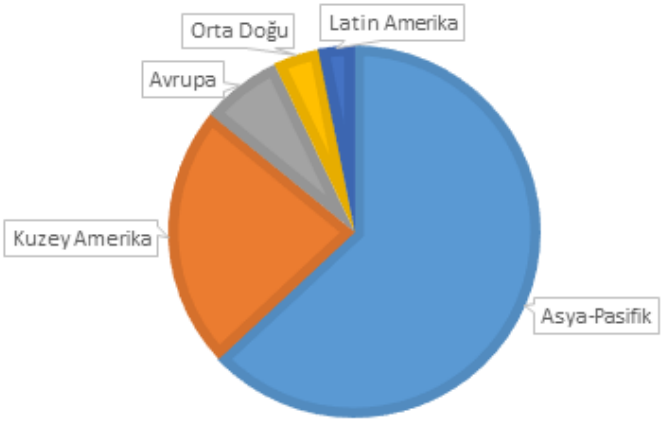
Elastikliği, transparanlığı, düşük işleme sıcaklığı, yapışma özellikleri ve düşük maliyeti EVA kopolimerinin endüstriyel kullanımını arttırmaktadır, EVA'nın, 2016'daki yaklaşık 7 milyar $'lık pazarının 2022 yılında 10 milyar $'a ulaşması beklenmektedir (Şekil 2.8) [12].



Şekil 2.8: 2015-2022 yılları arasında değerlendirilen EVA kopolimer küresel market analizi [12].

Film uygulaması, küresel EVA pazarında en büyük uygulamadır. EVA, VA içeriğine bağlı değişen polaritesi, kolay işlenebilirliği, iyi kimyasal dayanımı ve elastik yapısı gibi özellikleri nedeniyle, son yıllarda kompound, tel ve kablo yalıtımında tercih edilmektedir. Enerji ve telekomünikasyon sektörleri de EVA küresel pazarında en hızlı büyüyen uygulamalardır [13].

EVA'nın kullanımını arttıran bir diğer uygulama ise güneş panelleridir. Asya-Pasifik'te ve Avrupa'da küresel EVA piyasasında %80'lik bir pay güneş enerjisi sektöründedir [14, 15].



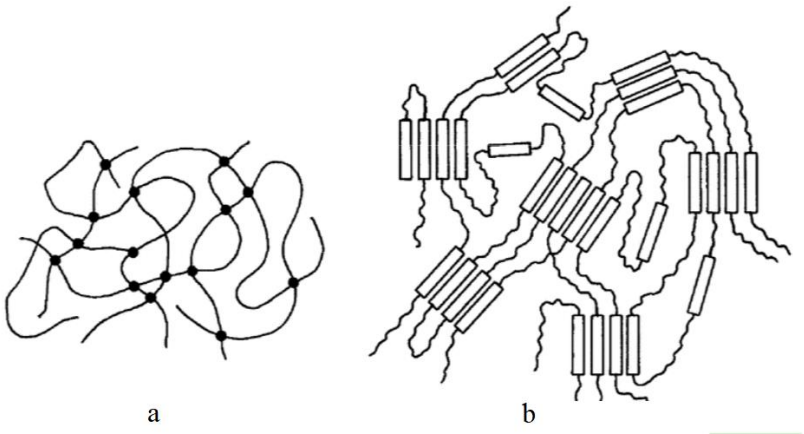
Şekil 2.9: Bölgelere göre EVA kopolimer üretim kapasitesi dağılımı [16].

Üretim ve tüketimde lider konumda olan Asya ülkeleri (Şekil 2.9) dışında Dow Chemical Company (ABD), ExxonMobil Corporation (ABD), LyondellBasell Industries NV (Hollanda) ve E.I. du Pont de Nemours & Co. (ABD), küresel EVA pazarında hâkim konumda bulunmaktadırlar [13].

2.2. TERMOPLASTİK ELASTOMERLER

2.2.1. Elastik Davranış

Elastomerler, zincirsel hareketliliği ve esnekliği yüksek polimer sınıfıdır. Uzun ve ağımsı yapıda zincirlerden oluşurlar ve bu uzun zincirler dış gerilmelere maruz kaldığında, hareketliliğinin yüksek olması nedeniyle hızlı bir şekilde konfigürasyonlarını değiştirebilmektedirler. Yüksek molekül ağırlıklı, uzun zincirlerden oluşan bu polimerlerde zincirler, birbirlerinin içine geçerek düğümlenmeler oluştururlar ve bu düğümlenmeler yapı boyunca belirli aralıklarda gerçekleşir. Zincir üzerindeki bu aralıklar düğümlenmeler arası ortalama molekül ağırlığı (M_e) olarak tanımlanmaktadır [17]. Elastomerik polimerlerde bu zincir düğümlenmelerinden dolayı ağımsı bir yapı gözlenmektedir. Bu ağımsı yapı ise dış gerilmeler altında, zincirlerin birbirleri üzerinden kaymasını engeller ve sistem katı benzeri özellik gösterir. Böylelikle tipik bir elastomerik malzeme kuvvet uygulandığında kendi uzunluğunun yaklaşık 5 katına kadar uzayabilir ve kuvvet kaldırıldığında eski haline hızlı bir şekilde geri dönebilir. Elastomerlerin bu tepkisi tamamen molekül içidir (*intramolecular*). Yani dışarıdan uygulanan kuvvet zincir boyunca iletilir, zincir konformasyonları değişir ve kendi başına, her bir zincir, dış kuvvetlere tepki olarak bir yay gibi davranır. Düğümlenmeler zincirlerin gerilme altında birbirleri üzerinden akmasını yani deformasyonunu engelleyeceğinden, düğümlenmenin fazla olması yani M_e'nin düşük olması ise polimerin daha elastik olduğunu gösterir.



Şekil 2.10: (a) Kimyasal ve (b) fiziksel çapraz bağlanmış elastomer yapılarının şematik gösterimi [18].

Şekil 2.10'da görüldüğü gibi düğümlenmeler ya da bağlanmalar kimyasal veya fiziksel olabilmektedir. Kauçuklardaki düğümlenmeler kimyasal yolla çapraz bağlanarak kalıcı hale getirilir ve bu bağlar elastik davranışa katkı sağlar. Fiziksel bağlanma ise;

1. partikül şeklindeki dolguların yüzeyine polimer zincirlerinin tutunumu,
2. küçük kristalin yapıların oluşumu,
3. iyonik merkezlerin birleşmesi,
4. camsı (rijit) blokların birleşmesi şeklinde oluşabilmektedir.

Fiziksel bağlanmalar kimyasal bağlanmaların aksine kalıcı değildir ve sıcaklık değişimiyle ya da bir çözücü içerisinde şişmenin gerçekleşmesiyle bozulabilmektedir. Bu fiziksel ağ yapıları termoplastik elastomerlerde (TPE) görülmektedir. Termoplastik elastomerler, termoplastik polimerler gibi işlenebilmesinin yanında çapraz bağlı kauçuk davranışı gösterebilen polimer sınıfıdır [19].

2.2.2. Termoplastik Elastomerlerin Yapısı ve Özellikleri

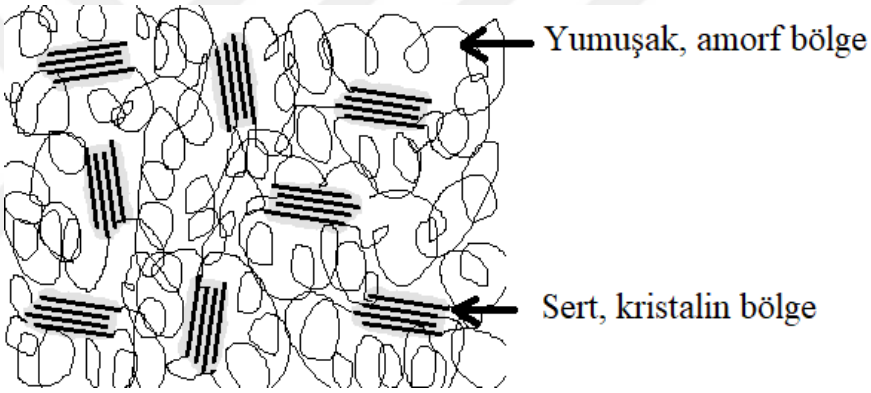
2.2.2.1. Termoplastik Elastomerlerin Yapısı

Termoplastik elastomerler, zincirlerinde sert ve yumuşak bölgelere sahip olan, sert bölgelerin termoplastik; yumuşak bölgelerin ise elastomerik özellik gösterdiği polimerlerdir. Termoplastik poliüretanın 1939 yılında üretilmesinin ardından termoplastik elastomerlere ilgi oluşmuştur. 1965'lerde stiren-dien blok kopolimerler, 1970'li yıllarda ise ticari kopoliester, ardından da polipropilen (PP) ve etilen-propilen-dien monomeri (EPDM) harmanlarının ticarileşmesi ile hem kauçuk hem plastik sektöründe termoplastik elastomerlere yönelim hız kazanmıştır.

TPE, oda sıcaklığından düşük T_g'ye sahip yumuşak amorf bölge ile yumuşak bölge için fiziksel çapraz bağ gibi davranan, oda sıcaklığından yüksek T_g'ye sahip, kristalin ya da sert bölge olarak tanımlanan iki yapısal birimden oluşmaktadır. Amorf bölge yüksek molekül ağırlığına sahiptir ve malzemenin elastomer gibi davranabilmesi için gerekli karakteristik özellikleri sağlamaktadır. Sert ve sınırlayıcı olan bölge ise viskoz akma ve sünme davranışlarını belirler [20]. Yumuşak ve sert bölgeler, servis sıcaklığında bölgelerin birbirine geçmelerini önlemek için termodinamik açıdan uyumsuz olmalıdırlar [21]. Bir malzemenin TPE olarak sınıflandırılması için aşağıdaki üç şartı sağlaması gerekmektedir;

1. Ortalama uzama değerlerine gerildikten ve gerilme kaldırıldıktan sonra malzeme boyutunun ilk haline ya da yakın bir değere dönmesi gerekmektedir.
2. Uygun sıcaklıkta eriyik olarak işlenebilmelidir.
3. Sünme sonrası düşük kalıcı deformasyon göstermelidir [17].

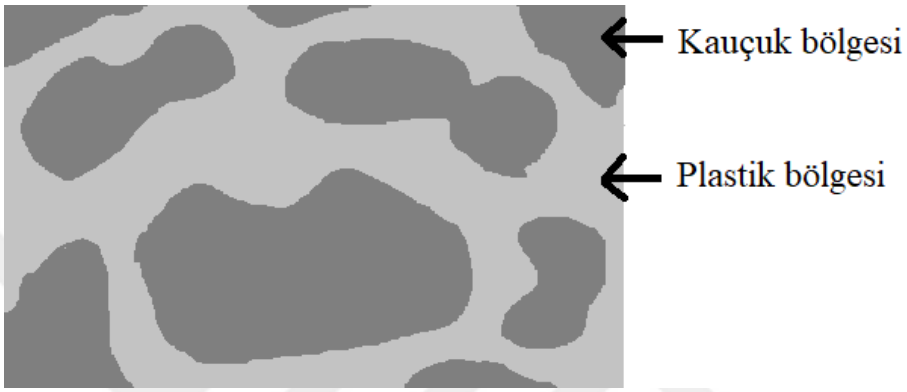
TPE, genel olarak çok bloklu kopolimerler ve harmanlar olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Kopolimerler yumuşak elastomerik ve sert termoplastik bloklar içermektedir. Stirenik blok kopolimerler (SBC), poliamid-elastomer blok kopolimerler (COPA), polieter-ester elastomer blok kopolimerler (COPE), poliüretan blok kopolimerler (TPU), poliolefin elastomerler (POE) bu gruba örnek verilebilir. TPE harmanlar ise kauçuk/plastik harmanları ve dinamik olarak çapraz bağlanan harmanlar (TPV) olarak sınıflandırılır [20].



Şekil 2.11: Blok kopolimer morfolojisi; sert, kristalin blokların yumuşak, amorf bölge içerisindeki dağılımı.

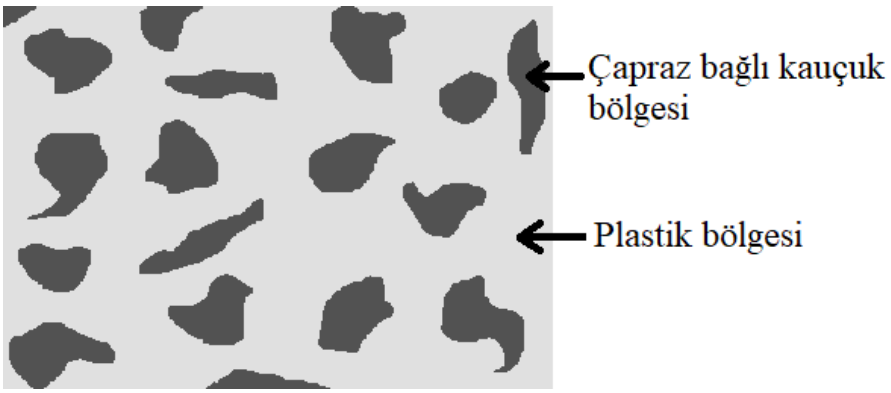
Şekil 2.11'de yapısı gösterilen elastomerik blok kopolimerlerde sert ve kristal bölgeler, kopolimerin esnekliğini sağlayan elastik amorf bölgelere çapraz bağ gibi davranmaktadır. Amorf zincirler, içerisine dağılmış kristal yapılar sayesinde birbirlerine kenetlenmiş halde dururlar. Kopolimere kuvvet uygulandığında sert bloklar kristal halde kalır ve deforme olmaz. Yumuşak segmenti oluşturan zincirler ise birbirleri üzerinden kayarak elastik davranışı sağlar. Kuvvet altında kopolimer yapının şeklini ve özelliklerini koruması, uygulanan gerilime ve polimerin kristalizasyon sıcaklığına bağlıdır. Kristalizasyon sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda gerilme sonrası boyutsal geri kazanımı genel olarak iyidir. Erime sıcaklığının üstünde ise zincirler birbirleri üzerinden kayarak termoplastik işleme ekipmanları ile işlenmesine olanak sağlar. Bu davranış tüm blok kopolimer TPE'lerde gözlenir [22].

Kauçuk ve termoplastik bir polimerin harmanlanması ile hazırlanan kauçuk/plastik harmanlarında kauçuk ve polimerin genellikle uyumsuz olmalarından dolayı yapıda faz ayrımı görülmektedir (Şekil 2.12). Ticari olarak sık kullanılan ve termoplastik poliolefin harman (TPO) olarak da adlandırılan etilen-propilen-dien monomeri (EPDM) ya da etilen-propilen kopolimer (EPM) ile polipropilenin harmanları kauçuk/plastik harman TPE'lere bir örnektir. Diğer bir ticari örnek ise nitril kauçuk (NBR) ve polivinil klorürün (PVC) harmanlarıdır.



Şekil 2.12: TPO kauçuk/plastik harmanların morfolojisi.

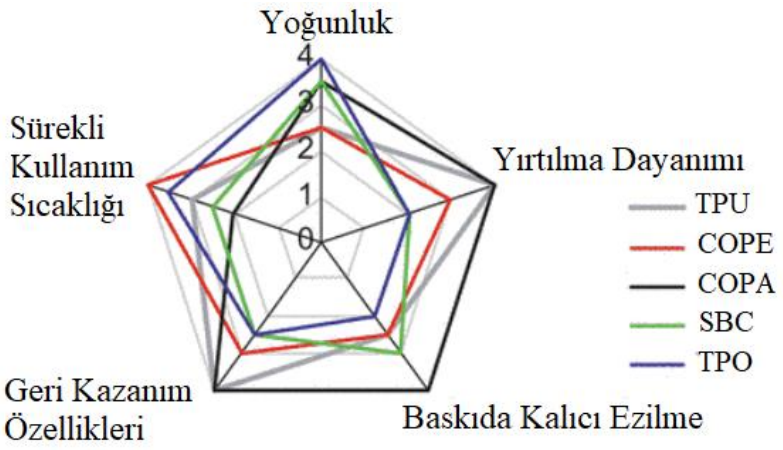
TPE'nin diğer bir sınıfı termoplastik vulkanizatlar (TPV) termoplastik bir polimer ile yoğun olarak çapraz bağlanmış kauçuk fazdan oluşur. Termoplastik sürekli fazı, çapraz bağlı kauçuk ise dağılmış veya minör fazı oluşturur (Şekil 2.13). Çapraz bağlama işlemi termoplastik polimer ile harmanlanma esnasında gerçekleştirilmektedir. Ticari olarak en çok EPDM/PP TPV'leri kullanılmaktadır. Butil kauçuk (IIR)/PP, NBR/PP, etilen-akrilat kauçuğu ve polietilen tereftalat (PET) ya da polibütilen tereftalat (PBT), silikon kauçuk (TPSiV) TPV olarak kullanılan diğer harmanlardır [22].



Şekil 2.13: Dinamik olarak çapraz bağlanmış harmanların (TPV) morfolojisi.

2.2.2.2. Termoplastik Elastomerlerin Özellikleri

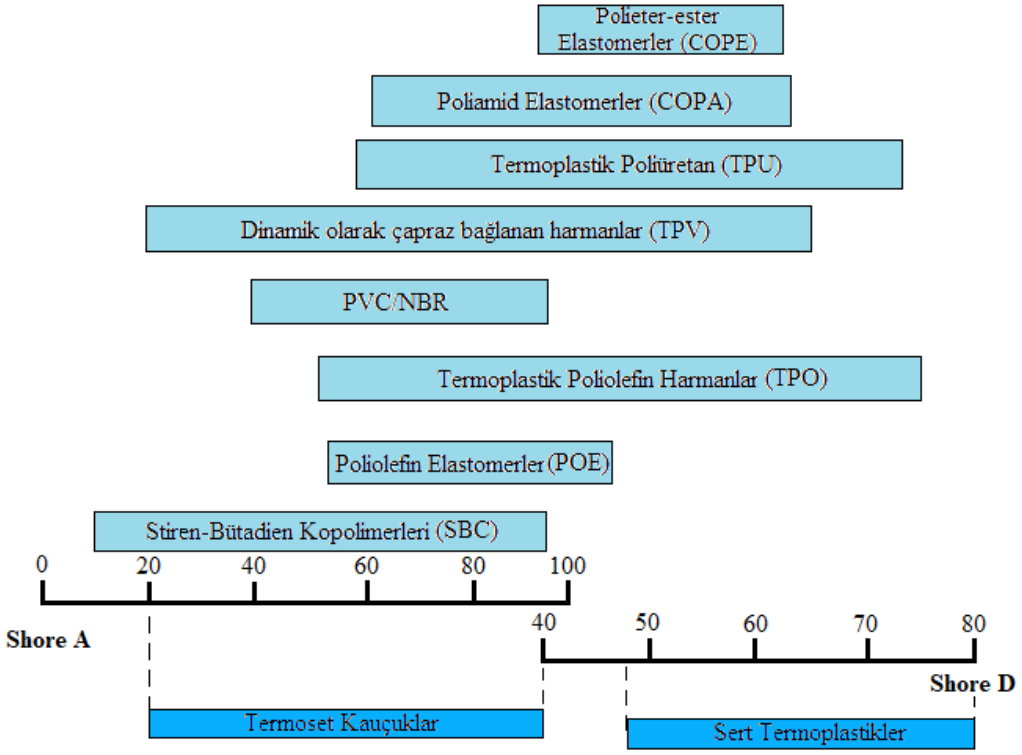
Gerilme direnci, sıcaklık ve kimyasal dayanım, gerilme kaynaklı deformasyonlardan sonra geri kazanımı (*recovery*) sağlayan kristalin bölge ve elastik bir yapı, yumuşaklık veren amorf bölgeden oluşan iki fazlı moleküler yapısı sayesinde TPE'ler hem dayanıklılığın hem de esnekliğin kombinasyonundan oluşan geniş bir özellik yelpazesi sunmaktadır. TPE yapısındaki kritik nokta kristalin bölgenin dağılımıdır. Şekil 2.14'de görüldüğü gibi malzemenin özellikleri yumuşak ve sert bu bölgelerin düzenlenmesine ve deformasyonuna bağlıdır [23].



Şekil 2.14: Bazı termoplastik elastomerlerin özelliklerinin karşılaştırması [24].

TPE genel olarak sertlik, aşınma, kesme, çizilme, gerilme dayanımlarına göre karakterize edilirler. Sertlik için genellikle durometre sertliği[1] kullanılmaktadır. TPE sertlikleri yumuşak olan Shore A sertliği ile daha sert olan Shore D arasında değişebilmektedir [1]. Şekil 2.15'de görüldüğü gibi, kimyasal yapılarına bağlı olarak TPE'ler 25 A-80 D arasında değişen sertliğe sahiptirler.

[1] Durometre sertliği; ASTM D2240 ile standartlaştırılan endüstriyel bir test metodudur. A ve D olmak üzere iki tip durometre sertliği vardır. Durometre ölçüm yapılan alete verilen isimdir. Durometre ile yapılan ölçüm sonucu sertlik Shore sertliği olarak ifade edilir.



Şekil 2.15: Bazı termoplastik elastomerlerin Shore sertlikleri.

Sürtünme ve sert kullanımın olduğu endüstriyel uygulamalarda sürtünme dayanımı önem arz eder. Termoplastik poliüretanlar (TPU), Poliamid elastomerler (COPA) mükemmel; polieter-ester elastomerler (COPE), termoplastik vulkanizatlar (TPV), termoplastik poliolefin harmanlar (TPO), NBR/PVC ise iyi aşınma dayanımı göstermektedir [22].

Bazı TPE'lerde kristalin bölgelerin karakteristik boyutları 760 nm'den daha küçük olabilmektedir. Böylece, kopolimer faz ayrımı gösteren bir morfolojiye sahip olsa da şeffaftır. [25]. Ancak genel olarak tam anlamıyla şeffaflık SBC ve TPU'larda gözlenir. TPO'lar çoğunlukla yarı saydamdırlar, ancak bazı tiplerinde berraklık da gözlenmektedir. Çoğu TPE opak yapıdadır.

Çekme ve yırtılma dayanımı genel olarak sert TPE'lerde daha yüksektir. TPU, COPA, COPE mükemmel; TPV, TPO ve SBC'ler ise iyi ya da çok iyi çekme ve yırtılma dayanımı göstermektedir (Tablo 2.5). Bir polimerin, tekrar tekrar kuvvet uygulanması durumunda çatlakların görünmesine ve büyümesine karşı koyabilme yeteneği olarak tanımlanan esnek yorulma direnci ise termoset kauçuklarda çok yüksek olmasına rağmen EPDM/PP esaslı TPV'lerin daha üstün olduğu görülmüştür. Ayrıca yumuşak TPV'lerin de esnek yorulma direnci yüksektir.

TPE'ler çoğunlukla polar yapıda olduklarından başka yüzeylere bağlanabilirlik ve yapışabilirlikleri yüksektir. Polar birimlerden oluşan TPU, COPE, TPSiV, SBC, COPA mükemmel yapışma gösterirler. Ancak PP, PE gibi apolar birimlerden oluşan TPO'lar ile EPDM/PP, IIR/PP ve NBR/PP TPV'lerde ise başka yüzeylerle kimyasal yapıştırma işlemi uygulanmadan yapışma sağlamak zordur.

Tablo 2.5: Bazı termoplastik elastomerlerin fiziksel özellikleri.

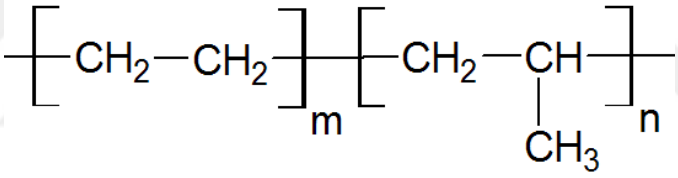
Özellik	Birim	TPU	COPE	COPA	SBC	TPO
Yoğunluk	g/cc	1,10-1,30	1,15-1,25	1,00-1,02	0,90-1,19	0,90-0,97
Su absorbsiyonu (24 sa)	%	-	0,3-0,7	0,9-1,2	0,3	0,01
Çekme Dayanımı	MPa	25-50	10-45	20-50	5-11	5-35
Kopmada Uzama	%	300-800	200-375	300-800	600-900	150-800
Bükülme Modülü	GPa	0,03-0,10	0,032-1,20	0,01-0,50	0,001-0,5	0,01-0,20
Sertlik	Shore A	5-95	30-95	70-75	10-95	60-90
	Shore D	45-75	35-75	20-60	60-75	10-60
Baskıda Kalıcı Ezilme	%	10-45	5-30	15-60	15-35	10-25
Yırtılma Dayanımı	N/mm	80-100	80-100	30-150	15-60	15-30
Erime Noktası	℃	-	150-210	130-175	-	150-170
Yumuşama Noktası	℃	80-190	75-95	60-165	-	50-100
Camsı Geçiş Sıcaklığı (T_g)	℃	-5/-40	-5/-60	-50/-80	-50/-70	-20/-60
İşleme Sıcaklığı	℃	210-230	175-260	140-175	160-210	175-250
Kullanım Sıcaklık Aralığı	℃	80-135	100-145	60-80	65-120	100-115

TPE'ler termoset kauçuklara göre daha kolay işlenebilmektedir ve tekrar işlenebilir olmasıyla da çevre dostudur. Otomobil iç aksamları, yapıştırıcılar, elektronik aygıtlar, esnek ambalaj filmleri, spor malzemeleri ve tıbbi cihazlar gibi birçok uygulamada kullanılırlar [23].

2.3. TERMOPLASTİK POLİOLEFİN ELASTOMERLER

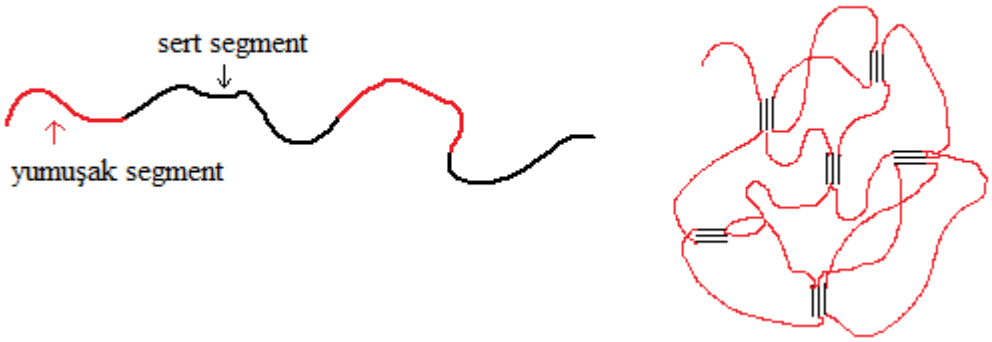
Termoplastik poliolefin elastomerler, yarı kristalin termoplastik poliolefin ve amorf elastomer bileşenlerden oluşan kopolimerlerdir. Poliolefin elastomerlerin birkaç türü bulunmaktadır;

1. Termoplastik poliolefin harmanlar (TPO),
2. Bir olefin ile dinamik olarak çapraz bağlanmış etilen-propilen rastgele kopolimeri (EPM) ya da etilen-propilen-dien monomeri (EPDM) harmanları (TPV),
3. Etilen ya da propilenin bir α–olefin ile rastgele kopolimeri (ORC),
4. Etilen ya da propilenin bir α–olefin ile blok kopolimeri (OBC),
5. Blok kopolimerler (hidrojene polibütadien-isopren-bütadien vb.),
6. Stereoblok polimerler (stereoblok polipropilen vb.),
7. Aşılanmış (graft) kopolimerler (poliisobütilen-g-polistiren vb.) [19].



Şekil 2.16: EPM moleküler yapısı.

TPO'larda elastomerik segment olarak EPM (Şekil 2.16) ya da EPDM, termoplastik segment olarak çoğunlukla izotaktik polipropilen (iPP) olmak üzere PE, EVA, etilen etilakrilat (EEA), etilen metilakrilat (EMA), polibüten-1 de kullanılmaktadır [1]. EPM, etilen ile propilenin kopolimerizasyonu ile üretilir. Peroksitler ile çapraz bağlanabilirler. EPDM ise etilen ve propilen monomerlerinin yanı sıra reaksiyon ortamına disiklopentadien, etildien norbornen, vinil norbornen, 1,4-hekzadien gibi dien yapılarının eklenmesi ile elde edilir. Yapıya eklenen C=C çifte bağ, peroksitler dışında kükürt ile de çapraz bağ oluşturulmasına olanak sağlar. Etilen içeriği %45-85, dien içeriği ise %3-6 arasında değişmektedir [26]. PP, PE gibi polimerler ile birlikte EPM ya da EPDM'in yüksek oranda çapraz bağlanmasıyla poliolefin TPV'ler elde edilmektedir.



Şekil 2.17: Poliolefin elastomer yapısının şematik gösterimi.

Hidrojene bütadien (HB) ve hidrojene isoprenin (HI) farklı kombinasyonlardaki (HBIB, HBI, HIBI) blok kopolimerleri de elastomer özellik sergilemektedir. HI, oda sıcaklığında kauçuksu, HB ise yarı kristalin termoplastik özellik göstermektedir. Dolayısıyla Şekil 2.17'de şematik olarak gösterildiği üzere, bu kopolimerlerde sert segmenti HB, yumuşak segmenti HI oluşturmaktadır. Kristallenebilen HB bloğunun daha yüksek oranda olmasıyla yapıda düğümlenmelerin oluşması bu blok kopolimerlerin termoplastik elastomerik özellik göstermesini [27] sağlar.

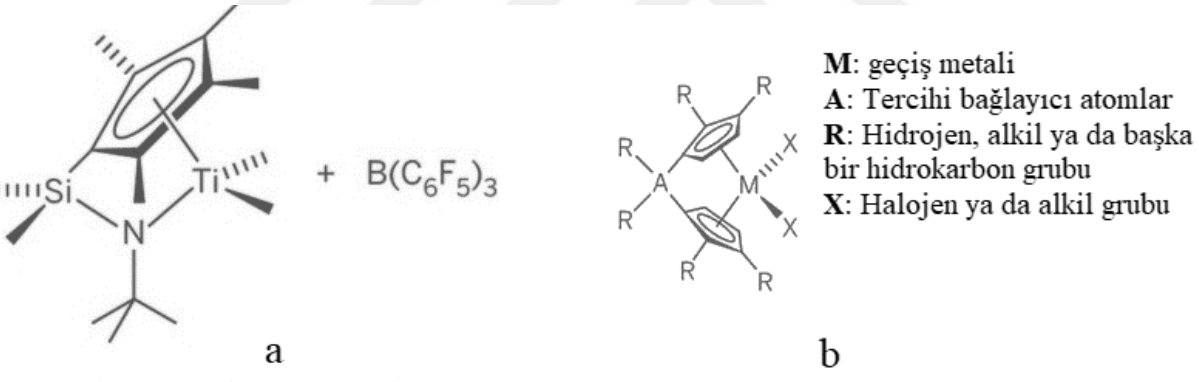
Stereoblok poliolefin elastomerlere en iyi örnek elastomerik stereoblok polipropilendir (elPP). Kristallenebilecek kadar yeteri uzunluktaki isotaktik bloklar sert bölgeyi, ataktik bloklar ise yumuşak bölgeyi oluştururlar ve yapıdaki kristal blokların fiziksel çapraz bağ gibi davranması ile elastomerik bir yapı oluşur. Genel olarak ağ. %37 isotaktisiteye sahip elPP elastomerik özellik gösterir [28]. T_g değerinin yeteri kadar düşük olmamasından dolayı (~ 0°C) ticari olarak üretilmemektedir [29].

2.3.1. Olefin Blok ve Rastgele Kopolimerler

Poliolefinler ticari olarak en çok kullanılan polimer sınıfıdır. Zincir üzerindeki dallanmaların sıklık veya uzunluğuna göre özellikleri, sert termoplastik ve elastomer arasında değişebilir. Poliolefin zincirlerinin sterospesifik özelliği kullanılan katalizörler ile belirlenebilir. Ticari etilen-α-olefin kopolimerleri Ziegler-Natta ya da metallosen katalizörleri ile üretilir ve genel olarak rastgele kopolimer yapıları oluşur. Geleneksel Ziegler-Natta katalizörleri ile üretilen kopolimerler geniş kompozisyon ve molekül ağırlığı dağılımı (MWD) gösterirken metallosen veya kısıtlı geometri katalizörleri (*constrained geometry catalyst,* CGC) (Şekil 2.18) ile üretilmiş kopolimerler dar MWD gösterirler [30]. Dar MWD yani düşük polidispersiteye sahip

polimerler daha yüksek tokluğa sahip olup, çözücülerle etkileşimleri düşüktür. CGC ile üretilmiş kopolimerde, diğer metallosen kopolimerlerinden farklı olarak uzun zincir dallanmaları görülmektedir. Bu uzun zincir dallanmaları ise yapıda eriyik dayanımını ve kayma incelme davranışını kontrol eder [31].

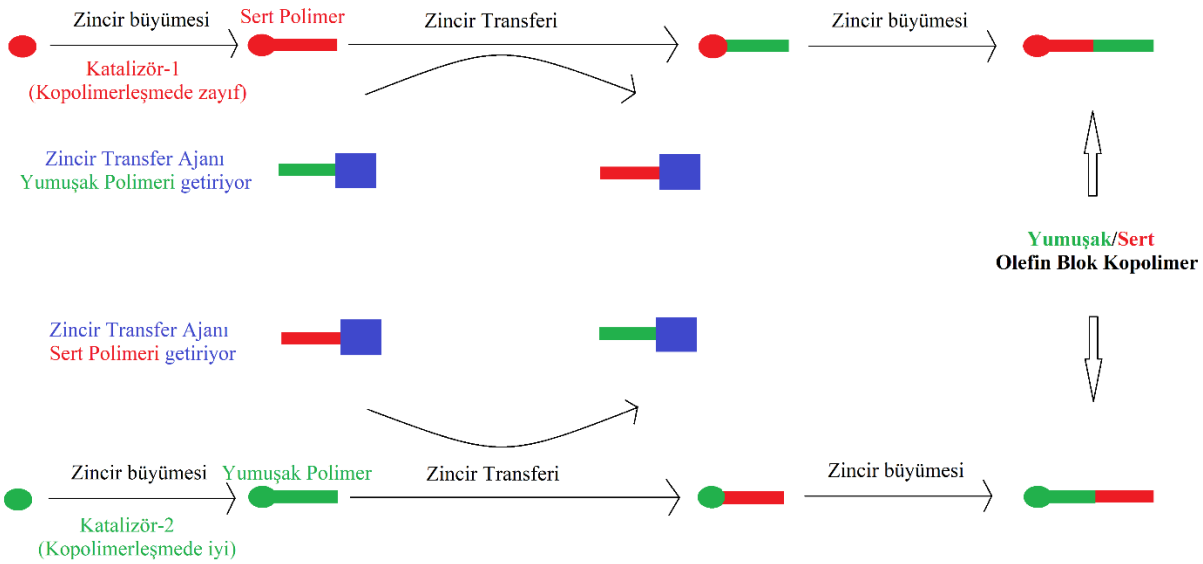
Metallosen ve CGC gibi moleküler katalizörlerin kullanımı ile hem regiospesifiklik hem de stereospesifiklik sağlanmaktadır. Ayrıca dallanma mimarisinin kontrol edilebilmesiyle de fiziksel özellikleri ayarlanabilir olefin rastgele kopolimerin (ORC) üretimini ticari olarak mümkün kılmaktadır. Homopolimer zincirine katılan α-olefinler (1-büten, 1-hekzen, 1-okten vb.) yapıya esneklik katar [32]. Kristalleşebilen poliolefin zinciri ise yapıda sert bölgeleri oluşturur. Kristalin bölgeler kauçuklardaki çapraz bağlar gibi davranarak yapıda dayanıklılığı sağlar. Rastgele kopolimerlerin yapısındaki α-olefin içeriği arttıkça, poliolefin zincirinin kristallenebilirliği, çekme dayanımı ve sertliği azalır, erime ve camsı geçiş sıcaklıklarında düşme gözlenir. Tok ve esnek yapıya sahip olan ORC'ler aynı zamanda düşük yoğunluktadırlar. Mükemmel darbe ve eriyik dayanımı gösterirler. Isıl büzülmeleri de düşüktür.



Şekil 2.18: Etilen-α-olefin sentezinde kullanılan (a) CGC [33] ve (b) Metallosen [34] katalizörleri.

Ticari olarak genellikle polietilen bazlı olefin rastgele kopolimerleri, poliolefin elastomer (POE) olarak anılmaktadırlar. Genellikle %65 etilen, %35 α-olefin içerirler. Kopolimerin molekül ağırlığı ise işleme karakteristiği ve son ürün özellikleri üzerinde önemli bir rol oynar. Yüksek molekül ağırlıklarındaki kopolimer yüksek tokluk gösterir. POE ya da ORC'ler peroksitler ile çapraz bağlanabilirler ve çoğu olefinik polimer ile uyumludurlar. Darbe dayanımını arttırıcı etkisinden dolayı diğer polimerler ile harman yapılarak kullanımı yaygındır. Çok yüksek sıcaklık, basınç ve kuvvetli kimyasalların olmadığı yerlerde, kauçuk yerine daha düşük maliyetli malzeme olarak kullanılabilmektedirler [35].

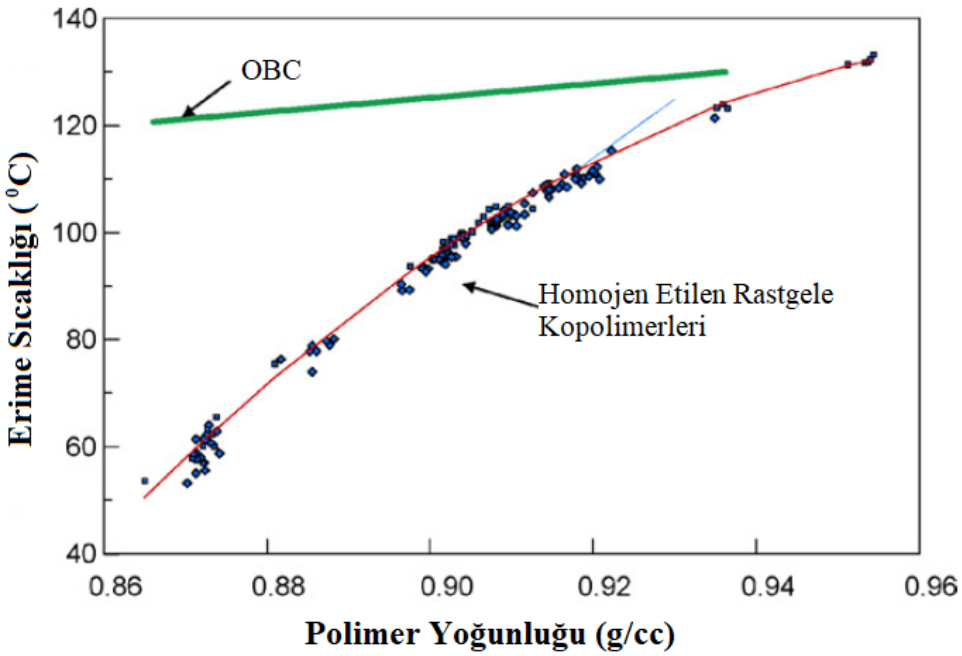
Anyonik ve radikalik polimerizasyonlar ile sentezlenebilen etilen-α-olefin multiblok kopolimerler (OBC) son yıllarda DOW Chemical Company'nin geliştirdiği zincir transfer polimerizasyon (*chain shuttling polymerization*) tekniği ile ticarileşmiştir. Zincir transfer polimerizasyonunda iki adet post-metallosen katalizör kullanılmaktadır. Bir katalizör, etilen-α-olefin kopolimerizasyonunda etkilidir ve α-olefin içeriği yüksek, yumuşak, amorf segmentler oluşturur. Diğer katalizör ise kopolimerizasyonda zayıftır ve α-olefin içeriği düşük, sert, yarı kristalin segmentler oluşturur. Yumuşak ve sert segmentler sıralı olarak birbirlerine uygun bir zincir transfer ajanı ile bağlanırlar (Şekil 2.19). Zincir transfer ajanı olarak alüminyum alkiller (metilalüminoksan, trimetil alüminyum) başta olmak üzere magnezyum, çinko, berilyum alkiller gibi metal alkiller kullanılmaktadır [32]. Anyonik ve radikalik polimerizasyonlar ile ekonomik açıdan uygun olmayan ve mikroyapı kontrolünün zor olduğu yaşayan polimerizasyon tekniğinin aksine zincir transfer polimerizasyonu ile mikroyapı kontrolü sağlanabilmektedir ve ayrıca ekonomik olarak yüksek kapasitelerde üretim için uygundur. Hem yumuşak hem sert segmentlerin kendi içlerinde rastgele olduğu OBC'lerde segmentlerin uzunluğu ve sayısı hesaplanabilmektedir. Bu multiblok yapısındaki zincir mimarisi malzemeye, rastgele kopolimerlere göre yüksek sıcaklıklarda daha iyi elastikiyet sağlar [30].



Şekil 2.19: Zincir transfer polimerizasyonu ile olefin blok kopolimer sentezi.

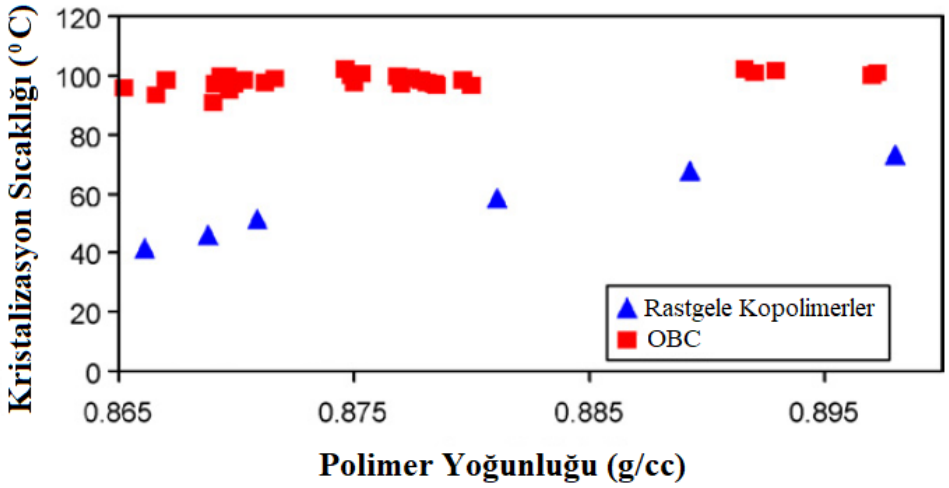
Yaklaşık olarak aynı komonomer içeriğine sahip, molekül ağırlıkları ve dağılımlarının da hemen hemen aynı olduğu olefin blok ile rastgele kopolimer arasındaki temel farkın kristallenme yapıları olduğu düşünülmektedir. Olefin rastgele kopolimerler saçaklı misel

(*fringed micelle*) modelinde kristal bölgeler oluştururken olefin blok kopolimerler katlanmış zincir (*chain-folded*) modelinde kristal bölgeler oluşturmaktadır. Rastgele kopolimerlerde kristallenebilir zincir uzunluklarının gelişigüzel dağılımı, geniş bir kristal boyutu dağılımına ve düşük bir erime sıcaklığına neden olur. OBC'lerde kristallenebilen düşük komonomer içerikli bloklar ise zincirsel olarak katlanmış lamel yapıda kristaller oluşturacak kadar uzundur ve bu sebeple yüksek erime sıcaklıkları gösterirler [36] (Şekil 2.20). ORC'lerde kopolimer ilavesi ile zincirin daha az kristalenmesinden dolayı erime sıcaklığı da düşeceğinden yüksek sıcaklıklarda kullanımları kısıtlıdır. OBC'lerde ise erime noktasının yüksek oluşu ile birlikte yumuşak blokların da düşük T_g değerine sahip olması, ORC'lere göre hem daha yüksek sıcaklıklarda hem de daha geniş bir sıcaklık aralığında kullanım olanağı sunar. Şekil 2.21'de görüldüğü gibi kristalizasyon pik sıcaklığı ve aynı zamanda kristalizasyon hızının da yüksek olması enjeksiyon uygulamalarında da ORC'lere göre avantaj sağlar [37].

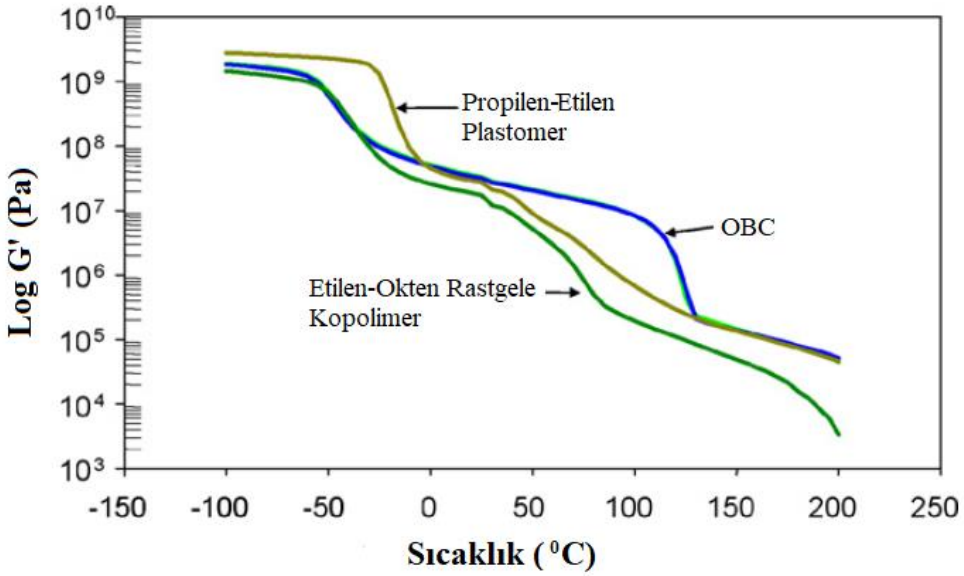


Şekil 2.20: Polimer yoğunluğuna göre etilen blok ve rastgele kopolimerlerin DSC erime noktaları [31].

Bazı teorik araştırmalara göre blok yapıların daha çok ara yüzeysel köprüler oluşturdukları ve bu sebeple ara yüzey adezyonun rastgele kopolimerlere göre daha üstün olduğu düşünülmektedir. Ara yüzey adezyonunun yüksek olması sebebiyle OBC'lerin, PP/PE [38], PP/EPDM [39] gibi harmanlardaki uyumlaştırıcı etkisinin ORC'ye göre daha iyi olduğu bildirilmiştir.



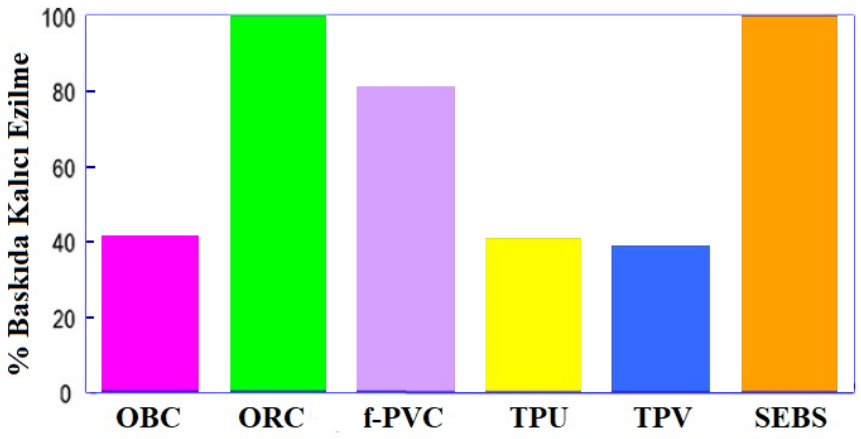
Şekil 2.21: Polimer yoğunluğuna göre etilen blok ve rastgele kopolimerlerin kristalizasyon sıcaklıkları [31].



Şekil 2.22: OBC (Infuse™), etilen-okten rastgele kopolimer (Affinity™) ve propilen-etilen plastomerin (Versify™) dinamik mekanik özellikleri [31].

Şekil 2.22'de görüldüğü üzere geniş bir sıcaklık aralığında, OBC'lerde sıcaklık artışına bağlı olarak modül değerindeki düşüş, EtOC ve propilen-etilen plastomere göre daha azdır. OBC'nin T_g değeri, EtOC ile hemen hemen aynı, propilen-etilen kopolimerinden ise düşüktür. OBC'nin bu dinamik mekanik davranışı rastgele kopolimerlere göre daha geniş kullanım sıcaklığı sunar.

Termoplastik elastomerlerde amorf yapı içerisinde dağılmış kristal yapılar bağlantı noktaları gibi davranırlar. Diğer bir deyişle, kristal bölge kuvvet altında amorf zincirleri sabitleyerek yük kaldırıldığında elastik geri kazanımı gerçekleştirir. Bu sebeple kristal yapı, deformasyonda önemli bir rol oynar. Saçaklı misel kristal yapısına sahip ORC, katlanmış zincir kristal yapısı oluşturan polimerlere göre daha farklı deformasyon davranışı göstermektedir. Çekme deformasyonu altındaki ORC'ler genellikle %200 uzama ve altında çok iyi geri kazanım davranışı gösterirken daha yüksek uzamalarda saçaklı misel kristal yapısının çok kolay bozulabilmesinden dolayı geri kazanım davranışında düşüş gözlenir. Yapılan bir çalışmada, %300 uzama sonrasında OBC ve metallosen esaslı EtOC'nin boyutsal geri kazanım davranışı incelenmiş ve EtOC uzama sonrası boyutunun %110'luk kısmını geri toparlayamazken OBC'de bu değerin %80 olduğu görülmüştür [31].



Şekil 2.23: OBC ile bazı elastomerlerin baskıda kalıcı deformasyon değerleri (@ 70°C) [31].

OBC'ler, TPU ve TPV gibi yüksek performanslı termoplastik elastomerler ile benzer baskıda kalıcı deformasyon özelliği göstermektedir (Şekil 2.23). Baskıda kalıcı deformasyon değerinin düşük olması ayakkabı, otomotiv, koruyucu ekipman, conta gibi uygulamalarda istenen bir özelliktir. Ayrıca OBC, metallosen esaslı, benzer yoğunluktaki EtOC'ye göre daha yüksek aşınma dayanımı da göstermektedir ve bu özelliği ile ayakkabı ve bant gibi endüstriyel uygulamalarda kullanıma uygundur [31].

Gelişmiş elastik, termal ve mekanik özellikleri ve kolay işlenebilirliği ile OBC hortum, boru gibi ekstrüde ürünlerde, contalarda, ayakkabılarda, iç ve dış otomotiv parçalarında, elastik elyaf ve film uygulamalarında yeni olanaklar sunmaktadır.

2.4. POLİMER HARMANLAR

İki veya daha fazla polimerden oluşan ve polimerlerden birinin en az %2'lik içeriğe sahip olduğu karışımlar polimer harmanlar olarak tanımlanır [40]. Harman içeriğini oluşturan polimerler arasında herhangi bir kimyasal reaksiyon gerçekleşmez, karışım fizikseldir. Sentetik polimerin kullanılmasından daha önceki zamanlarda, 19. yüzyılın ortalarında, selüloz, doğal kauçuk, çeşitli reçineler gibi doğal polimerlerin kaplama yapmak ve yapıştırıcı malzeme elde etmek amacıyla karıştırılarak kullanıldığı bilinmekedir. 1940'lı yıllarda PVC ve NBR'nin harmanlanması ile ilk ticari sentetik polimerlerden oluşan polimer harman üretilmiştir [41].

Düşük maliyetle istenilen özellikte malzeme geliştirebilmek, genel kullanım plastiklerinden mühendislik polimerleri performansı elde edebilmek, darbe dayanımı, kırılganlık, boyanabilme, aşınma dayanımı, kolay alev alma gibi özellikleri iyileştirebilmek için polimerler harman yapılarak kullanılmaktadır. Ayrıca kolay işlenebilmesi ve ekonomik olması istenilen özellikte malzeme elde etmek için polimer harmanların endüstriyel olarak tercih edilmesini arttırmıştır [40].

Polimerlerin farklı şekilllerde kombine edilerek yeni ve daha iyi özelliklerin ortaya çıkarılması polimer ya da monomer geliştirmekten daha kolay, düşük maliyetli ve ticarileştirilebilir olduğundan, polimer harmanlar çalışmaların yoğunlaştığı bir konu olmuştur. Polimer harmanlardan elde edilen ürünler ile günlük hayatta sıkça karşılaşılmaktadır. Elastomer harmanlardan oluşan lastikler, polistiren (PS), PP, PVC, akrilonitril bütadien-stiren (ABS) gibi darbe dayanımı arttırılmış polimerler başta olmak üzere, mühendislik polimerlerinin harmanları çeşitli teknik araçlarda, elektronikte, otomotiv uygulamalarında, farklı poliolefinlerin harmanları da film uygulamalarında kullanılmaktadır [41].

2.4.1. Karışabilirlik ve Uyumluluk

Polimer harmanlar karışabilen (*miscible*) ve karışamayan (*immiscible*) olarak iki grupta incelenebilir. Karışabilir harmanların yapıları homojen ve stabildir ve fiziksel özellikleri harmanlamada kullanılan polimerlerin ara seviyesinde olmaktadır. Polimer harmanlarda karışabilirlik, (*miscibility*) polimerlerin "moleküler seviyede" homojen olarak karışabilirliği ve yapının tek fazlı sistem gibi davranması şeklinde tanımlanmaktadır. Tek fazın olup olmayacağı kimyasal yapılarına, molar kütle dağılımına ve mevcut bileşenlerin moleküler mimarisine bağlıdır [42]. Karışabilirlik terimi uyumluluk (*compatibility*) ile karıştırılabilir. Ancak uyumluluk, polimerlerin karıştırıldığında bariz bir faz ayrımı göstermedikleri ve fiziksel

özelliklerin amaca yönelik şekilde iyileştikleri durumdur. Karışabilirlik daha çok termodinamik açıdan değerlendirilen bir özelliktir. Karışımın Gibbs serbest enerjisi aşağıdaki gibi ifade edilirse;

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (2.1)$$

ΔG_{mix} değerinin sıfırdan küçük olduğu durumlarda ($\Delta G_{mix} < 0$) polimerler uyumlu; büyük olduğu durumlarda ise ($\Delta G_{mix} > 0$) uyumsuz olarak kabul edilir. Bunun nedeni ise oluşum esnasında Gibbs serbest enerjisinde düşme gerçekleşen sistemler "termodinamik açıdan kararlı"; belli bir değere düştüğünde ve artık değişmediğinde ise "denge halinde" olarak kabul edilmesidir. Harmanlama esnasında ise polimerler arasında kayda değer bir etkileşim gerçekleşiyorsa ΔG_{mix} değeri azalır ve negatif olur. Dolayısıyla polimerlerin de moleküler düzeyde karışabilir ve aynı zamanda uyumlu olduğu ifade edililir [43].

Düzensizliğin ve rastgeleliğin bir ölçüsü olan, ΔS_{mix}, entropi faktörü, polimerler yüksek molekül ağırlıklı yapılar olduğundan, pozitif ancak küçük bir sayı olacaktır. Entropi, düşük molekül ağırlıklı bileşenler için moleküler karışabilirliğin belirlenmesinde daha etkili bir faktördür ve sıcaklık arttıkça $T\Delta S_{mix}$ değeri de artacak, dolayısıyla ΔG_{mix} değerinin daha negatif olmasına neden olacaktır. Yüksek molekül ağırlıklı bileşenlere sahip harmanlarda, ΔH_{mix}, karışım entalpisi moleküler düzeydeki karışabilirlik için daha belirleyici bir faktördür. Eğer karıştırma işlemi esnasında bir ısı çıkışı oluyorsa, yani karıştırma ekzotermik ise, harman karışabilir olabilmektedir. Harman bileşenleri arasında hidrojen bağı, dipol-dipol ve iyonik etkileşimler gibi güçlü etkileşimler oluyorsa karışım ekzotermik olabilmektedir [44]. Ancak karıştırma işlemi endotermik ise ve molekül ağırlıkları ne kadar yüksekse entropi değişimi o kadar düşük olur. Bu durum ise moleküler düzeyde karışabilirliği daha az olası kılar. Tam tersi durum karışma işlemi ekzotermik ise gerçekleşir. Çünkü moleküler arası etkileşimler entropi değişiminin azalmasına sebep olmakla birlikte moleküler kütlenin artması ile artar [45]. Bununla beraber ΔG_{mix} ifadesinin sıfırdan küçük olması tek başına moleküler düzeyde iki polimerin birbiri ile karışabilir olduğunu anlamak için yeterli değildir.

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \Phi_i^2}\right)_{T,P} > 0 \quad (2.2)$$

Denklem 2.2'deki Φ_i komponentlerden birinin hacimsel fraksiyonu olarak düşünüldüğünde, ΔG_{mix} sıfırdan küçük olsa bile, denklemin negatif değeri harman için komponentlerin biri veya diğerinin zengin olduğu bir faza ayrılacağı faz diyagram alanı oluşturabilir. Bu sebeple

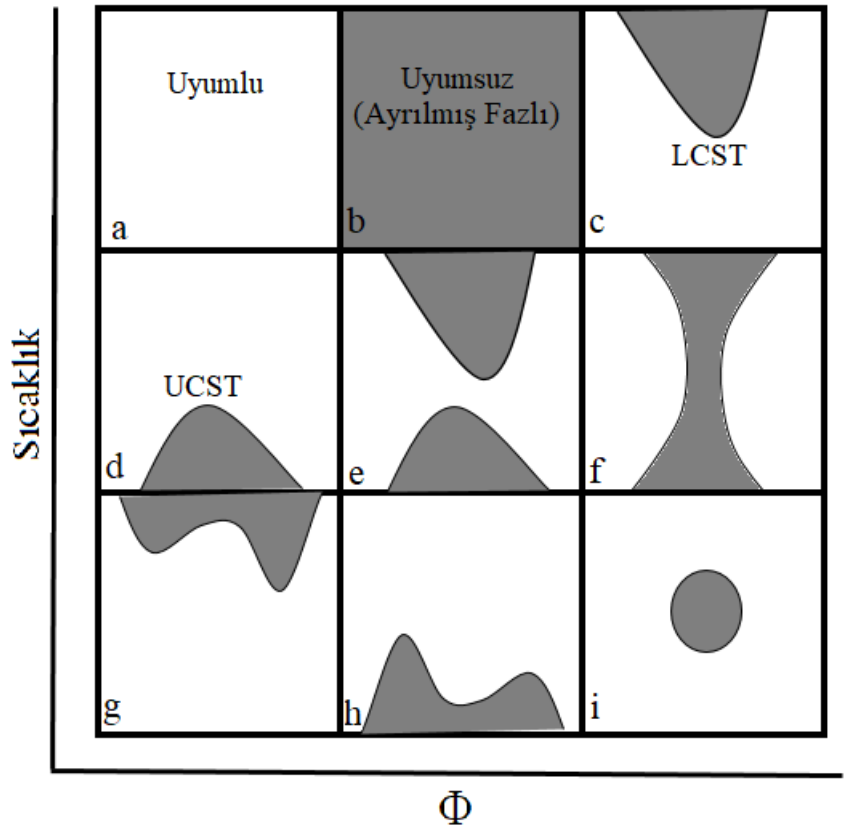
Denklem 2.2'nin, moleküler düzeyde karışabilirlik için sıfırdan büyük olması gerekmektedir [41].

Uyumluluk, karışmayan polimer harman ya da polimer kompozitlerdeki her bir bileşenin, fazlar ya da bileşenlerin ara yüzeyleri arasında, moleküller arası güçler ve zincir dolaşıklıkları tarafından karakterize edilen, ara yüzey adezyonu gösterebilme kabiliyetinin bir göstergesidir [42]. Polimer fazları arasındaki uyumluluk heterojen yapıdaki harmanların özelliklerini etkiler. Fazlar arasındaki ara yüzey gerilimi sıfıra yaklaştıkça harman moleküler düzeyde karışabilir hale gelmektedir. Dolayısıyla tamamen uyumlu polimerlerden oluşan tek fazlı harmanlar karışabilirdir. Bu sebepten dolayı karışabilirlik ve uyumluluk çoğu zaman eş anlamda kullanılmaktadır. Çoğu polimer harman uyumlu değildir ve özellikleri ise viskozite, ara yüzey gerilimi, işleme yöntemi gibi parametrelere bağlı olarak değişebilen faz morfolojilerine bağlıdır [46]. Örneğin polifenilen oksit (PPO)/polistiren (PS) ve stiren akrilonitril (SAN)/polimetil metakrilat (PMMA) uyumlu amorf polimerlerdir. PS/PP ve PP/PE ise uyumsuz harmanlara örnek verilebilir. Tek fazlı harmanlar da bazen sıcaklık, basınç ya da kompozisyona bağlı olarak faz ayrımı gösterebilir. PVC ve polikaprolakton (PCL) amorf durumda uyumlu veya moleküler düzeyde karışabilir polimerlerdir. Ancak PCL, harmandaki konsantrasyonu %50'nin üzerine çıktığında kristallenmeye başlar, uyumsuzluk artar ve kristalin yapıdan dolayı iki fazlı bir yapı görülür [43].

Harmanda kullanılan polimerlerin yüksek ara yüzey gerilimi göstermesi fazların ayrılmasına sebep olur. Ayrılmış fazlardaki parçacıklar da birleşme gerçekleştirilebilir ve bu da partikül boyutunun artmasına ve fiziksel özelliklerde kötüleşmeye neden olur. Uyumlaştırıcı denilen ara yüzey ajanların eklenmesi ile ara yüzey gerilimi düşürülebilir [44]. Polimerler arasında kimyasal ya da fiziksel bağların oluşturulması yoluyla faz ayrılmasının azaltılıp adezyonun arttırıldığı bu yüzey modifikasyonuna uyumlaştırma denir. Uyumlaştırma işleminden beklenen ara yüzey geriliminin azalmasıyla faz dispersiyonunun iyileştirilmesi, yüksek kuvvetlerde ve uzamalarda morfolojinin sabit kalmasını sağlamak ve katı halde fazlar arasındaki adezyonun arttırılmasıdır. Genelde bu işlem yapıya blok ya da aşılanmış kopolimerlerin eklenmesi ile reaktif harmanlama ya da reaktif uyumlaştırma ile yapılmaktadır [45] .

Polimer harmanlarda uyumluluğu test etmenin en kolay yolu diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ya da dinamik mekanik analiz (DMA) yöntemi ile camsı geçiş sıcaklığının (T_g) incelenmesidir. Çünkü uyumlu ya da karışabilir polimer çiftleri tek bir T_g sıcaklığı gösterir. Bunun dışında farklı içerik kompozisyonlarında harman davranışının sıcaklığa bağlı test

edilerek oluşturulan faz diyagramları vardır. Şekil 2.24'de koyu alanlar ayrılmış fazdaki yapıyı, beyaz alanlar ise tek fazlı yapıyı göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi, harman yapısını oluşturan polimerlerin ısıl kararlılık gösterdiği durumda, harman farklı sıcaklık ve kompozisyonlarda uyumluluğunu korur (a). Moleküler arası yeterli etkileşimlerin olmadığı polimer çiftleri ise herhangi bir sıcaklık ya da kompozisyonda uyumluluk göstermez (b). Uyumluluk seviyesinin sınırları olan moleküler düzeyde karışabilirlik gösteren sistemler, genellikle deneysel olarak belirlenmiş kompozisyon-sıcaklık alanı içinde faz ayrımı gösterirler.



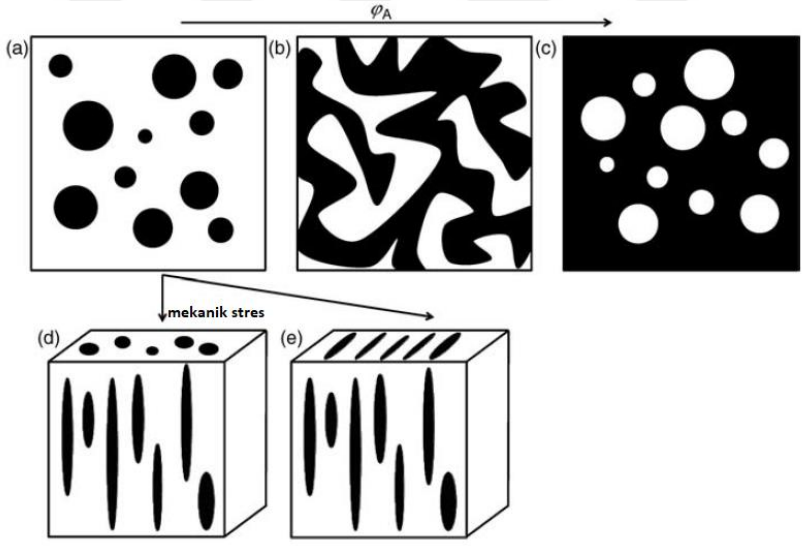
Şekil 2.24: Polimer harmanlarında gözlenen faz diyagramları.

Bazı durumlarda (c) en düşük kritik çözelti sıcaklığı (LCST) ya da (d) en yüksek kritik çözelti sıcaklığı (UCST) davranışı ya da ikisinin birden olduğu (e) davranışlar gözlemlenebilmektedir. LCST davranışı gösteren polimer karışımları ısıtma sırasında; UCST davranışı gösterenler ise soğutma sırasında faz ayrımı gösterirler. PMMA/Polikarbonat, PMMA/PVC harmanları LCST davranışı gösteren polimer çiftlerine örnek verilebilir. PS/poli(4-metil stiren), klorlanmış PE/klorlanmış polibütadien çiftleri ise UCST davranışı göstermektedir. PS/poli(o-klorostiren) ve SAN/NBR gibi çiftlerde de hem LCST hem UCST davranışı gözlemlenmiştir. Kum saati davranışı ise UCST ve LCST davranışının birbirinin üstüne binmesi ile oluşur (f). PS ve poli(n-

pentil metakrilat) ile yapılan bir çalışmada LCST, UCST ve kum saati davranışlarının gözlendiği belirtilmiştir. İki polimerin de düşük molekül ağırlıklarında (M_n~7000) hem LCST hem UCST davranışı görülmüş; PS'nin molekül ağırlığındaki artışla beraber kum saati davranışının oluştuğu belirtilmiştir. Çift LCST (g) ya da çift UCST (h) davranışları ise çok nadir durumlarda bazı teorik modellerin matematiksel denklemleriyle tahmin edilip, deneysel olarak da gözlemlenebilmektedir. Yine nadir durumlarda düşük molekül ağırlıklı sistemler kapalı döngüsel faz davranışı (i) sergileyebilmektedir. PS/poli(n-pentil metakrilat) polimer çifti yüksek basınçlarda kapalı döngü davranışı göstermektedir [41].

2.4.2. Polimer Harmanların Morfolojisi

Polimer harmanlarda morfoloji, komponentlerin uyumluluk durumuna göre değişmektedir. Morfoloji, kimyasal yapı, reolojik özellikler ve ara yüzey gerilimi gibi iç parametreler ile işleme sırasında uygulanan sıcaklık ve akış gibi dış parametrelere göre şekillenmektedir. En önemli parametre ise harman kompozisyonudur [47].



Şekil 2.25: Polimer harmanlarda faz yapıları [44].

Uyumlu olmayan polimer harmanlarda genellikle dağılmış ya da eş-sürekli (*co-continuous*) morfoloji gözlenmektedir. Şekil 2.25'de görüldüğü gibi eğer A bileşeninin miktarı düşük ise, B matrisi tarafından çevrelenen dağılmış partiküller oluştur (a). A fazının miktarının artmasıyla dağılmış faz büyür ve boyutu ilk eş-sürekli yapının görüldüğü geometrik perkülasyon eşiğine yaklaşır. İki fazın da tamamen sürekli olduğu noktada morfoloji "eş-sürekli" olarak kabul edilir (b). Yapıdaki A miktarının daha fazla artması ile B fazının sürekli yapısı parçalanır ve A fazı tarafında çevrelenen dağılmış B partikülleri oluşur (c). Sistemin yüzey enerjisini en aza

indirgemek için dağılmış partiküller küresel şekil oluşturmaya meyillidir. Bununla birlikte elipsoid, fibril, yassı tanecik gibi birçok anisotropik partikül şekli de görülebilmektedir (d ve e). Eriyik harmanlamadan sonra yapının ani soğutma işlemleri morfolojinin birden oluşmasına sebep olur. Böylece, karıştırma cihazlarında uygulanan kayma veya uzama gerilmeleri ile deforme olan herhangi bir parçacık, enerjisel olarak elverişli küresel bir şekle kavuşmadan önce katılaşır. Monodispers küresel partiküller için kritik perkülasyon konsantrasyonu hacimce %15,6 olarak kabul edilir. Ancak anisotropik partiküller için bu limit daha da aşağıdadır.

Genellikle eş-süreklilik, harmanı oluşturan polimerlerin viskozite oranlarına bağlıdır. Eğer viskozite oranları bire yakınsa tamamen eş-sürekli yapı 50/50 kompozisyonunda oluşur. Aksi halde, düşük viskoziteli komponent sürekli fazı oluşturmaya meyillidir ve eş-süreklilik aralığı daha az viskoz komponentin az miktarlarına doğru kayar. Eş-sürekli yapının oluşmasındaki diğer bir önemli parametre ise ara yüzey gerilimidir. Ara yüzey gerilimi arttıkça minör faz küresel parçacıklar oluşturur. Dolayısıyla eş-sürekli yapının oluşmasındaki kritik konsantrasyon yükselir ve daha dar eş-sürekli yapı aralığı oluşur [44].

2.4.3. Polimer Harman Hazırlama Yöntemleri

2.4.3.1. Eriyik Harmanlama

Eriyik harmanlama metodu hem sanayide hem laboratuvar ortamında en çok tercih edilen yöntemdir. Polimerler erime ya da yumuşama sıcaklıklarının üstünde ekstrüder gibi vidalı, banbury veya kesikli karıştırıcı (*kneader*) gibi bıçaklı karıştırıcılarda sürekli/kesikli proseslerle harmanlanabilmektedir. Termoplastik polimer harmanlar genellikle bu yöntemle hazırlanmaktadır. Karıştırma işlemi esnasında komponentlere vida veya bıçaklar aracılığı ile kayma gerilimi uygulanmaktadır. Uygulanan sıcaklık, karıştırma süresi ve karıştırma hızı harman morfolojisini ve son ürün özelliklerini etkilemektedir. Hız, süre ve sıcaklık, harmanlanacak polimer çiftleri için optimize edilerek bileşenlerin daha iyi disperse olmaları sağlanabilmektedir. Yöntemin dezavantajı ise işleme sıcaklığının kontrol edilememesi durumunda polimerlerin kolayca bozunabilmesi ve kayma gerilmesi ile polimer zincirlerinde kopmaların gerçekleşebilmesidir [48].

2.4.3.2. Çözeltiden Döküm

Çözeltiden döküm yönteminde, polimerler ortak bir çözücü içerisinde karıştırılarak çözdürülür ve daha sonrasında çözücü, karıştırma ortamından; oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıklarda, düşük sıcaklıklarda ani olarak (*freeze drying*) ya da vakum altında uzaklaştırılarak polimer

harmanı elde edilir. Hem çözücü hem de çözücünün ortamdan uzaklaştırılması işlemi maliyeti arttırdığından bu yöntem ticari olarak tercih edilmez. İşlem oda sıcaklığında ya da düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden polimerlerde degredasyon gerçekleşmez ve konsantrasyon ya da sıcaklık derecelenmeleri olmaz. Çözücü seçimi bu yöntemde önemlidir. Polimer çiftleri bazı çözücülerde faz ayrımı gösterebilir, bu durumda harmanın son ürün özellikleri kötüleşir [48].

2.4.3.3. In-situ Polimerizasyon

Polimer harmanların hazırlanmasında kullanılan bir diğer yöntem ise in-situ polimerizasyon yöntemidir. Bu yöntemde bir polimerin polimerizasyonu diğer polimerin varlığında gerçekleştirilir. Örneğin darbe dayanımı arttırılmış PS ve ABS, stiren ya da stiren-akrilonitril monomerlerinin yüksek molekül ağırlıklı bir kauçuğun varlığında polimerizasyonuyla elde edilir. PP/EPM gibi poliolefin harmanları kompozisyon olarak farklılaşan poliolefinlerin sıralı olarak polimerleşmesiyle ya da bileşenlerin çoklu katalizör sistemleri ile aynı anda polimerleşmesiyle elde edilebilir. İki ya da daha fazla polimerin, polimerlerden en az birinin diğerinin varlığında sentezlenmesi ve çapraz bağlanması ile de iç içe geçmiş ağ yapılı polimerler (*interpenetrating polymer networks, IPN*) elde edilmektedir [41].

2.4.4. Literatürde Konu ile İlgili Çalışmalar

EVA kopolimerleri düşük elastik modül değerleri gösterirler. İçeriğindeki VA miktarı arttıkça malzeme kauçuksu özellik gösterip, kopmada uzama değerleri artmasına rağmen, boyutsal olarak geri kazanım (*recovery*) özelliği %100 uzamanın üzerinde kötüleşmektedir. Termal kararlılığı da AYPE'den daha düşüktür. Literatürde EVA'nın çekme dayanımı, geri kazanım, baskıda kalıcı deformasyon gibi özelliklerini iyileştirmek amacıyla yapılan harman çalışmaları bulunmaktadır [2].

VA miktarı arttıkça yapının daha elastik hale gelmesine rağmen kristalinitenin azalması EVA kopolimerinin saklanan modülünü (G') düşürmektedir. Bununla beraber eriyik dayanımının da düşük olması, köpükleştirme gibi proseslerde istenmeyen bir durum olduğundan bu sorun, peroksitler ile kimyasal yolla çapraz bağlama yapılarak giderilmeye çalışılmaktadır [49]. Başka bir çalışmada PE/EVA harmanları elektron bombardımanı ile dinamik olarak çapraz bağlanarak mekanik özellikleri incelenmiştir. Yapıdaki PE oranının artmasıyla kristalinitenin artmasına bağlı olarak çekme dayanımı ve saklanan modülünün artmakta olduğu, EVA oranının artışı ile de baskıda kalıcı deformasyonun azaldığı söylenmektedir. PE miktarındaki artışın ise tekrar

işlenebilirliği olumlu etkilediği görülmüştür [50]. Genel olarak kimyasal ya da dinamik çapraz bağlama işleminde çapraz bağ yoğunluğu arttıkça beklenildiği gibi çekme dayanımı artarken belli bir noktaya kadar uzama değerinde de artış görülür, ancak çapraz bağ yoğunluğunun çok artması elastomerik özellikleri olumsuz etkiler.

EVA'nın yırtılma, aşınma dayanımı ve baskıda kalıcı deformasyon özelliklerinin zayıf olması özellikle köpük olarak iç/dış ayakkabı tabanı olarak kullanıldığı durumlarda malzemenin kullanım ömrünü etkilemektedir. Bu durumun üstesinden gelmek için sanayide genellikle doğal kauçuk (NR) ile harmanlanarak kullanılırlar. Kim ve diğ. tarafından yapılan bir araştırmada, NR, düşük yoğunluklu, çapraz bağlı EVA köpüğün geri dönme esnekliğini arttırmak için kullanılmıştır. NR miktarı arttıkça geri dönme esnekliği ve yırtılma dayanımının arttığı ancak çekme dayanımında düşme görüldüğü bildirilmiştir [51]. Ayrıca EVA, NR ile harmanlandığında boyanabilme zorluğu ile karşılaşılmaktadır. Maiti ve diğ. ise boyama probleminin giderilmesi ve aynı zamanda EVA kopolimerinin mekanik özelliklerini iyileştirmek için EVA'yı polibütadien kauçuğu (BR) ile harmanlanmış, çekme, yırtılma, aşınma dayanımlarında artış gözlenirken baskıda kalıcı deformasyon değerlerinde kayda değer bir azalma görülmediğini bildirmişlerdir [52].

AYPE'nin geri dönme esnekliği ve viskoelastikliğini iyileştirmek için POE ve EVA ile harmanlayarak kimyasal çapraz bağlama işleminin yapıldığı bir çalışmada POE'nin, EVA'ya göre AYPE'nin geri dönme esnekliğini daha fazla arttırdığı görülmüştür. Spor matları için malzeme geliştirmek amacıyla yapılan bu çalışmanın sonucuna bakarak EVA'nın POE'ler ile harmanlanmasıyla EVA'nın da mekanik özelliklerinde iyileşme olacağı söylenebilir [53].

Park ve diğ., farklı VA içeren (ağ. %15-22-28) EVA'lar ve olefin rastgele kopolimerler (etilen-α-olefin) ile uyumlaştırıcı kullanmadan hazırladıkları harmanlarda, ORC'in yapıda bulunması ile mekanik özelliklerin iyileştiğini belirtmişlerdir [54]. Çalışmada etilen-1-büten kopolimerleri (EtBC) ve etilen-1-okten kopolimer (EtOC) olmak üzere iki farklı ORC kullanmışlardır. EtBC'nin EVA'nın çekme dayanımı ile %100 ve %300 uzamadaki sekant modülünü EtOC'e göre daha fazla arttırdığı görülmüştür. Her iki kopolimerle de saklanan modül ve sertlik değerleri artmıştır. Aynı grup araştırmacı, uyumlaştırıcı olarak maleik anhidriti (MA) eriyik harmanlama esnasında peroksit ile graftlamışlardır. Harmanda MA ve özellikle EtBC oranının artışıyla çekme dayanımının daha fazla arttığını, EtOC kullanıldığı durumda ise oranın belli bir değeri aşmasıyla (ağ. %10) çekme dayanımının düştüğünü gözlemlemişlerdir. Uyumlaştırıcılı

ve uyumlaştırıcısız harmanlarda, kopmada uzama değerlerinde ise EVA kopolimerine göre düşüş olduğu belirtilmiştir [55].

Kim, Park ve diğ. tarafından yayınlanan bir çalışmada düşük yoğunluğa ve iyi mekanik özelliklere sahip, çapraz bağlı köpük elde etmek amacıyla EVA ve EtBC farklı oranlarda harmanlanmış ve etilen-1-büten-graft-maleik anhidritin (EtBC-g-MA) uyumlaştırıcı, silanlı bir bileşiğin (Si-69) bağlayıcı ajan olarak kullanıldığı, kil dolgulu nanokompozitler hazırlanmıştır. Çekme, yırtılma dayanımı gibi mekanik özelliklerin dolgu ile birlikte artmasına rağmen baskıda kalıcı deformasyon değerlerinde, dolgu, bağlayıcı ajan ve uyumlaştırıcının kullanılmadığı EVA/EtBC harmanlarına göre artış gözlendiği belirtilmiştir [56]. Aynı grup, bir başka çalışmasında dolgu ilavesi ile kötüleşen baskıda kalıcı deformasyon özelliğini iyileştirmek amacıyla EtBC ve EVA'yı peroksit kullanarak farklı bir silan (Silanogran PV) ile modifiye etmişler ve uyumlaştırıcı olarak yine EtBC-g-MA kullanarak kil dolgulu çapraz bağlı nanokompozit köpük elde etmişlerdir. Silan modifikasyonu ile kil yüzeyi üzerindeki zincir kaymalarının azalmasına bağlı olarak baskıda kalıcı deformasyon özelliklerinde iyileşme gözlendiği belirtilmiştir [57].

Lai ve diğ. [58] ise OBC ve EVA kopolimerlerini eriyik harmanlama yöntemi ile modifikasyonlu ve modifikasyonsuz olarak harmanlamış ve şekil hafıza özelliklerini incelemişlerdir. OBC'yi MA ile; EVA kopolimerini ise viniltrietoksisilan (VTEOS) ile modifiye etmişlerdir. Yapılan SEM analizi sonucunda OBC-g-MA/EVA-g-VTEOS harmanının modifiye edilmemiş OBC/EVA harmanına göre uyumlu olduğu söylenmektedir. Modifiye harmanın şekil hafıza performansının da OBC/EVA harmanından daha yüksek olduğu görülmüştür.

EVA genellikle polipropilen (PP) [59], polivinil klorür (PVC) [60] gibi polimerlere elastikiyet sağlaması için ya da darbe dayanımını arttırmak amacıyla katkı olarak kullanılmaktadır. EVA kopolimerinin, örneğin askeri alanda darbe emici olarak koruma ekipmanları içlerinde kullanılmasına rağmen, literatürde darbe dayanımını arttırmak amacıyla yapılan pek fazla çalışma bulunmamaktadır.

OBC'lerin son yıllarda ticarileşmesiyle, literatürde genel olarak yapılarını aydınlatmaya yönelik; kristalizasyon davranışları, mezofaz ayrımı davranışı, morfoloji-özellik ilişkileri [37, 61, 62, 63] ve reolojik özellikleri üzerine [64] çalışmalar yayınlanmıştır. PP/EPDM [39],

PP/YYPE [38] gibi harmanlarda uyumlaştırıcı olarak kullanıldığı araştırmalar da bulunmaktadır. Uyumlaştırıcı olarak kullanıldığında harmanın Young modülünü, çekme dayanımını ve kopmada uzama değerlerini arttırarak daha tok bir hale getirdiği belirtilmiştir. Poliolefinler ile güçlü ara yüzey etkileşime sahip olması ise Wen ve diğ. göre OBC'lerin epitaksiyel kristalizasyon davranışından kaynaklanmaktadır [62]. Görece düşük olan Young modülü ve çekme dayanımı ise CNT [65], PP elyaf [66], Kevlar elyaf [67] gibi dolgular ile arttırılmaya çalışılmıştır. Chen ve diğ. tarafından yapılan çalışmada, termoplastik poliüretan (TPU) ile harmanlanıp, uyumlaştırmak için OBC'nin üzerine MA graftlanmış, harmanların çekme dayanımı ve darbe dayanımında artış gözlenmiştir [68]. OBC'nin PLA ile harmanlandığı Wu ve diğ. tarafından yayınlanan çalışmada ise PLA/OBC'nin ağ. 90/10 kompozisyonunda bile PLA'nın darbe dayanımında 25 kat artma görülmüştür. Ara yüzey adezyonu ise harmana, etilen metilakrilat-glisidil metakrilat (EMA-GMA) eklenerek arttırılmaya çalışılmıştır [69].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN MALZEMELER

Tez çalışmasında, VA içeriği ağ. %12, 18 ve 28 olmak üzere üç farklı EVA kopolimeri kullanılmıştır. Kullanılan malzemelerin üretici firma tarafından bilgisi sağlanan özellikleri Tablo 3.1'de verilmektedir.

Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan EVA kopolimelerinin bazı fiziksel özellikleri.

VA Oranı (%ağ.)	Üretici	Ticari Ad ve Kod	MFI [a] (g/10dk)	Yoğunluk [b] (g/cm^3)
12	Sigma Aldrich	-	8,0	0,933
18	Repsol	Primeva® P1820F	2,0	0,937
28	Repsol	Primeva® P2870	7,0	0,950

[a] ISO 1133 (190°C, 2,16 kg)

[b] ISO 1183 (@23°C)

Çalışmada OBC olarak DOW Chemical Company'nin ürettiği INFUSE™ 9077 ticari isimli ürün kullanılmıştır. Üretici firma tarafından, kimyasal yapısı etilen-okten multiblok kopolimeri olarak bildirilmektedir. Kullanılan OBC'nin bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2: Çalışmada kullanılan OBC'nin bazı fiziksel özellikleri.

Ticari Ad ve Kod	MFI [a] (g/10dk)	Yoğunluk [b] (g/cm^3)	Camsı Geçiş Sıcaklığı [c] (°C)
Infuse™ 9077	0,5	0,869	-65

[a] ASTM D1238 (190°C, 2,16 kg)

[b] ASTM D1238

[c] Dow Metodu

3.2. HARMAN HAZIRLAMA

Polimerler, harmanlama işlemi öncesinde etüvde, 50°C'de, 24 saat boyunca kurutulmuştur. Eriyik harmanlama işlemi laboratuvar ölçekli, iki bıçaklı, kapalı karıştırıcıda (RTX melt mixer, Kökbir, Türkiye), 50 devir/dk hız ve 150°C sıcaklıkta 10 dakika karıştırılarak yapılmıştır. Örneklerin isimleri ve kompozisyon bilgileri Tablo 3.3'te verilmektedir.

Tablo 3.3: Tez çalışmasında hazırlanan örneklerin bileşimleri.

Örnek	VA Oranı (%ağ.)	EVA İçeriği (%ağ.)	OBC İçeriği (%ağ.)
OBC	-	-	100
E12	12	100	-
E1290		90	10
E1280		80	20
E1270		70	30
E1260		60	40
E1250		50	50
E18	18	100	-
E1890		90	10
E1880		80	20
E1870		70	30
E1860		60	40
E1850		50	50
E28	28	100	-
E2890		90	10
E2880		80	20
E2870		70	30
E2860		60	40
E2850		50	50

Karıştırma sonrası karıştırıcıdan alınan örnekler, sıcak preste, paslanmaz çelik plakalar arasında, 170°C ve 1500 psi basınçta 3 dakika preslendikten sonra soğuk prese alınarak 500 psi basınçta soğutularak şekillendirilmiştir.

3.3. YAPISAL VE MORFOLOJİK ANALİZLER

3.3.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Kullanılan polimerlerin FTIR analizleri Bruker, Alpha-P marka (ATR) modül, germenyum kristalli FTIR cihazında, 4500-500 cm^{-1} dalga sayısı arasında yapılmıştır.

3.3.2. Taramalı Elekron Mikroskobu (SEM) Analizi

Hazırlanan harmanların morfolojik özellikleri, emisyon taramalı elektron mikroskobunda (FE-SEM, FEI Quanta FEG 450) gerçekleştirilen görüntü çekimleri ile incelenmiştir. Görüntü çekimi yapılacak film numuneleri sıvı azot içinde kırılmış ve morfolojik incelemeler, kırılan kesit yüzeylerinin altın ile kaplanmasından sonra yapılmıştır.

3.4. TERMAL ANALİZLER

Kullanılan polimerlerin ve hazırlanan harmanların ısıl davranışları SII Nanotechnology marka, DSC 6200 model diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazında incelenmiştir. 0'dan 150°C'ye 10°C/dk hız ile ısıtılan örnekler yine aynı hızda kontrollü olarak 0°C'ye soğutulmuş ve 2 dakika bu sıcaklıkta bekletilerek ısıl geçmişleri silinmiş ve tekrar 150°C'ye ısıtılmıştır. Test esnasında, 80 ml/dk akış hızında azot (N_2) geçirilerek inert ortamda analiz yapılmıştır.

3.5. REOLOJİK ANALİZLER

Harmanların eriyik haldeki reolojik davranışları salınımlı rotasyonel reometrede (TA Instruments marka, AR-G2 model) incelenmiştir. Numunelere frekans taraması ve kararlı hal akış testleri uygulanmıştır. Testlerde 25 mm çapında paralel plakalar kullanılmış ve 150°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sıcak pres kullanılarak paslanmaz çelik kalıplarda şekillendirilmiş örnekler, reometre cihazının plakaları arasında 1 mm kalınlığında diskler şekline getirilmiş, sıkıştırmadan kaynaklanan normal kuvvet değerinin düşmesi ve örneklerin termomekanik denge durumuna ulaşması için 2 dakika beklendikten sonra reolojik ölçümler gerçekleştirilmiştir.

3.5.1. Kararlı Hal Akışı (Steady State Flow)

Örneklerin eriyik haldeki kararlı hal akışları, 0,01-100 s^{-1} değerleri arasında kayma hızının (*shear rate)* arttırılması ile incelenmiştir. Artan kayma hızı ile örneklerin viskozitelerindeki değişim gözlenmiştir.

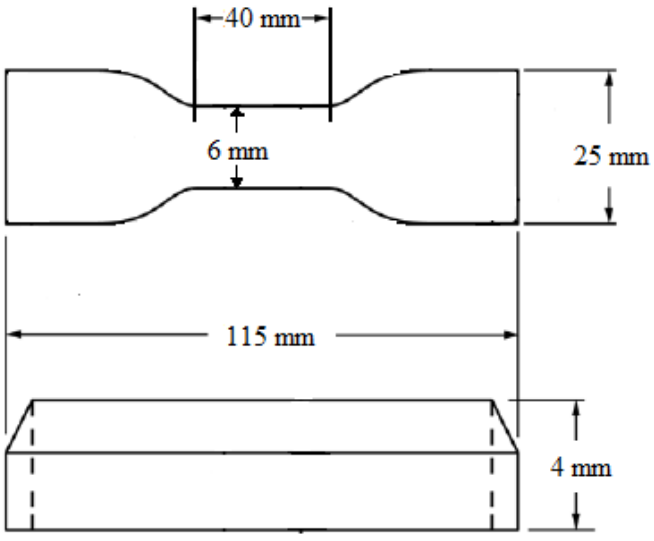
3.5.2. Frekans Taraması

Frekans tarama testi, eriyik haldeki örneklerin sabit sıcaklık ve sabit bir kayma uzama değeri (~ 0,01) altında, 0,1-100 Hz arasında artan frekans aralığında yürütülmüş ve frekans ile değişen tork ölçümleri aracılığıyla hesaplanan gerilim değerleri ile örneklerin, uygulanan şartlar altındaki elastik modül (G'), viskoz modül (G") değişimleri incelenmiştir.

3.6. MEKANİK TESTLER

3.6.1. Çekme-Kopma Testi

Örneklerin çekme-kopma özellikleri, üniversal test cihazında ASTM D412-16 test yöntemine göre incelenmiştir. Ebatları Şekil 3.1'de verilen ve öncesinde oda koşullarında 24 saat şartlandırılan örnekler, 1 MPa bir ön kuvvet uygulanmasının ardından standarda göre 500 mm/dk hızda, 25 mm ekstansometre aralığı kullanılarak oda sıcaklığında çekme işlemine tabi tutulmuştur.

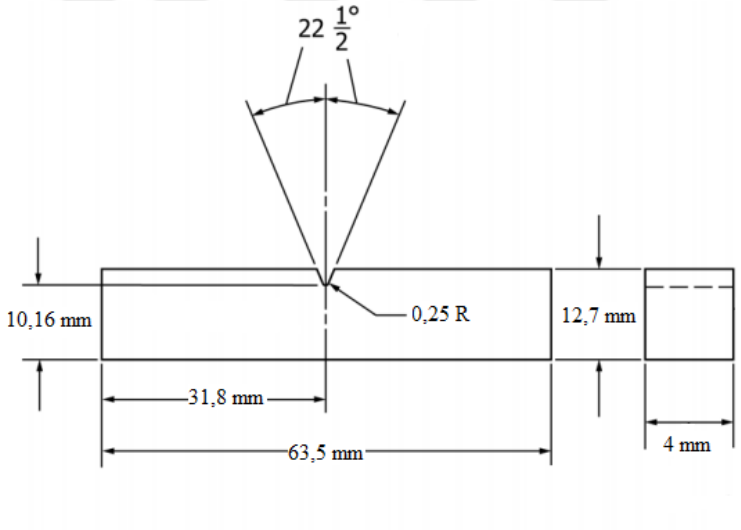


Şekil 3.1: Çekme-kopma test örnek ebatları.

Her bir numuneden en az üç örnek test edilmiş ve bağıl hata değerleri dikkate alınarak ortalama değerler hesaplanmıştır. Test sonucunda kopmada uzama (%ε), maksimum uzamadaki çekme dayanımı (σ) ile %100 ve %500 uzamadaki sekant modül değerleri hesaplanmıştır.

3.6.2. Darbe Dayanımı Testi

Şekil 3.2'de ebatları verilen örneklerin İzod darbe dayanım testleri, Zwick marka darbe dayanımı test cihazında, 15 Joule (J)'luk sarkaç kullanılarak, ASTM D256-10 (2018) standartına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen analizde, V çentikli numuneler dikey olarak kavrama çenesine yerleştirilmiştir. Ardından belirli yükseklikteki sarkaç serbest bırakılarak, sarkacın ucundaki çekicin numuneye darbe yapması sonucunda sarkacın enerjisindeki değişim test cihazdan okunarak malzemenin absorbladığı enerji yüzde (%) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.2: Darbe dayanımı örnek ebatları.

3.6.3. Sertlik Testi

Örneklerin sertlikleri 35° uç açısında sahip, kesik koni uçlu durometre cihazı ile Shore A cinsinden ölçülmüştür. 6 mm kalınlıkta örnekler kullanılmış ve en az 5 farklı yerden alınan ölçümlerin ortalaması hesaplanmıştır.

3.7. DİNAMİK MEKANİK ANALİZ

Polimerlerin ve harmanların DMA analizleri (DMA ExStar 6100, SII Nanotechnology) cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3.7.1. Sünme Testi

Örneklerin kısa dönemli sünme (*creep*) testi, uniaksiyel gerilme modunda, oda sıcaklığında, 1,0 Hz sabit frekansta gerçekleştirilmiştir. Sünme uzaması (ε) ve gerilme (σ) değerleri zamana bağlı olarak kaydedilmiştir. Örneklere bir döngü içerisinde 15 dakika boyunca 1 MPa sabit gerilim uygulanmış ve süre sonunda bu gerilim kaldırılarak 15 dakika boyunca geri kazanım (*creep recovery*) davranışları incelenmiştir. Her bir örneğe 3 döngü uygulanmış ve test 90 dakika sürmüştür.

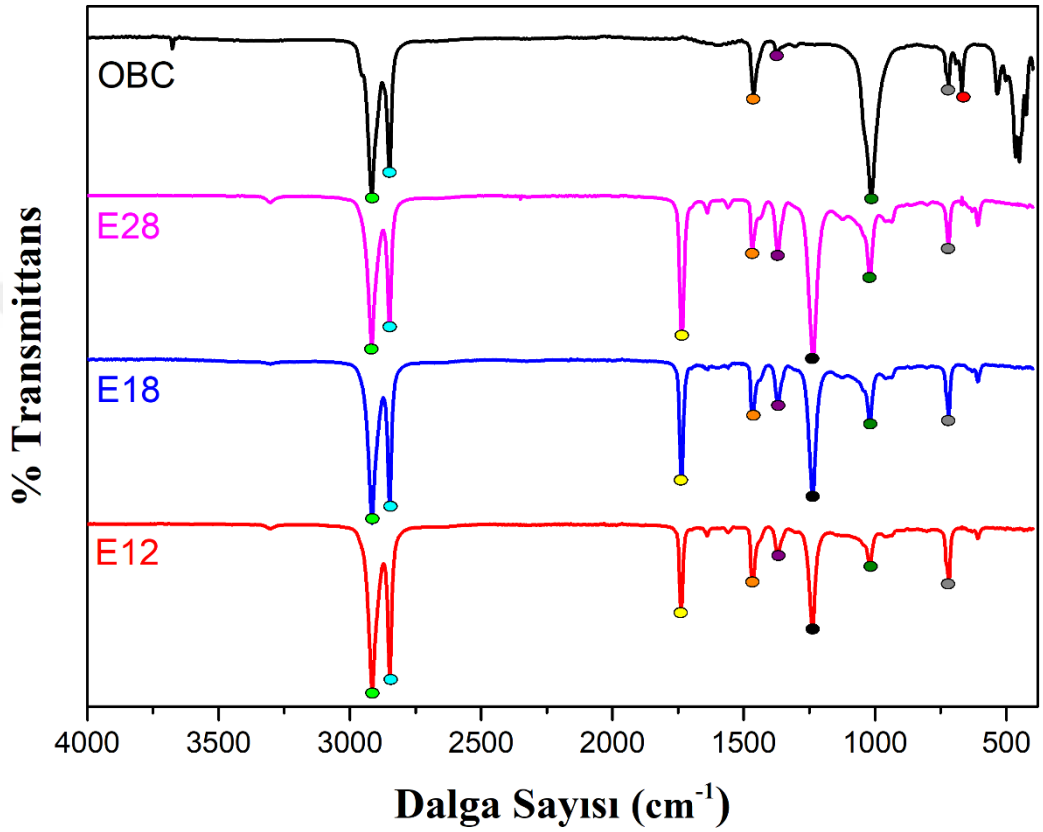
3.7.2. Gerilim Gevşemesi Testi

Film şeklinde hazırlanan örneklerin katı hal, çekme gerilim gevşemesi (*tensile stress relaxation*) testi 1,0 Hz sabit frekansta ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. %50 sabit uzama altında tutulan örneklerin gerilim gevşeme değerleri 15 dakika boyunca izlenmiş elde edilen gerilim (σ) değerleri MPa ve bağıl gerilim (σ/σ_0) olarak verilmiştir.

4. BULGULAR

4.1. YAPISAL VE MORFOLOJİK ANALİZLER

4.1.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi



Şekil 4.1: Kullanılan polimerlerin FTIR analiz sonuçları.

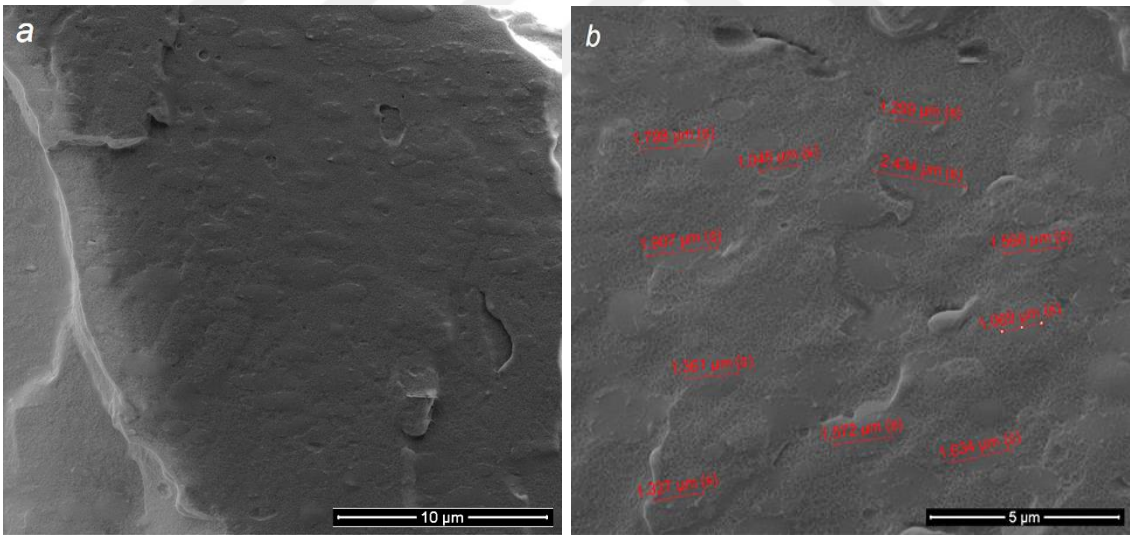
Şekil 4.1'de OBC ve EVA polimerlerinin FTIR sonuçları verilmiştir. OBC ve EVA'larda metil gruplarına ait 2915 cm^{-1}'deki C-H asimetrik gerilmeleri (açık yeşil), 2850 cm^{-1}'deki C-H simetrik gerilmeleri (açık mavi) görülmektedir [70]. EVA yapısındaki ester gruplarına karşılık gelen karbonil grubunun karakteristik 1735 cm^{-1}'deki C=O gerilme pikleri (sarı), 1467 cm^{-1}'de C-H makas titreşimleri (turuncu), 1370 cm^{-1}'deki C=O simetrik gerilmeleri (mor) görülmektedir. Ayrıca 1370 cm^{-1}'deki gerilme OBC'de de az şiddette varlığını göstermiştir. 1240 cm^{-1}'deki C=O asimetrik gerilmeleri grafikte siyah noktalar ile gösterilmiştir. EVA kopolimerlerinde, VA miktarının artışı ile 1735, 1370, 1240 cm^{-1}'deki pik şiddetlerinde artış olmaktadır. Yine aynı şekilde VA artışı ile şiddeti artan 1020 cm^{-1}'deki C-O-C simetrik gerilme pikleri grafikte koyu yeşil noktalarla gösterilmiş olup OBC'de de yüksek şiddet ile varlığını göstermiştir. Bu durum da Infuse 9077 kopolimerinin yapısında sadece kopolimer olarak okten

olmadığının düşünülmesine sebep olmaktadır. Gri noktalar ile gösterilmiş 720 cm^{-1}'deki pikler ise C-H sallanma titreşimlerini göstermektedir. OBC'de görülen kırmızı işaretli 670 cm^{-1}'deki pik ise C-H eğilme titreşimlerini göstermektedir.

4.1.2. Taramalı Elekron Mikroskobu (SEM) Analizi

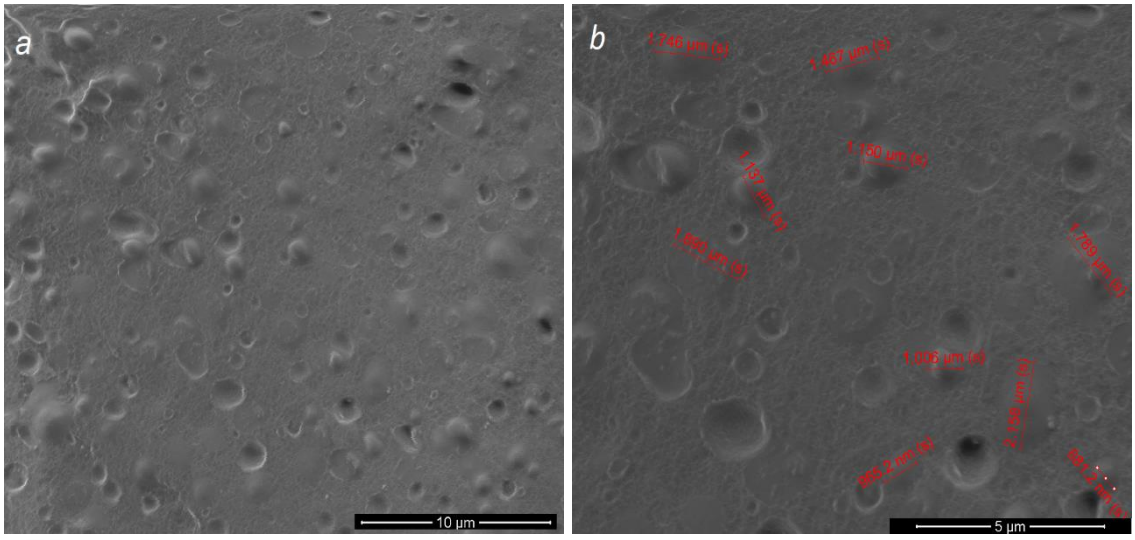
E12, E18 ve E28 ile farklı oranlarda OBC içeren harmanların morfolojileri SEM analizi ile incelenmiştir. Birbiri ile uyumlu olmayan polimer harmanlarda, minör faz polimer oranının çok düşük olduğu (ağ. %1-5) durumlarda diğerinin içerisinde homojen dağıldığı, ancak oran arttıkça dağılmış fazın yüzey enerjisini düşürme eğilimi ile, partiküllerin birleştiği ve eş sürekli yapı oluştuğu (*co-continuous*) bilinmektedir. Uyumlu olmayan polimer harmanlarda dağılmış fazın partikül büyüklüğünün artışı harmanın mekanik veya viskoelastik özelliklerini olumsuz etkilemektedir.

EVA/OBC harmanlarından OBC'nin ağ. %20 oranında olduğu örneklerin SEM görüntüleri Şekil 4.2-Şekil 4.4'de verilmiştir.



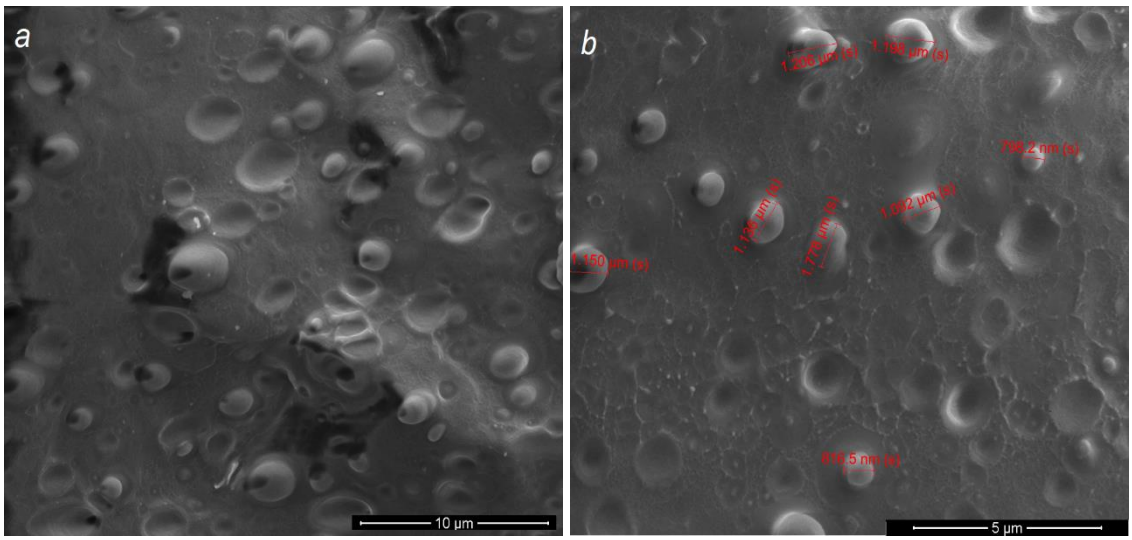
Şekil 4.2: E1280 örneğine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (a: x10000, b: x20000).

Şekil 4.2'de E1280 örneğine ait SEM görüntüsünde dağılmış OBC fazının eliptik bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Partikül boyutları ise 570 nm–3,6 µm arasında değişmektedir. OBC ile EVA'nın yüzey enerjileri arasındaki farklılıktan dolayı OBC partüküllerinin birleşme eğiliminde olduğu görülmüştür.



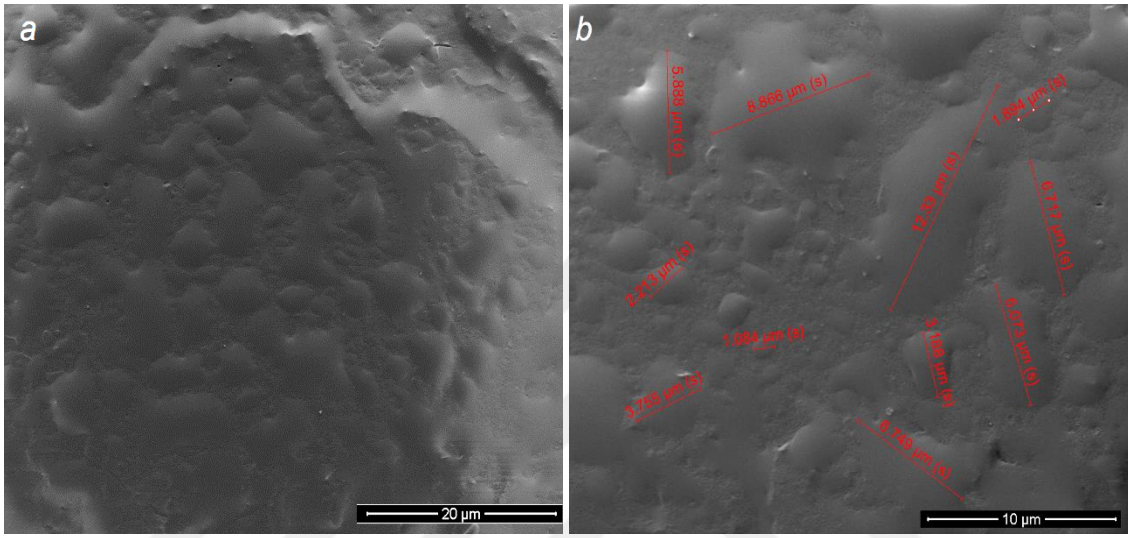
Şekil 4.3: E1880 örneğine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (a: x10000, b: x20000).

Şekil 4.3'te verilen E1880 örneğinde partiküllerin E1280'e göre daha küresel bir yapıda olduğu görülmektedir. Partikül boyutu 680 nm–2,16 µm arasında değişmekte olup dağılım aralığı E1280'e göre daha dardır. EVA'daki VA oranının artışına bağlı olarak polaritenin artmasıyla E18/OBC arasındaki uyumun kısmen arttığı, bu sebeple ortalama partikül büyüklüklerinin E1280 harmanına göre daha düşük olduğu söylenebilir. Ancak harman hazırlama sırasında iki polimer arasındaki ara yüzey yapışmasının düşük olmasına bağlı olarak OBC partiküllerinin kırılan diğer tarafta kalmasıyla boşlukların oluştuğu görülmektedir [71].



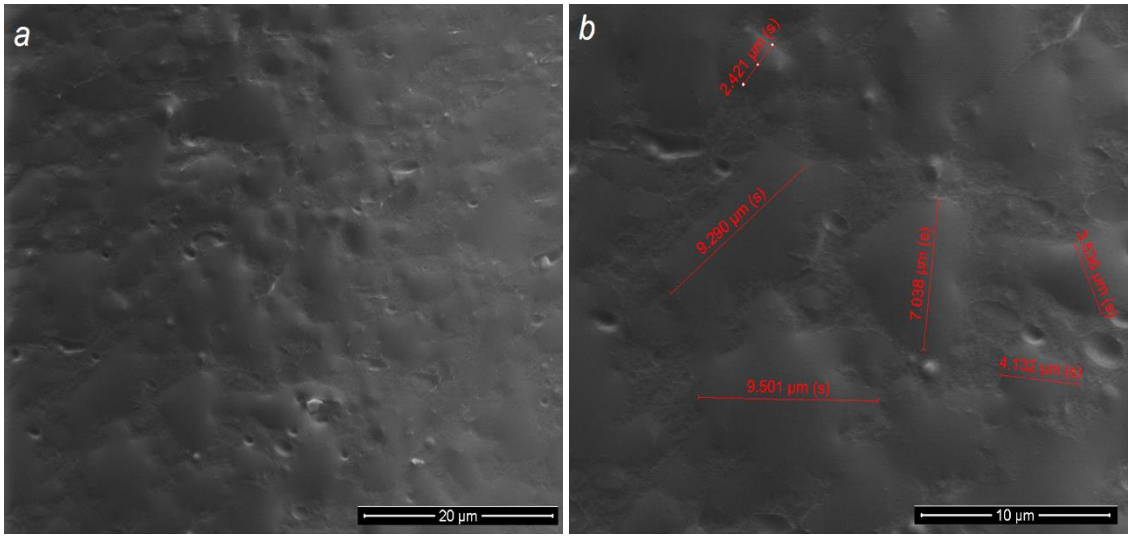
Şekil 4.4: E2880 örneğine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (a: x10000, b: x20000).

Şekil 4.4'te ise E2880 örneğine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Bu örnekte de OBC partikülleri küresel şeklini korumuştur. Partikül boyutu dağılımı ise 800 nm–3,6 µm arasında değişmektedir ve ortalama OBC boyutlarının E1280 ve E1880'e göre daha büyük; dağılım aralığının E1280'e göre daha dar olduğu görülmüştür.



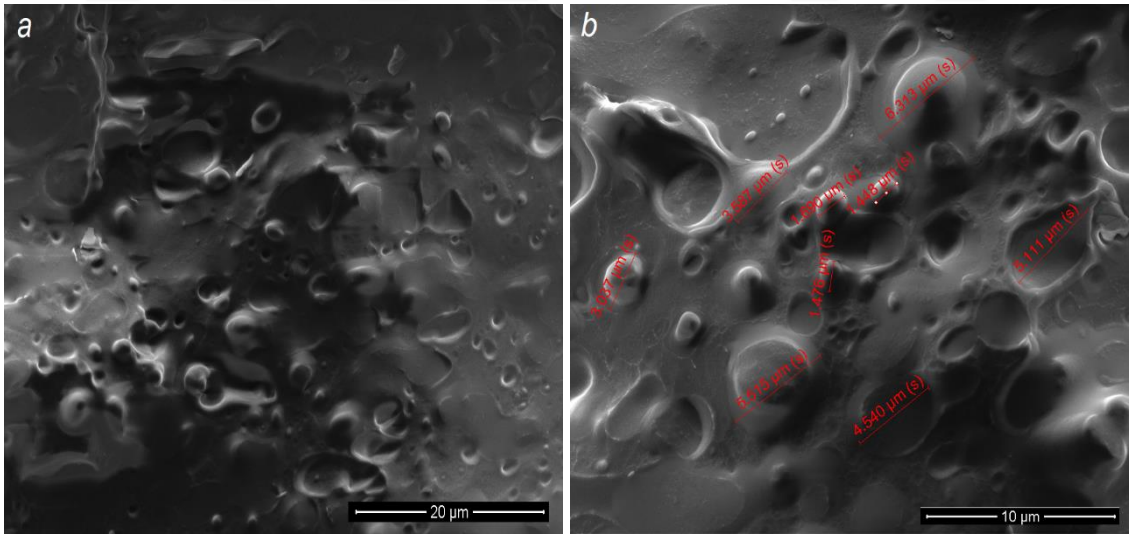
Şekil 4.5: E1260 örneğine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (a: x5000, b: x10000).

EVA/OBC harmanlarından OBC'nin yapıda ağ. %40 oranında olduğu örneklerin SEM görüntüleri Şekil 4.5-Şekil 4.7'de verilmiştir. Ağ. %40 OBC içeren E12/OBC harmanında (Şekil 4.5) OBC oranının artması ile OBC partiküllerinin birleşmeye başladığı açıkça görülmektedir ve bunun sonucunda harmanda geniş partikül boyutu dağılımı oluşmuştur. Harmandaki OBC partikül büyüklükleri 1–12,5 µm arası değişmektedir. Şekil 4.6'da görüldüğü üzere E1860 örneği için de aynı durum geçerli olup, harman içinde artan OBC oranına bağlı olarak OBC partikülleri birleşmektedir ve partikül büyüklükleri 2–12 µm arası değişmektedir.



Şekil 4.6: E1860 örneğine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (a: x5000, b: x10000).

Şekil 4.7'de E28 ile hazırlanan ve %40 OBC içeren harmanın farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri verilmiştir. E12 ve E18'den farklı olarak E2860 örneğinde birleşme daha az yoğun olup, OBC partikül büyüklükleri 1–8 µm arasında değişmektedir. E28 ile OBC'nin artan uyumluluğuna bağlı olarak partikül büyüklüklerinin düştüğü ve partikül büyüklük dağılımının daha dar olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.7: E2860 örneğine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (a: x5000, b: x10000).

E28 kopolimerinin polaritesinin artmasıyla OBC ile ara yüzey gerilimlerinin düştüğü ve buna bağlı olarak partikül birleşmelerinin E12 ve E18 kopolimerlerine göre daha az olduğu düşünülmektedir.

4.2. TERMAL DAVRANIŞ

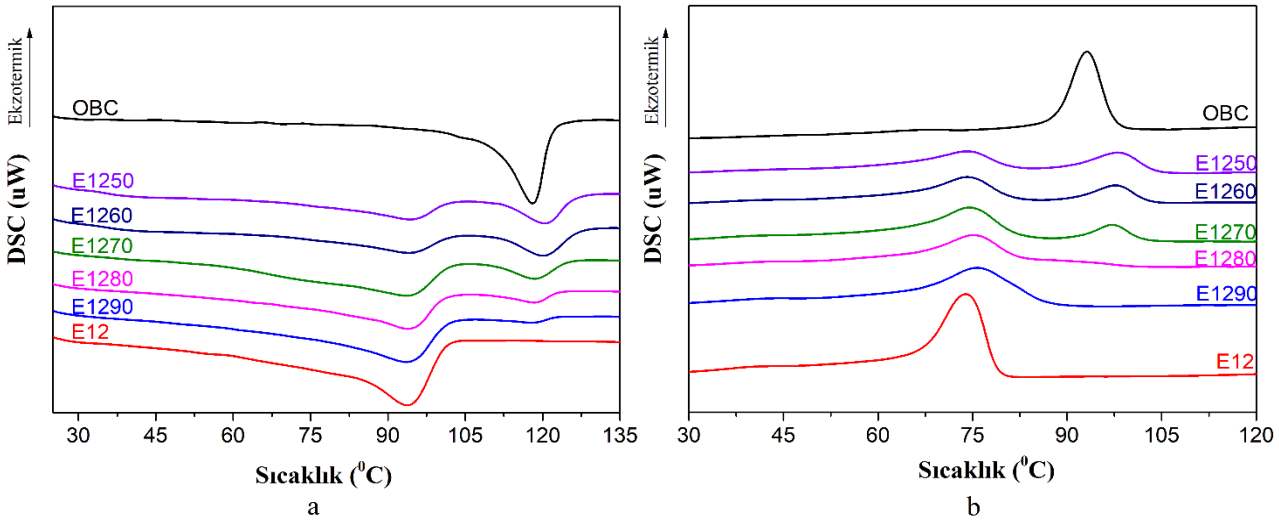
Kullanılan polimerlerin ve hazırlanan harmanların ısıl davranışları DSC analizi ile incelenmiştir. OBC'in T_g değeri üretici tarafından belirtilen değerle aynı olup, -65°C olarak ölçülmüştür. Yapılan analiz neticesinde harman yapısındaki EVA ve OBC'nin erime (ΔH_m) ve kristalizasyon (ΔH_c) entalpileri hesaplanmıştır. Elde edilen bu bilgilerle Denklem 4.1 kullanılarak örneklerin yüzde kristalinitesi ($\%X_c$) hesaplanmıştır.

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m}{w \times \Delta H_m^0} x100 \tag{4.1}$$

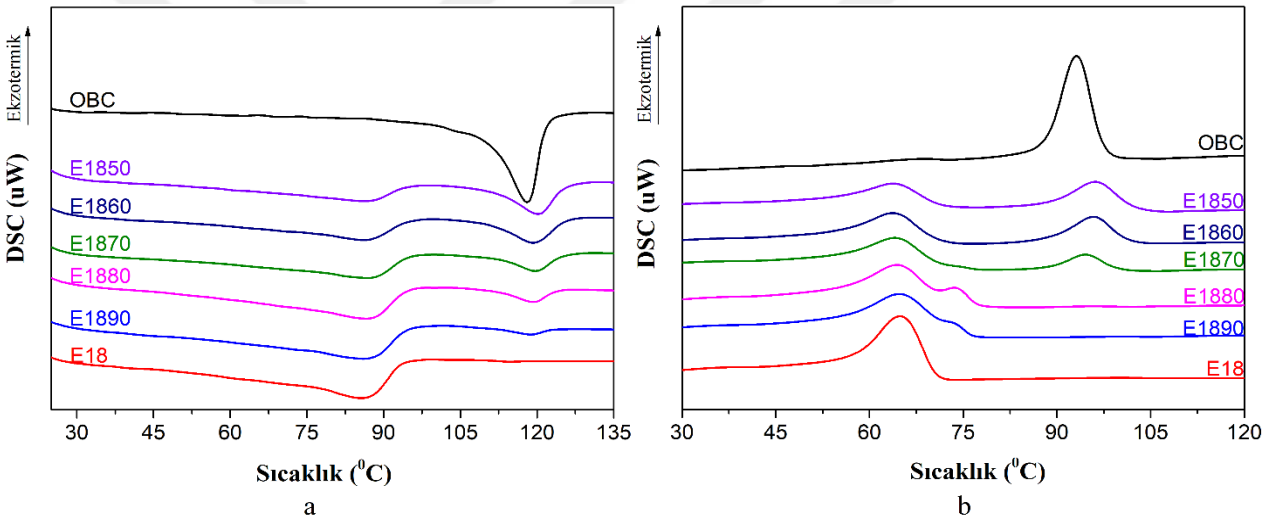
Burada w kristalinitesi hesaplanacak polimerin harmandaki ağırlıkça oranıdır. ΔH_m^0 ise teorik olarak %100 kristaliniteye sahip polietilenin erime entalpisini temsil etmektedir ve 288 J/g [72] olarak kabul edilmiştir. Erime sıcaklıkları (T_m) E12-E18-E28 için sırasıyla 94,1-85,5-73,6°C olarak, kristalizasyon pik tepe sıcaklıkları (T_c) da 74-65-49,4°C olarak ölçülmüştür. OBC'de T_m değeri 118°C, T_c ise 93°C'dir. EVA'larda VA içeriğinin artışıyla, komonomerin yapıda daha fazla sterik engel oluşturması neticesinde polimerin toplam kristalinitesi ($\%X_c$) azaltmakta ve buna bağlı olarak erime ve kristalizasyon pik tepe sıcaklıkları ve entalpi değerleri düşmektedir.

Şekil 4.8'de E12, OBC ve harmanlarının kristallenme ve erime eğrileri görülmektedir. 90/10 ve 80/20 bileşimlerinde, harmandaki oranı görece düşük olduğundan OBC'ye ait belirgin kristalizasyon davranışı görülememektedir. Harman bileşimlerinde artan OBC oranı ile her iki polimerin erime ve kristallenme pikleri ayrı ayrı görülmektedir. OBC'nin kristalizasyon pik tepe sıcaklığı yaklaşık 5°C artmıştır. E12 kopolimerinin OBC için nükleasyon katkısı gibi davrandığı görülmüştür. Benzer durum literatürde uyumlu olmayan OBC/PCL [73] harmanlarında da bildirilmiştir.

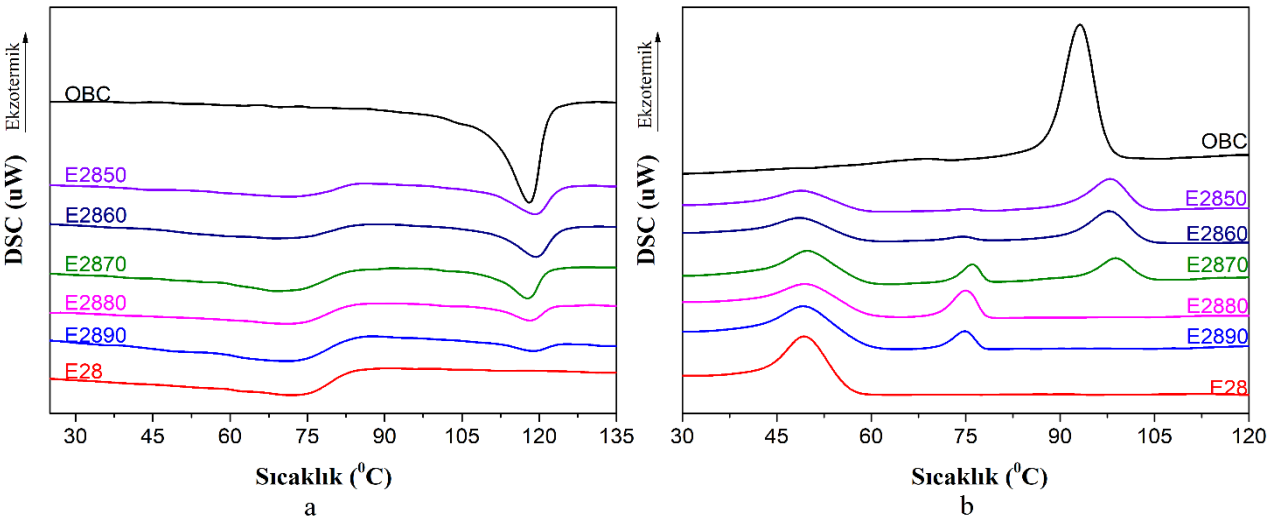
E18 ve E28 esaslı harmanların erime ve kristalizasyon eğrileri Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmiştir. E18 ve E28 ile hazırlanan harmanların 90/10 ve 80/20 bileşimlerinde de OBC'ye ait belirgin kristalizasyon pikleri görülmemektedir. E12 harmanlarında olduğu gibi, artan OBC oranlarında, OBC'nin kristalizasyon pik tepe sıcaklığı 3-4°C artmıştır. E18 ve E28'in ikinci erimelerinde pik başlangıç, tepe ve bitiş sıcaklıklarında büyük bir değişiklik olmamakla beraber, harman yapılarında elastomerik bir diğer fazın daha bulunması ile her iki pik genişliklerinin azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.8: E12/OBC harmanlarının erime (a) ve kristalizasyon (b) eğrileri.



Şekil 4.9: E18/OBC harmanlarının erime (a) ve kristalizasyon (b) eğrileri.



Şekil 4.10: E28/OBC harmanlarının erime (a) ve kristalizasyon (b) eğrileri.

Uyumlu olmayan polimer harman yapısındaki yarı kristalin polimerlerin, soğutma hızına bağlı olarak, farklı sıcaklıklarda basamaklı kristallenebildiği yapılan çalışmalarda görülmüştür. Bu durumun uyumsuz harmanlarda bir polimer fazın diğerinin içinde homojen dağıldığı ya da yarı kristalin polimerin farklı zincir uzunluklarına sahip olduğu durumlarda karşılaşıldığı belirtilmiştir. Fraksiyonlu ya da basamaklı kristalizasyon, izole olan eriyik haldeki yarı kristal polimer zincirlerinin farklı çekirdeklendiriciler (2. polimer) tarafından nükleasyonları ile gerçekleşmektedir [74, 75]. Ayrıca EVA kopolimerlerinde yapıya rastgele katılan VA birimlerinin kopolimer zincir yapısında boşluk gibi davranmasına bağlı olarak etilen segmentlerinin farklı sıcaklarda kristallenmesiyle fraksiyonlu kristallenme davranışı gösterebildiği bildirilmiştir [76].

Arnal ve diğerlerinin 1998 yılında yayınladıkları çalışmada, PS/PP harmanlarını farklı bileşimlerde (90/10, 80/20, 70/30) hazırlamışlardır. Harmanlarda PP oranının %20 ve 30 olduğu bileşimlerde, fraksiyonlanmış kristalizasyonun gerçekleştiği görülmüştür. Fraksiyonlu kristalizasyon ile yarı kristalin polimerin daha düşük oranlarda kristallendiğini ve lamel kalınlıklarının azalması sebebiyle de erime sıcaklığında çok az bir düşüş olduğunu belirtmişlerdir [77]. 2005 yılında, Park ve Choe tarafından yayınlanan çalışmada ağ. %22 VA içeren EVA ile etilen-1-büten kopolimerinin (EtBC) harmanları hazırlanmış, uyumlaştırıcı kullanılmayan EVA/EtBC harmanlarının ağ. 80/20 ve 70/30 oranlarında EVA ve EtBC'nin kristalizasyon pikleri haricinde, farklı sıcaklıklarda, kristalizasyon pikleri görülmüştür. Ancak aynı bileşimlerdeki harmanlarda, 2 phr oranında MA'nın uyumlaştırıcı olarak ilave edilmesi ile sadece EVA ve EtBC'ye ait pikler görülmüştür [55]. Benzer durum bu çalışmada da görülmektedir. Bazı harman bileşimlerinde EVA, 75°C civarında fraksiyonlanmış kristalizasyon davranışı göstermiştir. E18'de 90/10, 80/20 ve 70/30 oranlarında, E28/OBC harmanlarında ise tüm bileşimlerinde fraksiyonlanmış kristalizasyon görülmüştür. Yapıdaki VA içeriği arttıkça fraksiyonlanmanın daha belirgin hale geldiği ve E28/OBC harmanlarında E28'e ait erime sıcaklıklarının da ~1-2°C azaldığı gözlenmektedir. Literatürde %14-33 VA içeriğine sahip EVA ile yapılan kristalizasyon çalışmasında benzer fraksiyonlu kristalizasyonun gerçekleştiği bildirilmiştir [78].

Tablo 4.1: EVA/OBC harmanlarının erime, kristalizasyon sıcaklıkları ve entalpileri ve yüzde kristalizasyon değerleri.

Örnek	$\Delta H_{m,\,EVA}$ J/g	$\Delta H_{m,\,OBC}$ J/g	$T_{m,\,EVA}$ °C	$T_{m,\,OBC}$ °C	$T_{c,\,EVA}$ °C	$T_{c,\,OBC}$ °C	$X_{c,\,EVA}$ %	$X_{c,\,OBC}$ %
OBC	-	39,9	-	118,1	-	93,2	-	13,85
E12	54,10	-	94,1	-	73,8	-	18,78	-
E1290	47,50	2,06	94,1	118,1	75,9	-	18,33	7,15
E1280	42,60	4,24	94,1	118,8	75,4	-	18,49	7,36
E1270	37,00	6,41	94,3	118,4	74,6	97,4	18,35	7,42
E1260	28,20	8,88	94,7	120,3	74,2	97,9	16,32	7,41
E1250	17,60	10,70	94,7	120,4	74,2	98,3	12,22	7,43
E18	34,90	-	85,5	-	64,9	-	12,12	-
E1890	30,30	2,20	86,5	119,0	64,8/73,5	-	11,69	7,64
E1880	26,80	4,55	87,2	119,4	64,5/73,6	-	11,63	7,90
E1870	22,90	6,72	87,2	119,7	64,3	94,5	11,36	7,78
E1860	19,50	8,84	86,7	119,4	64,0	96,1	11,28	7,67
E1850	15,70	11,00	86,7	120,4	64,0	96,2	10,90	7,64
E28	21,40	-	73,6	-	49,4	-	7,43	-
E2890	19,90	2,24	72,9	118,9	49,1/74,8	-	7,68	7,78
E2880	18,10	4,56	72,4	118,2	49,5/75,1	-	7,86	7,92
E2870	16,00	6,73	70,4	117,9	49,9/76,1	98,7	7,94	7,79
E2860	13,70	9,23	71,4	119,4	48,6/74,4	97,8	7,93	8,01
E2850	9,93	11,00	71,8	119,4	48,9/75,1	97,9	6,90	7,64

Örneklerin erime ve kristalizasyon entalpileri Tablo 4.1'de verilmektedir. EVA kopolimerlerinde, harmandaki oranının %90'dan %50'ye gittikçe, miktarının azalmasına bağlı olarak erime ve kristalizasyon entalpileri azalmıştır. Aynı şekilde, yapıda OBC oranı arttıkça OBC'nin erime ve kristalizasyon entalpi değerleri artmaktadır. Tablo 4.1'deki yüzde kristalizasyon değerlerine göre, EVA kopolimerlerinde VA artışıyla $\%X_c$, E12 kopolimerinde

%18,73 iken, E18'de %12,12'ye ve E28 kopolimerinde ise %7,43'e düştüğü görülmektedir. OBC'nin kristalinitesi ise %13,85'tir ve değeri E18 kopolimerine daha yakındır.

OBC'nin kristalizasyon pik tepe sıcaklığı artsa da, EVA kopolimerleriyle harmanlandığında, $\%X_c$ değeri düşme göstermektedir. Harman içerisinde oranı arttıkça da bağıl kristallenmesi hemen hemen aynı kalmıştır. Bu değer tüm harman bileşimlerinde ortalama %7,4-7,8 arasında değişmektedir. Harmanlarda yapıya OBC ilavesi ile EVA kopolimerlerinin kristallenme oranları düşmüştür.

4.3. REOLOJİK DAVRANIŞ

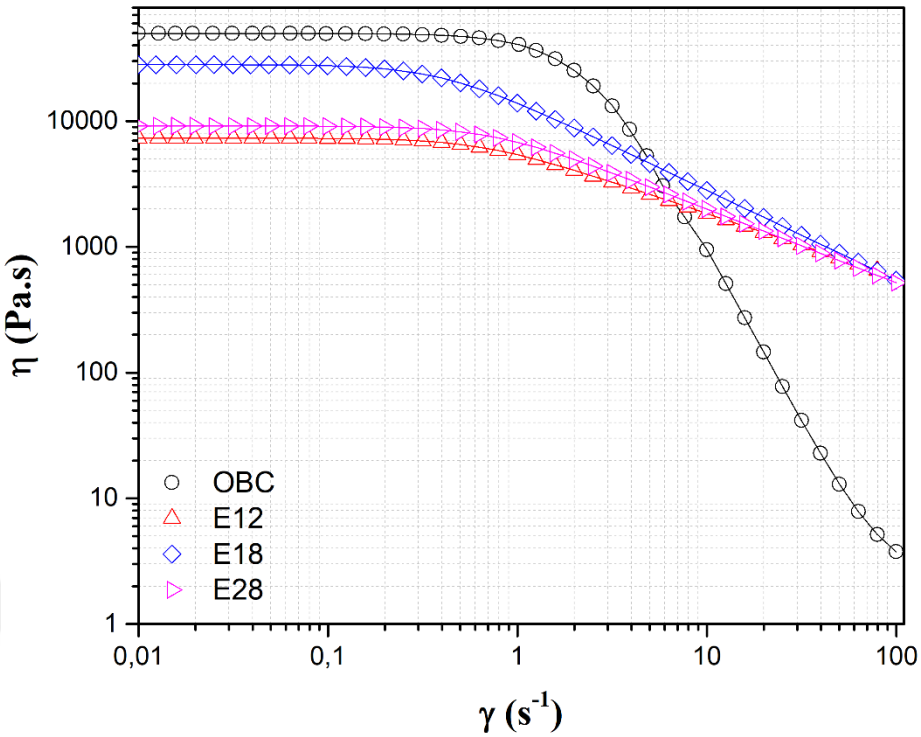
4.3.1. Kararlı Hal Akışı (Steady State Flow)

Kararlı hal akış testleri ile örneklerin viskozitesinin kayma hızının artışıyla değişimi incelenmiştir. Harmanlarda kullanılan OBC ve EVA kopolimerlerinin kayma incelmesi davranışları incelenmiş, bu davranışların çeşitli oranlardaki EVA/OBC harmanlarına yansıması değerlendirilmiştir. Kullanılan saf polimerler ve harmanlarının akış eğrilerine Carreau modeli (Denklem 4.2) uygulanmış, hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen sonuçlar birlikte verilmiştir.

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{(1 + (K\gamma)^2)^{n-1}} \tag{4.2}$$

Burada η_0 sıfır kayma viskozitesini (*zero shear-rate viscosity*, Pa.s), η_∞ sonsuz (*infinite*) kayma viskozitesini (Pa.s), γ kayma hızını (s^{-1}), K tutarlılık (*consistency*) (s) ya da başka bir deyişle karakteristik gevşeme zamanını, n ise kayma hız indeksini (*rate index*) ya da power-law sabitini temsil etmektedir [79].

Şekil 4.11'de EVA kopolimerlerinin ve OBC'nin akış eğrileri verilmektedir. Grafikte sembol ile gösterilen eğriler kopolimerlerin akma davranışlarını, düz çizgiler ise model eğrisini göstermektedir. OBC'nin EVA kopolimerlerine göre daha yüksek viskozite ve daha geniş bir kayma hızı aralığında Newtonian davranış sergilediği görülmektedir. E18'in diğer EVA kopolimerlerine göre daha düşük kayma hızı değerinde non-Newtonian davranışa geçmesi, daha dallanmış bir yapıda olduğu ve polimer zincirlerinin düğümlenme sıklığının zincir hareketliliğini sınırlaması sebebiyle de daha yüksek viskozite değerine sahip olduğu düşünülmektedir.

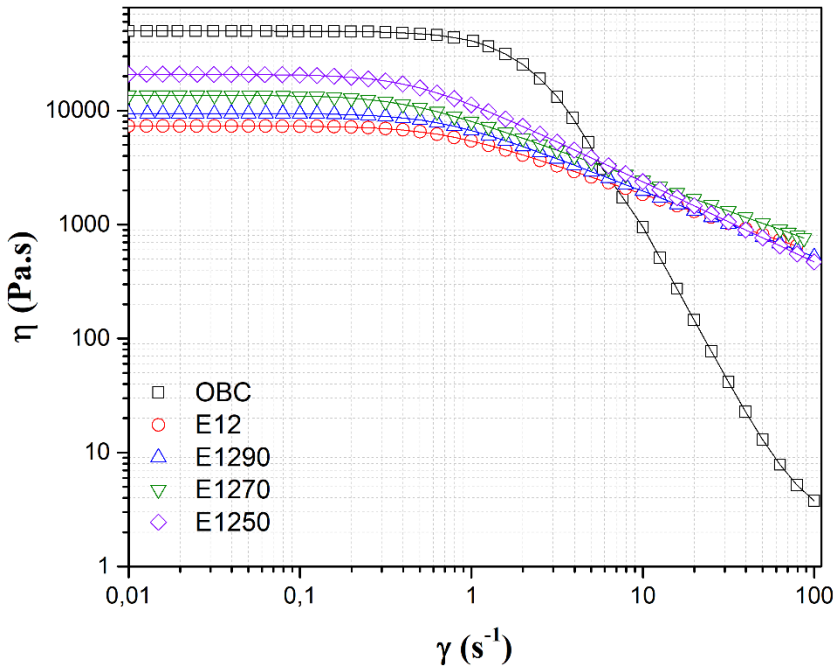


Şekil 4.11: EVA kopolimerlerinin ve OBC multiblok kopolimerinin kararlı hal akış eğrileri.

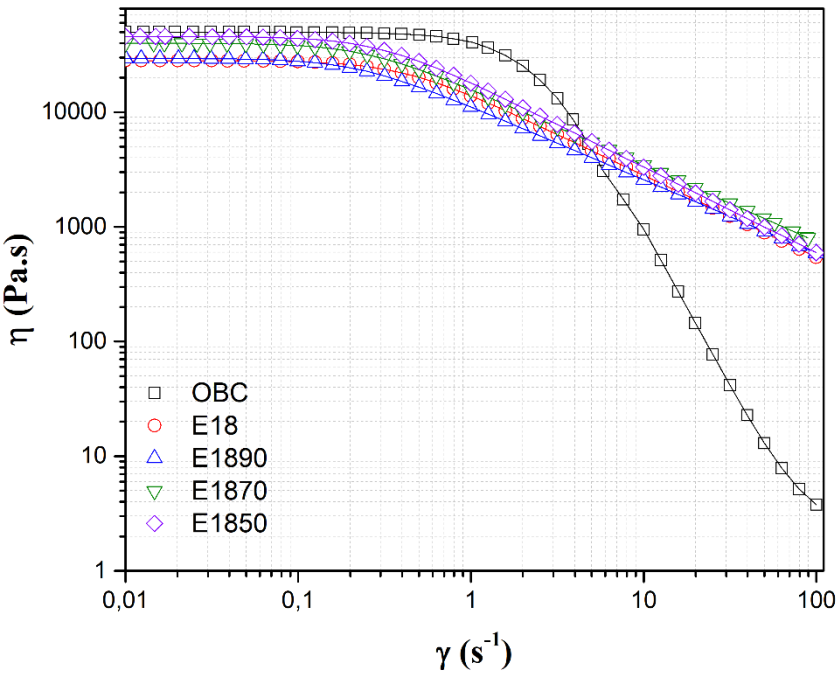
Tablo 4.2: EVA/OBC harmanlarının Carreau model parametreleri ve kritik kayma hızları.

Örnek	η_0 (Pa.s)	K (s)	n	γ_c (s^{-1})
OBC	49830	0,392	2,833	0,793
E12	7323	1,516	0,507	0,501
E1290	9445	1,519	0,577	0,398
E1270	13630	2,476	0,537	0,250
E1250	20820	2,187	0,704	0,250
E18	28170	2,500	0,715	0,250
E1890	29460	4,487	0,641	0,156
E1870	39920	3,951	0,666	0,156
E1850	45780	3,367	0,746	0,156
E28	9153	1,331	0,587	0,501
E2890	10820	1,159	0,623	0,501
E2870	17110	2,143	0,599	0,316
E2850	20600	1,688	0,729	0,316

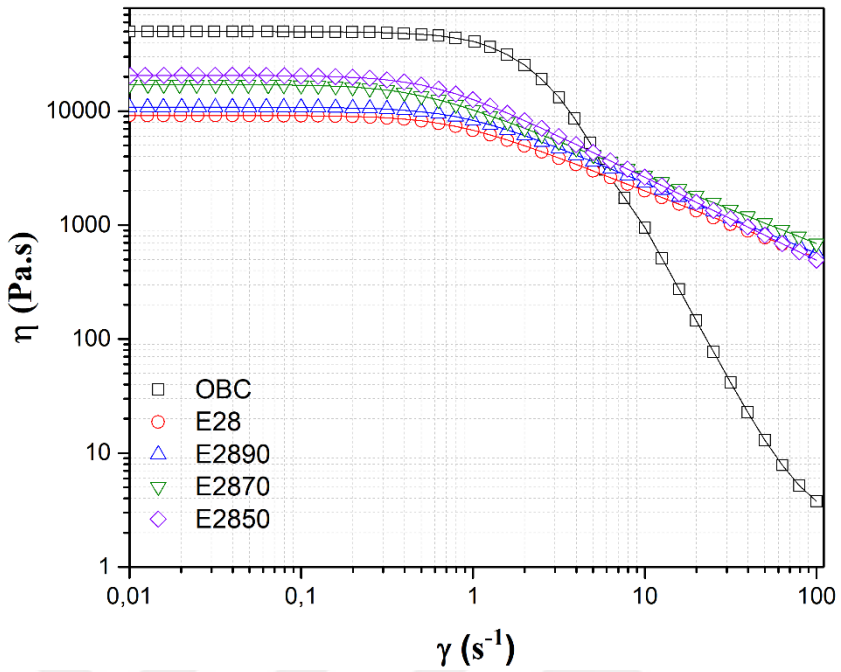
Polimerler için Tablo 4.2'de verilen karakteristik gevşeme zamanı değerleri incelendiğinde E18 ve E18/OBC harmanlarının K değerlerinin E12 ve E28 ile hazırlanan harmanlardan daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca kritik kayma hızlarına (γ_c) bakıldığında E12 ve E28'in E18'e göre daha dar molekül ağırlığı dağılımına sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 4.12: E12/OBC harmanlarının kararlı hal akış eğrileri.



Şekil 4.13: E18/OBC harmanlarının kararlı hal akış eğrileri.

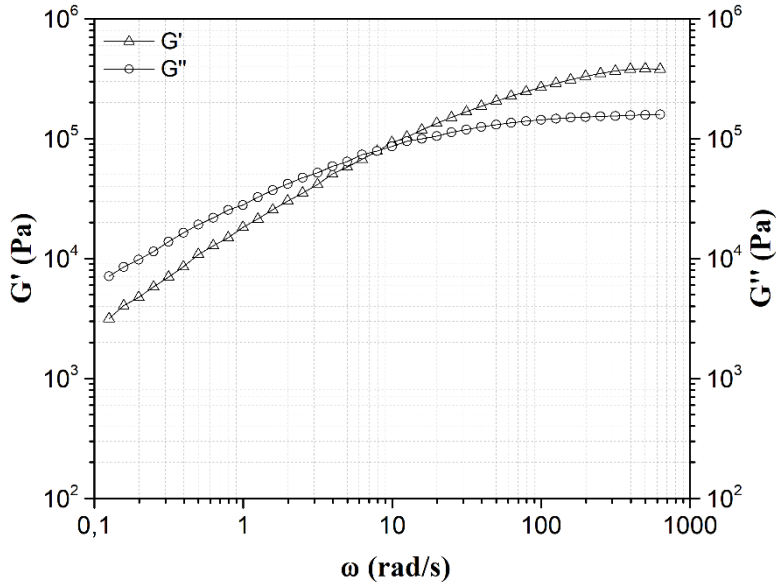


Şekil 4.14: E28/OBC harmanlarının kararlı hal akış eğrileri.

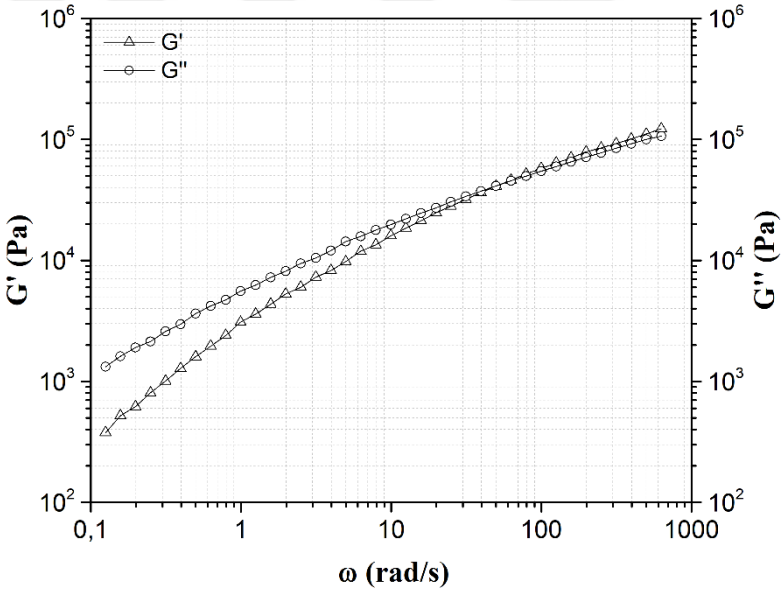
Hazırlanan harmanlardan %10-30-50 OBC oranına sahip EVA/OBC örneklerinin karalı hal akış davranışları incelenmiştir. Harman içerisinde OBC miktarı arttıkça, katılma kuralına göre, yüksek viskoziteli yapının miktarının artmasıyla sıfır kayma viskozite değerleri artmıştır. Şekil 4.12'de E12/OBC harmanlarının akış eğrileri görülmektedir. Harmanlarda OBC miktarı arttıkça viskozitenin artmasına karşın akış davranışı E12 kopolimeri gibidir. Ancak molekül ağırlığı dağılımın genişlemesi neticesinde kayma incelmesi davranışı OBC arttıkça belirginleşmiş, kritik kayma hızı azalmıştır. E18/OBC harmanlarında ise kritik kayma hızında %10 OBC miktarında az bir düşüş olmuş, fakat diğer oranlarda bu düşüş sabit kalmıştır. %10-30 OBC oranındaki örneklerde kayma incelme eğrisinin eğimi düşmüş, %50 OBC oranındaki E1850 örneğinde ise E18'e göre eğimi artmış, davranış belirginleşmiştir (Şekil 4.13). Şekil 4.14'de verilen E28/OBC harmanlarının kararlı hal akışı davranışlarında ise, E12/OBC harmanlarında olduğu gibi, kayma incelmesinin harmandaki OBC miktarı arttıkça arttığı, kritik kayma hızının da azaldığı görülmektedir.

4.3.2. Frekans Taraması

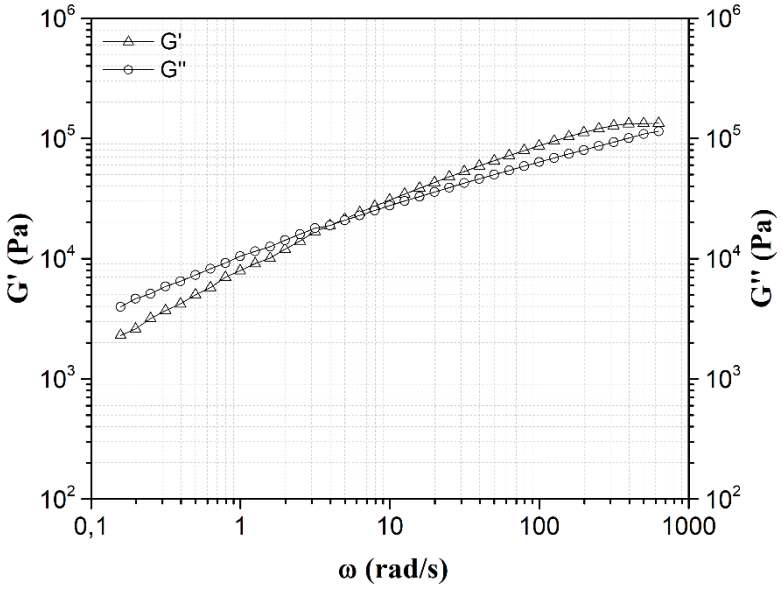
150°C ve sabit uzamada (%1) frekans taraması testinde polimerler ve hazırlanan harmanların frekansa bağlı olarak elastik modül (G') ve viskoz modül (G") değişimleri incelenmiştir. EVA ve OBC polimerlerinin frekans taraması eğrileri Şekil 4.15-Şekil 4.18'de verilmiştir.



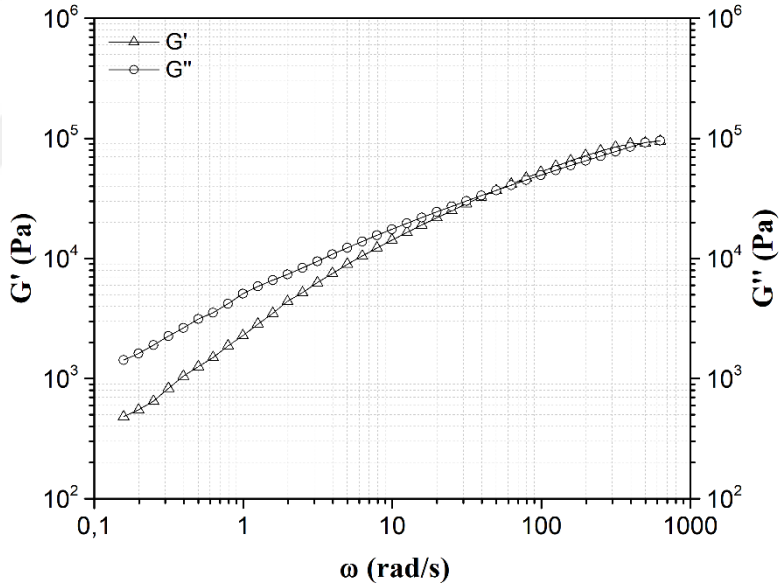
Şekil 4.15: OBC'ye ait değişen frekansa karşılık G' ve G" eğrisi.



Şekil 4.16: E12'ye ait değişen frekansa karşılık G' ve G" eğrisi.



Şekil 4.17: E18'e ait değişen frekansa karşılık G' ve G" eğrisi.



Şekil 4.18: E28'e ait değişen frekansa karşılık G' ve G" eğrisi.

Grafiklerde görüldüğü üzere harmanların düşük frekans aralığında viskoz modül değerleri elastik modülden daha yüksektir. Frekans arttıkça, geçiş bölgesinde, iki modül değeri bir kesişme gösterir. İki modülün belirli bir frekansta kesiştiği bu noktaya kesişim noktası (*crossover point*) denir. Bu noktadaki frekans (ω_c) ve modül (G_c) değerleri Tablo 4.3'de verilmiştir. Kesişim noktasından sonra frekansın daha da artması ile elastiklik artar ve dolayısıyla G', G" değerinden daha büyük değer alır. OBC'nin kesişim noktasındaki frekans değeri yapısındaki dallanmalar ve düğümlenmelerin daha fazla olması sebebiyle E12 ve E28

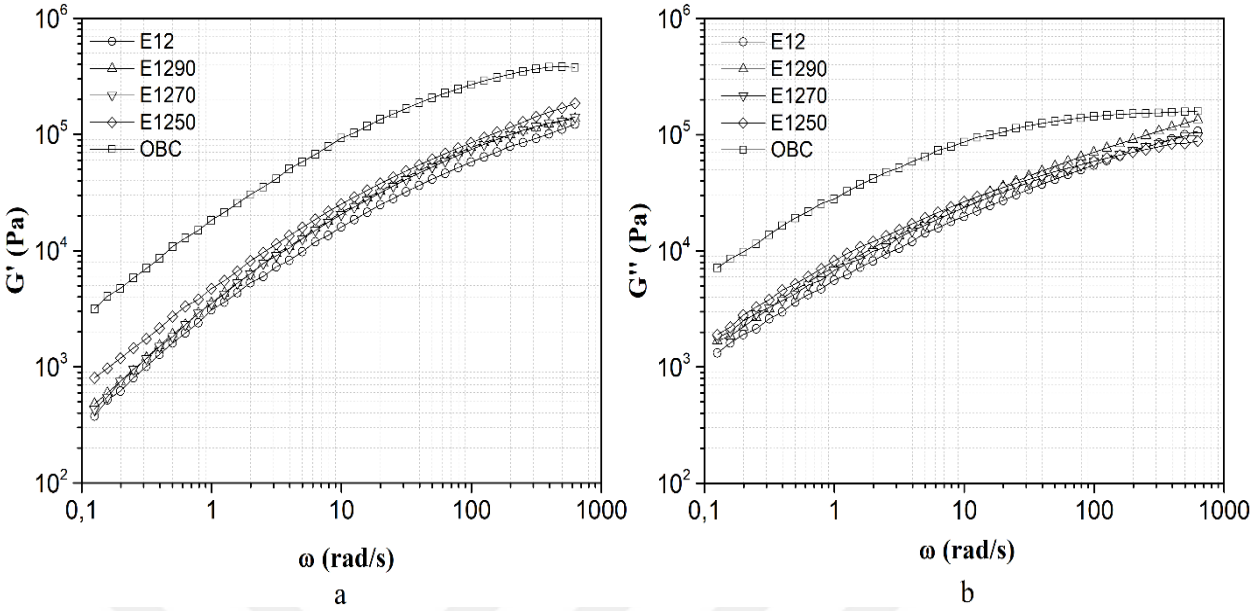
kopolimerlerine göre daha düşüktür. Çalışılan frekans aralığında E12 kopolimerinin modül değerleri E28'den daha yüksektir. Kesişim noktasında iki kopolimerin frekans değerlerinin neredeyse aynı olmasına rağmen E12'nin daha dar molekül ağırlığı dağılımına sahip olabileceği, bu sebeple G_c değerinin E28'den daha yüksek olduğu düşünülmektedir. E18 ise diğer EVA kopolimerlerinden daha yüksek modül değerlerine sahiptir ve kesişim noktası daha düşük frekanslardadır. Bu durumun E18 kopolimerinin diğer EVA kopolimerlerinden daha yüksek ortalama molekül ağırlığına sahip olabileceğinden ya da yapısında daha fazla düğümlenmeler ve dallanmalar barındığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kesişim noktasındaki frekans değeri aynı zamanda malzemenin gevşeme süresini de *(relaxation time,* λ) göstermektedir (Denklem 4.3). Elde edilen verilerden yola çıkarak hesaplanan gevşeme süreleri Tablo 4.3'de verilmektedir.

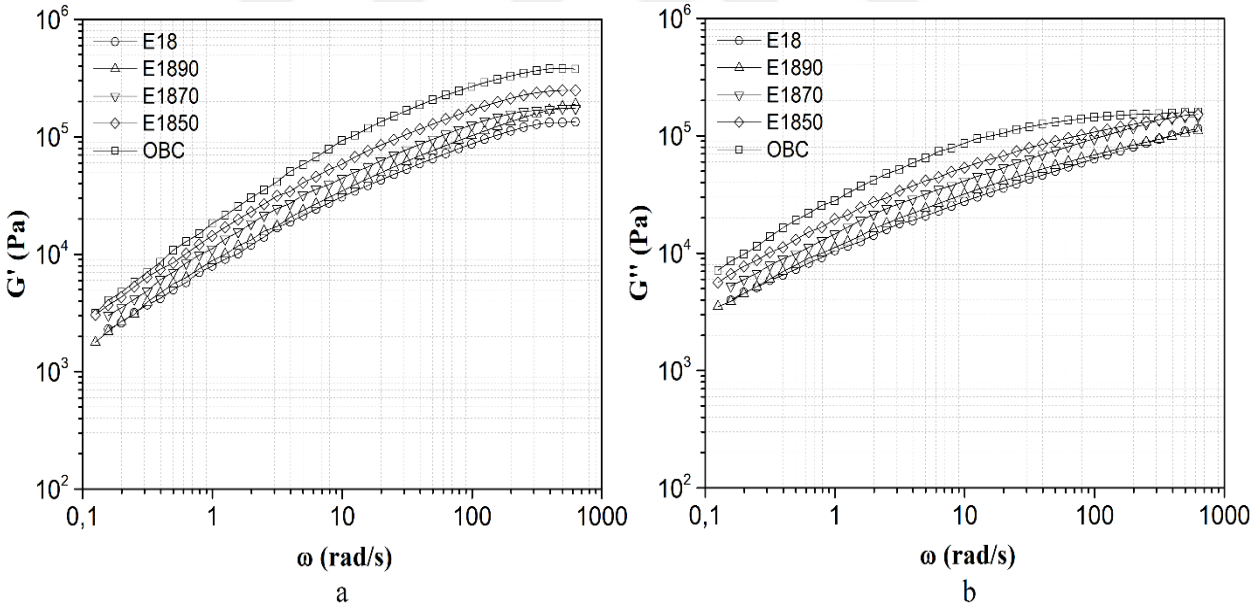
$$\lambda = \frac{1}{\omega_c} \tag{4.3}$$

Tablo 4.3: EVA/OBC harmanlarının ω_c , G_c ve gevşeme süresi (λ) değerleri.

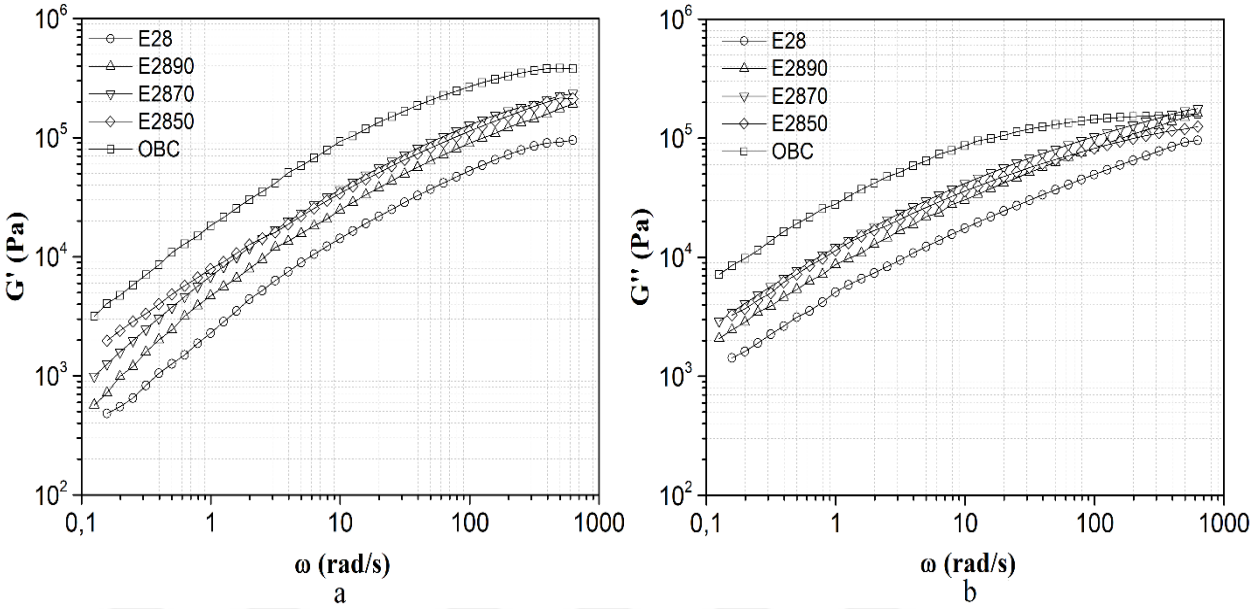
Örnek	**ω_c (Hz)**	**G_c (Pa)**	**λ(s)**
OBC	1,259	78810	0,794
E12	7,943	41310	0,126
E1290	5,995	47478	0,167
E1270	3,573	33571	0,280
E1250	2,102	29766	0,476
E18	0,630	18930	1,587
E1890	0,796	23968	1,257
E1870	0,839	32776	1,192
E1850	0,866	42592	1,155
E28	7,943	36890	0,126
E2890	6,856	59511	0,146
E2870	3,454	58396	0,290
E2850	2,165	40830	0,462



Şekil 4.19: E12/OBC harmanlarının G' (a) ve G" (b) eğrileri.



Şekil 4.20: E18/OBC harmanlarının G' (a) ve G" (b) eğrileri.



Şekil 4.21: E28/OBC harmanlarının G' (a) ve G" (b) eğrileri.

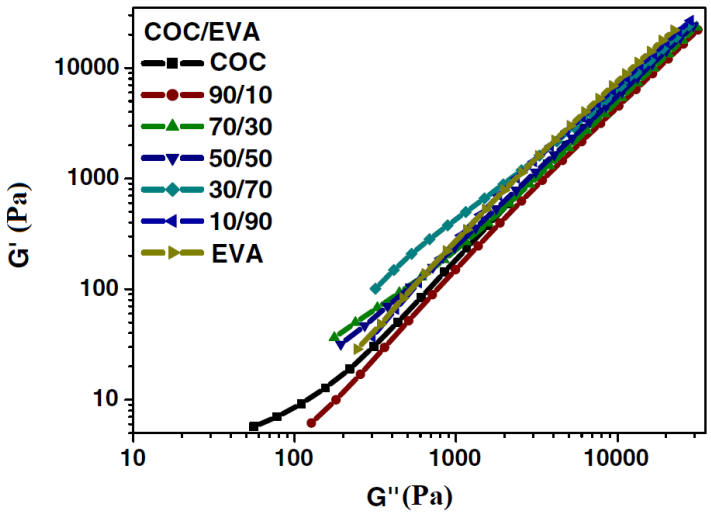
Şekil 4.19'da E12/OBC harmanlarına ait G' (a) ve G" (b) - ω eğrileri verilmiştir. %10 OBC ilavesi ile hem viskoz hem de elastik modülde artış görülmektedir. %30 OBC ilavesinde elastik modül artmış; viskoz modül ise düşük frekanslarda E12'ye göre yüksekken, yüksek frekanslarda E12 ile neredeyse aynı modül değerlerini göstermiştir. %50 OBC ilavesinde ise elastik modül yine artmış; düşük frekanslarda viskoz modülü %30 OBC içeren örneğe göre yüksekken yüksek frekanslarda E12'nin altına düşmüştür.

E18/OBC harmanlarında ise %10 OBC içeren harman düşük frekanslarda E18 ile hemen hemen aynı elastik modül değerlerine sahipken frekans arttıkça daha yüksek modül değerleri göstermeye başlamıştır. Viskoz modülde ise bir yüksek bir artış olmamıştır. %30 ve 50 OBC içeren örneklerde ise hem G' hem de G" değerleri, çalışılan frekans aralığında, E18'e göre yüksektir (Şekil 4.20).

E28/OBC harmanlarında ise yapıdaki OBC oranı arttıkça G', G" değerleri genel olarak artmıştır. Ancak %50 OBC içeren örneğin, yüksek frekanslarda elastik modül değerleri %30 OBC içeren örneğin altında kalmış, viskoz modülü ise, yine yüksek frekanslarda, %10 OBC içeren örnekten de düşük kalmıştır. %10 ve 30 OBC içeren örneklerin viskoz modül değerlerinin yüksek frekanslarda OBC'den de yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 4.21).

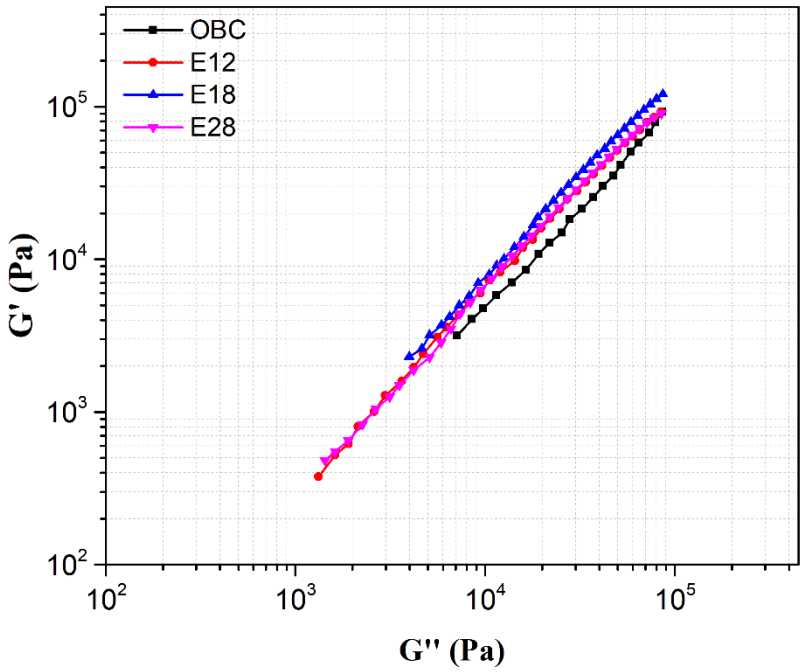
Tüm frekanslarda harmanların G', G" değerleri incelendiğinde, OBC miktarı arttıkça modül değerlerindeki bağıl artışların E28>E18>E12 sırasında değiştiği görülmektedir. Bu durumda E28'in E18 ve E12'ye oranla OBC ile daha uyumlu olduğu söylenebilir.

Hazırlanan harmanların gevşeme süresi (λ) değerleri yapıya katılan OBC'nin bileşimdeki oranına bağlı olarak değişmektedir. E12 ve E28'e göre daha yüksek gevşeme süresine sahip olan OBC arttıkça, harmanların λ değerleri de artmaktadır. E12 ve E28'e göre daha fazla dallanmış yapıda olduğu düşünülen ve daha yüksek gevşeme süresi gösteren E18'e OBC ilavesi ile gevşeme süreleri azalmaktadır.



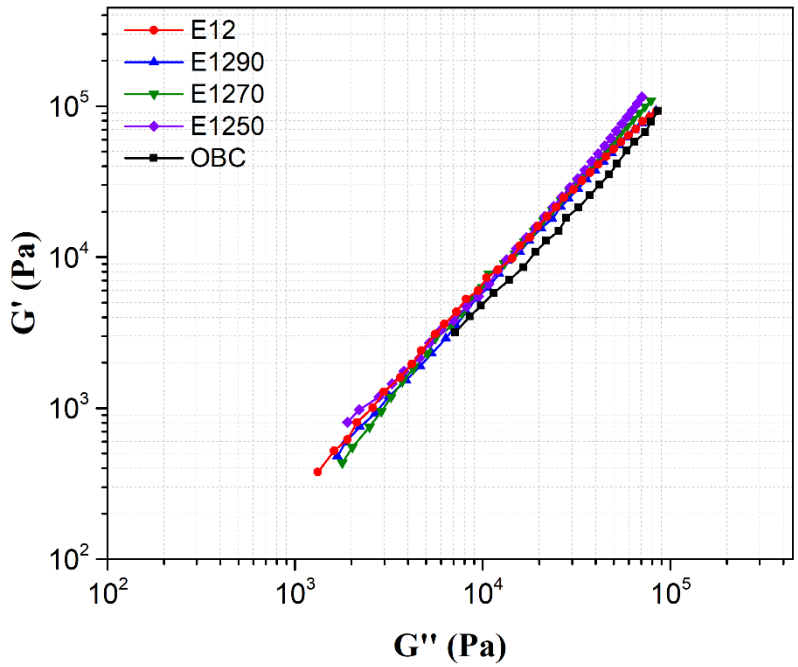
Şekil 4.22: COC/EVA harmanlarına ait Han eğrileri (@ 230 °C) [80].

Polimer harmanların eriyik haldeki uyumluluğu, Han eğrileri ile değerlendirilebilir [81]. LogG'-logG" arasında, sıcaklıktan bağımsız olarak, lineer ilişki olduğu ve harmanı oluşturan polimerler ile harman bileşimlerinin aynı eğim değerine sahip olması durumunda harmanın uyumlu olduğu kabul edilir. Ayrıca, literatürde yapılan çalışmalarda, homojen fazlı, monodispers ve uyumlu olan polimer harmanlarda G'-G" eğrilerinin düşük frekanslardaki (*terminal region*) eğri eğiminin ~2 olması beklenmektedir. Farklı eğim değerleri gösteren bileşimlerde ise harmanın uyumsuz olduğu ve faz ayrımı gösterdiği düşünülür [82]. Örneğin %18 VA içeriğine sahip EVA ile siklik olefin kopolimerin (COC) harmanlarının frekans taraması analizi sonucu elde edilen modül değerleriyle çizilen Han eğrileri Şekil 4.22'de verilmiştir. Çalışmada, düşük frekans bölgesinde, eğimlerdeki sapmalara bakarak COC/EVA harmanlarının uyumsuz olduğu söylenmektedir [80].

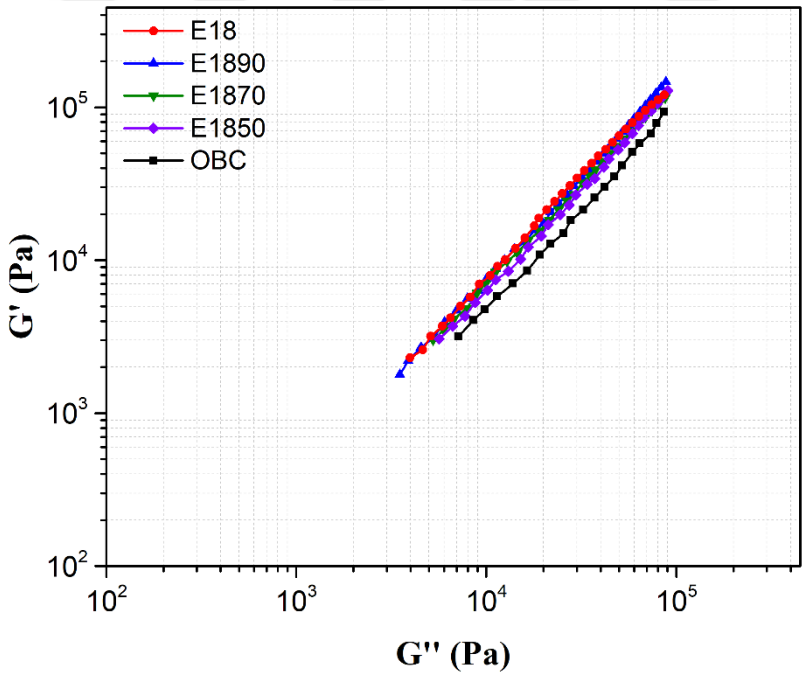


Şekil 4.23: OBC ve EVA kopolimerlerine ait Han eğrileri.

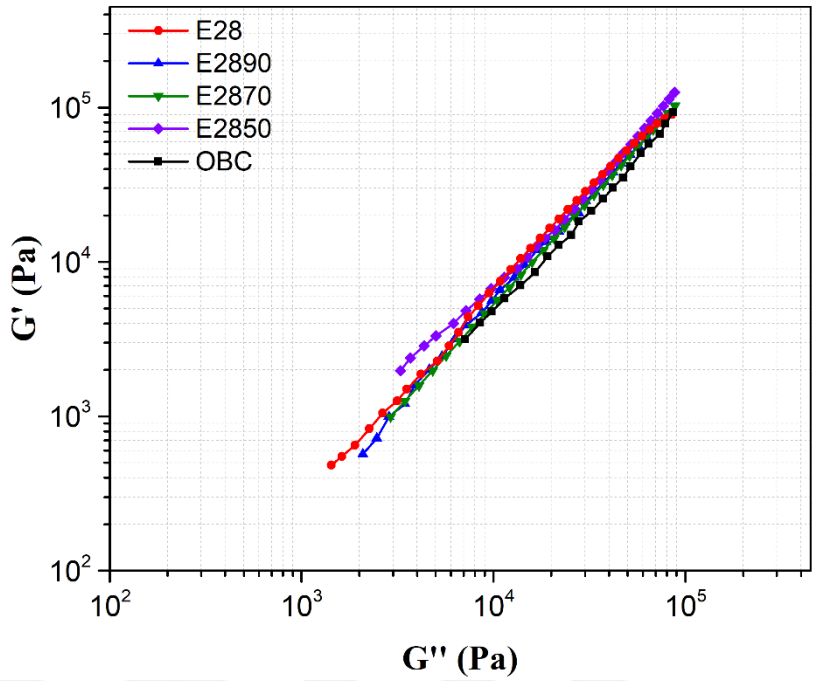
Şekil 4.23'de OBC ve EVA'lara ait Han eğrileri verilmiştir. EVA'ların ve OBC'nin eğim değerlerinin birbirlerine yakın olduğu (m~1,3 olduğu) hesaplanmıştır. Şekil 4.24-Şekil 4.26'da ise harmanlar ve harman bileşiminde kullanılan polimerlera ait Han eğrileri yer almaktadır. Uyumsuz harmanlarda gözlenen düşük modül (düşük frekans) değerlerinde lineerlikten sapmalar EVA/OBC harmanlarında gözlenmemiştir. Tüm harmanlarda eğim 1,25-1,43 arasında değişmektedir. Harmanlarda artan OBC oranlarına (ağ. >%30) bağlı olarak eğim değerleri değişmektedir. Bu durumda OBC oranının az olduğu harmanların daha uyumlu olduğu söylenebilir.



Şekil 4.24: E12/OBC harmanlarına ait Han eğrileri.



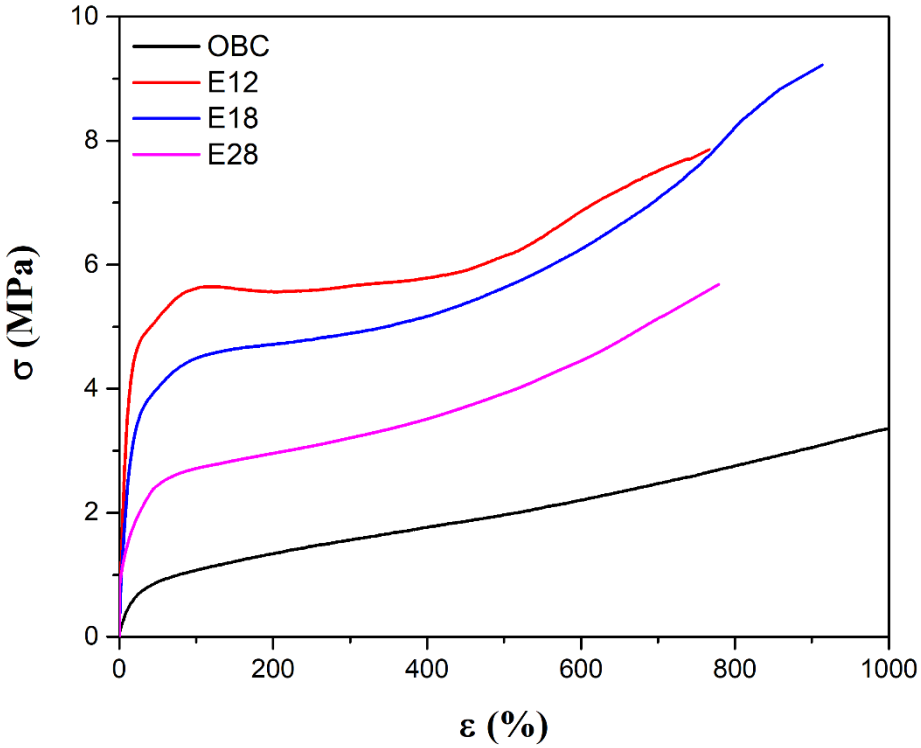
Şekil 4.25: E18/OBC harmanlarına ait Han eğrileri.



Şekil 4.26: E28/OBC harmanlarına ait Han eğrileri.

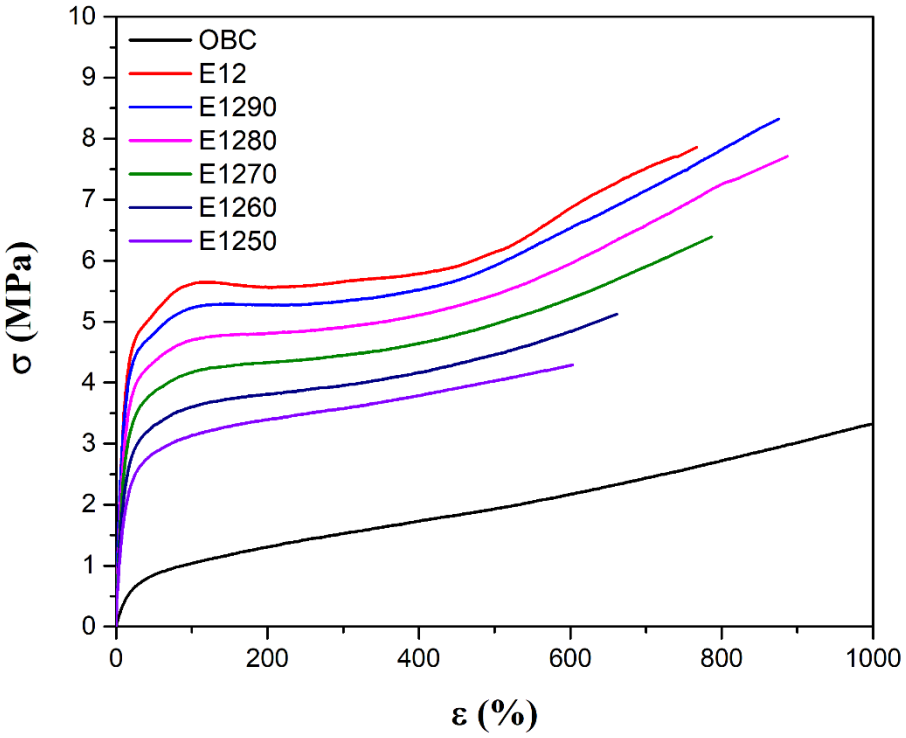
4.4. MEKANİK ÖZELLİKLER

4.4.1. Çekme-Kopma Testi



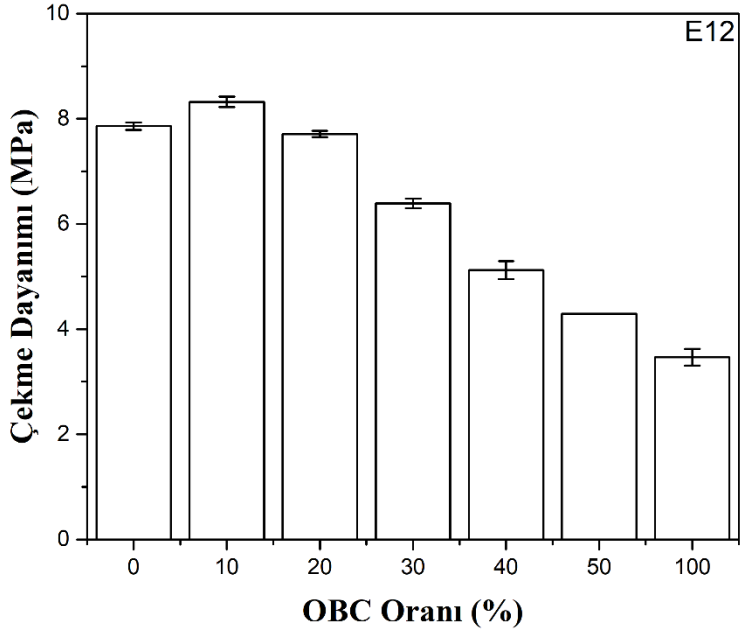
Şekil 4.27: Kullanılan polimerlerin gerilim-gerinim eğrileri.

Harman bileşimlerinde kullanılan polimerlerin çekme kopma testlerine ait gerilim (σ) - gerinim (ε) eğrisi Şekil 4.27'de verilmektedir. Termoplastik elastomer davranışı gösteren tüm EVA'larda kopolimer yapısında VA oranının artışı ile Young modülü (E) değerleri azalmıştır. Tüm EVA kopolimerleri ve OBC'nin kopmada uzama değerlerine bakıldığında (%ε > 500) elastomerik davranış gösterdiği görülmüştür [83]. E12, E18, E28 kopolimerlerinin çekme dayanımları sırasıyla 7,86-9,22-5,68 MPa ve OBC'nin ise 3,47 MPa olarak ölçülmüştür.



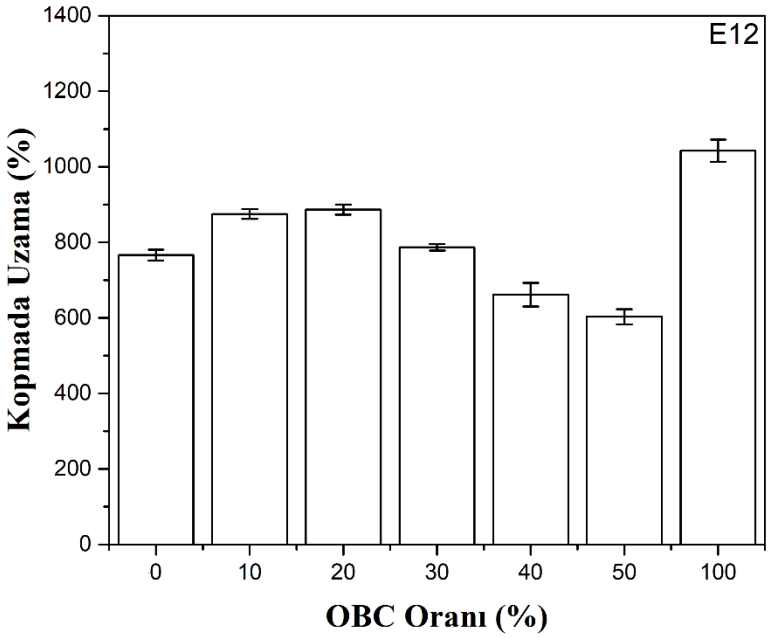
Şekil 4.28: E12/OBC harmanlarının gerilim-gerinim eğrileri.

Şekil 4.28'de E12/OBC harmanlarına ait gerilim-gerinim eğrileri verilmektedir. Düşük VA içeriğine sahip E12'nin E18 ve E28'e göre görece yüksek kristalliniteye sahip olması neticesinde 5,64 MPa gerilimde akma dayanımı göstermiştir. Harman bileşiminde OBC oranının artmasına (ağ. ≥%20) bağlı olarak malzeme akma davranışı göstermemeye başlamaktadır. E1290 ve E1280 bileşimlerinde yapıya OBC'nin ilavesi ile kopma uzaması değerinin arttığı ve OBC oranının %30'un üzerine çıkması ile de azaldığı görülmüştür.



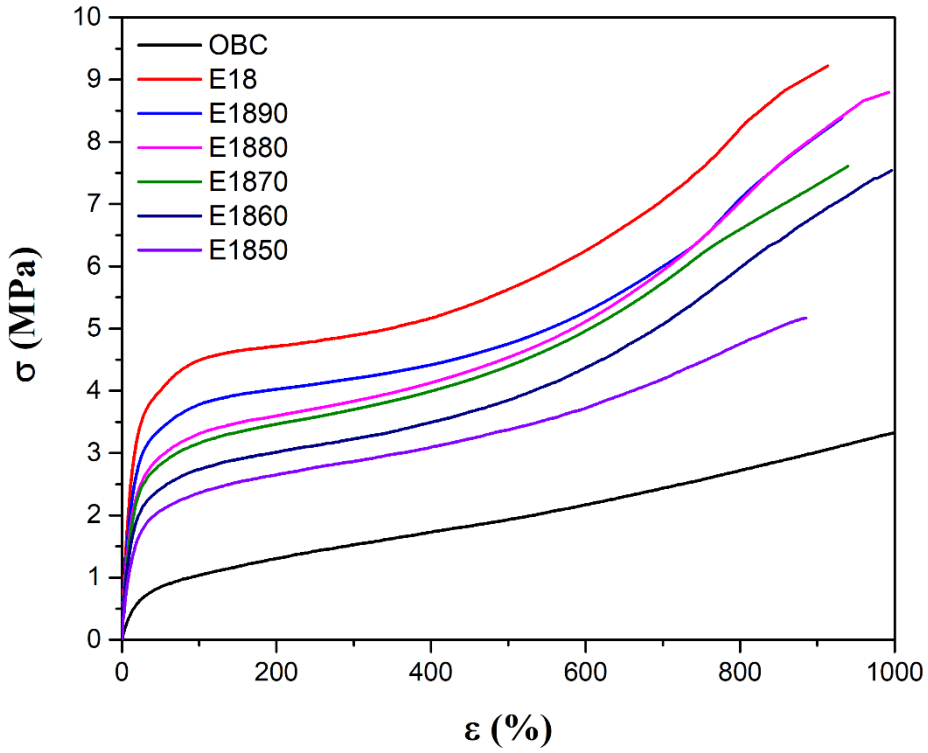
Şekil 4.29: E12/OBC harmanlarının %OBC miktarı ile değişen çekme dayanımları (MPa).

Şekil 4.29'da E12/OBC harmanlarının çekme dayanımları verilmektedir. E12 kopolimerine göre çekme dayanımı %10 OBC ilavesi ile yaklaşık olarak %6 artış göstermiştir. Artan OBC oranına bağlı olarak ağ. %30-40 OBC oranlarında çekme dayanımı E12'ye göre azalmıştır. %50 OBC ilavesi ile E12'ye göre %45 düşme, OBC'ye göre de %37 artma hesaplanmıştır.



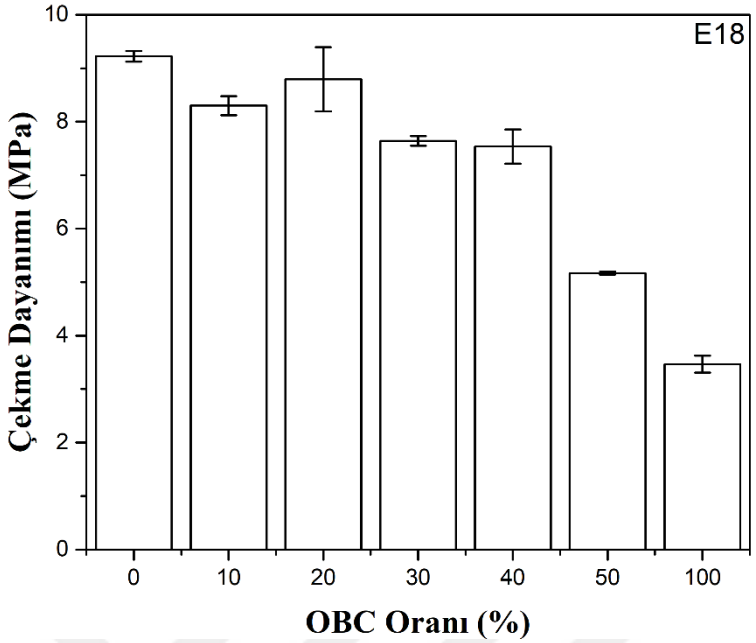
Şekil 4.30: E12/OBC harmanlarının %OBC miktarı ile değişen kopmada uzama değerleri (%).

E12 harmanlarında, kopmada uzama oranlarında, %10-20 OBC içeren örneklerde artış, daha yüksek oranlarda düşüş gerçekleşmiştir. Şekil 4.30'da görüldüğü üzere E12'ye göre %10 OBC ilavesi ile kopmada uzama yüzdesi %109; %20 OBC ilavesi ile %120 artış göstermiştir. Ancak artan OBC oranlarında, kopma uzaması değerleri azalmaktadır ve E1250'de E12'ye göre %164 düşme hesaplanmıştır. Bu durumun iki polimerin ara yüzey gerilimlerinin farklı olmasından kaynaklanan uyumsuzluğa bağlı olduğu söylenebilir.



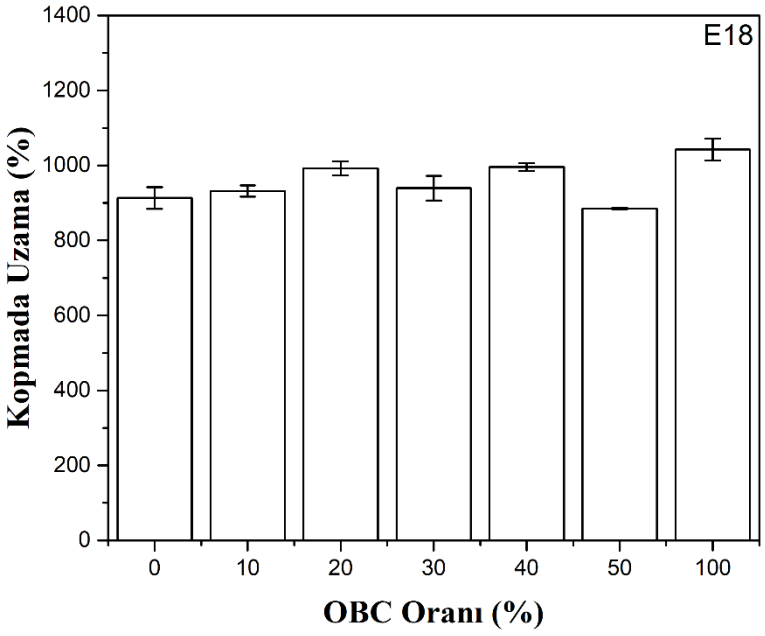
Şekil 4.31: E18/OBC harmanlarının gerilim-gerinim eğrileri.

Şekil 4.31'de E18/OBC harmanlarına ait gerilim-gerinim eğrileri verilmektedir. E18 ve harmanları, yapıdaki azalan kristalinite, artan elastik özellikler sebebiyle E12/OBC harmanlarına göre daha düşük modül ve daha fazla uzama göstermektedir. Çekme dayanımları da E12/OBC harmanlarından daha yüksektir.



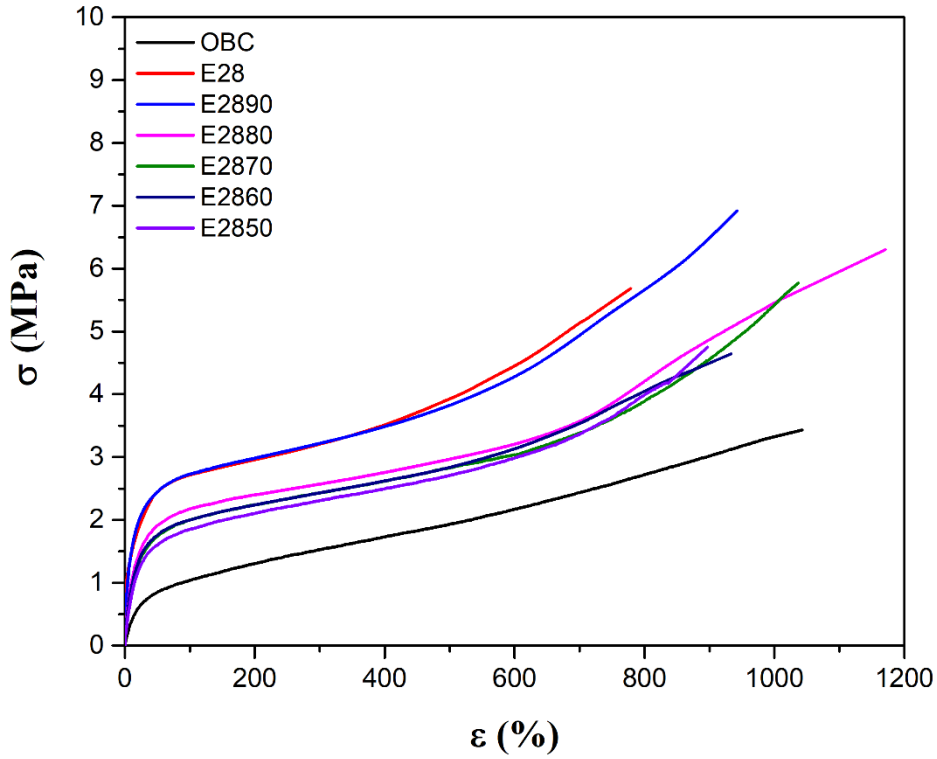
Şekil 4.32: E18/OBC harmanlarında %OBC miktarı ile değişen çekme dayanımları (MPa).

E18/OBC harmanlarının çekme dayanım değerleri OBC miktarının artışı ile azalmaktadır (Şekil 4.32). Uyumsuzluk, E12 harmanlarında %20 OBC ilavesinden sonra daha etkiliyken, E18/OBC harmanlarında artan polariteye bağlı olarak ara yüzey etkileşimleri ve buna bağlı olarak uyumluluğun artmasıyla, OBC oranının artışı mekanik özellikler üzerinde olumsuz etkiye sebep olmamıştır.



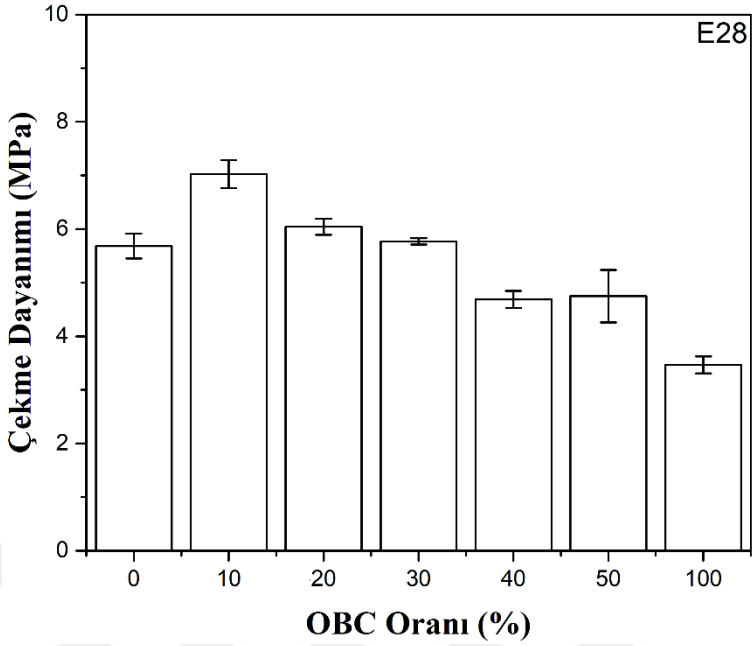
Şekil 4.33: E18/OBC harmanlarının %OBC miktarı ile değişen kopmada uzama değerleri (%).

Şekil 4.33'de görüldüğü üzere E18 %913 uzama gösterirken, E1880 örneğinde bu değer E18'e göre %79; E1860 örneğinde ise %83 artmıştır. %50 OBC ilavesi ile de azalan uyumluluğa rağmen kopmada uzama değeri E18'e göre sadece %28 düşmüştür.



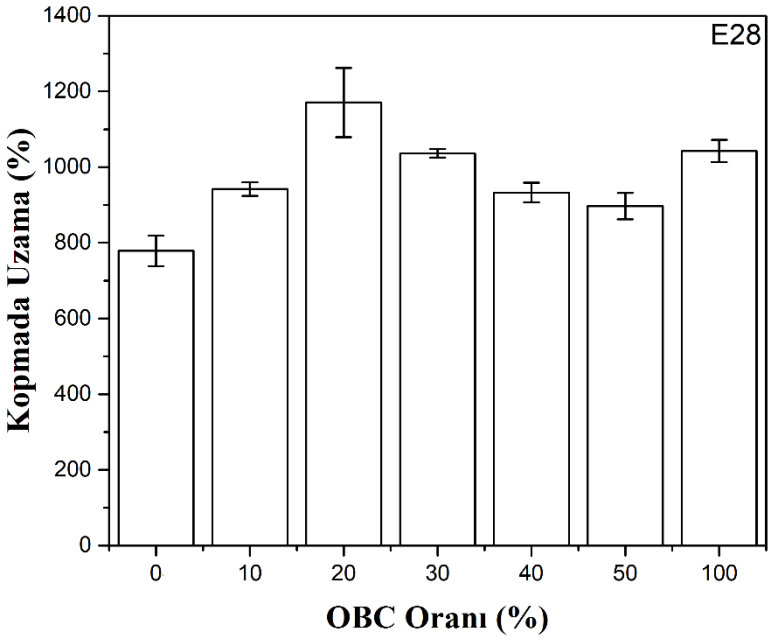
Şekil 4.34: E28/OBC harmanlarının gerilim-gerinim eğrileri.

E28/OBC harmanlarının gerilim-gerinim eğrileri Şekil 4.34'de verilmektedir. E18 gibi akma davranışı göstermeyen E28'in, %10 OBC katkısıyla modül değerlerinde düşme gerçekleşmeden kopmada uzama oranı artmıştır.



Şekil 4.35: E28/OBC harmanlarında %OBC miktarı ile değişen çekme dayanımları (MPa).

E28/OBC harmanlarında çekme dayanımı %10-20-30 OBC ilavesi ile artmıştır (Şekil 4.35). Bu artış E2890, E2880 ve E2870 örneklerinde sırasıyla %24, %6,3 ve %1,5'tur. Çekme dayanımı değerlerinin, artan OBC oranı ile E12 ve E18 harmanlarına kıyasla çok düşmediği görülmüştür ve E28'e göre çekme dayanımı değerlerindeki azalmanın en fazla %17,5 olduğu hesaplanmıştır.

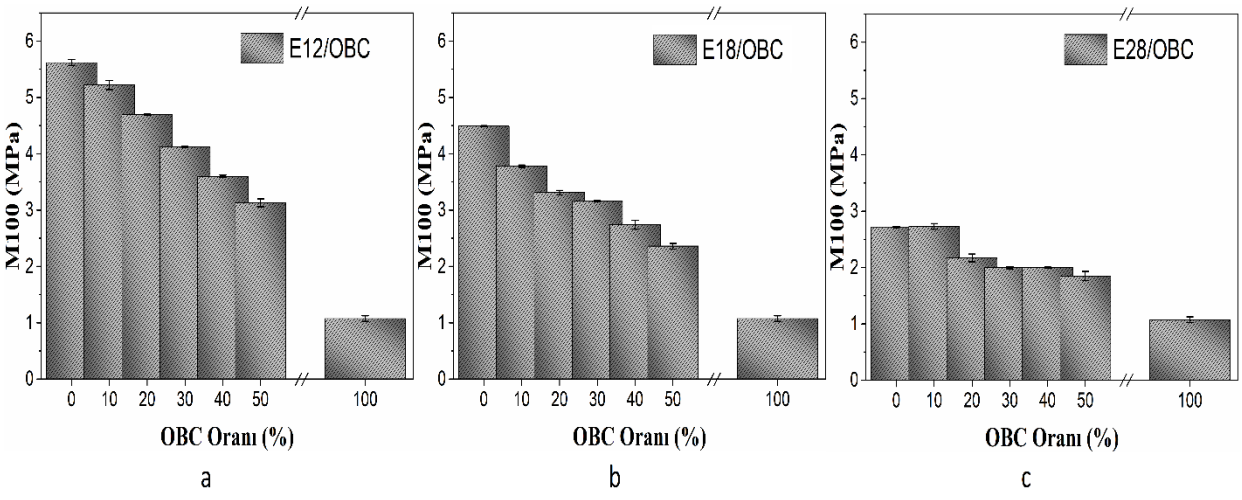


Şekil 4.36: E28/OBC harmanlarının %OBC miktarı ile değişen kopmada uzama değerleri (%).

E28 kopolimeri, elastomer davranışı göstererek %778 uzama göstermiştir ve bu oran E28'e göre, E2890 ve E2880'de sırasıyla %164 ve %392 oranında artmıştır. %70 ve sonrası OBC ilavelerinde ise uzama artışının %118'in altında düşmediği hesaplanmıştır (Şekil 4.36). E28/OBC harmanlarında E12 ve E18 harmanlarına göre ara yüzey gerilimlerinin daha düşük, uyumluluğun yüksek olduğu ve buna bağlı olarak E28/OBC harmanlarının uzama davranışlarında, E12/OBC ve E18/OBC harmanlarından farklı olarak, kayda değer bir gerileme olmadığı söylenebilir.

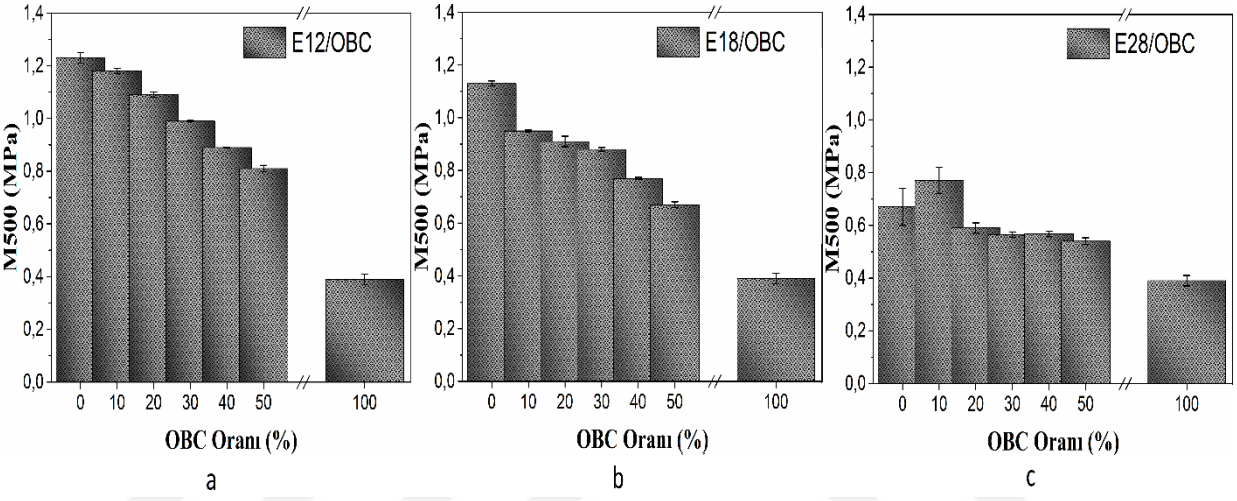
Lineer termoplastik elastomerik malzemelerin Young modül değerleri, YYPE, PVC, PP gibi diğer termoplastik polimerlere göre daha düşüktür [83]. EVA kopolimerlerinde düşük VA miktarı ve yüksek kristalinite oranlarında kristalin bölgedeki iç enerji yapıyı bir arada tutmaya çalışarak deformasyonu geciktirir. Buna bağlı olarak Young modül değeri VA oranı arttıkça düşer. Beklenildiği gibi harmanlarda da yapıdaki OBC oranın artması ile Young modül değerlerinin azaldığı görülmektedir.

Örnekler, çekme-kopma eğrisinde, elastik bölgede lineerlik göstermediği için Young modülü yerine %100 ve %500 uzamadaki sekant modülleri hesaplanmıştır. %100 uzamadaki sekant modülleri (M100) E12, E18, E28 örnekleri için sırasıyla 5,62-4,49-2,72 MPa ve OBC'nin 1,07 MPa'dır.



Şekil 4.37: E12/OBC (a), E18/OBC (b), E28/OBC (c) harmanlarının %100 uzamadaki sekant modül (M100) değerleri (MPa).

Örneklerin %100 uzamadaki sekant modül değerleri yapıya daha elastomerik olan OBC'nin girmesi ile düşmektedir. E12/OBC harmanlarında Şekil 4.37.a'da görüldüğü gibi yapıya %10-30-50 OBC girmesiyle E12 kopolimerine göre modülde %7-26 ve 44 düşüş olmaktadır. Aynı oranlarda E18/OBC harmanlarında düşüş daha fazladır. E1890, E1870 ve E1850 örneklerinde E18'e göre modüldeki düşüş sırasıyla %16-30 ve 47'dir (Şekil 4.37.b). E2890 örneğinde ise diğer %10 OBC katkılı harmanlardan farklı olarak modülde düşme gözlenmemiş, ancak %30 ve %50 OBC ilavesi ile modülde E28'e göre %26 ve 32 azalma gerçekleşmiştir (Şekil 4.37.c).



Şekil 4.38: E12/OBC (a), E18/OBC (b), E28/OBC (c) harmanlarının %500 uzamadaki sekant modül (M500) değerleri (MPa).

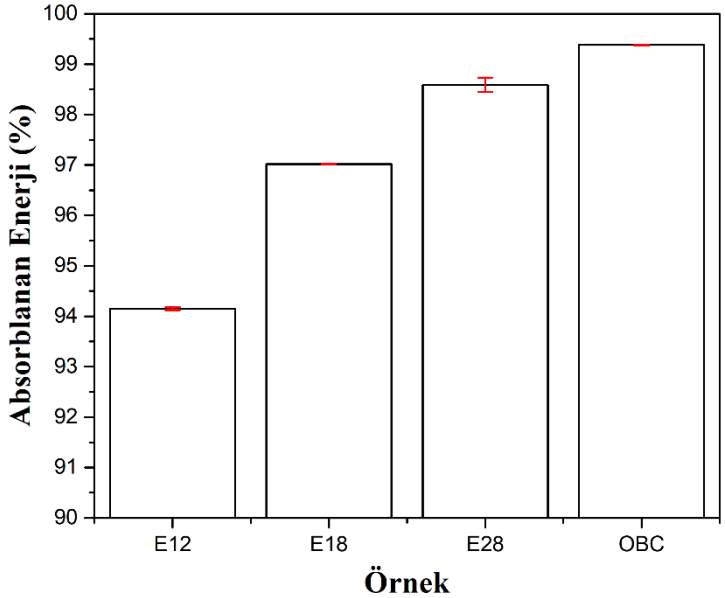
E12, E18 ve E28 kopolimerlerinin %500 uzamadaki sekant modül (M500) değerleri 1,23-1,13-0,67 MPa OBC'nin ise 0,39 MPa olarak hesaplanmıştır. E12 kopolimerine %10 OBC eklenmesiyle modülde %4 azalma, sonraki her ilave %10'luk OBC ile M500 modülü orantılı olarak %8 düşme göstermiştir (Şekil 4.38.a).

E18/OBC serisinde %10-30-50 OBC ilavelerinde M500 değerlerinde %16-22 ve 40 azalma olmuştur (Şekil 4.38.b). Diğer EVA'lardan farklı olarak E28/OBC harmanlarında Şekil 4.38.c'de görüldüğü gibi E2890 örneğinde %500 uzamadaki sekant modül değeri saf kopolimere göre %15 artış göstermiştir. E28 ve OBC arasındaki uyumluluk sebebiyle %10 OBC ilavesinin E28'in M500 değerini arttırdığı düşünülmektedir. Artan OBC oranlarında (%30-50) E28'e göre yaklaşık %15 ve %19 azalma olmuştur. Sonuç olarak M100 ve M500 değerlerindeki azalmanın, E12 ve E18 esaslı harmanlara kıyasla, E28 içeren harmanlarda daha düşük olduğu hesaplanmıştır.

4.4.2. Darbe Dayanımı Testi

Literatürde ve sanayi uygulamalarında, darbe dayanımı düşük polimerlerin darbe dayanımları genellikle elastomerik bir fazın yapıya düşük oranlarda eklenmesi ile iyileştirilmeye çalışılır. Elastomerlerin zincir hareketliliği ve esnekliğinin yüksek olması, uygulanan kuvvetin zincir boyunca iletilmesini sağlamaktadır. Kuvvet altında zincirler, gerilerek büyük miktarda enerji absorblar ve konfigürasyonlarını değiştirir, ancak yapıdaki dolaşıklıklar ya da fiziksel veya kimyasal çapraz bağlar sayesinde birbirlerinin üzerinden kaymaları engellendiğinden bağ yapıları kolayca bozulmaz. Bu sebeple elastomerlerin darbe dayanımları yüksektir.

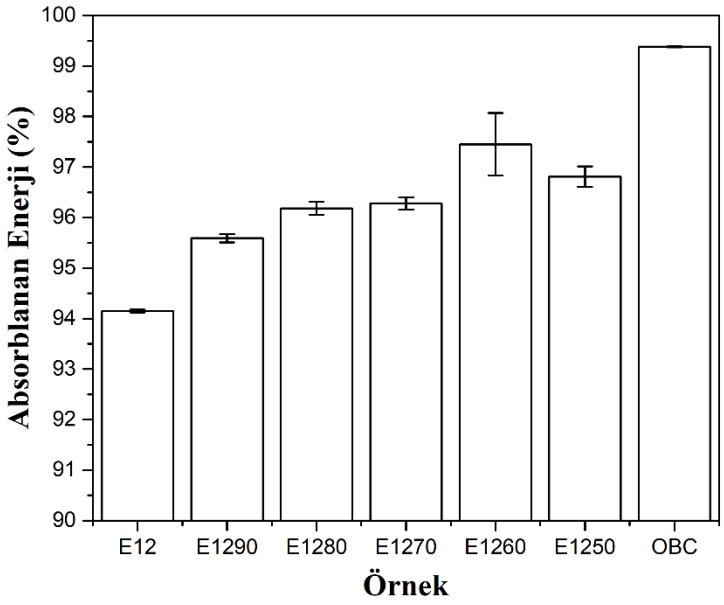
Literatürde, TPU [84], polibütadien kauçuk (BR) [85], SEBS [86], EPDM [87], POE [88], hatta EVA [89] gibi elastomerik malzemeler PS, PMMA, Poliasetal (POM), PP, PC gibi endüstriyel olarak kullanımı yüksek polimerlerin darbe dayanımını arttırmak için kullanılmıştır. OBC'nin elastomerik yapısı, düşük T_g'ye ve yüksek zincir hareketliliğine sahip olması, polimer harmanlarda darbe dayanımını arttırmak için kullanımına olanak vermektedir. Polipropilen rastgele kopolimer (PPR) ile OBC'nin harmanlanarak yapıldığı çalışmalarda ağ. %10 OBC ilavesinin PPR'nin darbe dayanımını oda sıcaklığında, uyumlaştırıcı kullanılmadan 3 kat arttırdığı görülmüştür [90, 91].



Şekil 4.39: Kullanılan polimerlerin darbe kuvveti altında absorbladıkları enerji miktarları (%).

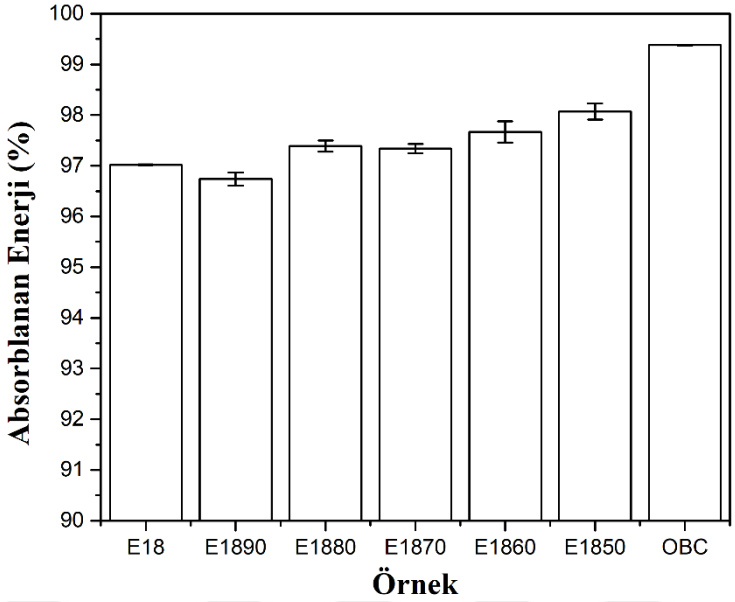
Gerçekleştirilen darbe dayanımı testlerinde 15 J'lük sarkaç altında örneklerde kırılma gözlenmemiştir. Bu nedenle numune ile temasından sonra enerjisi düşen sarkacın, enerjisindeki değişimden yola çıkılarak, örneklerin sabit kesit alanları için absorbladıkları enerji miktarları % absorblanan enerji olarak hesaplanarak verilmiştir.

EVA kopolimerlerinde, VA miktarının artışı ile kristalinitenin azalması polimerin darbe kuvveti altında daha fazla enerji absorblayabilmesini sağlamaktadır. Şekil 4.39'da görüldüğü üzere EVA'larda VA oranının artışı ile darbe dayanımı değerleri de artmaktadır. E12 örneğinde absorblanan enerji %94,15 iken, E18'de %97,02 ve E28'de ise %98,59 olarak hesaplanmıştır. OBC ise EVA'ya göre daha elastomerik bir yapıda olduğundan sarkaç enerjisinin %99,38'ini absorblayabilmektedir.

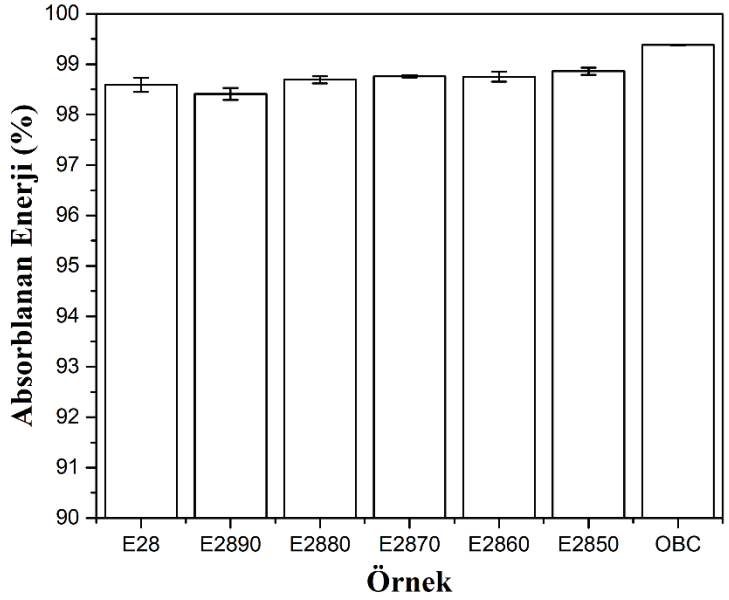


Şekil 4.40: E12/OBC harmanlarının darbe kuvveti altında absorbladıkları enerji miktarları (%).

E12/OBC harmanlarında yapıya OBC eklendikçe absorblanan enerjinin arttığı Şekil 4.40'da görülmektedir. Yapıya %10 OBC ilavesi ile absorblanan enerji %1,44 artmaktadır. En yüksek etki E1260 örneğinde görülmektedir. Bu örnekte absorblanan enerji %3,3 artmıştır.



Şekil 4.41: E18/OBC harmanlarının darbe kuvveti altında absorbladıkları enerji miktarları (%).



Şekil 4.42: E28/OBC harmanlarının darbe kuvveti altında absorbladıkları enerji miktarları (%).

VA miktarı arttıkça darbe dayanımı arttığından OBC'in absorblanan enerji miktarına etkisinin daha az olduğu gözlenmiştir. %50 OBC ilavesi ile E18'in enerji absorbsiyonu %1,05; E28'in ise %0,27 artmıştır. E18/OBC harmanlarında OBC içeriği ile E18'in enerji absorbsiyonu genel olarak artış eğilimindedir (Şekil 4.41). Ancak E28'de enerji absorbsiyonunun hali hazırda yüksek olmasından dolayı yapıya eklenen OBC bariz bir artışa sebep olmamıştır (Şekil 4.42). Test oda sıcaklığında gerçekleştirildiğinden OBC'nin EVA kopolimerlerinin darbe dayanımı üzerindeki etkisi tam olarak aydınlatılamamıştır. OBC'nin T_g değeri -65°C'dir ve EVA (yakla-

25±5°C) kopolimerlerinden daha düşüktür [92, 93]. Testlerin -20 ile -50°C arasındaki sıcaklıklarda yapılması ile OBC'nin etkisinin daha iyi anlaşılabileceği düşünülmektedir.

4.4.3. Sertlik Testi

Durometre ile yapılan sertlik ölçümlerinin sonuçları Shore A cinsinden aşağıdaki tabloda verilmektedir (Tablo 4.4).

Tablo 4.4: EVA ve OBC harmanlarının durometre ile yapılan sertlik ölçümleri.

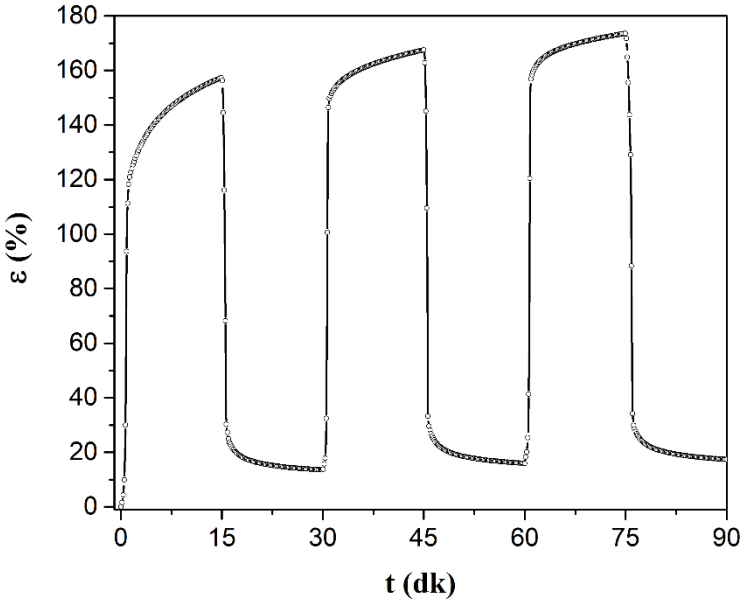
Örnek	Sertlik (Shore A)
OBC	55±5
E12	94±2
E1290	92±2
E1280	90±2
E1270	87±2
E1260	83±3
E1250	80±2
E18	90±3
E1890	86±1
E1880	84±1
E1870	80±3
E1860	78±3
E1850	72±2
E28	80±3
E2890	78±1
E2880	74±3
E2870	72±3
E2860	69±2
E2850	64±3

EVA kopolimerlerinde VA oranı arttıkça kristal yapının azalmasına bağlı olarak sertlik değeri düşmektedir. Termoplastik elastomer olan OBC'nin tüm harmanlardaki oranı arttıkça örneklerin Shore sertlik değerlerinin azaldığı ve OBC'nin sertlik değerine yaklaştığı görülmüştür. Shore sertlikleri %50 OBC ilavesi ile E12 için 94 A'dan 80 A'ya, E18 için 90 A'dan 72 A'ya, E28 için 80 A'dan 64 A değerine değişmektedir.

4.5. VİSKOELASTİK ÖZELLİKLER

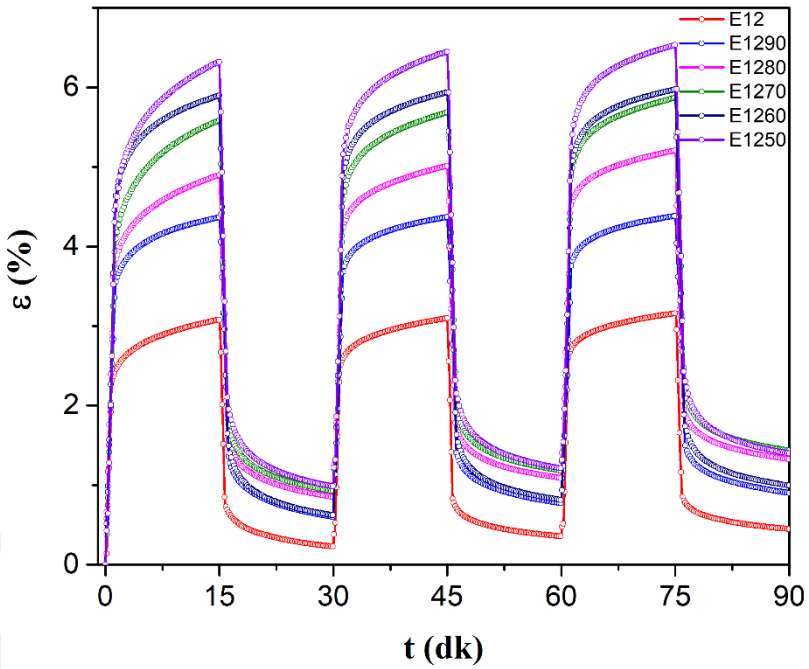
4.5.1. Sünme Testi

Polimerlerin ve hazırlanan harmanların katı hal sünme davranışlarına ait grafikler Şekil 4.43-Şekil 4.46'da verilmektedir. 1 MPa altında yapılan denemelerde en yüksek sünme uzamasını OBC göstermiştir (Şekil 4.43). OBC ilk döngüde %157, ikinci döngüde %168, üçüncü döngüde ise %174 uzama göstermiştir.



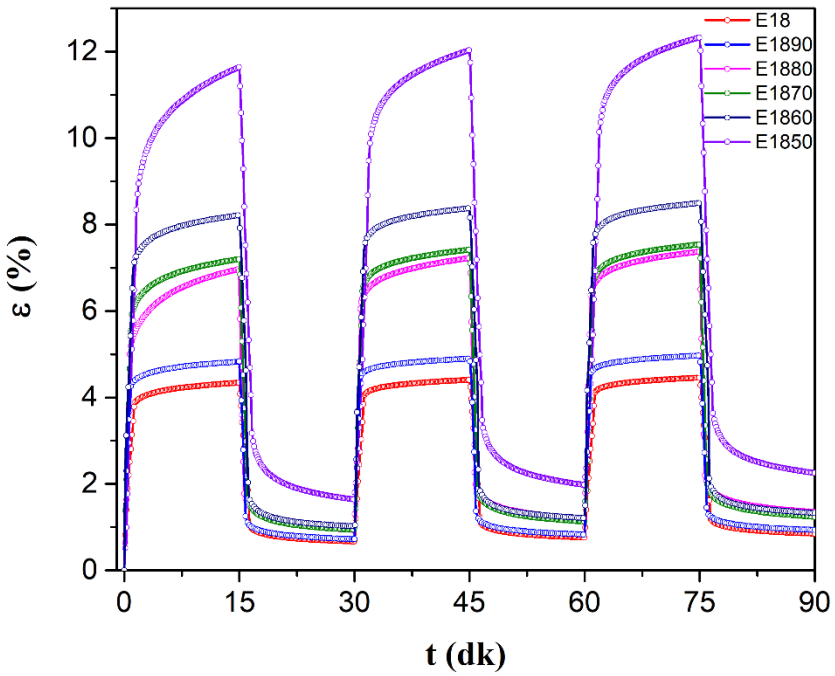
Şekil 4.43: OBC örneğinin sünme uzama davranışı.

EVA kopolimerlerinde VA miktarı arttıkça sünme uzaması artmıştır. İlk döngüde E12, E18 ve E28 sırasıyla %3,08-4,34-10,85 uzama göstermiştir (Şekil 4.44-Şekil 4.46). Bütün örneklerde döngü sayısı arttıkça sünme uzaması artmakta ve buna bağlı olarak uzama sonrası kalıcı deformasyonlar da ilk döngüye kıyasla artmaktadır. E12 ve E18'de üçüncü döngüdeki uzama oranları ilk döngüye göre yaklaşık 1,025, E28'de ise 1,045 kat artış göstermiştir.



Şekil 4.44: E12/OBC harmanlarının sünme davranışları.

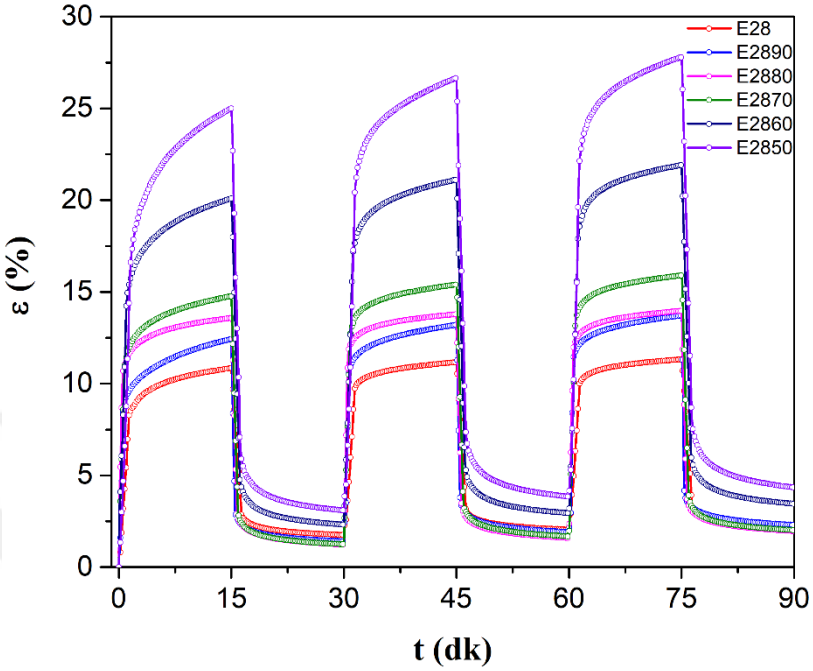
Sünme uzaması, VA oranı %12 olan harmanlarında OBC ilavesi ile (ağ. %10-50) E12'ye göre ilk döngü sonunda sırasıyla 1,42-1,59-1,81-1,92-2,05 kat artmıştır. Bileşimde OBC arttıkça tüm döngülerde sünme uzama değerleri 1,60-2,08 kat arasında artış göstermiştir (Şekil 4.44).



Şekil 4.45: E18/OBC harmanlarının sünme davranışları.

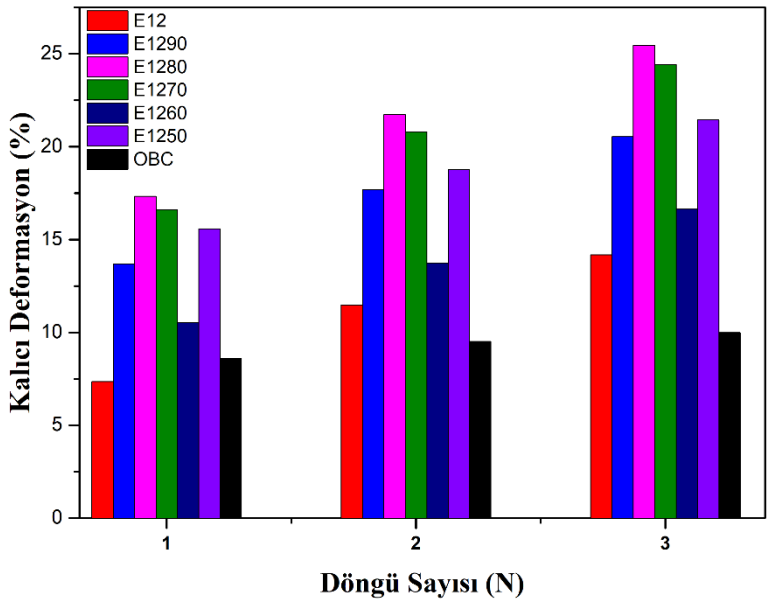
Şekil 4.45'de, E18/OBC harmanlarının sünme uzama davranışlarına ait grafikte görüldüğü üzere, E12/OBC harmanlarında olduğu gibi, yapıya OBC'nin girmesi tüm döngülerde E18'in

sünme sünme uzama değerini arttırmıştır. %10 OBC ilavesiyle, ilk döngüde, E18 kopolimerine göre 1,12; %50 OBC ilavesi ile 2,68 kat artış olmuştur.



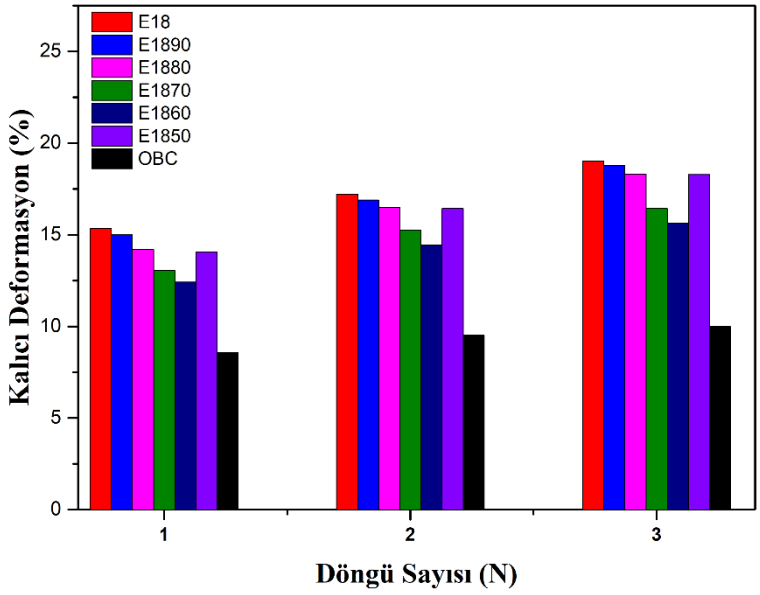
Şekil 4.46: E28/OBC harmanlarının sünme davranışları.

E28/OBC harmanlarında da diğer harmanlarında olduğu gibi, yapıya OBC'nin girmesiyle sünme uzama davranışında tüm döngülerde artış gözlenmiştir (Şekil 4.46). Bu artış E2890 örneğinde ilk döngüde 1,15; E2850 örneğinde ise ilk döngüde 2,30 kattır.



Şekil 4.47: E12/OBC harmanlarının sünme uzaması sonrası kalıcı deformasyonları.

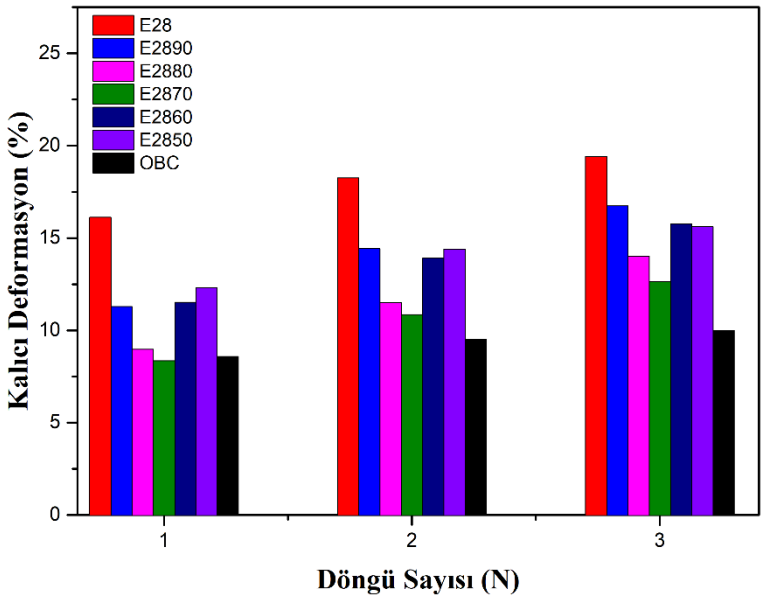
Örneklerin sünme uzaması sonrasındaki kalıcı deformasyon oranları Şekil 4.47-Şekil 4.49'da verilmiştir. OBC ilk ve son döngülerde %8,6-10 arasında kalıcı deformasyon değeri gösterirken, E12'de bu oran %7,4-14,2 arasında değişmektedir (Şekil 4.47). OBC'nin kalıcı deformasyon değeri, elastomerik yapısı nedeniyle, ilk döngüde E12'den yüksek olmasına rağmen genel olarak EVA kopolimerlerinden düşüktür. Hazırlanan tüm bileşim ve döngülerde, kalıcı deformasyon değerlerinin E12 ve OBC'ye göre artmasının, harmanların uyumlu olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Örneğin, E1290 örneği için kalıcı deformasyonlar ilk döngüde %13,7, ikinci döngüde %17,7 ve son döngüde %20,5 olarak hesaplanmıştır, bu sonuçlara göre kalıcı deformasyonlar saf polimere göre artmıştır.



Şekil 4.48: E18/OBC harmanlarının sünme uzaması sonrası kalıcı deformasyonları.

E18 kopolimerinin kalıcı deformasyonu %15,3-19, E28 örneğinin ise %16-19,4 arasında değişmektedir. E12'nin E18 ve E28'e göre yapısında daha fazla kristalin bölgeye sahip olması sebebiyle sünme uzaması daha az ve buna bağlı olarak kalıcı deformasyon değeri de daha düşüktür. E18/OBC harmanlarında OBC oranı arttıkça kalıcı deformasyon değerlerinde düşme gözlenmiştir. Her oranda ve tüm döngülerde kalıcı deformasyon değerlerinin azaldığı görülmüştür (Şekil 4.48). Benzer şekilde, E28/OBC harmanlarında, E28'e göre, yapıdaki OBC oranın artmasına bağlı olarak kalıcı deformasyon değerleri azalmaktadır (Şekil 4.49). E28 harmanlarındaki iyileşme E18 harmanlarına oranla daha fazla olup, %10 OBC ilavesi ile kalıcı deformasyondaki azalma E18'e göre %0,33 iken E28'e göre %4,84'tür. Bu durumda VA oranı arttıkça polimerler arası uyumluluğun artmasına bağlı olarak harman özelliklerindeki

iyileşmenin, reolojik ve çekme-kopma özelliklerinde olduğu gibi, sünme özelliklerinde de daha fazla olduğu söylenebilir.



Şekil 4.49: E28/OBC harmanlarının sünme uzaması sonrası kalıcı deformasyonları.

Harmanlarda kullanılan polimerlerin ve hazırlanan örneklerin sünme testinden hesaplanan Elastik modül değerleri Tablo 4.5'te verilmiştir. E12>E18>E28>OBC olarak hesaplanan modül değerleri harman bileşimlerinde OBC oranı arttıkça katılma oranına bağlı olarak azalmaktadır.

Tablo 4.5: Harmanların Elastik modül (E) değerleri.

Örnek	E (MPa)
OBC	0,4
E12	43,9
E1290	44,7
E1280	31,1
E1270	26,6
E1260	24,5
E1250	24,7
E18	29,5
E1890	30,1
E1880	22,3
E1870	21,2
E1860	19,1
E1850	11,7
E28	12,5
E2890	9,8
E2880	9,9
E2870	9,3
E2860	7,0
E2850	7,2

Oda sıcaklığında gerçekleştirilen sünme testlerinde, örneklerin ilk döngüdeki uzama verileriyle, Burger (Denklem 4.4) ve Findley (Denklem 4.7) denklemleri kullanılarak modelleme yapılmış ve elde edilen parametreler Tablo 4.6-Tablo 4.8'de verilmiştir.

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{E_M} + \frac{\sigma}{E_K}\left[1 - exp\left(\frac{E_K}{\eta_K}\right)\right] + \frac{\sigma t}{\eta_M} \tag{4.4}$$

Yukarıdaki denklemde σ uygulanan gerilimi, E_M Maxwell; E_K Kelvin elastikliğini ve η_M Maxwell; η_K Kelvin viskozitesini, t süreyi temsil etmektedir. Bu modelde ani elastik modül ya da Maxwell yayı olarak da adlandırılan E_M yarı kristalin polimerlerde kristallenebilen bölgelerin elastikliğini tanımlar. Yarı kristalin bölgeler, amorf bölgelerle kıyaslandığında, daha tok olduğu için ani gerilmelere cevap verir. η_M tekrar döndürülemeyen sünme deformasyonunu gösterir ve uzun süreli sünme cevabı ile ilişkilidir. Moleküler düzeyde kristal bölgelerdeki hasarı ve amorf bölgelerdeki geri döndürülemeyen deformasyonu tanımlar. E_K, η_K ise amorf bölgelerin geciktirici elastikliği ve viskozitesidir [94]. Gevşeme zamanı (*relaxation time*) Denklem 4.5'deki gibi hesaplanabilmektedir.

$$\tau_0 = \frac{\eta_K}{E_K} \tag{4.5}$$

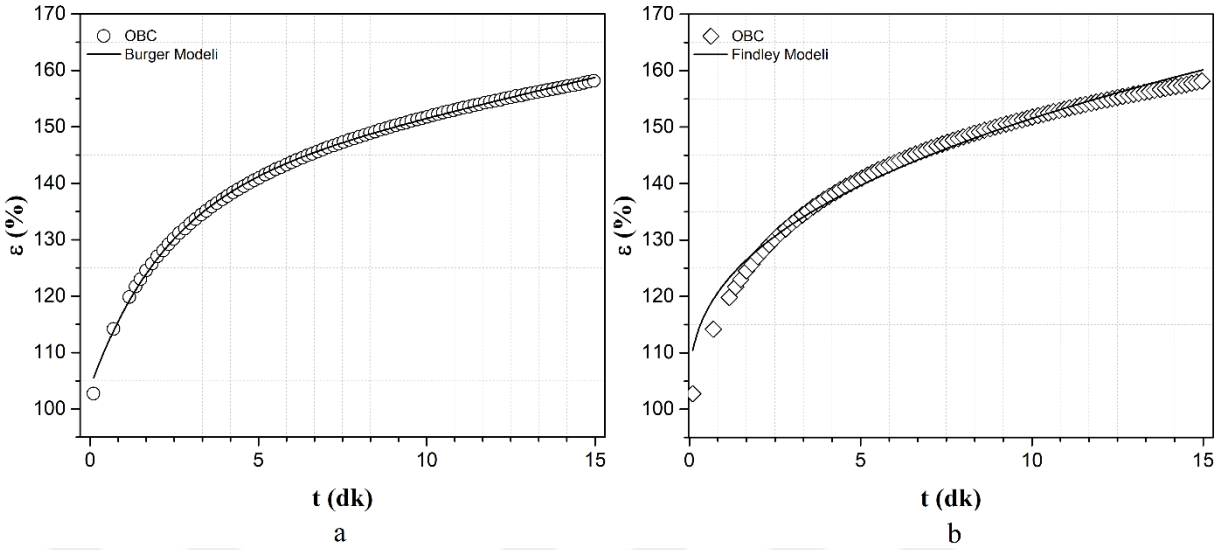
Sünme uzaması altındaki deformasyon hızını temsil eden sünme hızı (*creep rate*) ise 4.6 eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\sigma}{E_M} \tag{4.6}$$

Findley modeli ise aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir;

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \varepsilon_c t^n \tag{4.7}$$

Bu denklemde ise t süreyi, ε_0 ilk uzamayı, ε_c sünme uzaması genliğini temsil eder ve zamana bağlıdır. n ise zamana bağlı bir üs sayı olup 1'den küçüktür ve gerilimden bağımsızdır. ε_0 ve ε_c gerilime ve sıcaklık, nem gibi çevresel faktörlere göre değişiklik gösterebilmektedir.

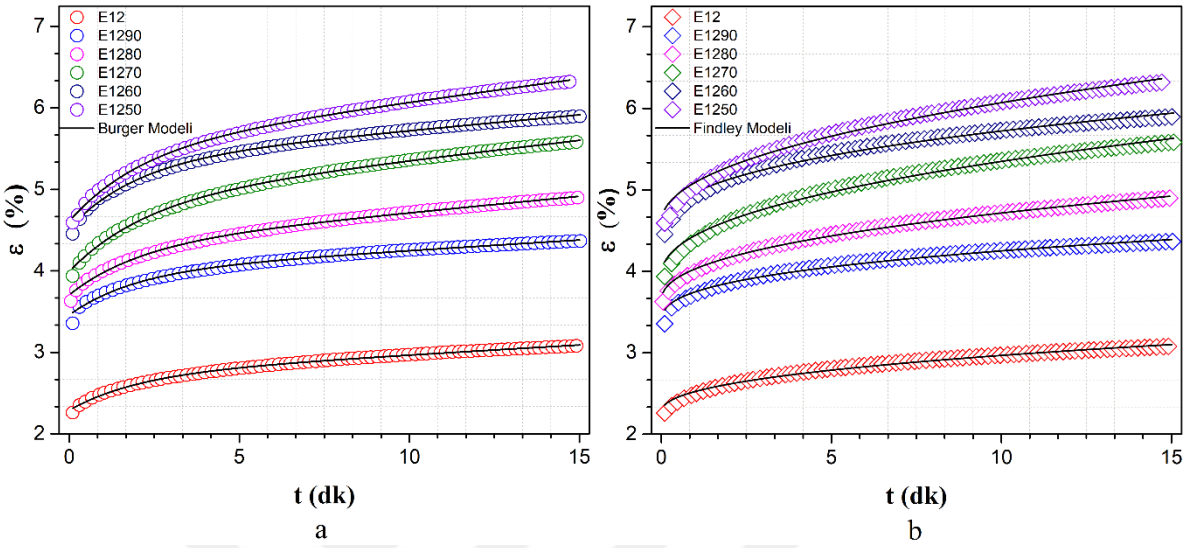


Şekil 4.50: OBC polimerine ait Burger (a) ve Findley (b) modelleri.

Polimerlerin ve harmanların zamana bağlı sünme davranışlarının her iki model için hesaplanan verilerle uyduğu görülmüştür ve elde edilen veriler ile çizilen grafikler Şekil 4.50-Şekil 4.53'de verilmektedir. OBC'nin E_M ve E_K değerleri 0,96 ve 2,92 MPa olarak hesaplanmıştır. EVA kopolimerlerinin Maxwell ve Kelvin modül ve viskozite değerleri OBC'ye göre daha yüksektir. E12 ile E28 kıyaslandığında, daha yüksek kristaliniteye (%X_c) sahip olan E12'nin E_M ve η_M değerleri E28'den daha yüksektir. Bununla beraber, daha amorf olan E28'in gevşeme süresi de E12'ye göre daha düşüktür. E12'ye göre %X_c'nin daha düşük olmasına rağmen, reolojik verilerden daha dolaşık yapıda olduğu varsayılan E18'in E_M ve η_M değerlerinin E12'ye göre daha yüksek olduğu hesaplanmıştır. Harmanlarda OBC'nin yapıya girmesiyle de genel olarak modül ve viskozite değerlerinin düştüğü, sünme hızlarının ($\dot{\varepsilon}$) ise arttığı görülmüştür. EVA/OBC harmanlarının bazı bileşimleri için hesaplanan modül ve viskozite değerlerinin genel olarak düşme eğilimine uymadığı ve bunun da EVA/OBC arasındaki uyumsuzluktan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Findley parametrelerinde OBC için ε_0 %102,75, ε_c ise 0,193 olarak hesaplanmıştır. EVA kopolimerlerinde kristalinite düştükçe ε_0 değerleri artmış, OBC ilavesi ile de bu değerler 90/10 bileşiminden 50/50'ye gidildikçe daha da yükselmiştir. E12 için ε_0 değeri %2,26 olarak hesaplanmış ve bu değer 50/50 harmanda yaklaşık 2 katına çıkmıştır. ε_c sabiti ise 0,03-0,05 değerleri arasında OBC miktarı ile artış göstermiştir (Tablo 4.6). E18 ve E28 harmanlarında da ε_0 değerleri 50/50 oranda, E12'de olduğu gibi, yaklaşık 2 katına çıkmıştır. ε_c sabiti de E18

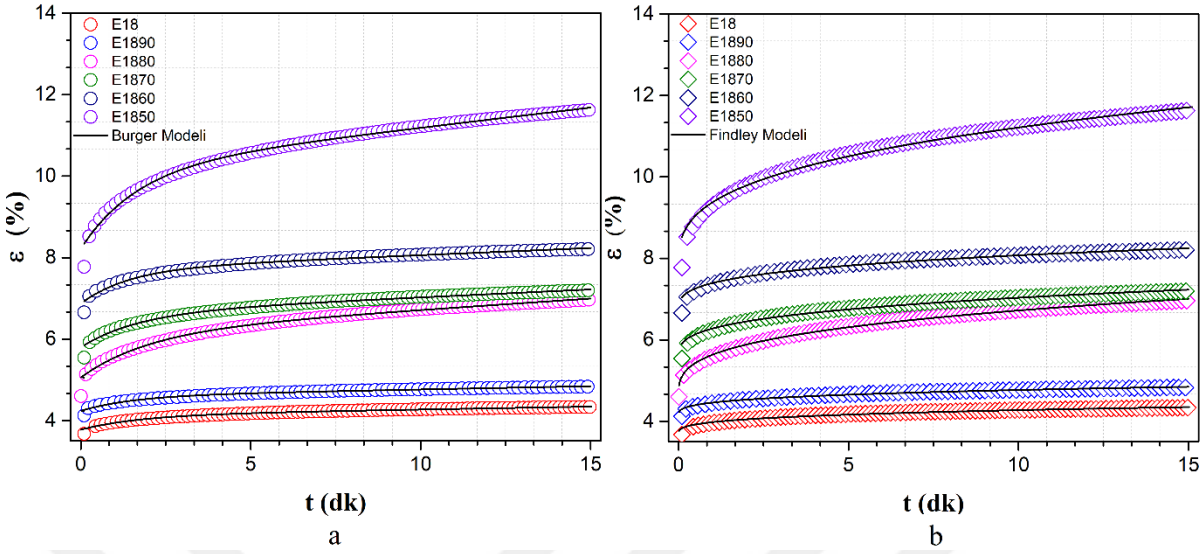
harmanlarında 0,03-0,016, E28 harmanlarında 0,017-0,045 arasında değişmektedir (Tablo 4.7 ve Tablo 4.8).



Şekil 4.51: E12/OBC harmanlarına ait Burger (a) ve Findley (b) modelleri.

Tablo 4.6: E12/OBC harmanlarına ait Burger ve Findley model parametre değerleri.

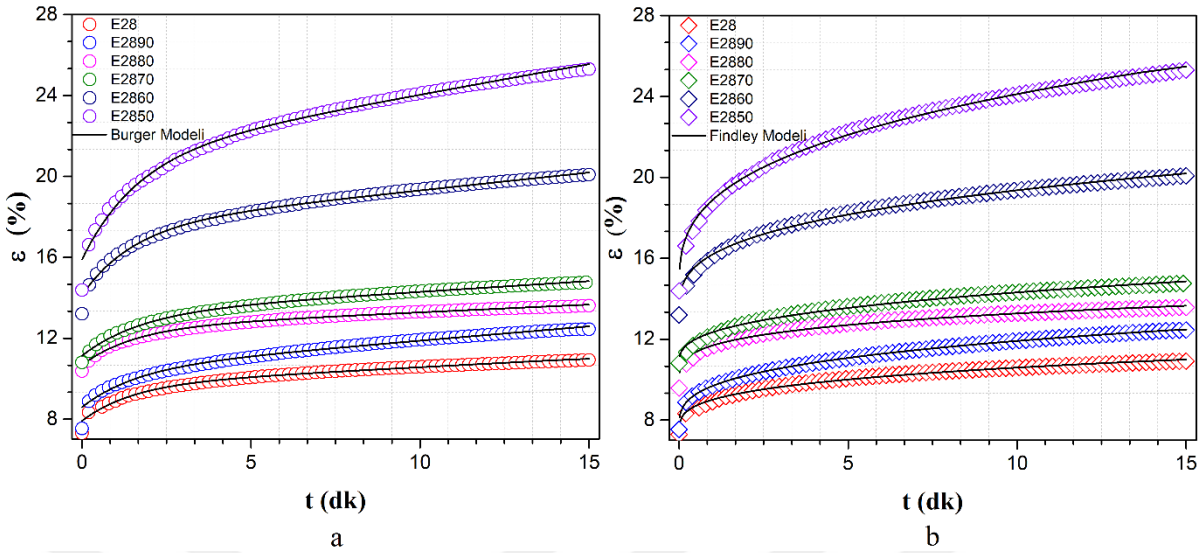
Model Parametreleri		Örnek						
		OBC	**E12**	**E1290**	**E1280**	**E1270**	**E1260**	**E1250**
Burger Modeli	E_M (MPa)	0,96	43,67	28,91	26,99	25,05	22,13	21,70
	E_K (MPa)	2,92	229,25	187,77	163,64	113,40	121,46	111,32
	η_M (GPa.s)	4,35	247	233	150	123	157	106
	η_K (GPa.s)	0,4	28,3	21,8	20,3	15,5	14,4	14,2
	τ_0 (s)	137	123	116	124	137	118	127
	$\dot{\varepsilon}$ (s^{-1}) x10^{-6}	230	4,05	4,30	6,66	8,11	6,37	9,48
Findley Modeli	ε_0 (%)	102,75	2,26	3,36	3,63	3,69	4,46	4,59
	ε_c	0,193	0,003	0,004	0,004	0,005	0,005	0,005
	n	0,402	0,426	0,358	0,431	0,446	0,391	0,470



Şekil 4.52: E18/OBC harmanlarına ait Burger (a) ve Findley (b) modelleri.

Tablo 4.7: E18/OBC harmanlarına ait Burger ve Findley model parametre değerleri.

Model Parametreleri		Örnek						
		OBC	**E18**	**E1890**	**E1880**	**E1870**	**E1860**	**E1850**
Burger Modeli	E_M (MPa)	0,96	26,47	23,59	19,77	17,24	14,55	12,16
	E_K (MPa)	2,92	283,81	275,33	89,96	118,95	118,81	50,31
	η_M (GPa.s)	4,35	418	370	109	155	172	61
	η_K (GPa.s)	0,4	29,5	25,3	10,9	12,2	10,1	5,1
	τ_0 (s)	137	104	92	121	102	85	100
	$\dot{\varepsilon}$ (s^{-1}) x10^{-6}	230	2,39	2,71	9,19	6,44	5,83	16,40
Findley Modeli	ε_0 (%)	102,75	3,67	4,12	4,60	5,54	6,66	7,77
	ε_c	0,193	0,003	0,003	0,010	0,007	0,007	0,016
	n	0,402	0,292	0,283	0,311	0,307	0,284	0,332



Şekil 4.53: E28/OBC harmanlarına ait Burger (a) ve Findley (b) modelleri.

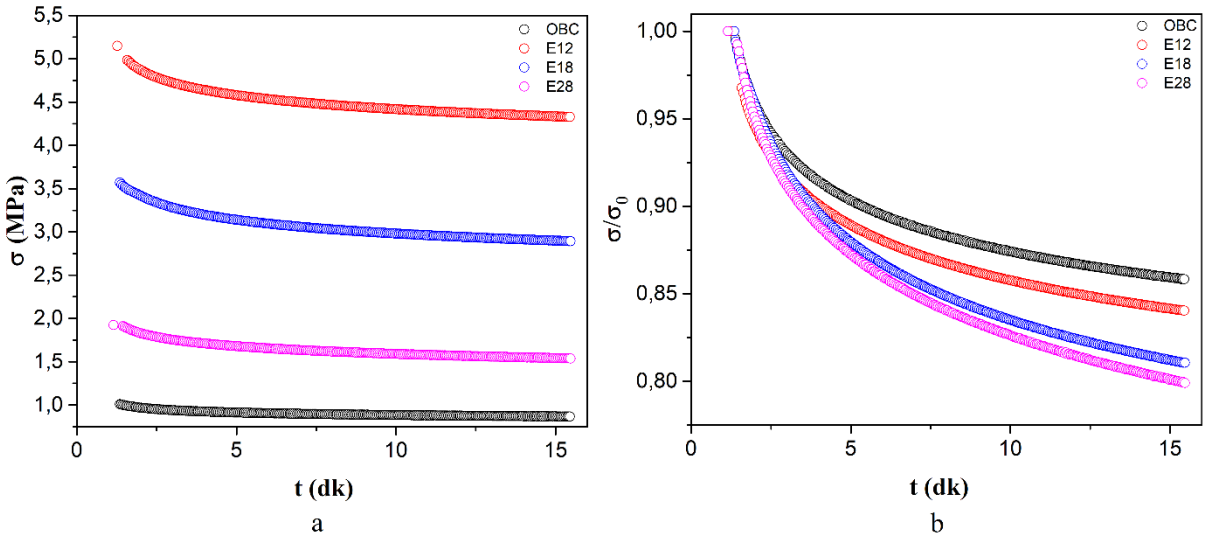
Tablo 4.8: E28/OBC harmanlarına ait Burger ve Findley model parametre değerleri.

Model Parametreleri		**Örnek**						
		OBC	**E28**	**E2890**	**E2880**	**E2870**	**E2860**	**E2850**
Burger Modeli	E_M (MPa)	0,96	12,63	11,64	9,37	8,98	7,07	6,29
	E_K (MPa)	2,92	55,83	52,95	54,40	47,35	29,29	19,53
	η_M (GPa.s)	4,35	69	43	78	57	34	20
	η_K (GPa.s)	0,4	5,1	5,1	5,0	4,9	2,7	1,9
	τ_0 (s)	137	90	95	93	104	92	99
	$\dot{\varepsilon}$ (s^{-1}) x10^{-6}	230	14,39	23,46	12,80	17,58	29,38	50,52
Findley Modeli	ε_0 (%)	102,75	7,30	7,54	9,59	10,80	13,21	14,39
	ε_c	0,193	0,017	0,022	0,021	0,015	0,030	0,045
	n	0,402	0,283	0,307	0,243	0,356	0,313	0,334

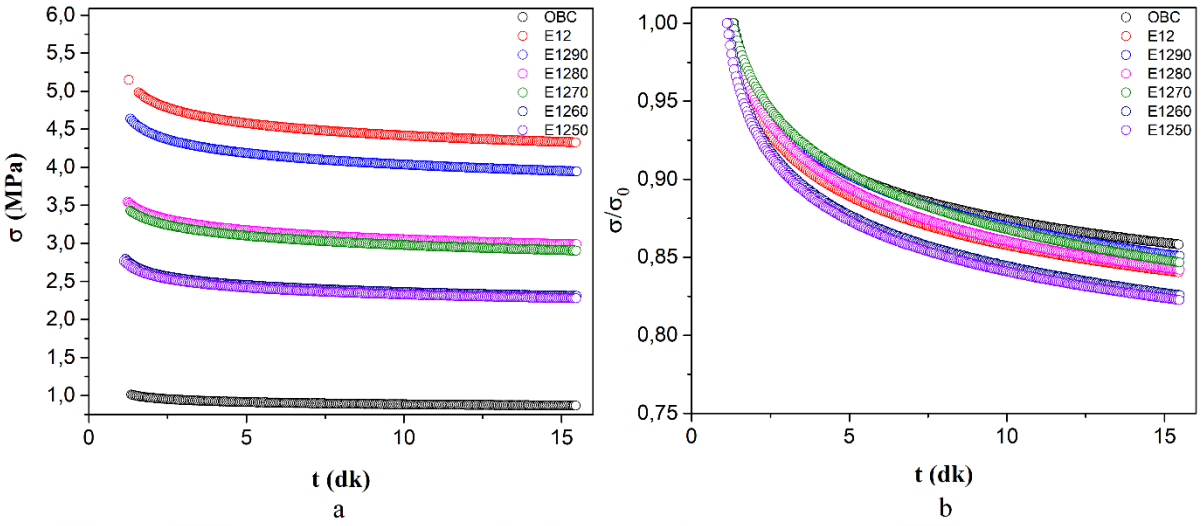
4.5.2. Gerilim Gevşemesi Testi

Gerilim gevşemesi testinde, polimer ve harmanların %50 sabit uzama altında, bu deformasyonu koruması için gereken gerilim değerinin zamana bağlı azalması incelenmiştir. Gerilim gevşemesi davranışı polimer zincirlerinin uzunluğu, dolaşıklığı, kristalinitesine bağlıdır ve polimerlerin kısa süreli deformasyon altındaki davranışlarını göstermektedir [95]. Son gerilim değeri, uygulanan kuvvete bağlı olarak, polimerin viskoz deformasyonunun ölçüsüdür [96].

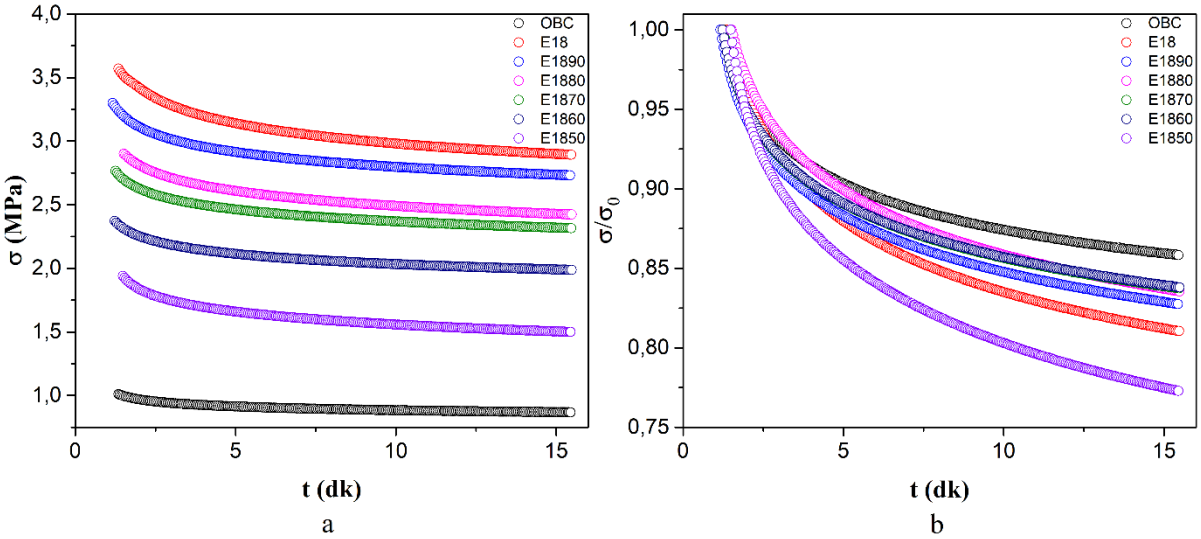
EVA kopolimerlerinde kristalinite oranı arttıkça uzama deformasyonu gösterebilmesi için gerekli ilk kuvvet ve buna bağlı olarak gerilim değerleri artmaktadır. OBC ise kristalinitesinin E18 ve E28'den yüksek olmasına rağmen daha elastomerik yapıda olmasına bağlı olarak %50 uzama göstermesi için uygulanması gereken gerilim değeri EVA'lardan düşüktür (Şekil 4.54.a). Şekil 4.54.b'de verilen, OBC ve EVA'ların bağıl gerilim değişimlerine bakıldığında, OBC'nin EVA'lardan daha düşük gevşeme gösterdiği, EVA'larda artan VA oranı ve amorfluğa bağlı olarak gevşeme hızının arttığı görülmektedir. 15 dakika sonunda OBC, zincirleri üzerindeki gerilimin %14'ünü, E12, E18 ve E28 kopolimerleri de sırasıyla %16-19 ve 21'ini salmıştır.



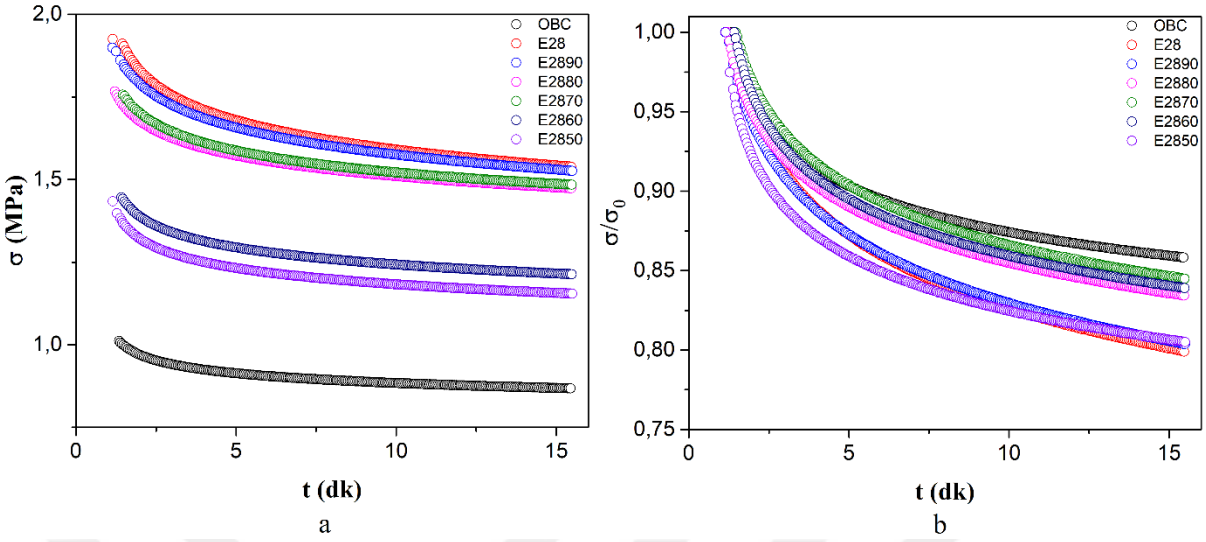
Şekil 4.54: EVA ve OBC polimerlerinin (a) gerilim ve (b) bağıl gerilim gevşeme eğrileri.



Şekil 4.55: E12/OBC harmanlarının (a) gerilim ve (b) bağıl gerilim gevşeme eğrileri.



Şekil 4.56: E18/OBC harmanlarının (a) gerilim ve (b) bağıl gerilim gevşeme eğrileri.



Şekil 4.57: E28/OBC harmanlarının (a) gerilim ve (b) bağıl gerilim gevşeme eğrileri.

Harmanlarda OBC ilavesi ile %50 uzama için uygulanması gereken gerilim değerlerinin düştüğü, gevşeme hızının azaldığı, gevşeme süresinin ise arttığı gözlenmiştir. OBC, EVA kopolimerlerinin zincir hareketliliğini engelleyerek, daha uzun sürelerde gevşeme göstermesine neden olmaktadır [97]. Yüksek OBC oranlarında, harmanda oluşan eş-sürekli yapıdan kaynaklı gevşeme hızı değerlerinin arttığı görülmektedir. E12 esaslı harmanlarda, 90/10, 80/20 ve 70/30 bileşimlerinde gevşeme hızı azalmakta, 60/40 ve 50/50 bileşiminde ise artan uyumsuzluğa bağlı olarak gevşeme hızı, E12 ve OBC'ye göre artmaktadır (Şekil 4.55). E12'ye göre daha uyumlu olduğu düşünülen E18 (Şekil 4.56) ve E28 (Şekil 4.57) harmanlarında, 50/50 oran haricindeki bileşimlerde, gevşeme hızı azalmakta, gevşeme süresi artmaktadır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan bu tez çalışmasında endüstride birçok alanda kullanılan farklı VA (%12-18-28) içeriğine sahip EVA kopolimerleri ile termoplastik poliolefin elastomerlerden OBC'nin eriyik harmanlama yöntemi ile farklı oranlarda harmanları hazırlanmış, morfolojik, reolojik, termal, mekanik, sünme ve gerilim gevşemesi özellikleri incelenmiştir. Çalışmada, öncelikle, kullanılan polimerlerin yapısal özelliklerinin incelendiği FTIR analizinde EVA kopolimerlerinde, 1735, 1370, 1240 ve 1020 cm^{-1} dalga boyunda karakteristik VA pikleri gözlenmiş ve VA artışı ile de pik şiddetlerinde artış görülmüştür. OBC kopolimerinde ise rastgele etilen-okten kopolimerlerinde ya da PP, PE gibi poliolefin yapılarında gözlenmeyen, 1020 cm^{-1} dalga boyundaki C-O-C gerilmesinin görülmesine bağlı olarak kullanılan OBC'nin sadece C-H yapısından oluşmadığı düşünülmektedir [98, 99, 100]. Hazırlanan harmanların morfolojik özelliklerinin incelendiği SEM görüntülerinde 80/20 ve 60/40 bileşimlerinde, OBC partikül boyut dağılım aralığının VA artışı ile azaldığı görülmüştür. Ayrıca OBC partikül boyutlarının 80/20 bileşimlerinde, 60/40 bileşimindeki harmanlara göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. 60/40 oranındaki E28/OBC harmanının ortalama partikül boyutunun E12 ve E18 harmanlarına göre çok daha küçük olduğu ve partiküllerin küresel şeklini koruduğu görülmüştür. OBC'nin polar yapısı sebebiyle, EVA'larda VA artışına bağlı olarak polaritenin de artışıyla, E28/OBC harmanlarında ara yüzey gerilimlerinin düşük olduğu ve yapının E12 ve E18 esaslı harmanlara göre daha uyumlu olduğu söylenebilir.

Denemelerde kullanılan polimerler ve hazırlanan harmanların termal davranışları DSC analizi ile incelenmiştir. Analiz sonuçlarına göre tüm bileşimlerde her iki polimerin de ayrı ayrı erime pikleri görülmektedir, ancak harman içerisinde düşük oranlarda OBC içeren, 90/10 ve 80/20 bileşimlerinde, OBC'nin kristalizasyonuna ait belirgin bir pik görülememektedir. Ağ. %30-50 OBC içeren örneklerde OBC'nin kristalizasyon pik sıcaklıklarının yaklaşık 5°C arttığı, EVA'nın OBC için nükleasyon katkısı olarak davrandığı gözlenmiştir. Literatürde EVA'larda, rastgele yapıya katılan VA birimlerinin yapıda sterik engel oluşturmasına bağlı olarak kopolimerdeki etilen birimlerinin farklı sıcaklıklarda kristallenerek fraksiyonlu kristallenme davranışı gösterebildiği bildirilmiştir [76]. Bu çalışmada benzer durum VA oranı %18 ve 28 olan harman bileşimlerinde (E1890, E1880 ve E28/OBC harmanlarının tüm bileşimleri) gözlenmiştir.

Harmanların eriyik viskoelastik özelliklerinin incelendiği testlerde, OBC'nin EVA'lara göre daha yüksek viskozite değerine sahip olduğu, daha geniş bir kayma hızı aralığında Newtonian davranış sergilediği görülmüştür. E18 kopolimerinin kritik kayma hızının diğer EVA'lara göre daha düşük olması ve daha yüksek eriyik viskozite değerine sahip olması dallanmış yapıda olduğunu göstermektedir. Kararlı hal akış eğrilerine göre, harmanların kayma incelme davranışının, hazırlandıkları EVA kopolimerleri gibi olduğu görülmektedir. Frekans testlerinde OBC'nin saklanan (G') ve kayıp modül (G") değerlerinin EVA'lardan yüksek olduğu ve harmanlarda OBC oranı arttıkça modül değerlerinin arttığı görülmektedir. Çalışmada kullanılan polimerlerin gevşeme zamanı değerleri kıyaslandığında E12 ve E28'in, OBC'ye göre daha düşük gevşeme zamanı göstermesinden dolayı, OBC'ye göre daha düşük molekül ağırlığına sahip olduğu düşünülmektedir. E18 ise diğer EVA kopolimerlerine göre daha dallanmış yapıda bulunduğundan tüm saf polimerlerden daha yüksek gevşeme zamanı göstermektedir. Harman bileşimlerinde artan OBC oranlarına bağlı olarak E12 ve E28 harmanlarında gevşeme süreleri artmakta; E18 harmanlarında ise azalmaktadır. Polimer harmanların eriyik haldeki uyumluluğunun incelendiği Han eğrilerinde, eğim değerlerinin saf polimerlere göre belirgin farklanma göstermediği tespit edilmiştir.

Gerçekleştirilen çekme-kopma testlerine göre tüm EVA kopolimerleri ve OBC elastomerik davranış göstermektedir. E12 ve E28 harmanlarında OBC'nin %10 oranında yapıya girmesiyle çekme dayanımlarında artış görülmüştür. Bu artışın %28 VA içeren EVA'da %12 VA içeren EVA'ya göre 3 kat fazla olduğu hesaplanmıştır. Ancak E18'in diğer EVA'lara göre daha yüksek moleküler dolaşıklığa sahip olması sebebiyle, kopmada uzama ve çekme dayanımı değeri daha yüksektir, OBC ilavesinin E18 harmanlarında belirgin bir etkisi gözlenmemiştir. Harmanların kopmada uzama değerlerinde genel olarak %10-20 OBC ilavesi ile artış görülmüştür, %20 OBC ilavesiyle %12-18-28 VA içeren örneklerde uzama, sırasıyla %120-79 ve 392 artmıştır. E12 harmanlarında %40-50, E18 harmanlarında ise %50 OBC ilavesi ile kopmada uzama değerlerinin saf EVA'lara göre daha düşük olması, bu bileşimlerden sonra artan uyumsuzluğu işaret etmektedir. Ayrıca, bu durumun E28/OBC harmanlarında görülmemiş olması, polimerler arası ara yüzey yapışmasının daha iyi olduğunu düşündürmektedir. OBC'nin uzama üzerindeki etkisi E18/OBC harmanlarında, E12/OBC harmanlarına kıyasla daha düşük olmuştur. Fakat uyumlu olmadıkları düşünülen 50/50 bileşimlerinde, E18/OBC harmanında uzama yüzdesindeki düşmenin (%28), E12/OBC

harmanına göre (%164) yaklaşık 6 kat daha az olduğu hesaplanmıştır. Burada da artan polariteye bağlı olarak EVA/OBC'lerin daha uyumlu olduğu görülmektedir.

Polimerlere ve harmanlara uygulanan darbe dayanımı testlerinde, örneklerin elastomerik karakterde olmasına bağlı olarak, kırılma gözlenmemiştir. Polimerlerin uygulanan enerjiyi OBC>E28>E18>E12 sırasıyla absorbsiyonladıkları hesaplanmıştır. OBC, 15 J'lik sarkaç enerjisinin %99,38'ini; EVA kopolimerinin ise VA miktarının artışından dolayı zincir esnekliğinin artmasıyla daha fazla enerji absorblayabildiği görülmüştür. Harmanlarda da yapıya daha esnek ve daha düşük T_g değerine sahip OBC'nin girmesiyle enerji absorbsiyonu artmaktadır. Buna göre %40 OBC ilavesi ile %12-18-28 VA içeren EVA harmanlarında artış sırasıyla %3,3-0,65-0,16 oranlarında olmaktadır.

Kullanılan polimerlerin sertlikleri sırasıyla E12>E18>E28>OBC olarak azalmaktadır. EVA kopolimerlerinde sertlikler %12-18-28 VA için sırasıyla 94-90-80 Shore A'dır. VA artışı ile kristal bölgelerin azalmasına bağlı olarak sertlik değerleri düşmektedir. OBC'nin sertliği 55 Shore A'dır ve harmanda OBC ilavesi ile tüm bileşimlerde sertlik değerleri düşmüştür.

Örneklerin 1 MPa altındaki katı hal sünme davranışları 15'er dakikalık 3 döngüde incelenmiştir. EVA kopolimerinde VA oranı arttıkça sünme uzaması artmış ve bununla birlikte kalıcı deformasyonlarda da artış gözlenmiştir. Termoplastik elastomer olan OBC ise döngülerde %157-168-174 uzama ve bu döngülerin sonunda %8,6-9-10 kalıcı deformasyon göstermektedir. OBC'nin harmanlardaki artışı ile EVA kopolimerlerinin sünme uzama değerleri artmaktadır. E12 kopolimeri ilk döngü sonunda %7,4, yani OBC'den daha düşük, kalıcı deformasyon göstermiş, fakat bu kalıcı deformasyon döngü sayısı arttıkça artmış ve 3. döngü sonunda %14,2 olarak hesaplanmıştır. E12 kopolimerinde kristalinitenin diğer polimerlere göre yüksek olması ($\%X_c \approx 19$) sebebiyle daha az uzama gösterdiği, uygulanan gerilim altında kristal bölgelerde belirgin deformasyon olmadığı ve buna bağlı olarak kalıcı deformasyonun ilk döngüde az olduğu söylenebilir. Ancak, döngü sayısı arttıkça yapının elastomerik olmaması sebebiyle kalıcı deformasyonun ilk döngünün yaklaşık 2 katı kadar arttığı görülmektedir. E18 ve E28 kopolimerlerinde ise tüm döngülerdeki deformasyon değerleri E12 kopolimerinden yüksek olsa da döngü sayısı arttıkça, yapıdaki elastomerliğin artması sebebiyle, kalıcı deformasyonlar ilk döngüye göre daha düşük oranlarda artmaktadır. Sonuç olarak VA arttıkça, sünme uzaması ve kalıcı deformasyon artmasına rağmen, uygulanan tekrarlı gerilimlerde kopolimerin daha az deforme olduğu görülmüştür. E12/OBC

harmanlarında yapının uyumlu olmaması dolayısıyla sünme uzaması ile beraber kalıcı deformasyonlar da E12'ye göre artmaktadır. E18 ve E28 harmanlarında ise hem sünme uzama değerleri artmış hem de kalıcı deformasyonlar azalmıştır. Örneklerin ilk döngüdeki sünme eğrilerine Burger ve Findley denklemleri kullanılarak modelleme yapılmıştır. Burger denklemine göre VA artışı ile EVA'ların modül ve viskozite değerlerinin düştüğü, OBC'nin ise modül ve viskozite değerlerinin EVA'lardan daha düşük olduğu hesaplanmıştır. Harmanda OBC oranı arttıkça modül ve viskozite değerleri azalmakta, sünme hızı ise artmaktadır.

Katı hal gerilim gevşemesi testinde, EVA kopolimerlerinde %50 uzama için gerekli kuvvetin azalan kristaliniteye bağlı olarak düştüğü görülmüştür. OBC yapısındaki amorf bölgelerin esnekliğinin yüksek olması neticesinde %50 uzama için gereken kuvvet miktarı ve gevşeme hızı EVA kopolimerlerinden düşüktür. EVA kopolimerlerinde, kristalin bölgelerin zincir hareketliliğini etkileyerek, oluşan gerilmenin zincir üzerinde tutulmasını sağladığı, bu sebeple VA azalıp, kristalinite arttıkça gevşeme hızının azaldığı görülmüştür. Genel olarak, OBC'nin harman yapısındaki oranı arttıkça uygulanması gereken kuvvet ve gevşeme hızları azalmış, gevşeme süreleri artmıştır.

Farklı VA içeriğinde ve değişen OBC oranlarında hazırlanan harmanların bazı fiziksel özelliklerinin incelendiği bu tez çalışmasında, EVA/OBC arasında ara yüzey yapışması ve polimerler arası uyumluluğun EVA yapısına bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Harman bileşimlerinde iki polimer arası uyumluluğun artmasına bağlı olarak kopmada uzama, sünme uzaması, darbe dayanım değerlerinin arttığı, kalıcı deformasyon değerlerinin azaldığı görülmüştür. Ayrıca EVA kopolimerlerinde VA miktarının artışı ile birlikte yoğunluk da artmaktadır (0,933-0,950 g/cm^3). Harman yapısına daha düşük yoğunluktaki OBC komponentinin girmesiyle (0,869 g/cm^3) elde edilen son ürün, kullanılan EVA kopolimerine göre daha üstün elastomerik özelliklere sahip olmasının yanında daha da hafif olacaktır.

KAYNAKLAR

[1] Harper, C., 2002, *Handbook of Plastics, Elastomers, & Composites*, 4th ed., McGraw Hill Professional, New York.

[2] Henderson, A.M., 1993, Ethylene-Vinyl Acetate (EVA) Copolymers: A General Review, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 9 (1), 30-38.

[3] DuPont™, 2012, *DuPont™ Elvax® EVA resins for Adhesives, Sealants*, http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/packaging-materials-and-solutions/packaging-materials-and-solutions-landing/documents/elvax_adhesives_wax_blends.pdf , [Ziyaret Tarihi: Ocak 2018].

[4] Repsol, 2017, *Setting the new standard in EVA and EBA*, https://www.repsol.com/imagenes/global/en/eva_eba_en_tcm14-31226.pdf , [Ziyaret Tarihi: Ocak 2018].

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

[6] Costa, M.C.B., Jardini, M., Embiruçu R. ve Filho, M., 2007, Modeling and simulation for correlation between operational conditions and end-use properties of high density polyethylene resins, *Proceedings of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6)*, Copenhagen.

[7] DuPont™, 2015, *DuPont™ Elvax® EVA Copolymer Resins Grade Selection Guide*, http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/packaging-materials-and-solutions/packaging-materials-and-solutions-landing/documents/elvax-grade-selector-guide.pdf , [Ziyaret Tarihi: Ocak 2018].

[8] Arlanxeo, 2018, *One Product - A Whole Range of Characteristics*, http://levamelt.com/about-levamelt/va-content/, [Ziyaret Tarihi: Şubat 2018].

[9] Anil Kumar, S., 2007, *Pervaporation Diffusion and Transport Through Polymer*, Tez (PhD), Mahatma Gandhi University.

[10] Eidel'nant M.P. ve Duntov, V., 1973, Electrical Properties of Ethylene Vinyl Acetate Copolymers, *Vysokomol. Soyed.*, 15 (3), 533-540.

[11] Adrianza, J.A.C., 2015, *Thermodynamic study of the Ethylene Vinyl Acetate copolymer (EVA) solution separation process*, Tez (PhD), Madrid University.

[12] Plastics Insight, 2017, *Ethylene-Vinyl Acetate (EVA): Production, Market, Price and its Properties*, https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/ethylene-vinyl-acetate/ , [Ziyaret Tarihi: Şubat 2018].

[13] Markets and Markets Research, 2016, *Ethylene Vinyl Acetate Market by Type (VLEVA, LEVA, MEVA and HEVA), by End-Use Industry (Footwear & Foam, Packaging, Agriculture, Photovoltaic Panels, Pharmaceutical, and Others), by Region - Trends & Forecasts to 2020*, https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/ethylene-vinyl-acetate-market-188576603.html , [Ziyaret Tarihi: Şubat 2018].

[14] Mordor Intelligence, 2018, *Ethylene Vinyl Acetate Market - Segmented by Grade, Application, and Geography - Growth, Trends, and Forecast (2018 - 2023)*

https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/ethylene-vinyl-acetate-market , [Ziyaret Tarihi: Şubat 2018].

[15] Maximize Market Research, 2018, *Global Ethylene Vinyl Acetate Market – Global Industry Analysis and Forecast (2018-2026) by Type, By End User and By Region*, https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-ethylene-vinyl-acetate-market/15195/ , [Ziyaret Tarihi: Şubat 2018].

[16] Merchant Research & Consulting, 2018, *Ethylene Vinyl Acetate (EVA): 2018 World Market Outlook and Forecast up to 2027*, https://mcgroup.co.uk/researches/ethylene-vinyl-acetate-eva , [Ziyaret Tarihi: Şubat 2018].

[17] Mark J.E. ve Roland, C.M., 2013, *The Science and Technology of Rubber*, 4th ed., Elsevier, Oxford.

[18] Erhard, G., 2006, *Designing with Plastics*, Hanser Publishers, Münich.

[19] Drobny, J., 2007, *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, William Andrew Publishing New York.

[20] El-Sonbati, A.Z., 2012, *Thermoplastic Elastomers*, Intech, Croatia.

[21] Theravalappil, R., 2012, *Polyolefin Elastomers: A Study on Crosslinking, Blends and Composites*, Tez (PhD), Tomas Bata University.

[22] Kear, K.E., 2013, *Developments in Thermoplastic Elastomers*, Rapra Review Reports, Shropshire.

[23] Pierro, I., 2017, Polyolefin Thermoplastic Elastomers From 1-Octene Copolymerization with 1-Decene and Cyclopentene, *European Polymer Journal*, 93, 200-211.

[24] Sastri, V.R., 2014, *Plastics in Medical Devices: Properties, Requirement, and Applications*, William Andrew Publications, Waltham.

[25] Mark J.E. ve Lal, J., 1982, *Elastomers and Rubber Elasticity*, American Chemical Society, Washington.

[26] Erkek, S., 2007, *Karbon Siyahı/Yağ ve Karbon Siyahı/Dolgu Maddesi Oranının Farklı vulkanizasyon sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR Elastomerlerinin Fiziko-Mekaniksel Özellikleri Üzerine Etkisi*, Tez (MSc), Çukurova Üniversitesi.

[27] McGrath, J.E., 1980, *Bütadiene-Isoprene Block Copolymers and Their Hydrogenated Derivatives*, U.S. Army Research Office, Virginia.

[28] Bravaya, M., 2002, Controlled Synthesis of Stereoblock Polypropylene. New Trends in the Development of Elastomers, *Russian Chemical Reviews*, 71 (1), 49-70.

[29] Arriola D.J. ve Carnahan, E.M., 2006, Catalytic Production of Olefin Block Copolymers via Chain Shuttling Polymerization, *Science*, 312, 714-719.

[30] Liu, W. ve Wang, W.J., 2014, Structure Analysis of Ethylene/1-Octene Copolymers Synthesized from Living Coordination Polymerization, *European Polymer Journal*, 54, 160-171.

[31] Chum, S.P. ve Swogger, K.W., 2008, Olefin Polymer Technologies-History and Recent Progress at The Dow Chemical Company, *Progress in Polymer Science*, 33, 797-819.

[32] Zintl M. ve Rieger, B., 2007, Novel Olefin Block Copolymers through Chain-Shuttling Polymerization, *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 333-335.

[33] Wang, L., 2015, Hereos of Chemistry, *Chemical and Engineering News*, 93 (38), 47-49.

[34] Tullo, A.H., 2010, Metallocenes Rise Again, *Chemical and Engineering News*, 88 (42), 10-16.

[35] Wittcoff, H.A., Reuben, B.G. ve Plotkin, J.S., 2013, *Industrial Organic Chemicals*, John Wiley and Sons, Inc., New Jersey.

[36] Wang, H.P., Chum, S.P., Hiltner A. ve Baer, E., 2009, Comparing Elastomeric Behavior of Block and Random Comparing Ethylene–Octene Copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 3236-3244.

[37] Khariwala, D., Taha, D., Chum, S.P., Hiltner, A. ve Baer, E., 2008, Crystallization Kinetics of Some New Olefinic Block Copolymers, *Polymer*, 49, 1365-1375.

[38] Lin, Y., Marchand, G.R., Hiltner, A. ve Baer, E., 2011, Adhesion of Olefin Block Copolymers to Polypropylene and High Density Polyethylene and Their Effectiveness as Compatibilizers in Blends, *Polymer*, 52, 1635-1644.

[39] Zhang, Z., Yu, F., Zhou, N. ve Zhang, H., 2015, Compatibilization by Olefin Block Copolymer (OBC) in Polypropylene/Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer (PP/EPDM) Blends, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 54, 159-176.

[40] Utracki, L.A., 1998, *Commerical Polymer Blends*, International Thomson Publishing, Montreal.

[41] Robeson, L.M., 2007, *Polymer Blends*, Hanser Publishers, Cincinnati.

[42] Sabzi, F. ve Boushehri, A., 2005, Compatibility of Polymer Blends. I. Copolymers with Organic Solvents, *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 492-498.

[43] Vasile, C. ve Kulshreshtha, A., 2003, *Handbook of Polymer Blends and Composites*, cilt 3A, Rapra Technology Limited, Shropshire.

[44] Thomas, S., Grohens, Y. ve Jyotishkumar, P., 2015, *Characterization of Polymer Blends*, Wiley-VCH GmbH, Weinheim.

[45] Isayev, A, 2016, *Encyclopedia of Polymer Blends*, Vol. 3, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim.

[46] Nwabunma, D. ve Kyu, T., 2008, *Polyolefin Blends*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.

[47] Münstedt, H., 2016, *Rheological and Morphological Properties of Dispersed Polymeric Materials: Filled Polymers and Polymer Blends*, Hanser Publishers, Munich.

[48] Ercan, N., 2007, *Termoplastik Poliüretan Harmanlarının Hazırlanması ve Polimer Harmanlarda Kullanımı*, Tez (PhD), İstanbul Üniversitesi.

[49] Sung, Y.T., Kum, C.K., Lee, H.S., Kim, J.S., Yoon, H.G. ve Kim, W.N., 2005, Effects of Crystallinity and Crosslinking on The Thermal and Rheological Properties of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer, *Polymer*, 46, 11844-11848.

[50] Chattopadhyay, S., Chaki, T.K. ve Bhowmick, A.K, 2001, Development of New Thermoplastic Elastomers from Blends of Polyethylene and Ethylene–Vinyl Acetate Copolymer by Electron-Beam Technology, *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 1877-1889.

[51] Kim, M.S., Park, C.C., Chowdhury, S.R. ve Kim, G.Y., 2004, Physical Properties of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer (EVA)/Natural Rubber (NR) Blend Based Foam, *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 2212-2216.

[52] Maiti, M., Vir Jasra, R., Kusum, S.K. ve Chaki, T.K., 2012, Microcellular Foam from Ethylene Vinyl Acetate/Polybutadiene Rubber (EVA/BR) Based Thermoplastic

Elastomers for Footwear Applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research,* 51, 10607-10612.

[53] Wang, W., Gong, W. ve Zheng, B., 2016, Improving Viscoelasticity and Rebound Resilience of Crosslinked Low-Density Polyethylene Foam by Blending With Ethylene Vinyl Acetate and Polyethylene-Octene Elastomer, *Journal of Vinyl & Additive Technology,* 22, 61-71.

[54] Park, S., Yim, C., Lee, B.H. ve Choe, S., 2005, Properties of the Blends of Ethylene-Vinyl Acetate and Ethylene-α-Olefins Copolymers, *Macromolecular Research,* 13 (3), 243-252.

[55] Park, S. ve Choe, S., 2005, The Compatibilizing Effect of Maleic Anhydride in Ethylene-Vinyl Acetate (EVA)/Ethylene-α-Olefin Copolymers Blends, *Macromolecular Research,* 13 (4), 297-305.

[56] Kim, D.W., Park, K.W., Chowdhury, S.R. ve Kim, G.H., 2006, Effect of Compatibilizer and Silane Coupling Agent on Physical Properties of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer/Ethylene-1-Butene Copolymer/Clay Nanocomposite Foams, *Journal of Applied Polymer Science,* 102, 3259-3265.

[57] Park, K.W., Kim, G.H. ve Chowdhury, S.R., 2008, Improvement of Compression Set Property of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer/Ethylene-1-Butene Copolymer/Organoclay Nanocomposite Foams, *Polymer Engineering and Science,* 48, 1183-1190.

[58] Lai, S.M., Li, C.H., Kao, H.C. ve Liu, L.C., 2019, Shape Memory Properties of Melt-Blended Olefin Block Copolymer (OBC)/Ethylene-Vinyl Acetate Blends, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 58 (1), 174-191.

[59] Thomas, S., 1987, Tensile Impact Strength of Blends of Polypropylene and Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer, *Materials Letters,* 5 (9), 360-364.

[60] Liu, Y., Xie, B.H., Yang, W., Zhang, W.Q., Feng, J. ve Yang, M., 2007, Morphology and Fracture Behaviour of Poly(vinyl chloride)/Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Blends, *Polymer Testing,* 26, 388-395.

[61] Liu, G., Guan, Y., Wen, T., Wang, X., Zhang, X., Wang, D., Li, X., Loos, J., Chen, H., Walton, K. ve Marchand, G., 2011, Effect of Mesophase Separation and Crystallization on the Elastomeric Behavior of Olefin Multi-Block Copolymers, *Polymer*, 52, 5221-5230.

[62] Wen, T., Zhou, Y., Liu, G., Wang, F., Zhang, X., Wang, D., Chen, H., Walton, K., Marchand, G. ve Loos, J., 2012, Epitaxial Crystallization of Olefin Block Copolymers (OBCs) on Uniaxially Oriented Isotactic Polypropylene and High-Density Polyethylene Films, *Polymer,* 53, 529-535.

[63] Wang, H., Khariwala, D., Cheung, W., Chum, S., Hiltner, A., ve Baer, E., 2007, Characterization of Some New Olefinic Block Copolymers, *Macromolecules,* 40, 2852-2862.

[64] Gupta, P., Costeux, S., Oswald, T., Cheung, Y.W., Weaver, L., Karande, S. ve Chum, S., 2007, Investigation and Modification of the Melt Rheology of Olefin Block Copolymers, *Performance Plastics & Chemicals R&D, The Dow Chemical Company*.

[65] Wu, S., Wu, J., Huang, G. ve Li, H., 2015, A Shish-Kebab Superstructure in Low-Crystallinity Elastomer Nanocomposites: Morphology Regulation and Load-Transfer, *Macromolecular Research,* 23, 537-544.

[66] Li, Z., Shi, Y., Liu, H., Chen, F., Zhang, Q., Wang, K. ve Fu, Q., 2014, Effect of Melting Temperature on Interfacial Interaction and Mechanical Properties of Polypropylene (PP) Fiber Reinforced Olefin Block Copolymers (OBCs), *RSC Advances,* 4, 45234-45243.

[67] Fu, S., Yu, B., Duan, L., Bai, H., Chen, F., Wang, K., Deng, H., Zhang, Q. ve Fu, Q., 2015, Combined Effect of Interfacial Strength and Fiber Orientation on Mechanical Performance of Short Kevlar Fiber Reinforced Olefin Block Copolymer, *Composites Science and Technology,* 108, 23-31.

[68] Chen, W.C., Lai, S.M. ve Liao, Z.C., 2016, Properties and Preparation of Olefin Block Copolymer/Thermoplastic Polyurethane Blends, *Journal of Applied Polymer Science,* 133, 43703.

[69] Wu, M., Wu, Z., Wang, K., Zhang, Q. ve Fu, Q., 2014, Simultaneous The Thermodynamics Favorable Compatibility and Morphology to Achieve Excellent Comprehensive Mechanics in PLA/OBC Blend, *Polymer,* 55, 6409-6417.

[70] DesLauriers, P.J., Rohlfing, D.C. ve Hsieh, E.T., 2002, Quantifying Short Chain Branching Microstructures in Ethylene 1-Olefin Copolymers using Size Exclusion Chromatography and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (SEC–FTIR), *Polymer,* 43, 159-170.

[71] Park, S.J., Kim, B.K. ve Jeong, H.M., 1990, Morphological, Thermal and Rheological Properties of the Blends Polypropylene/Nylon-6, Polypropylene/Nylon-6/(Maleic Anhydride-g-Polypropylene) and (Maleic Anhydride-g-Polypropylene)/Nylon-6, *European Polymer Journal,* 23 (2), 131-136.

[72] Mirabella, F.M. ve Bafna, A., 2002, Determination of the Crystallinity of Polyethylene/α-Olefin Copolymers by Thermal Analysis: Relationship of the Heat of Fusion of 100% Polyethylene Crystal and the Density, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics,* 40, 1637-1643.

[73] Lai, S.M. ve Wang, X.F., 2017, Shape Memory Properties of Olefin Block Copolymer (OBC)/Poly(e-Caprolactone) (PCL) Blends, *Journal of Applied Polymer Science,* DOI:10.1002/app.45475.

[74] Utracki, L. ve Weiss, R., 1989, *Multiphase Polymers: Blends and Ionomers,* American Chemical Society, Washington.

[75] Thomas, S., Arif P., M., Gowd, E. ve N. Kalarikkal, N., 2018, C*rystallization in Multiphase Polymer Systems,* Elsevier, Amsterdam.

[76] Jin, J., Chen, J. ve Zhang, J., 2010, Non-isothermal Crystallization Kinetics of Partially Miscible Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer/Low Density Polyethylene Blends, *Express Polymer Letters,* 4 (3), 141-152.

[77] Arnal, M.L., Matos, M.E., Morales, R.A., Santana, O.O. ve Müller, A.J., 1998, Evaluation of the fractionated crystallization of dispersed polyolefins in a polystyrene matrix, *Macromolecular Chemistry and Physics,* 199 (10), 2275-2288.

[78] Okui, N. ve Kawai, T., 1972, Crystallization of Ethylene/Vinylacetate Random Copolymers, *Die Makromolekulare Chemie,* 154, 161-176.

[79] Durmuş, A., Alanalp, M.B. ve Aydın, İ., 2019, Investigation of Rheological Behaviors of Polyolefin Blend Type Thermoplastic Elastomers for Quantifying Microstructure-Property Relationships, *Korea-Australia Rheology Journal,* 2, 97-110.

[80] Jafari, S.H., Hesabi, M.N., Khonakdar, H.A. ve Asl-Rahimi, M., 2011, Correlation of Rheology and Morphology and Estimation of Interfacial Tension of Immiscible COC/EVA Blends, *Journal of Polymer Research,* 18, 821-831.

[81] Han, C. ve Kim, J., 1987, Rheological Technique for Determining the Order-Disorder Transition of Block Copolymers, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics,* 25, 1741-1764.

[82] Walha, F., Lamnawar, K., Maazouz, A. ve Jaziri, M., 2016, Rheological, Morphological and Mechanical Studies of Sustainably Sourced Polymer Blends Based on Poly(Lactic Acid) and Polyamide 11, *Polymers,* DOI:10.3390/polym8030061.

[83] Bhowmick, A.K., 2010, *Mechanichal Properties of Polymers*, Material Selection and Corrosion, cilt 1, EOLSS Publishers/UNESCO, Singapore.

[84] Gao, X., Qu, C. ve Fu, Q., 2004, Toughening Mechanism in Polyoxymethylene/ Thermoplastic Polyurethane Blends, *Polymer International,* 53, 1666-1671

[85] Tai, C.M. ve Li, R.K.Y., 2001, Studies on the Impact Fracture Behaviour of Flame Retardant Polymeric Material, *Materials and Design,* 22, 15-19.

[86] Hong, B.K. ve Jo, W.H., 2000, Effects of Molecular Weight of SEBS Triblock Copolymer on Themorphology, Impact Strength, and Rheological Property of Syndiotactic Polystyrene/Ethylene–Propylene Rubber Blends, *Polymer,* 41, 2069-2079.

[87] Crevecour, J.J., Nelissen, L., Van der Sander, M.C.M., Lemstra, P.J., Mencer, H.J. ve Hogt, A.H., 1995, Impact Strength of Reactively Extruded PS/EPDM Rubber Blends, *Polymer,* 36 (4), 753-757.

[88] Dai, S., Ye, L. ve Hu, G., 2010, Preparation and Properties of PP/PC/POE Blends, *Polymers for Advanced Technologies,* 21, 279-289.

[89] Jafari, S.H ve Gupta, A.K., 2000, Impact Strength and Dynamic Mechanical Properties Correlation in Elastomer-Modified Polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science,* 78, 962-971.

[90] Ren, Q., Fan, J., Zhang, Q., Yi, J. ve Feng, J., 2016, Toughened Polypropylene Random Copolymer with Olefin Block Copolymer, *Materials and Design,* 107, 295-301.

[91] Ren, Q., Zhang, Q., Wang, L., Yi, J. ve Feng, J., 2017, Synergistic Toughening Effect of Olefin Block Copolymer and Highly Effective β-Nucleating Agent on the Low-Temperature Toughness of Polypropylene Random Copolymer, *Industrial and Engineering Chemistry Research,* 56, 5277-5283.

[92] Almeida, A., Possemiers, S., Boone, M., De Beer, T., Quinten, T., Van Hoorebeke, L., Remon, J. ve Vervaet, C., 2011, Ethylene Vinyl Acetate as Matrix for Oral Sustained Release Dosage Forms Produced via Hot-Melt Extrusion, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics,* 77, 297-305.

[93] Reding, F., Faucher, J. ve Whitman, R., 1962, Glass Transitions in Ethylene Copolymers and Vinyl Homopolymers and Copolymers, *Journal of Polymer Science,* 57, 483-498.

[94] A Hao, A., Chen, Y. ve Chen, J.Y., 2014, Creep and Recovery Behavior of Kenaf/Polypropylene Nonwoven Composites, *Journal of Applied Polymer Science,* DOI: 10.1002/app.40726.

[95] Baeurle, S.A., Hotta, A. ve Gusev, A.A., 2005, A New Semi-Phenomenological Approach to Predict The Stress Relaxation Behavior of Thermoplastic Elastomers, *Polymer,* 46 (12), 4344-4354.

[96] Hong, K., Rastogi, A. ve Strobl, G., 2004, A Model Treating Tensile Deformation of Semicrystalline Polymers: Quasi-Static Stress−Strain Relationship and Viscous Stress Determined for a Sample of Polyethylene, *Macromolecules*, 37 (26), 10165-10173.

[97] Obaid, N., Kortschot, M.T. ve Sain, M., 2017, Understanding the Stress Relaxation Behavior of Polymers Reinforced with Short Elastic Fibers, *Materials*, DOI:10.3390/ma10050472.

[98] Madhuchhanda, M., Sadhu, S. ve Bowhmick, A.K., 2006, Ethylene–Octene Copolymer (Engage)–Clay Nanocomposites: Preparation and Characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 603-610.

[99] Wang, C., Wang, Y., Dang, Y., Jiao, Q., Li, H., Wu, Q. ve Zhao Y., 2015, Synthesis of a Novel Titanium Complex Catalyst and Its Catalytic Performance for Olefin Polymerization, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 88 (10), 1723-1727.

[100] Latta, G., Lineberry, Q., Ozao, R., Zhao, H.Y. ve Pan, W.P., 2008, Thermal Properties of Ethylene Octene Copolymer (Engage)/Dimethyldioctadecyl Quaternary Ammonium Chloride-Modified Montmorillonite Clay Nanocomposites, *Journal of Material Science*, 43, 2555-2561.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Eylem KORKMAZ
Doğum Yeri	Çorlu, TEKİRDAĞ
Doğum Tarihi	09.10.1994
Uyruğu	☑T.C.❒ Diğer:
Telefon	+90 538 893 23 74
E-Posta Adresi	eylm.korkmz@gmail.com

Eğitim Bilgileri Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2017

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Kimyasal Teknolojiler