

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERMOPLASTİK POLİMERLER ÜZERİNE PEROKSİT ETKİSİ VE
REOLOJİK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Mert AÇIKGÖZ

Anabilim Dalı: Kimya

Programı : Fizikokimya

MANİSA 2014

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERMOPLASTİK POLİMERLER ÜZERİNE PEROKSİT ETKİSİ
VE REOLOJİK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Mert AÇIKGÖZ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 10.03.2014

Tezin Savunulduğu Tarih : 06.03.2014

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Kamil ŞİRİN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Yüksel ABALI

Prof. Dr. Ahmet TÜRK

MANİSA 2014

İÇİNDEKİLER

SEMBOL LİSTESİ.....	IV
ŞEKİL LİSTESİ	V
KISALTMALAR LİSTESİ	VII
ÖZET	IX
ABSTRACT.....	X
1. GİRİŞ	1
1.2.5 Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı	6
2.POLİPROPİLEN VE POLİETİLEN	7
2.2 Polietilen	8
2.2.3 Lineer Alçak Yoğunluk Polietilen (LAYPE)	10
2.3.1. Peroksitler	11
2.3.3.1. Polietilende Çapraz Bağlanma.....	14
4. KULLANILAN KİMYASALLAR, CİHAZLAR VE DENEYSEL YÖNTEMLER	25
4.1. Kullanılan Kimyasallar	25
4.1.1. Alçak Yoğunluk Polietilen	25
4.1.1.1. AYPE F5-21T	25
4.1.1.3. AYPE I22-19T	25
4.1.2. Organik Peroksit.....	25
4.1.2.1. Dialkil Peroksit.....	25
4.1.3. Polimer Peroksit Karışımları	26
4.2. Cihazlar.....	26
4.2.1. Ekstrüder.....	26
4.3. DeneySEL Yöntemler	26
5.DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN YORUMLANMASI.....	29

SEMBOL LİSTESİ

M_n (g/mol)	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_v (g/mol)	: Viskozite ortalama molekül ağırlığı
M_w (g/mol)	: Kütlece ortalama molekül ağırlığı
M_z (g/mol)	: z-ortalama molekül ağırlığı
T_c (°C)	: Kristallenme noktası
T_m (°C)	: Erime noktası
$\dot{\gamma}$	: Kaymada deformasyon hızı
τ	: Kayma gerilimi
η	: Viskozite
E	: Elastik modül
U	: Plastik akış

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Düz zincirli polimer.....	3
Şekil 1.2 Dallanmış zincirli polimer.. ..	3
Şekil 1.3 Çapraz bağlı polimer.....	4
Şekil 1.4 Termoset Çapraz Bağlanması.....	4
Şekil 1.5 Polimerlerin camsı geçiş ve erime sıcaklığı	5
Şekil 1.6 Polimerde molekül ağırlığı.....	6
Şekil 2.1 Propilenin polimerizasyonu	7
Şekil 2.2 Etilenin polimerizasyonu	8
Şekil 2.3 Farklı polietilen türlerine ait molekül yapıları	9
Şekil 2.4. Poliolefin zincirlerinde makroradikal oluşumu	13
Şekil 2.5 Poliolefin zincirlerindeki çift bağlar.....	13
Şekil 2.6 Polipropilen molekülünün degradasyonu	14
Şekil 2.7 Polietilen zincirinde çapraz bağlanma	14
Şekil 3.1 Paralel moleküllerin akması	18
Şekil 3.2 Maxwell ve Kelvin Cismi.....	20
Şekil 3.3 Newtonian akış reogramı	22
Şekil 3.4 Plastik akış reogramı	23
Şekil 3.5 Pseudoplastik Akış reogramı.....	24
Şekil 3.6 Dilitant akış reogramı.....	25
Şekil 4.1 Dialkil peroksit (2-5 Dimetil 2-5 di (tert-bütıl peroksi) hekzan).....	27
Şekil 5.1 Farklı sıcaklıklarda peroksitin F2-21T üzerine etkisi	31
Şekil 5.2 Farklı sıcaklıklarda peroksitin F5-21T üzerine etkisi	33
Şekil 5.3 Farklı sıcaklıklarda peroksitin I22-19T üzerine etkisi	34
Şekil 5.4 F2-21T Numunesinin kayma gerilimi- Kayma deformasyon hızı grafikleri.	35
Şekil 5.5 F5-21T Numunesinin kayma gerilimi- Kaymada deformasyon hızı grafikleri	36
Şekil 5.6 I22-19T Numunesinin kayma gerilimi - Kaymada deformasyon hızı grafikleri.....	36

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 4.1. Dialkil Peroksit içeren karışımların kodları	26
Çizelge 4.2. Reometre Cihazının Özellikleri	29
Çizelge 4.3. Reometre Cihazı Sıcaklık Aralıkları	30

KISALTMALAR LİSTESİ

AYPE	: Alçak Yoğunluk Polietilen
ASTM	: American Society for Testing and Materials
DAP	: Dialkil peroksit
DBP	: Dibenzoil peroksit
DLP	: Dilauroil peroksit
LAYPE	: Lineer Alçak Yoğunluk Polietilen
MWD	: Molekül ağırlığı dağılımı
PE	: Polietilen
PP	: Polipropilen
PVC	: Poli vinil klorür
YYPE	: Yüksek Yoğunluk Polietilen
MFI	: Melt Flow Index

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılması için destek veren, tez çalışmalarım boyunca yol gösteren ve her türlü yardımı benden esirgemeyen danışmanım Yrd. Doç. Dr. Kamil ŞİRİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yüksek lisans yapmam için bana her türlü kolaylığı gösteren Petkim Kalite Kontrol ve Teknik Servis Sorumlusu Ömer ÇENGEL' e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca bana birçok kez yardımı dokunan Celal Bayar Üniversitesi araştırma görevlisi Ali AVCI, Murat ÇANLI ve Hasan DEMİRCİOĞLU' na teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşım Burak Hüseyin DEMİR' e ve bütün dostlarıma teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca beni her zaman pozitif olarak yönlendiren ve akademik anlamda elde etmek istediğim hedeflere ulaşmamda emek sahibi olanların en başında gelen aileme verdikleri tüm desteklerden ötürü şükranlarımı sunuyorum.

ÖZET

TERMOPLASTİK POLİMERLER ÜZERİNE PEROKSİT ETKİSİ VE REOLOJİK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Mert AÇIKGÖZ

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: **Yrd. Doç. Dr. Kamil Şirin**

06.03.2014, 44 sayfa

Polimer ürünler, sanayide tek başlarına üretime katılabildikleri halde çoğu zaman çeşitli katkı ilaveleriyle güçlendirilerek kullanılırlar. Bu katkıların birçoğu polimerin yapısına katılmadan işlev görürken bir kısmı ise polimerin yapısal, dolayısıyla fiziksel özelliklerinde değişikliğe yol açarak fayda sağlar.

Literatürde organik peroksit katkıların polietilen molekülünde çapraz bağlanmaya, polipropilende ise degradasyona yol açtığı bilinmektedir. Bu çalışmada Petkim Petrokimya Holding A.Ş de tübüler yöntemle üretilen (AYPE-T) F2-21T, (AYPE-T) I22-19T, (AYPE-T) F5-21T gibi polimerlerin içerisine farklı oranlarda peroksit eklenerek her bir polimerin farklı sıcaklıklarda reolojik davranışları (Kaymada deformasyon hızı, viskozite, vizkoelastisite, kayma gerilimi) incelendi. Polimerlerin gösterecekleri newtonian, plastik akış, pseudoplastik akış, dilatant akış gibi davranışları incelendi.

Farklı molekül ağırlığı dağılımına (MWD) sahip AYPE türlerine çok az ilave edilen organik peroksit etkisi ile yapılarında çapraz bağlanma meydana gelmiştir. Çapraz bağlanma sonucunda numunelerin viskozitesinde, kayma gerilimi değerlerinde değişim gözlenmiştir. F2-21T numunesi incelendiğinde %0 peroksit katkılı numunenin viskozite ile %0,12 peroksit katkılı numunenin viskozitesi değişik değerler göstermiştir. Numune içindeki peroksit miktarı artırıldıkça meydana gelen çapraz bağlanma arttığından viskozite değerleri artış göstermiştir. Bu değişim aynı numunenin farklı sıcaklık değerlerinde de gözlenmiştir. Sabit peroksit miktarında sıcaklık artırılarak ölçüm yapıldığında viskozitenin düştüğü gözlenmiştir.

Aynı miktarda peroksit katkılı farklı numunelerin viskozitelerinin sıralaması I22-19T < F5-21T < F2-21T olarak görülmüştür. Peroksit miktarı artışıyla en fazla değişim F2-21T numunesinde en az değişim ise I22-19T numunesinde gözlenmiştir. Peroksit etkisiyle çapraz bağlanma F2-21T numunesinde diğerlerine göre daha fazla gerçekleşmiştir.

Anahtar sözcükler: Çapraz bağlanma, alçak yoğunluk polietilen, organik peroksit, reoloji

ABSTRACT

PEROXIDE EFFECTS ON THERMOPLASTIC POLYMER AND EXAMINATION OF THEIR RHEOLOGIC BEHAVIOR

Mert AÇIKGÖZ

Master of Science Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: **Asst. Prof. Dr. Kamil Şirin**

06.03.2014, 44 pages

Polymers are generally used by adding various additives to strengthen their various properties even though they can be used in the industry by their own. Many of these additives will serve without joining the structure of the polymer but some additives contribute by changing the structure and the physical properties of the polymer.

According to literature, while organic peroxides are known to cause cross-linking between polyethylene molecules, they also cause degradation with polypropylene. In this study, the effect of adding organic peroxides with different ratios on rheological behaviors (shear rate, elasticity, viscoelasticity, shear stress) of low density polyethylenes such as (AYPE-T) F2-21T, (AYPE-T) I22-19T, (AYPE-T) F5-21T at different temperatures that are produced via tubular method in Petkim's was investigated. And also, the flows such as Newtonian flow, plastic flow, pseudo plastic flow and dilatant flow that are shown by behaviors of the polymers were examined.

Cross-linking occurred in the structure of LDPE types having different molecular weight distribution (MWD) by the addition of even small amounts of peroxide. Shear stress values of the samples varied after crosslinking. Viscosity of F2-21T with %0 peroxide was different from viscosity of F2-21T with %0.12 peroxide. Increase in crosslinking because of increasing the peroxide amount in the samples showed a raise in viscosity values. The same change happened among the same sample with different temperatures. At constant peroxide ratio, the raise in temperatures caused a decrease in viscosity.

The change in viscosity of different samples with same amount of peroxide has happened as I22-19T < F5-21T < F2-21T. With increasing amount of peroxide, while the highest change has occurred in F2-21T sample, the lowest change has taken place in I22-19T sample. Ratio of peroxide has affected the crosslink at most in F2-21T sample.

Key words: Cross-linking, low density polyethylene, organic peroxide, rheology

1. GİRİŞ

1826 yılında Faraday' ın yaptığı çalışmada, etilen gazına basınç altında ışın enerjisi verilmiş ve gazın bir kısmının sıvılaştığı saptanmıştır. Ayrılan sıvı fazın çok uçucu, elementel etilen bileşiminde, fakat etilenin iki katı molekül ağırlığında bir bileşik olduğu görülmüştür. Berzelius, elde edilen yeni maddeye, etilenin bir izomeri olan bütan adını vermiştir. Daha sonra da, elementel bileşimi bir diğer madde ile aynı, fakat molekül ağırlığı o maddenin molekül ağırlığının katları olan bir maddenin polimer terimiyle tanımlanabileceği belirtilmiştir. Daha sonrasında da polimer kavramı çeşitli çalışmalarla geliştirilmiş ve bugünkü haline gelmiştir[1].

Polimer endüstrisinin, 1839' da Goodyear'ın vulkanizasyon işlemini bulmasıyla başladığı söylenebilir. 1930' lardan itibaren polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak plastiğin, alışılagelmiş malzemeler olan demir, cam, kağıt, tahta, v.s.'ye karşı alternatif bir malzeme olarak ortaya çıkmasıyla, dünyadaki üretimi ve tüketimi hızla artmış ve sektörün diğer sanayi kollarına entegrasyonu da aynı süratle gelişme göstermiştir. Yaşamımızın hemen her aşamasında karşılaştığımız çok çeşitli plastik ürünlerinin ülkemizdeki tüketimi 1 milyon ton dolayındadır.

Yün, ipek, pamuk gibi doğal polimerler insan yaşamında yüzyıllardan beri kullanılmaktayken, 1839 tarihinden itibaren plastik üretimi her yıl adeta katlanarak 1950 yılında 1.7 milyon tona, 2010 yılında ise 265 milyon tona ulaşmıştır[2]. Polimerlerin üretiminde kullanılan organik monomer ürünlerinin çoğu petrokimya sanayisinin ana hammaddelerinden olan nafta ya da doğal gazdan üretilmektedir.

Polimer malzemelerin üretim aşamalarındaki esneklik, ihtiyaca göre çok farklı yapılarda polimerlerin üretilmesine imkan sağlamaktadır. Dolayısıyla bir polimer yapısına göre sert veya yumuşak, rijit veya esnek, doğa şartlarına dayanıklı ya da biyobozunur olabilmektedir.

Polimer endüstrisinin gelişmesi ve bu sayede plastik malzeme üretiminin artması polimerlerin birçok hammaddeyle (metal, cam, ahşap, vb) rekabet eder hale gelmesine sebep olmuştur. Polimerlerin pazarda rekabetçi olmasını sağlayan bazı avantajları aşağıda sıralanmıştır:

- Düşük ağırlıkları dolayısıyla araçlarda ve nakliye esnasında yakıt tasarrufu
- Kimyasal dayanım
- İşleme kolaylığı
- Korozyona dayanıklılık
- Elektrik yalıtımı, vb.

Yukarıda bir kısmı sayılan avantajları sayesinde polimerler günümüzde hayatın ayrılmaz bir parçası haline gelmişlerdir.

1.1. POLİMERLER VE POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMALASI

1.1.1. Polimerler

Birçok monomerin birbirine kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşan büyük moleküldür. Günlük yaşantımızın her alanında yaygın olarak kullanılan plastikler, kauçuklar, lifler, boyalar, yapıştırıcılar türü malzemelerin üretiminde yararlanılan temel girdilerdir[3].

Günümüzde en çok kabul edilen polimer tanımını Carothers yapmıştır. Bu tanıma göre; bağımsız olarak var olamayan radikalleri R ile gösterirsek bir polimer -R-R-R-R- şeklinde gösterilen bir makro yapıdır[2].

1.2 Polimerlerin Sınıflandırılması

1.2.1. Polimerlerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Polimerin ana zincirini oluşturan atomların türü açısından polimerler organik ve inorganik olarak sınıflandırılır.

Organik Polimerler;

Yapılarında C, H, N, O ve halojen atomları içerebilirler. Karbon yanında genelde hidrojen atomu bulunmaktadır. Günlük hayatta kullanılan polimerlerin çoğunun ana zincirinin temel bileşeni karbon atomudur. Sentetik ve doğal polimerlerin çok büyük bir kısmı organik polimerlerden oluşmuştur. Polietilen, poliesterler, polipropilen, doğal kauçuk, selüloz v.b. gibi polimerleri organik polimerlere örnek olarak verebiliriz.

İnorganik polimerler;

Ana zincirde C atomu yerine, periyodik cetveldeki IV-VI grup elementleri silisyum, fosfor, sülfür gibi atomlar yer alır.

Barofan ve silikon bu polimer tipine örnektir.

1.2.2. Polimerlerin Bileşiklerin Kaynağına Göre Sınıflandırılması

Bileşiklerin kaynağına göre polimerler doğal, yarı sentetik ve sentetik olmak üzere sınıflandırılır.

Doğal polimerler;

Doğada canlı varlıkların yapılarında oluşan polimerlerdir. Kauçuk, protein, selüloz doğal polimerlere örnektir.

Yarı sentetik polimerler;

Doğal polimerlerin yapılarının değiştirilmesiyle elde edilen polimerlerdir. Örneğin selülozun nitrolanmasıyla selüloid elde edilmiştir.

Sentetik polimerler;

Her gün gelişen yeni polimer sentez yöntemleriyle elde edilmiş binlerce polimere yenileri ilave edilmektedir. Bu polimerler monomerden başlayarak endüstride sentezlenir. İlk sentetik polimer

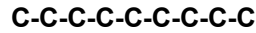
fenol ve formaldehitten sentezlenen bakalittir. Polietilen, PVC, politetrafloroetilen sentetik polimerlere örnektir [4-6].

1.2.3. Polimerlerin Zincir Şekline Göre Sınıflandırılması

Çok sayıda monomer molekülü yan yana gelerek polimer molekülünü oluştururlar. Monomer moleküllerini bir zincirin halkalarına benzetebiliriz. Bu halkalar bir araya gelerek bir zincir oluştururlar. Bu nedenle polimer molekülü yerine polimer zinciri kavramı kullanılır.

1.2.3.1. Düz Zincirli Polimerler;

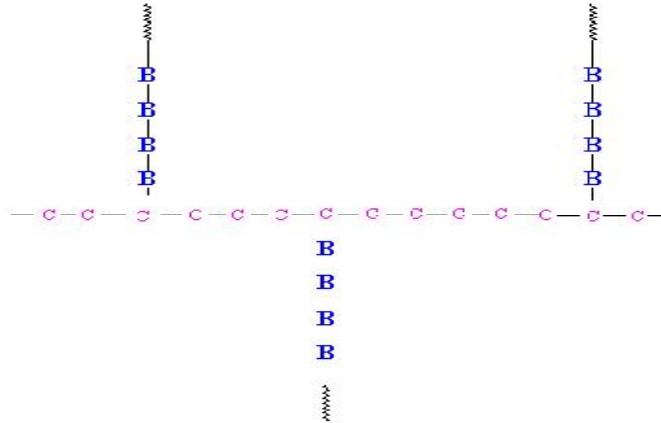
Polimerler; düz bir zincir üzerinde sıralanmıştır. Ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir. Doğrusal olan bu polimerler uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek tekrar tekrar şekillendirilebilirler. Polivinil klorür düz zincirli polimerdir [5].



Şekil 1.1 Düz zincirli polimer

1.2.3.2. Dallanmış Polimerler;

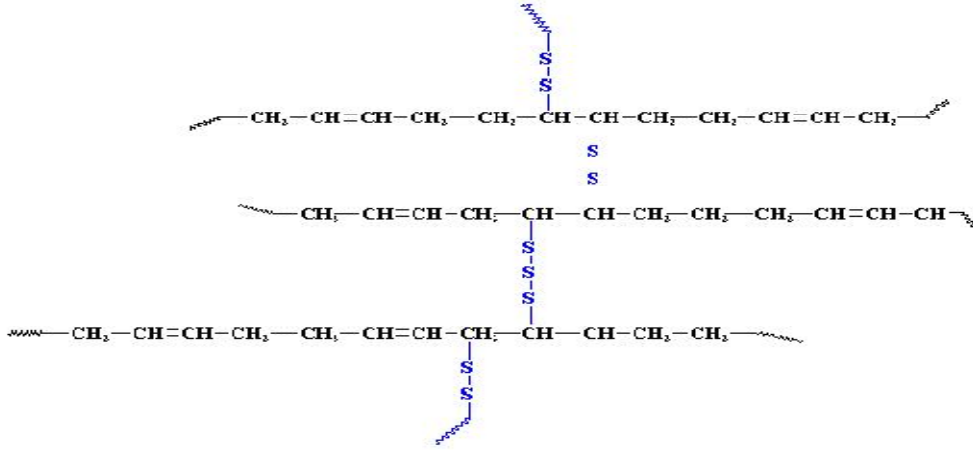
Bazı polimerlerin ana zincirlerine, kendi kimyasal yapısına benzer dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmıştır. Bu polimerlerin dallanmış zincirleri polimerizasyon sırasında yan tepkime ya da ikincil tepkimelerin oluşması sonucu meydana gelir. Yan dalların boyları aynı uzunlukta olmayabilir veya bu yan dalların üzerinde başka gruplarda olabilir



Şekil 1.2 Dallanmış zincirli polimer

1.2.3.3.Çapraz Bağlı Polimerler;

Çapraz bağlı polimerlerin bağlarında birden fazla ana zincir vardır ve bu zincirler birbirleriyle bağlı olduğundan ağ yapıda bir özellik gösterirler. Değişik uzunluktaki zincir parçalarının birbirine kovalent bağlar ile bağlı olduğu için sistem tek bir molekül gibi düşünülebilir. Bu polimer türü çözünmez, ancak uygun çözücülerde belli miktarda şişerler. Şişme yoğunluğu çapraz bağ yoğunluğu ile değişir. Çapraz bağ miktarı arttıkça polimerin çözücüdeki şişme miktarı azalır. Çok çapraz bağa sahip polimerler çözücülerden etkilenmez.

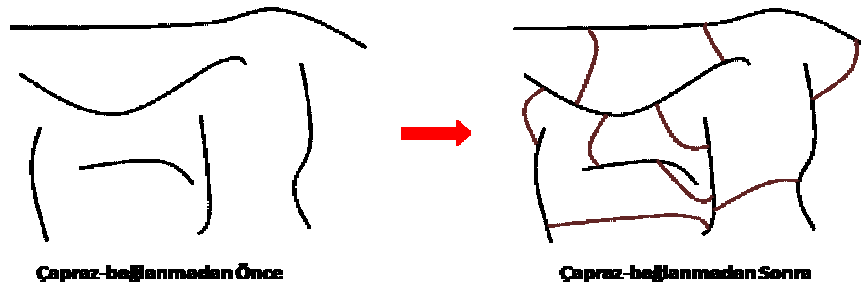


Şekil 1.3 Çapraz bağlı polimer

1.2.4.İsıl davranışlarına göre polimerler

1.2.4.1 Termoset polimerler

Kritik bir sıcaklığın üzerinde kalıcı olarak sertleşen ve tekrar ısıtıldığında yumuşamayan polimerlerdir. Termoset reçinesini çapraz-bağlantı ajanıyla karıştırdığımız zaman başlayan polimerizasyon reaksiyonu sırasında moleküller arasında sık kovalent çapraz bağlar kurulur. Bu çapraz bağların yarattığı molekül ağı (network) başta eriyebilen ve çözünebilen bir madde olan reçineyi, polimerizasyon sonunda erimeyen ve çözünmeyen bir polimer haline getirir. Bu maddeler boyutsal bir kararlılığa sahiptir ve darbe dirençleri yüksektir.



Şekil 1.4 Termoset Çapraz Bağlanması

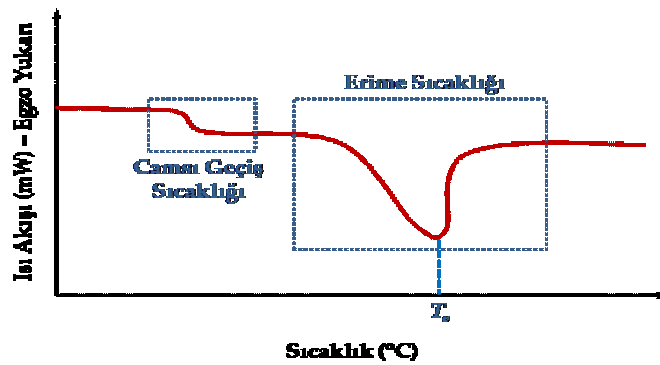
1.2.4.2. Elastomerler

Lineer polimerler olan termoplastiklerin bir alt üyesidir. Moleküler yapıda termoplastiklerden farkları C,H,S,F,O veya Cl gibi organik bileşik oluşturan elementlerden meydana gelen molekül zincirlerinin az da olsa doymamış C içeren belirli bölgelerden çapraz bağlarla bağlı olmalarından kaynaklanır. Bu özellikleri onlara yüksek oranda birim şekil değiştirme kabiliyetini kazandırır. Mekanik zorlanmalar esnasında çapraz bağlar açılmaya başlayarak tamamen kaotik düzende olan zincirlerin zorlanma yönünde istiflenmelerini sağlar, bu sebepten ötürü %1000'e kadar uzama kapasitesine sahiptirler. Zorlanma durumu ortadan kalktığında ise şekil değişimi yok olur ve eski uzunluklarına geri dönerler. Dikkat edilmesi gereken bir nokta, zorlanma doğrultusunda düzenlenen bu zincirlerin elastiklik modüllerinin de doğru orantılı olarak artmasıdır[5,6].

1.2.4.3 Termoplastik Polimerler

Genel olarak plastik adıyla da anılan termoplastikler, ısıtıldığı zaman eriyebilen ve ısıtıldığında yeniden şekillendirilebilen polimerlerdir. Bir kere eritildikten sonra enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon gibi yaygın kullanılan tekniklerle hemen hemen her türlü şekilde kalıplanabilirler. Polietilen, polipropilen, polistiren, poliakrilat termoplastik polimerlere örnektir[4].

Her termoplastik polimerin kendine özgü bir camsı geçiş sıcaklığı vardır. Eğer bünyesinde kristal yapıyı da bulunduran bir termoplastik ise, T_g'ye ek olarak geniş bir erime sıcaklığı aralığı vardır. Küçük moleküllerin aksine, tek bir molekül ağırlığında bulunmayan (yani polidispers olan) polimerler, tek bir sıcaklıkta erimezler. Büyük çoğunlukla, şekil 1.5 'de verilen grafikte görüldüğü gibi, geniş bir erime eğrisine sahip olurlar.

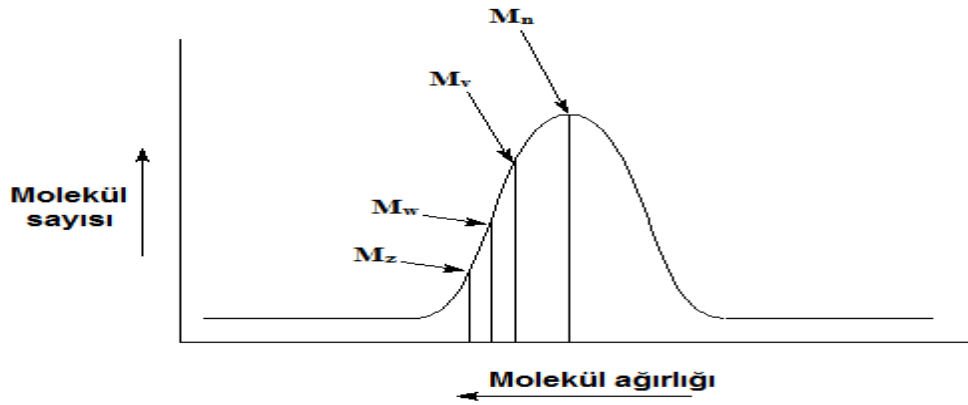


Şekil 1.5 Polimerlerin camsı geçiş ve erime sıcaklığı

1.2.5 Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı

Polimeri oluşturan polimerik zincirlerin hepsi aynı değildir. Farklılıklar zincirlerin boyutlarından ve doğrusallıktan sapmalarından kaynaklanır. Bu durum polimerizasyon işleminin istatistik oluşumunun ve kinetiğinin bir sonucudur. Bir polimerik zinciri tanımlayan en kantitatif ifade polimerizasyon derecesidir. Bir polimerdeki zincirlerin tümü söz konusu olduğunda, 'ortalama' kavramına gerek vardır. En basit ortalama yöntemi, bir kütle veya bir hacim polimerdeki toplam yapı birimleri sayısını, toplam zincir sayısına bölmektir[6].

Bir polimerin seyreltik çözeltisi santrifüje konulduğunda polimer molekülleri, santrifüj kuvvetinin etkisiyle molekül büyüklüklerine bağlı olarak dağılım gösterirler. Bu yöntemle ölçülen ortalama ağırlık türüne de z-ortalama molekül ağırlığı (M_z) adı verilir. M_z , molekül büyüklüğünün en çok önem kazandığı molekül ağırlığı türüdür.



Şekil 1.6 Polimerde molekül ağırlığı

Şekil 1.6'te molekül büyüklüğünün molekül ağırlıkları üzerine etkisi de açıkça görülmektedir. Sayıca ortalama molekül ağırlığı M_n , dağılımın molekül ağırlığı en düşük kısmında yer alırken, z-ortalama molekül ağırlığı dağılımın en yüksek kısmında yer almıştır.

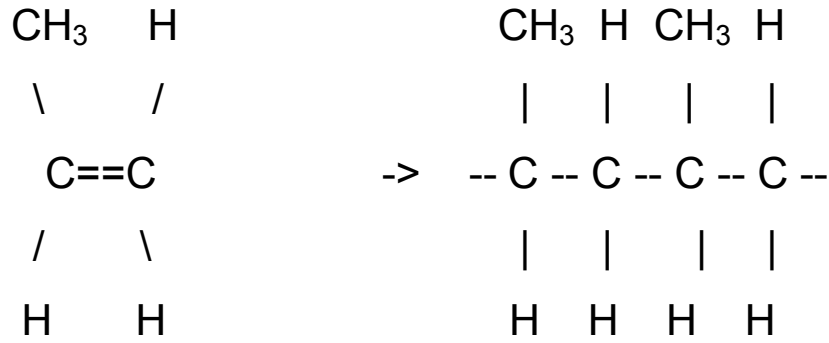
Polimerdeki molekül ağırlık dağılımı daraldıkça molekül ağırlığı türleri arasındaki mesafe de daralmakta ve ortalama ağırlık değerleri birbirlerine yaklaşmaktadır. Bu duruma bağlı olarak ortaya çıkan polidispersite kavramı da polimerin molekül ağırlık dağılımının dar ya da geniş olmasının bir ölçüsüdür. Polidispersite değeri M_w 'nin M_n 'e bölünmesi ile bulunur. Buna göre değer 1'e yaklaştıkça molekül ağırlık dağılımı daralır, 1'den uzaklaştıkça molekül ağırlık dağılımı genişler[7].

2.POLİPROPİLEN VE POLİETİLEN

2.1 Polipropilen

Otomotiv sanayinde kullanılan parçalardan, tekstil ve yiyecek paketlemesine kadar çok geniş kullanım alanı olan termoplastik bir polimerdir. Monomer propilenin polimer hale getirilmesi ile elde edilen polipropilen kimyasal solventlere (asit ve bazlar) karşı aşırı derecede dirençlidir.

Polipropilen, propilen monomerinin, kontrol edilen ısı ve basınç altında koordinasyon katalizörleriyle polimerleştirilmesiyle elde edilir.



propilen (monomer)

polipropilen (polimer)

Şekil 2.1 Propilenin polimerizasyonu

Uygulanan polimerizasyon prosesine ve kullanılan katalizör sistemine bağlı olarak, üretilen polimerin moleküler yapısı üç farklı stereokimyasal konfigürasyon gösterir. Bunlar izotaktik, sindiyotaktik ve ataktik yapılarıdır. Üretimde sindiyotaktik ve ataktik yapılar, uygun katalizör sistemlerinin ve üretim koşullarının seçimiyle en az düzeye indirilerek izotaktik yapı polipropilen elde edilir. İzotaktik polipropilenin kristallenebilir özellikte olması ticari yönden tercih edilmesini sağlar. İzotaktik polipropilen doğrusal (lineer), orta-yüksek kristalinite derecesine sahip, yoğunluğu $0,90 \text{ g/cm}^3$, erime noktası $\sim 167^\circ\text{C}$, camsı geçiş sıcaklığı -20°C dolayında olan bir polimerdir[5,6,8]

2.1.1 Kullanım Alanları, Özellikleri, İşleme Teknolojileri

Kullanım Alanları:

Polipropilenin kullanım alanları arasında başlıca, tekstil endüstrisi, kalıp endüstrisi, film ve ambalaj sanayi, otomobil endüstrisi, oyuncak sanayi, tüp boru sanayi sayılabilir.

Özellikleri:

Polipropilenin özellikleri molekül ağırlığı, kristallik derecesi, izotaktik ve ataktik komponentlerin oranına bağlıdır. Molekül ağırlığına bağlı olan erime akış indeksi (melt flow indeks, MFI veya MI) ve kristaliniteye bağlı olan izotaktik indeks (İİ) polimerin özellikleri bakımından genel bir fikir verebilir.

Erime akış indeksi değerleri, polimerin molekül ağırlığı, dolayısıyla, işlenebilirlik, kırılma dayanımı, darbe direnci, yumuşama dayanımı, sertlik ve sağlamlık hakkında bilgiler verir.

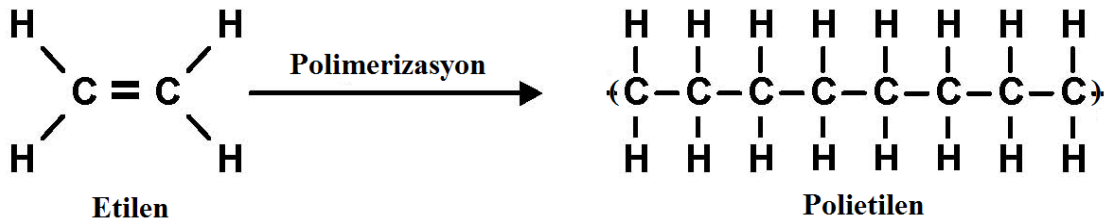
İzotaktik indeks, öncelikle kristalinite derecesi ve yoğunluk olmak üzere, darbe direnci, yumuşama noktası, sağlamlık, sertlik ve gerginlik yönünden genel bilgiler içerir.

İşleme Teknolojileri:

Enjeksiyonla kalıplama, üflemeyle (şişirme) kalıplama, vakumla şekillendirme, tübüler film (şişirme), düz film, düz iplik, boru ekstrüzyonu, levha ekstrüzyonu, metal kaplama.

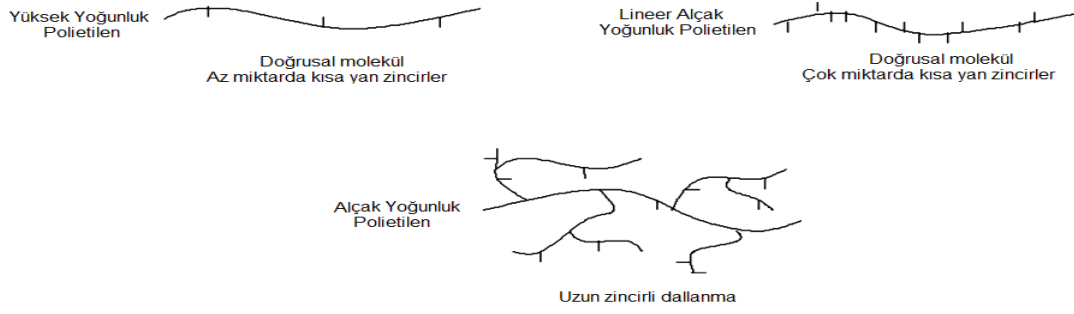
2.2 Polietilen

Etilenin polimerizasyonu sonucu oluşan bir polimer olan polietilen, plastik ürünleri arasında dünyada en yaygın kullanımı olan polimer türüdür. 2010 yılı itibarıyla Avrupa'daki plastik talebinin % 29'unu polietilen sağlamıştır[8]. Etilenin polimerizasyonu Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Etilenin polimerizasyonu

Polietilen yöntemine göre çok farklı çeşitlerde üretilmektedir. Üretim miktarlarına göre en önemli polietilen türleri Alçak Yoğunluk Polietilen, Lineer Alçak Yoğunluk Polietilen ve Yüksek Yoğunluk Polietilendir. Bu türlerin molekül yapıları Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3 Farklı polietilen türlerine ait molekül yapıları

2.2.1 Kullanım Alanları, Özellikleri, İşleme Teknolojileri

2.2.1.1. Kullanım alanları

Kağıdın yerini almakta olan YYPE, yiyecek paketlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. EVA kopolimerleri film tatbikatında üstün mekanik özellikleri ve parlaklıkları nedeniyle tercih edilirler. Ayrıca, ağır hizmet torbaları imalinde ve sıvıların paketlenmesinde kullanılır. YYPE ve AYPE ekstrüzyon kalıplama alanında çok yaygın kullanılır. YYPE, kasa, yeraltı kanalları ve büyük boy eşya yapımında; AYPE ise, esneklik, sertlik ve parlaklık istenen yerlerde kullanılır. Şişirme ile imalat yapılan teknolojiye ise yaygın olarak YYPE kullanılmaktadır[9].

2.2.1.2. Özellikleri

Polietilen sağlam, asit-baz çözücülerine dayanıklı, dielektrik özellikleri üstün, çevre şartlarına dayanıklı ve kolay işlenebilir bir polimerdir. Polimer zincirindeki dallanmalar kristalliğin derecesini tayin eder. Lineer ve yüksek yoğunluklu polietilende dallanma çok az olup molekül yapısı doğrusaldır. Dallanmanın az olduğu molekül yapılarında kristalinite genellikle daha fazladır. Polimer içindeki kristallik arttıkça sertlik artar, mekanik ve kimyasal özellikler iyileşir ve sıvı ile gazlara karşı dayanıklılık artar.

Polimerleri en iyi tanımlayan özelliği o polimerin ortalama molekül ağırlığıdır. Ortalama molekül ağırlığı, yaklaşık olarak erime indeksiyle belirlenir. Erime indeksi molekül ağırlığıyla ters orantılıdır. Yüksek molekül ağırlıklı PE'lerin sertliği ve sağlamlığı daha fazla, erime akış indeksleri (MFI) daha düşüktür. Genellikle bütün polimerler için geçerli olan kurala göre, yüksek molekül ağırlığı düşük erime akış indeksi ile eşdeğerdir.

2.2.1.3. İşleme teknolojisi:

Film ekstrüzyonu, ekstrüzyonla kağıt metal kaplama, şişirme ile kalıplama. rotasyonel kalıplama, enjeksiyonla kalıplama, toz kaplamalar, tel ve kablo imali, boru hortum imalatı, köpük film imalatı

2.2.2 Alçak Yoğunluk Polietilen (AYPE)

Alçak yoğunluk polietilen etilenin yüksek basınçta peroksit katalizörler yardımıyla polimerizasyonu sonucu oluşur. Otoklav ve tübüler proses olmak üzere iki çeşit üretim yöntemi vardır.

Otoklav proste 15 - 30 bar civarında reaktöre gelen etilen gazının basıncı kompresörler yardımıyla 1000 barın üzerine çıkarılır. Bu basınçta 170 - 310°C sıcaklık aralığında peroksit katalizörler ile tepkimeye girerek polietilene dönüşür. Reaksiyon verimi % 20 civarındadır[10].

Tübüler proste ise polimerizasyon yaklaşık 2 km uzunluğundaki bir boru hattında gerçekleştirilir. Etilen yaklaşık 17-22 bar aralığında üretim sürecine girer. Birincil kompresörde etilenin basıncı 3 kademe sonunda yaklaşık 250 - 280 bara çıkarıldıktan sonra ikincil kompresöre gelir. İkincil kompresörde iki kademedeki reaksiyon basıncı yaklaşık 2500 bara, sıcaklık ise 170°C'ye yükseltilir ve etilen reaktöre gönderilir. Reaktörde peroksit katalistler yardımıyla reaksiyona giren etilen polietilene dönüşür[11].

Alçak yoğunluk polietilen 0.915 - 0.930 g/cm³ yoğunluğa sahip esnek bir polietilen türüdür. Molekül yapısı dallanmış şekilde olduğundan kristallenme oranı nispeten düşüktür. Erime noktası 110°C civarındadır.

2.2.3 Lineer Alçak Yoğunluk Polietilen (LAYPE)

Lineer alçak yoğunluk polietilen etilenin α -olefinlerle (1-büten, 1-hekzen, 1-okten gibi) Ziegler-Natta ya da metalosen katalizörleri eşliğinde düşük basınçta kopolimerizasyonuyla üretilir. Yapısı doğrusal olmasına rağmen içeriğinde bulunan çok sayıda kısa zincirli dallanmalar sebebiyle yoğunluğu düşüktür.

Lineer alçak yoğunluk polietilen, alçak yoğunluk polietilene nazaran daha güçlü fiziksel özelliklere sahip olmasına rağmen işlenmesi daha zor bir polietilen türüdür. Sanayide genellikle alçak yoğunluk polietilen ile karıştırılarak kullanılır. 120°C civarında erime noktasına sahip olan türün yoğunluğu 0.915 - 0.925 g/cm³ aralığındadır[12].

2.2.4 Yüksek Yoğunluk Polietilen (YYPE)

Etilenin Ziegler-Natta katalizörleri eşliğinde düşük basınçta polimerleştirilmesi sonucu yüksek yoğunluk polietilen elde edilir. Reaksiyonda katalizör olarak titanyum tetraklorür ve yardımcı katalizör olarak trietil alüminyum kullanılır. Reaksiyon 70 - 80°C sıcaklık ve 8 bar basınç altında gerçekleştirilir[13].

Yüksek yoğunluk polietilenin yoğunluğu 0.945 g/cm³'ün üzerindedir. Molekül yapısı alçak yoğunluk polietilenin aksine doğrusaldır. Dallanma fazla görülmez. Erime noktası 130°C civarındadır.

2.3. PEROKSİTLERİN POLİETİLEN ÜZERİNE ETKİSİ

2.3.1. Peroksitler

Hidrojen peroksitten türediği göz önüne alınabilen, peroksi (–O–O–) grubu bulunduran kimyasal bileşiklerdir. Hidrojen peroksitteki bir veya iki hidrojen yerine organik veya anorganik bir grubun geçmesiyle peroksit bileşik meydana gelir. Peroksitler, oksidasyon, polimerizasyon ve oksijen üretme gibi çeşitli reaksiyonlarda kullanılır.

2.3.1.1. Anorganik peroksitler

Persülfatlar, amonyum persülfatların veya sulu sülfürik asidin elektrolitik oksidasyonu ile elde edilir. Persülfat asidi ($H_2S_2O_8$) ticari maksatla kullanılmaz. Beyaz bir katı olan amonyum persülfat, polimerizasyon katalizörü, boya ilacını oksitlemede, metallere aşındırarak şekiller yapmakta, laboratuvarlarda oksidan olarak kullanılır. Potasyum persülfat butadien-sitiren kauçuğu imalatında, çok az miktarda saç beyazlatmada kullanılır.

2.3.1.2. Organik peroksitler

Anorganik peroksitten çok fazla tehlikeli olan organik peroksitlerin birçoğu, yanabilen veya patlayabilen madde olduklarından kullanılışları sınırlıdır. Organik peroksitler genellikle organik maddenin H_2O_2 ile reaksiyonundan elde edilir. Ticari maksatla yalnız perasetik asit ($CH_3(C=O)OOH$) elde edilir. Bu bileşik en çok, bakteri, mantar öldürmekte ve sterilizasyonda, hidroksillendirilmiş ve epoksillendirilmiş bileşiklerin elde edilmesinde kullanılır. Diğer önemli organik peroksitlerden dibenzoil peroksit, polimerizasyonda ve toz beyazlatıcı olarak kullanılır ve kısmen hidroperoksittir[4,14].

Polimer endüstrisinde organik peroksitler çapraz bağlanma, zincir-bölünmesi ya da aşılama (grafting) reaksiyonlarında sıklıkla kullanılır. Pratikte organik peroksitlerin kullanımı iki temel özellik ile karakterize edilir.

- Peroksit, poliolefin iskeletinden hidrojen atomları koparabilecek serbest radikallere parçalanır.
- Reaksiyonlar polimer eriyiğinin içerisinde yüksek sıcaklıklarda ($150 - 300^\circ C$) gerçekleşir ve reaksiyon zamanı çok kısadır.[4].

2.3.3. Degradasyon ve çapraz bağlanma

Polimerin üretiminden işlenişine, son ürün olarak kullanımından geri dönüşümüne kadar giden hayat döngüsünde çeşitli etkileşimler görülmekte, hatta bu zarar verici etkileri ortadan kaldırmak için ciddi çalışmalar yapılmaktadır[15]. Ancak bu etkiler kontrollü bir şekilde kullanıldıklarında polimerin yapısını ve özelliklerini çeşitlendirmek için çok yararlı araçlar olabilir.

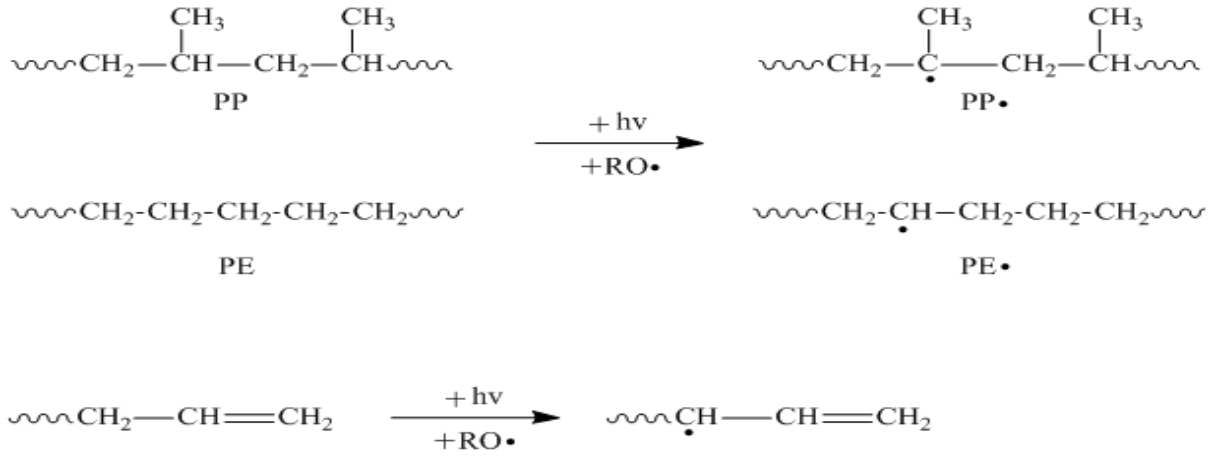
Düz zincirli bir yapıdan başlandığında poliolefinin moleküler ağırlığını etkileyen iki zıt etkileşim vardır:

- Çapraz bağlanma, düz zincirli polimeri üç boyutlu bir yapıya dönüştürür.
- Degradasyon, polimer zincirlerini kırarak polimerin ortalama molekül ağırlığını düşürür.

Poliiolefinlerde molekül ağırlığı değiştirme amaçlı yapılan bütün modifikasyonlar işlemin bir aşamasında poliolefin makroradikallerinin oluşumunu içerir. Makroradikallerin ne tür bir tepkimeye gideceği birçok faktöre bağlı olsa da poliolefin türü bu konudaki en önemli parametre olarak gözükmemektedir. Makroradikaller bir kere oluştuktan sonra zincir kırılması, dallanma, çapraz bağlanma gibi birçok farklı reaksiyonlar yapabilir. Polipropilen zincirleri daha çok degradasyona yatkınken, polietilen zincirleri arasında görülen etki ise ağırlıklı olarak çapraz bağlanmadır [16-18].

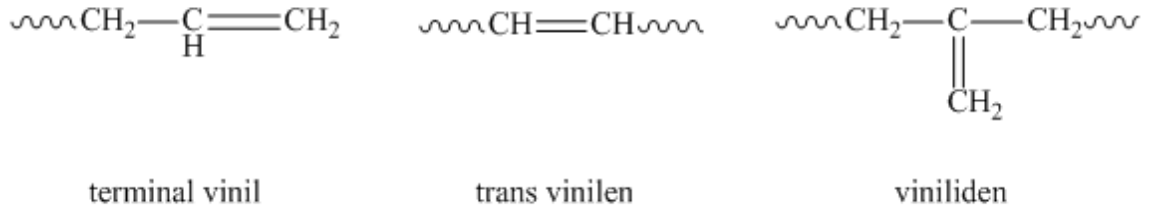
PP-PE blendlerine peroksitlerin etkisini inceleyen başka bir çalışmada, bu iki polimerin karışımı sayesinde PP ve PE'deki farklı etkileşimlerin dengelenip dengelenmeyeceği incelenmiştir. Teoride karışım halinde iken PP ve PE radikallerinin birleşerek PE-g-PP makromoleküllerine dönüşeceği düşünülebilir. Ancak bu reaksiyonun gerçekleşebilmesi için PP-PE blendlerinde PP ve PE'nin birbiri içerisinde tam karışması ve homojen bir eriyik olması gerekmektedir. Nitekim çalışma sonucunda PP-PE blendlerine eriyik halde peroksit ilave edildiğinde PP'nin degradasyona uğradığı, PE'nin ise çapraz bağlanma yaptığı dolayısıyla birbirlerinden bağımsız olarak hareket ettikleri görülmüştür. Bu durum blendlerin eriyik halde homojen olmadığını ve iki faz içerdiğini göstermektedir. Ancak PE ve PP eriyik halde karıştırılmak yerine yüksek sıcaklıkta triklorobenzen içerisinde çözülerek peroksitle muamele edildiğinde PP degradasyona uğramış ancak aşılama reaksiyonları sayesinde PE'nin çapraz bağlanması engellenmiş ve PE-g-PP makromoleküllerinin oluştuğu görülmüştür [17].

Poliiolefinlerde makroradikal oluşturmak için farklı yöntemler (radyasyon, peroksit, vb) vardır. Hangi yöntem kullanılırsa kullanılsın makroradikallerin oluşumu poliolefin yapısına bağlıdır. C-H bağı kırıldıktan sonra oluşacak olan makroradikalın kararlılığı ve reaktivitesi bu konudaki en belirleyici etkindir. Radikal kararlılığından dolayı tersiyer bir alkandan (R_3C-H) hidrojen koparmak sekonder bir alkandan (R_2C-H), sekonder bir alkandan hidrojen koparmak ise primer bir alkandan (RCH_2-H) daha kolaydır. Dolayısıyla primer alkanın bu yapılar arasında reaktifliği en düşük yapı olduğu söylenebilir. Bu açıdan bakıldığında peroksit radikalleri doymuş poliolefinlerde tersiyer hidrojen atomlarını tercih edecektir. Ancak lineer polietilen gibi yapılardaki sekonder hidrojen atomlarının bolluğu ve agresif reaksiyon şartları sekonder hidrojen atomlarının da koparılmasına yol açmaktadır. Poliolefinlerde makroradikallerin oluşumu Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Poliolefin zincirlerinde makroradikal oluşumu

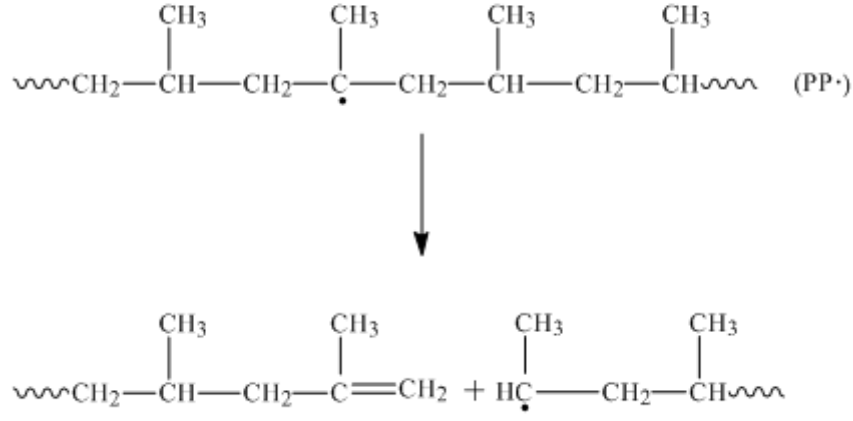
Poliolefin zincirlerindeki C=C bağları hidrojen koparılması için diğer tercih edilir bölgelerdendir. Terminal vinil grupları baskın olsa da lineer polietilen zincirleri (YYPE, LAYPE) çift bağların her üç türünü de içerebilir (Şekil 2.4). Ancak alçak yoğunluk polietilende sadece terminal vinil grupları bulunur. Hem lineer hem dallanmış yapıdaki polietilende peroksitle çapraz bağlanma esnasında terminal vinil gruplarının sayısında hızlı bir düşüş olmaktadır. Çapraz bağlanmanın etkinliği büyük oranda bu vinil gruplarına bağlıdır[19].



Şekil 2.5 Poliolefin zincirlerindeki çift bağlar

Oluştuktan sonra poliolefin makroradikalleri iki tip reaksiyona uğrarlar: Zincir bölünmesi (degradasyon) veya moleküler büyüme reaksiyonları (dallanma, çapraz bağlanma). Bu reaksiyonların olma ihtimali makroradikallerin doğasına, dolayısıyla polimer iskeletinin yapısına bağlıdır.

Zincir bölünmesi bir makroradikalın yanındaki C-C bağının daha küçük iki parçaya bölünme eğilimi göstermesiyle olur. Bu durum polipropilende tipiktir çünkü polipropilen molekülünde oluşan tersiyer radikal polietilendeki sekonder radikalden daha az reaktiftir (Şekil 2.6). Dolayısıyla iki PP makroradikalının birbiriyle birleşme ihtimali düşüktür.



Şekil 2.6 Polipropilen molekülünün degradasyonu

Polietilende ise durum farklıdır. Daha reaktif olan makroradikaller birbirleriyle birleşme ve uzun zincirli dallı bir yapı oluşturma eğilimindedir. Eğer ki makroradikaller birleşme yoluyla yok olmaya devam ederlerse sonuçta çeşitli çapraz bağlanma seviyelerine sahip üç boyutlu bir ağ yapısı oluşabilir (Şekil 2.7). Polietilen makroradikalleri allilik hidrojenin kopmasıyla oluşmuşsa oluşan çapraz bağlı yapı da trans vinilen C=C bağı içerebilir.



Şekil 2.7 Polietilen zincirinde çapraz bağlanma

2.3.3.1. Polietilende Çapraz Bağlanma

Dünyada plastiklere olan talep her yıl giderek artmaktadır. 2010 yılında bu talep hacminin % 63'ünü poliolefinler üstlenmiştir. Poliolefinler arasında en büyük pazar payını ise polietilen elinde bulundurmaktadır[20].

En basit monomer olan etilenden başlayıp sadece üretim esnasındaki reaktör şartlarını oynayarak farklı yapıda polietilen türleri üretmek mümkündür. Reaktörde üretilen farklı türler haricinde üretim sonrasındaki modifikasyonlar ve çeşitli kimyasal reaksiyonlardan faydalanılarak polietilenin özellikleri (yüksek sıcaklık dayanımı, kimyasallara karşı daha iyi direnç, vb) iyileştirilebilir hatta yeni özellikler ekleyerek uygulama potansiyeli artırılabilir.

Çapraz bağlanma, fiziksel özelliklerde değişikliklere yol açan, zincirler arası reaksiyonlar vasıtasıyla üç boyutlu polimer yapısının oluşmasına verilen isimdir[21]. Çapraz bağlar

polimerdeki reaktif bölgelerin (örn: C=C çift bağları gibi) birbiriyle tepkimeye girmesi sonucu oluşur. Çapraz bağlanma sonucu oluşan üç boyutlu yapı polietilenin mekanik, termal ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilir.

Polietilenin doymuş ve hiçbir fonksiyonel grup içermeyen hidrokarbon zincirleri, radyasyon, organosilanlar ya da peroksitler etkisiyle çapraz bağlanabilir [14].

2.3.3.2 Peroksit Etkisiyle Çapraz Bağlanma

Polietilen zincirleri arasında çapraz bağ oluşturan üçüncü yöntem organik peroksitlerin termal olarak bozunmasına dayanır. Organik peroksitler aracılığıyla çapraz bağlanma üç temel aşamada gerçekleşir:

- Peroksitin homolitik olarak serbest radikallere parçalanması (bkz. Şekil 2.4)
- Polietilen zincirinden hidrojen koparılması ve makroradikal oluşumu (bkz. Şekil 2.6)
- İki makroradikalin birleşerek C-C çapraz bağ oluşturmaları (bkz. Şekil 2.7)

Organik peroksitlerin belirli sıcaklıklarda yapılarındaki O-O bağının bozunması sonucu ortama verdikleri radikaller, bulundurdıkları serbest elektron sebebiyle çok aktiftirler. Eriyik haldeki polimerlerde aktif haldeki bu radikaller polietilen zincirinden kopardıkları hidrojen atomuyla makroradikallerin oluşmasına yol açarlar. Peroksitin bozunması ve serbest radikallerin hidrojen koparma gücü, peroksitin yapısıyla ilgilidir.

Hızlı hidrojen koparılması düşük kararlılığa dolayısıyla yüksek reaktivliğe sahip radikaller tarafından gerçekleştirilir. Metil ve alkoksi radikalleri bu anlamda çapraz bağlanma, degradasyon ve grafting reaksiyonları için uygundur. Ancak, dallanmış karbon radikalleri (örn: etil radikali) hidrojen koparmada pek etkili değildirler. Örneğin hem DTBP, hem de DTAP bozunduklarında bir alkoksi radikaline, oluşan alkoksi radikali ise bozunarak bir alkil radikali ve asetona dönüşür. DTBP'de reaksiyon ortamında ya t-bütoksi radikali ya da metil radikali bulunur. DTAP'de ise alkoksi radikalinin bozunma hızı yüksek olduğundan etil radikali ortamdaki ana radikal türüdür. Etil radikalinin nispeten kararlılığı DTAP'nin hidrojen koparmada daha etkisiz olmasına yol açmaktadır[22].

Polietilende çapraz bağlanmayı etkileyen üç ana parametre vardır:

- Molekül ağırlığı (M_n)
- Vinil gruplarının sayısı
- Uzun zincirli dallanma sayısı

Molekül ağırlığının doğrudan etkisi şudur: M_n arttıkça numunedeki ısı deformasyonun sağlanması için daha az peroksit gereklidir, çünkü hali hazırda belli bir ağ yapısında bulunan polimer zincirlerini birkaç çapraz bağlanma noktasıyla bağlamak daha kolaydır. Vinil gruplarının doğrudan etkisi ise belli oranda peroksit bozunduğunda vinil gruplarının sayısı ile orantılı olarak

Çapraz bağlanma noktaları oluşmasıdır. Hem lineer hem dallanmış polietilende peroksitle çapraz bağlanmada terminal vinil gruplarının sayısında hızlı bir dışuş olması da bu durumu doğrulamaktadır. Belli bir moleköl ağırlığında uzun zincir dallanmanın artması polimer molekölünün küçülmesine sebep olur. Bu durum moleküler arası etkileşimden ziyade molekül içi etkileşimlerin artmasını sağlar. Bunun sonucunda alçak yoğunluk polietilende molekül içi bağlanma olasılığı lineer alçak yoğunluk polietilene nazaran daha yüksektir. Çapraz bağlanmanın olabilmesi için iki farklı zincirin birbirine bağlanması gerektiği dışnlrse lineer alçak yoğunluk polietilenin bu anlamda alçak yoğunluk polietilenden daha etkin olacağı söylenebilir. Ancak bu durum daha yüksek oranda peroksit kullanarak ya da zincire doymamış vinil ilavesiyle tersine çevrilebilir. Örneğin polietilen ile 1,9 dekadienin kopolimerizasyonu sonucu oluşan doymamış alçak yoğunluk polietilen lineer alçak yoğunluk polietilenle kıyaslandığında sahip olduğu çok sayıda vinil grubuna bağlı olarak çok daha etkin şekilde çapraz bağlanma yapabilmektedir[23].

3.POLİMERDE REOLOJİ

Reoloji, malzemelerin akış özellikleri ve deformasyonu ile ilgili kavramlardır. İster katı ister sıvı olsun her malzeme gerilme altında şekil değiştirir. Malzemelerin kendi ağırlığı da gerilme oluşturan bir unsurdur. Bu nedenle her malzeme dış yükleme olmasa da deformasyona uğrar. Fakat katı cisimler için kendi ağırlığından kaynaklanan deformasyon miktarı ihmal edilebilecek kadar küçüktür[24].

Reoloji, malzemelerin üretim aşamasında hem de bitmiş ürün özelliklerinin belirlenmesinde önemlidir. Dış kuvvetlerin etkisi altında akışkanın nasıl davranacağı tümüyle moleküler yapısına bağlıdır. Basit, küçük moleküllerden oluşan akışkanların uğradığı deformasyon $\gamma (= dx/dy)$, kayma gerilimiyle doğru orantılıdır. Kuvvet sürekli olarak uygulandığı zaman, yaratılan hız gradyanı $\dot{\gamma} (= dV/dy)$ de kayma gerilimiyle doğru orantılı olarak değişir:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} = d (dV/dy) \quad (1)$$

Uygulanan kayma gerilimiyle içinde yaratılan hız gradyanı arasında doğrusal ilişki bulunan akışkanlar newtonian akışkanları olarak tanımlanır. Reoloji, Newton kuralına uymayan akışkanların kayma gerilimine karşı davranışının incelenmesini, ölçülmesini ve modellenmesini kapsar[22,25,26].

Reoloji, baskı kalıplama ve enjeksiyon kalıplama gibi kompozit işleme işlemlerinde boşluk oluşumunu etkiler. Reolojik ölçümler, çok fazlı bir karışımın farklı bileşenlerinin etkileşiminin ve bu tür malzemelerin akış ve diğer özellikleri üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesi ve anlaşılması için kullanılır. Hammadde ve ürünün son halinin kalitesini değerlendirmek ve işlenmesi sırasındaki tutumunu tahmin etmek açısından önemlidir.

3.1. Reolojik özellikler

3.1.1. Kaymada deformasyon hızı(shear rate)

Gerilim, düzlemlerin yer değiştirmesine neden olur. Düzlemlerin kayma hızının düzlemler arasındaki dik uzaklığa oranıdır.

$$\dot{\gamma} = d_v / d_H \quad (2)$$

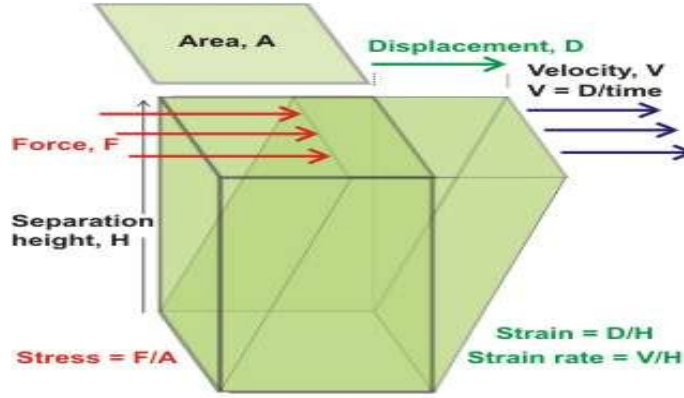
$\dot{\gamma}$ Kaymada deformasyon hızı değeri, V düzlemler arası kayma hızı, H düzlemler arasındaki akışa dik yöndeki uzaklık.

3.1.2. Kayma gerilimi (shear stress)

Bir yüzeye etkiyen net bileşke kuvvetin yüzeye paralel bileşeninin yüzeyde oluşturduğu gerilmedir.

$$\tau = F/A \quad (3)$$

τ kayma gerilimi değeri, F yüzeye uygulanan kuvvet, A yüzey alanı



Şekil 3.1 Paralel moleküllerin akması

3.1.3. Viskozite

Yukarıdaki gibi paralel molekül tabakalarından oluşmuş bir şekil düşündüğümüzde, en üstteki sıvı tabakası sabit bir hızla (1 cm/sn) hareket ettirildiğinde, diğer bütün tabakalar, en alttaki sabit tabakaya uzaklıkları ile orantılı bir hızla hareket edecektir. Her tabakanın farklı ivmesi olacaktır. Sıvının iç sürtünmesine bağlı olarak da, kuvvetin uygulandığı tabakaya yakın olan tabakalar hızlı, uzak olanlar yavaş hareket edeceklerdir. Sıvı bloğunun sabit olan alt tabakasının yerinde durabilmesi için uygulanan F kuvvetine ters yönde ve eşit değerde bir kuvvete ihtiyaç duyulacaktır. İhtiyaç duyulan bu kuvvete **viskozite** denir.

Newton'un viskozite kanununa göre, bir akışkanın molekülleri arasındaki kayma hızı veya deformasyon hızı, kayma gerilmesi ile doğru orantılıdır. Kayma hızı - kayma gerilmesi eğrisi lineerdir ve orjinden geçer [17,22].

$$\tau = \eta \gamma' \quad (4)$$

τ kayma gerilmesi, η viskozite, γ' ise kayma deformasyon hızı.

3.1.4. Elastisite

Elastisite modülü, malzemenin dayanımının (mukavemetinin) ölçüsüdür. Kimi kaynaklarda Young modülü olarak da geçer. Elastik deformasyondaki birim uzama ile normal gerilme (çekme ya da basma gerilmesi) arasındaki doğrusal ilişkinin bir sonucu olup bir birim uzama başına gerilme olarak tanımlanır. Elastisite modülünün birimi N/m^2 'dir. Örneğin, yapı çeliği için elastisite modülü Eçelik= 2×10^5 MPa, alüminyum için Ealüminyum= 7×10^4 MPa 'dir. Birim uzama ile normal gerilme (çekme ya da basma gerilmesi) arasındaki doğrusal ilişki şöyle tanımlanabilir:

$$\text{Elastisite Modülü (E)} = \text{Normal Gerilme } (\sigma) / \text{Birim Uzama } (\epsilon) \quad (5)$$

Bir cismin elastisite modülü arttıkça o cismin elastik özelliği azalır. Malzemelerin elastisite modülü sıcaklıkla ters orantılıdır. Yani bir malzemenin sıcaklığı arttıkça elastisite modülü azalır[27].

3.1.5. Viskoelastisite

Hem viskoz hem de elastik özellik gösteren maddelerin karakteristik özelliğidir. Bu tip maddeler ne tam olarak sıvı ne de tam olarak katıdır.

Polimer moleküllerinin özgün özelliklerinden biri de viskoelastik mekanik davranış göstermeleridir. Viskoelastik özellik, polimer moleküllerinin mekanik davranışının, uygulanan kuvvetin ya da deformasyonun uygulama hızına, sıcaklığına ve süresine bağlı olmasıdır. Bütün malzemeler bir dereceye kadar viskoelastik davranışa sahip olsalar bile, uzun molekül zincirlerine sahip polimerlerin viskoelastik davranışları diğer malzemelere oranla daha belirgindir. Buradaki en önemli etmen polimer zincirlerinin diğer malzemelerin aksine uzun makromoleküllerden oluşması ve zincirlerin birbiri arasında dolanması ve birbiriyle etkileşim içinde olmasıdır[30].

Polimerlerin viskoelastik özelliklerini incelemek için gerilim-gevşeme (stress relaxation) ve sünme (creep) testleri kullanılır. Gerilim-gevşeme testine tabi tutulan polimer, hızla belirlenen bir uzunluğa çekilir, bu uzunlukta sabit olarak tutulurken üzerindeki gerilme kuvvetinin değişimine bakılır. Bu test sırasında malzemenin uzunluğu sabit kaldığı için makroskopik olarak bir değişim görülmez. Genellikle bu deneyler sabit bir sıcaklık altında yapılır. Sünme testinde ise, bir malzemeye sabit gerilme kuvveti uygulanır ve malzemenin uzaması zamana bağlı olarak incelenir.

Gerilme-gevşeme ve sünme gibi testleri modellemek için yay ve yağ kutusu cisimlerinden faydalanılabilir. Bu testlerde görülen karmaşık malzeme davranışlarının bir kısmını bu iki cismi kullanarak elde etmek mümkündür. Geliştirmesi muhtemel düzenlemeler içinde en basit iki dizilim, bu cisimleri birbirlerine paralel ve seri olarak bağlamaktır.

3.2. Sıcaklığın Viskoziteye Etkisi

Sıcaklık ile viskozite arasındaki ilişki Arrhenius eşitliği ile açıklanır:

$$\eta = A e^{E_v/RT} \quad (6)$$

Burada, η , viskozite; A, sıvının molekül ağırlığına ve molar hacmine bağlı sabit; E_v , aktivasyon enerjisi; R, gaz sabiti; T, mutlak sıcaklıktır.

Farklı sıcaklıklarda ölçülen viskozite değerlerinin logaritmasının $1/T$ ye karşı grafiklenmesi sonucunda elde edilen doğrunun eğim ve kesişim değerinden sıvının aktivasyon enerjisi (E) ve A hesaplanabilir.

3.3. Akışkanlık çeşitleri

Akan bir akışkanın davranışı, katı-sınırlamaların etkisinde olup olmamasına göre değişir. Sabit duvarların etkisinde olmayan bir akışkanda kayma ve kayma gerilimleri bulunmaz.

Sıkıştırılmayan ve kayma etkisi olmayan bu tip akışkanlara "potansiyel akışkan" denir; bunlar Newtonian mekaniğine ve kütle korunumu ilkesine uyarlar.

Potansiyel akışın iki önemli özelliği vardır:

1. Akım içinde sirkülasyon ve karışma yoktur,
2. Sürtünme doğmaz, dolayısıyla mekanik enerji ısıya dönüşmez.

Düşük hızlarla akan veya yüksek viskoziteli akışkanlar hariç, katı sınırın akış üzerindeki etkisi, tüp duvarına bitişik bir sıvı tabakasında kalır. Bu tabakaya "sınır tabakası" denir ve sınır tabakasının dışında potansiyel akış varlığını sürdürür. Akma işlemi iki kısımda ele alınır:

1. Sınır tabakası,
2. Kalan kısım.

Bazı hallerde sınır tabakası ihmal edilir ve akışın sadece potansiyel olduğu kabul edilebilir. Oysa borulardan olan akışlarda sınır tabakası tüm kanalı kaplar; böyle durumlarda potansiyel akış bulunmaz.

Duvarların akışkan akımını etkilemesiyle hız-dalgalanması ve kayma-gerilimi alanlarında birleşme, türbülens başlaması, sınır tabakaları oluşması ve büyümesi, sınır tabakalarının katı sınırlardan ayrılması gibi önemli olaylar meydana gelir[28,32,33].

3.3.1. Laminer Akış

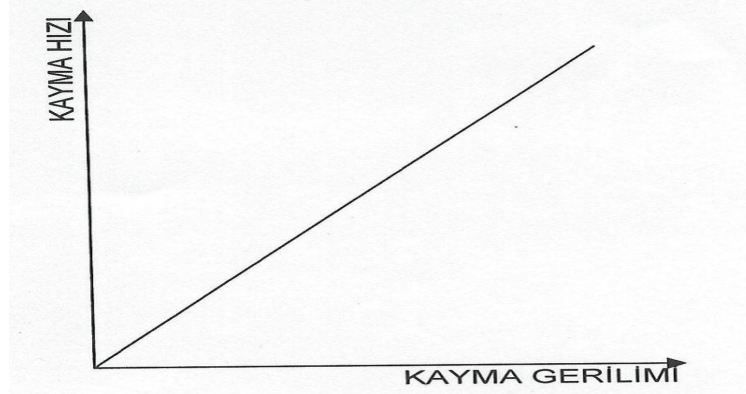
Akışkanlar düşük hızlarda karışma olayı göstermezler, tabakalar oyun kartları gibi birbiri üzerinde kayarak hareket eder. Bu tip akış mekanizmasına "laminer akış" denir. Yüksek hızlarda türbülans oluşur, tabakalar arasında hareketler (eddy=girdap) başlar ve akışkanda bir karışma olayı meydana gelir.

3.3.2. Newtonian ve Non-Newtonian Akışkanlar

Bir akışkanın her noktasında bir kayma hızı ve bir kayma gerilimi bulunur; bu değerler birbiriyle bağıntılıdır ve akışkanın reolojik davranışlarını tanımlar. Kayma hızı, kayma gerilimine karşı grafiği esas alınarak değerlendirilir.

En basit hal, orijinden geçen reolojik davranıştır; bu tip akışkanlara "Newtonian akışkanlar" denir.

Viskozitesi sıcaklık ve basınca bağlı olmasına karşın, kesme kuvvetinden bağımsız olan sıvılardır. Gazlar, gerçek çözeltiler, kolloidal olmayan sıvılar Newtonian özellik gösterirler.



Şekil 3.3 Newtonian akış reogramı

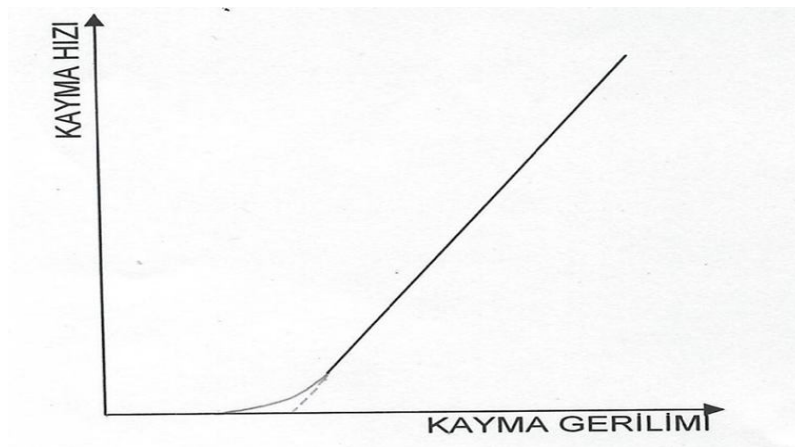
Akışkanlar her zaman basit moleküllerden oluşmayabilir. Örneğin, polimer çözeltileri, polimer eriyikleri çok karmaşık yapıda moleküllerden oluşan akışkanlardır.

Reoloji, Newtonian kuralına uymayan akışkanların kayma gerilimine karşı davranışının incelenmesini, ölçülmesini ve modellenmesini kapsar. Newtonian akış göstermeyen sistemler

- Plastik akış
- Pseudoplastik akış
- Dilatant akış

3.3.2.1. Plastik akış

Bu akış tipini gösteren sıvılar hemen akmazlar. Kayma gerilimi belli bir eşik değerine ulaştığında akış görülür. Kayma gerilmesi ile kayma hızı arasındaki ilişki lineer olmasına rağmen, Newton yasasına aykırı olarak, belirli bir büyüklüğe kadar kayma gerilmesine karşı koyabilen akışkanlardır. Yani düşük gerilim altında rijit özellik sergilerken, yüksek gerilimlerde akışkan özelliği sergilerler. Plastik şekil değişimine uğrar, kuvvet ortadan kalkınca eski haline dönemez. Örnek olarak diş macunu verilebilir.



Şekil 3.4 Plastik akış reogramı

Reogram, başlangıçta eğri, daha sonra doğru şeklindedir. Sıvı, doğrunun x eksenini kestiği noktadan sonra akmaya başlar. Eşik değeri altındaki gerilimlerde elastik bir madde gibi davranır. Eşik değerinden sonra kayma gerilimindeki artış, kayma hızı ile orantılı olarak artar. Eşik değerinden sonra Newtonian sistemlerin akışı gibi davranış gösterirler.

$$U = (F - f) / G \quad (7)$$

Burada, U, plastik akış; F, kayma gerilimi; f, eşik değeri; G, kayma hızıdır.

Plastik akış daha çok süspansiyonlarda ve floküle olmuş sistemlerde görülür. Uygulanan kayma gerilimi

flokülasyon kuvvetini aştıktan sonra görülür. Eşik değerine ulaşıncaya partiküller arasındaki Van der Waals kuvvetinden doğan bağlar kopar[14,30].

3.3.2.2.Pseudoplastik akış

Kayma hızı ile viskozitesi azalan akışkanlardır. Hız gradiyenti artarken daha iyi akarlar ve hız artışından ötürü viskoziteleri azalarak sabit bir değere ulaşır. Genellikle asimetrik parçacıklar içerirler. Hareket etmedikleri zaman parçacıklar rastgele yönelir. Hareket sırasında, asimetrik parçacıklar kendiliklerinden sıraya dizilirken, viskozite azalır ve sabit bir değere ulaşır. En bilinen örneklerinden birisi boyadır. Örneğin duvar boyası fırçadan akmaz durumdayken duvara uygulanırken rahatça sürülebilir

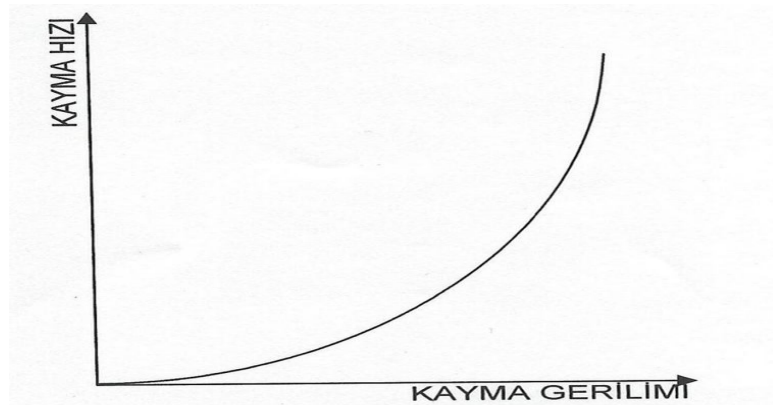
Akış reogramı orijinden başlayan bir eğridir. Bu akışta eşik değeri yoktur. Pseudoplastik bir materyalin viskozitesi tek bir nokta ile ifade edilemez.

Pseudoplastik akış aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır:

$$F = \eta G \quad (8)$$

F, kayma gerilimi; G, kayma hızı; η , viskozite katsayısıdır.

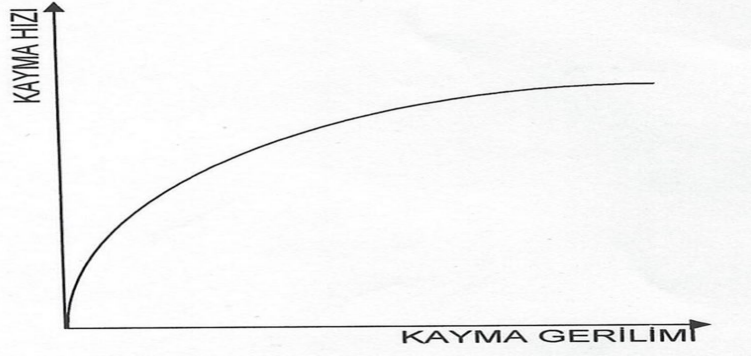
N değeri, N 1 e yaklaştıkça akış, Newtonian davranış gösterir. N değeri yükseldikçe Newtonian olmayan akış oluşur.



Şekil 3.5 Pseudoplastik Akış reogramı

3.3.2.3.Dilatant akış

Pseudoplastik akışın tersi davranış gösterir. Bu akışkanların viskozitesi hız gradiyenti artarken artar. Bu tür sıvılar durgun iken, parçacıklar arasındaki boşluklar belli bir miktar sıvı ile dolar. Artan hız gradyanı ile akışa karşı direnç de artar. Yani karıştırdıkça ortam koyulaşır. Islak çimento örnek olarak verilebilir. Son zamanlarda yaygınlaşan koruma malzemesi D3o dilatant bir akışkandır. Spor koruma giysileri, motosiklet kaskları gibi ürünleri desteklemek için kullanılır. Ani darbelerde sertleşerek darbeyi iletmez



Şekil 3.6 Dilatant akış reogramı

Dilatant sistemlerde de Pseudoplastik akışın formülü kullanılabilir. Formülde N her zaman 1 den azdır.

Dilatant akışta partiküller, partiküller arası hacimleri ile çok sıkı bir şekilde yerleşmişlerdir. Partiküller arası boşluk hacmi kayma hızı arttıkça artar.

3.3.2.4.Zamana Bağlı Akış

Önceki akış grafikleri zamana bağlı değildir. Oysa bazı non-Newtonian sıvılar kayma geriliminin süresine göre değişik davranışlara girerler.

Sabit bir kayma hızında sürekli karıştırılan akışkanda kırılma olur ve kayma gerilimi düşer; bu tip sıvılar "tikotropik sıvılar" dır.

Tiksotropi dispers sistemlerde sıkça meydana gelen bir olaydır Tiksotropide gerilim ile viskozluğun geri dönüşümlü olarak azaldığı görülmektedir. Gerilim kalkınca zamanla eski haline dönerler.

Tiksotropik özellik gösteren sistemler izotermal olarak jel-sol-jel dönüşümünü gösteren dispersiyonlardır.

Gerilim durunca yapı fiziksel olarak katıdır. Gerilim uygulandığında ise akış başlar ve jel'den sol' e doğru bir değişim görülür ve yapı bozulur, gerilim kaldırıldığında yapı tekrar eski haline döner.

Tiksotropi ayrı bir akış tipi değil, ancak mevcut akış tiplerinin zamana bağlı yapısal değişimi olarak kabul edilir.

Plastik akışta tiksotropiyi değerlendirmek için iki yaklaşım bulunmaktadır. Birincisi sabit bir kayma hızında, ikincisi ise artan kayma hızında zamanla yapıdaki bozulmanın saptanmasıdır[26,28,29,31].

4. KULLANILAN KİMYASALLAR, CİHAZLAR VE DENEYSEL YÖNTEMLER

4.1. Kullanılan Kimyasallar

4.1.1. Alçak Yoğunluk Polietilen

Bu çalışmada PETKİM'in Alçak Yoğunluk Polietilen fabrikasında tübüler yöntemle 2550kg/cm² ve 170-295°C sıcaklık aralığında peroksit katalizörler yardımıyla üretilen polietilen türleri kullanılmıştır. Kullanılan alçak yoğunluk polietilen türleri:

4.1.1.1. AYPE F5-21T

AYPE F5-21T, tübüler prosesle üretilen orta molekül ağırlığı dağılımına sahip bir alçak yoğunluk polietilen türüdür. Özellikle çok ince film kullanıma uygun olarak imal edilmiştir. Tekstil ambalajı ve lamine film uygulamalarında kullanılmaktadır.

4.1.1.2. AYPE F2-21T

AYPE F2-21T, tübüler prosesle üretilen orta molekül ağırlığı dağılımına sahip alçak yoğunluk polietilen türüdür. Şişirme film imalatına uygun olarak imal edilmiştir. Gıda ambalajı ve film laminasyonunda kullanılmaktadır.

4.1.1.3. AYPE I22-19T

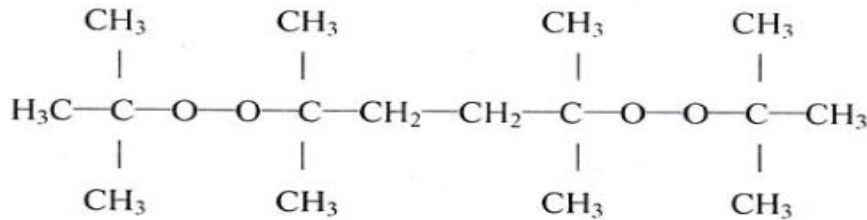
AYPE I22-19T, tübüler proses ile üretilmiş, ortalama molekül ağırlığı düşük bir alçak yoğunluk polietilen türüdür. Enjeksiyonla kalıplama uygulamalarına uygun olarak üretilen I22-19T mutfak eşyası, oyuncak, plastik kapak, vb malzemelerin imalatında kullanılmaktadır.

4.1.2. Organik Peroksit

Bu çalışmada Dialkil Peroksit kullanılmıştır.

4.1.2.1. Dialkil Peroksit

Dialkil peroksitler poliolefinlerin modifikasyonu, polyester reçinelerinin kurlenmesi, süspansiyon vinil polimerizasyonlarının başlatılması gibi çeşitli reaksiyonlarda kullanılırlar. Bu çalışmada dialkil peroksit olarak 2-5 Dimetil 2-5 di (tert-bütil peroksi) hekzan kullanılmıştır.



Şekil 4.1 Dialkil peroksit (2-5 Dimetil 2-5 di (tert-bütil peroksi) hekzan)

4.1.3. Polimer Peroksit Karışımları

Polimerler ile peroksitlerin karışımları aşağıdaki çizelgelerde ifade edilen kodlarla gösterilmiştir. Kodların başındaki harfeler polimer türünü, koddaki rakamlar peroksit yüzdesini belirtmektedir.

Çizelge 4.1 Dialkil Peroksit içeren karışımların kodları

DAP	F2-21T	F5-21T	I22-19T
0	A0	B0	C0
0,04	A04	B04	C04
0,08	A08	B08	C08
0,12	A12	B12	C12

4.2. Cihazlar

4.2.1. Ekstrüder

Ekstrüder, polimerlerin işlenmesinde yoğun olarak kullanılan bir cihazdır. Besleme bölümünden ekstrüderin kovanına beslenen granül halindeki polimer, kovandaki vida ve sıcaklığın etkisiyle hamur halinde yoğrulur ve vidanın itirmesiyle kovanın çıkışına doğru sürülür. Çıkış bölümünde polimer hangi şekle sokulacaksa (şişirmelik film, boru, cast film, profil, vb) ona uygun kafa adı verilen bir aparat montelidir. Bu aparattan geçerek son şeklini alan polimer soğutma ünitelerinden geçer ve ürün halini alır.

Bu çalışmada polimer-peroksit karışımlarını hazırlamak için tek vidalı cast-tipi Collin E30 ekstrüder kullanıldı.

4.3. Deneysel Yöntemler

Ekstrüder yardımıyla hazırlanan polimer peroksit karışımları granüre halde reolojik ölçümleri alınarak incelendi.

4.3.1. Reolojik ölçümler

Analizler TA marka AR200 model rotary rheometer cihazı ile yapılmıştır. Numuneler cihazda granüre halde analiz edildi.

Cihaz özellikleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 4.2. Reometre Cihazının Özellikleri

Özellikler	
Enerji Aktarımı Yapan Sistem	Kuvvet/Tork Dengesi
Salınımdaki Minimum Tork	0.05 $\mu\text{N.m}$
Sabit Kaymadaki Minimum Tork	0.1 $\mu\text{N.m}$
Maksimum Tork	200 mN.m
Tork Kararlılığı	1 nN.m
Dikey/Eksensel Kuvvet Aralığı	0.001-20 N
Motor	Fırçasız Doğru Akım Motoru
Zorlama Ayırımı	0.04 μrad
Salınımdaki Minimum Açısal Yer Değiştirme	1 μrad
Sabit Durumdaki Maksimum Açısal Yer Değiştirme	Sınırsız
Açısal Hız Aralığı	1.10^{-6} - 300 rad/s
Dönme Frekansı Aralığı	1.10^{-7} - 628 rad/s
İvmelenme	5 ms
Gerilimdeki İvmelenme	10 ms

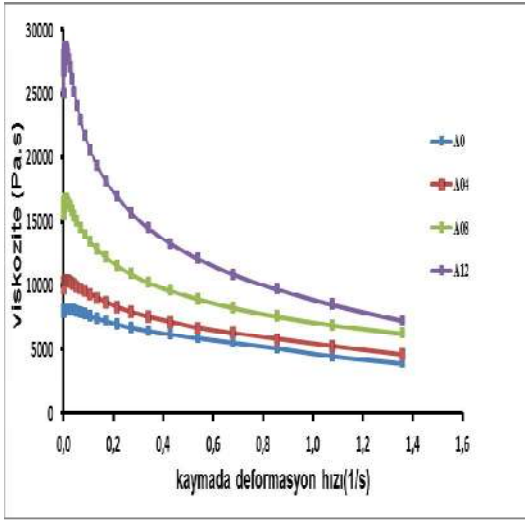
Çizelge 4.3. Reometre Cihazı Sıcaklık Aralıkları

Sistem Sıcaklıkları	
Küçük(anlık) Değişmeler	Standart
Basıncılı Konveksiyonlu Fırın (FCO)	-150 - 600 ⁰ C
FCO Kamera Görüntüleyicisi	Opsiyonel
Pelte Levhası	-40 - 180 ⁰ C
Cam (Havuz)	-10 - 150 ⁰ C

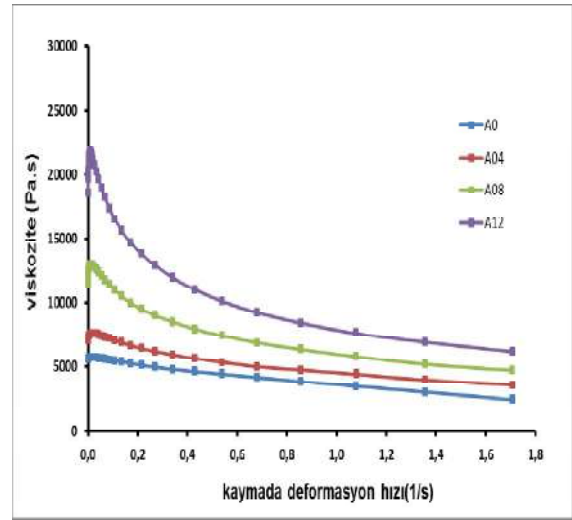
5.DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN YORUMLANMASI

Bu çalışmada PETKİM'in Alçak Yoğunluk Polietilen (AYPE) fabrikasında tübüler yöntemle 2550kg/cm² ve 170-295°C sıcaklık aralığında peroksit katalizörler yardımıyla üretilen polietilen türleri kullanıldı. Numuneler bu polimerlere ağırlıkça % 0-0.04-0.08-0.12 dialkil peroksit ilave edilerek ekstrüderde hazırlandı. Numuneler granüre halde hazırlandıktan sonra reometre cihazında ölçümleri yapılmıştır.

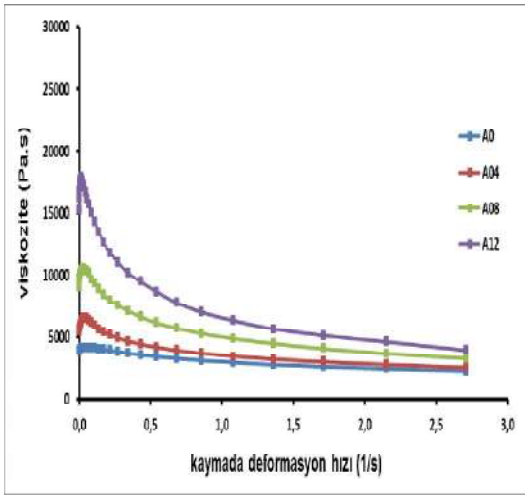
Burada peroksidin farklı AYPE türleri üzerindeki viskozite, Kaymada deformasyon hızı, kayma gerilimi değerlerine etkisi incelenmiş ve aşağıdaki grafikler ortaya çıkmıştır. Grafiklerde a 190⁰, b 200⁰, c 210⁰, d 220⁰ C sıcaklığı ifade etmektedir.



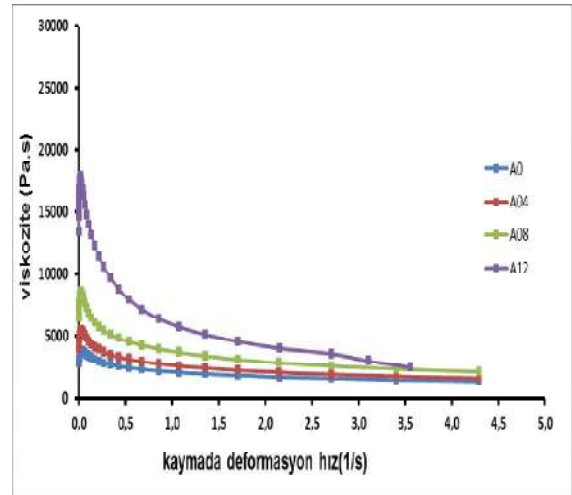
(a) 190⁰ C



(b) 200⁰ C



(c) 210⁰ C



(d) 220⁰ C

Şekil 5.1 Farklı sıcaklıklarda peroksitin F2-21T üzerine etkisi

Daha önce **Şekil 3.1 de** görüldüğü gibi paralel molekül tabakalarından oluşmuş bir şekilde en üstteki sıvı tabakası sabit bir hızla hareket ettirildiğinde sıvı bloğunun sabit olan alt tabakasının yerinde durabilmesi için uygulanan F kuvvetine ters yönde ve eşit değerde bir kuvvete ihtiyaç duyulacaktır. İhtiyaç duyulan bu kuvvete **viskozite** denir. Viskozite

$\eta = \tau / \dot{\gamma}$ formülü ile hesaplanır.

η viskozite, T kayma gerilimi, $\dot{\gamma}$ Kaymada deformasyon hızı

Formülde görüldüğü gibi viskozite ile Kaymada deformasyon hızı ters orantılıdır. Deneyde kullanılan peroksit (DAP) AYPE üzerinde çapraz bağlanma etkisi yapmaktadır. Bu çapraz bağlanma sonucunda molekül arası bağlar artmakta ve buna bağlı olarak polimerin akması zorlaşmaktadır. Bir başka ifadeyle akmaya karşı gösterilen direnç (viskozite) artmaktadır.

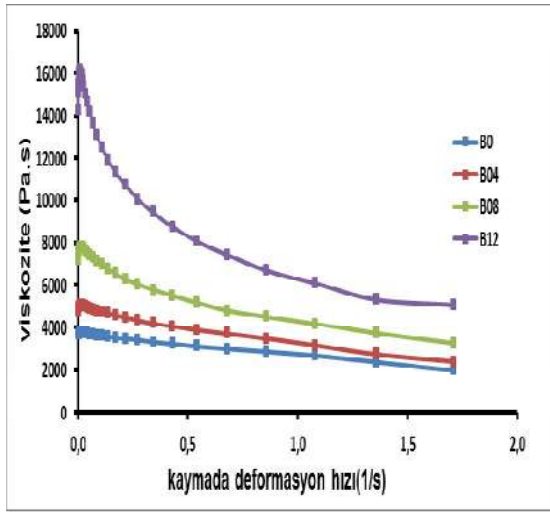
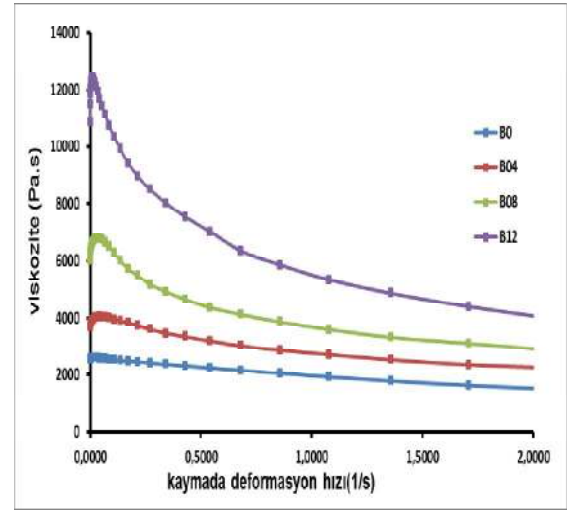
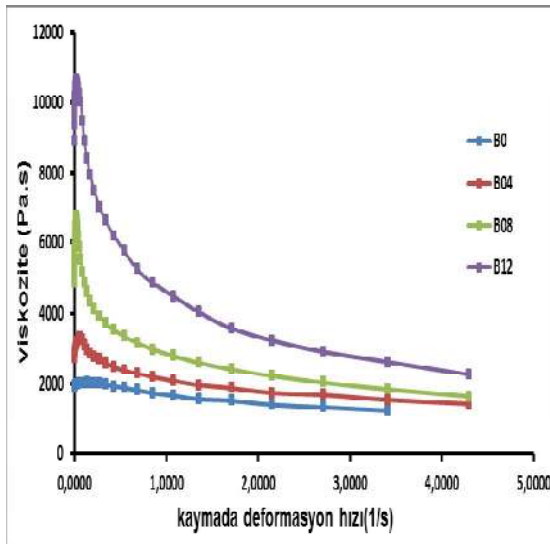
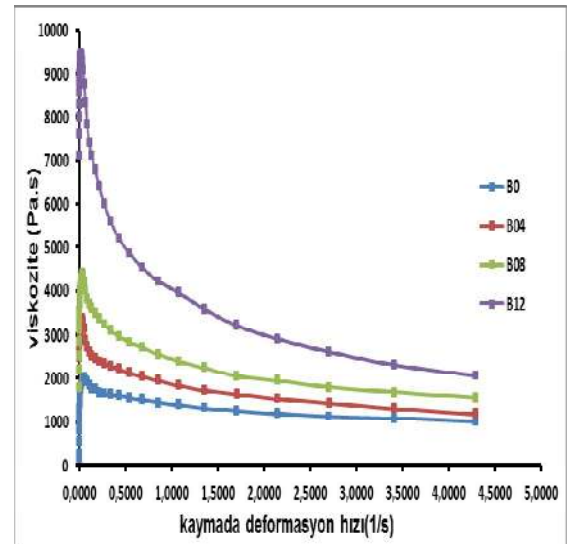
Yapılan analizde F2-21T numunesinin 190⁰ C de A0 kodlu numunenin viskozitesi 7866-3898 Pa.s, A04 kodlu numunede 9767-4601 Pa.s, A08 kodlu numunede 15440-6235 Pa.s, A12 kodlu numunenin viskozite değeri 25000-7243,33 Pa.s olarak ölçülmüştür.

200⁰ C de A0 kodlu numunenin viskozitesi 5583-2492 Pa.s, A04 kodlu numunede 7088-3616 Pa.s, A08 kodlu numunede 11420-4721 Pa.s, A12 kodlu numunenin viskozite değeri 18550-6205 Pa.s olarak ölçülmüştür.

210⁰ C de A0 kodlu numunenin viskozitesi 3898-2271 Pa.s, A04 kodlu numunede 5495-2545 Pa.s, A08 kodlu numunede 9005-3266 Pa.s, A12 kodlu numunenin viskozite değeri 15200-3938 Pa.s olarak ölçülmüştür.

220⁰ C de A0 kodlu numunenin viskozitesi 2798-1375 Pa.s, A04 kodlu numunede 3972-1624 Pa.s, A08 kodlu numunede 6466-2135 Pa.s, A12 kodlu numunenin viskozite değeri 13410-2503 Pa.s olarak ölçülmüştür.

Yukarıdaki grafiklerde peroksit katkılı F2-21T numunesini farklı sıcaklıklarda Kaymada deformasyon hızı değerlerine bağlı olarak viskozite değerlerindeki değişim gözlenmektedir. Dört grafikte de viskozitenin peroksit miktarına bağlı olarak arttığı gözlenmektedir. Molekül içindeki peroksit miktarı arttıkça moleküldeki çapraz bağ sayısı artmaktadır. Çapraz bağın artmasıyla molekül hareketi zorlaşır ve daha zor akmaya başlar bunun sonucunda viskozite artar.

(a) 190⁰ C(b) 200⁰ C(c) 210⁰ C(d) 220⁰ C**Şekil 5.2 Farklı sıcaklıklarda peroksitin F5-21T üzerine etkisi**

F5-21T numunesinin viskozite değerlerinin peroksit miktarına bağlı olarak arttığı gözlenmiştir.

Sıcaklık ile viskozite arasındaki ilişki Arrhenius eşitliği ile açıklanır:

$$\eta = A e^{E_v/RT}$$

Burada, η , viskozite; A, sıvının molekül ağırlığına ve molar hacmine bağlı sabit; E_v , aktivasyon enerjisi; R, gaz sabit; T, mutlak sıcaklıktır.

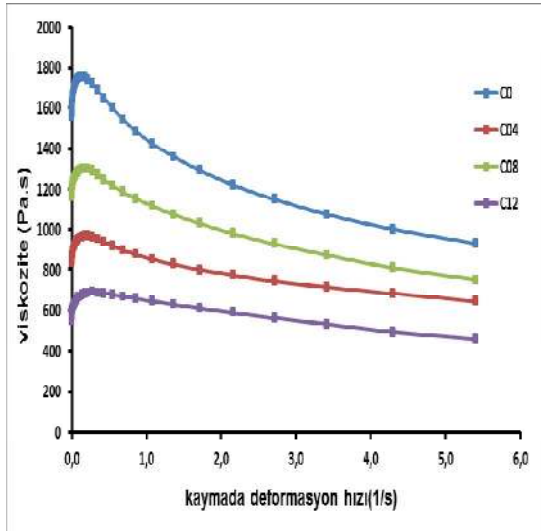
F5-21T numunesinin 190⁰ C de B0 kodlu numunenin viskozitesi 3689-2001 Pa.s, B04 kodlu numunede 4753-2418 Pa.s, B08 kodlu numunede 7192-3267 Pa.s, B12 kodlu numunenin viskozite değeri 14240-5067 Pa.s olarak ölçülmüştür.

200⁰ C de B0 kodlu numunenin viskozitesi 2546-1233 Pa.s, B04 kodlu numunede 3682-1886 Pa.s, B08 kodlu numunede 6030-2333 Pa.s, B12 kodlu numunenin viskozite değeri 10890-3051 Pa.s olarak ölçülmüştür.

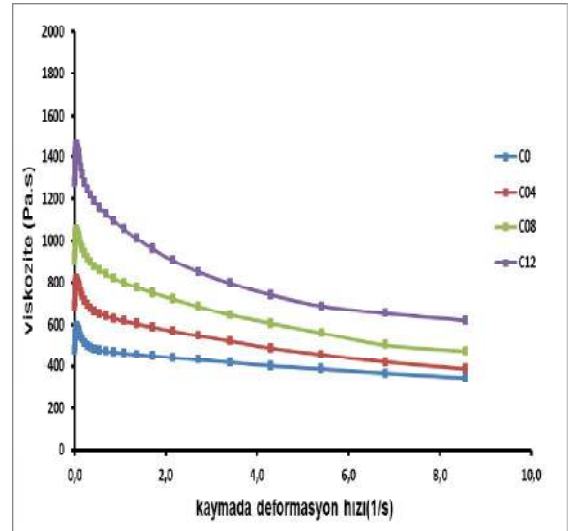
210⁰ C de B0 kodlu numunenin viskozitesi 1919-1271 Pa.s, B04 kodlu numunede 2746-1424 Pa.s, B08 kodlu numunede 4854-1636 Pa.s, B12 kodlu numunenin viskozite değeri 8883-2265 Pa.s olarak ölçülmüştür.

220⁰ C de B0 kodlu numunenin viskozitesi 176-1006 Pa.s, B04 kodlu numunede 2489-1179 Pa.s, B08 kodlu numunede 1780-1555 Pa.s, B12 kodlu numunenin viskozite değeri 7087-2064 Pa.s olarak ölçülmüştür.

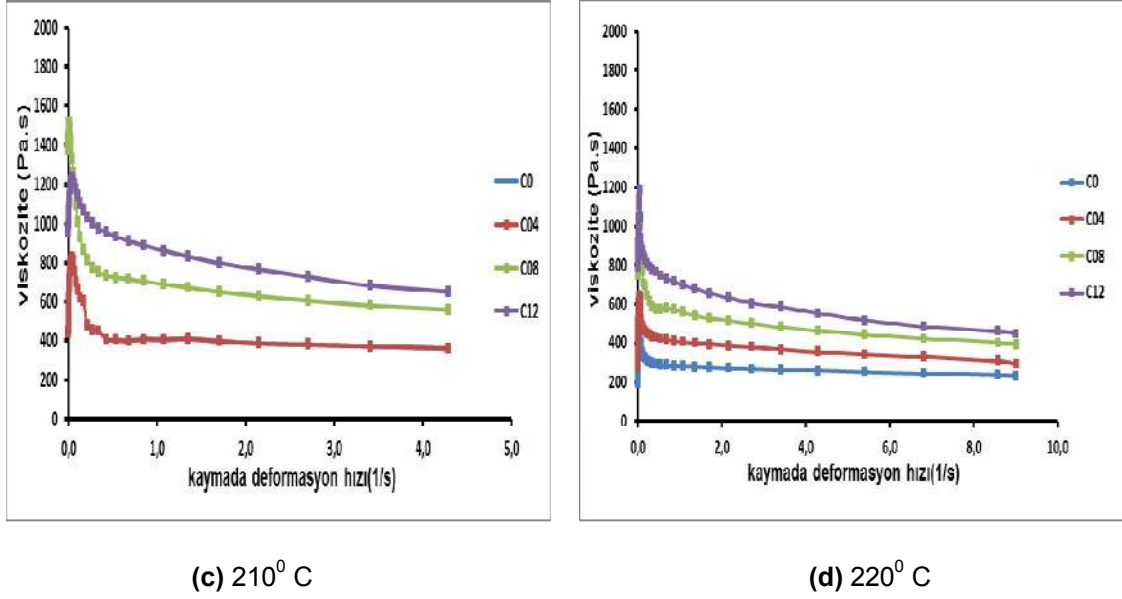
Farklı sıcaklıktaki grafikler karşılaştırıldığında viskozitelerde düşme gözlenmiştir. 190⁰C de B12 kodlu numunenin viskozite değeri 14240 Pa.s iken aynı numunenin 220⁰C deki viskozite değeri 7087 Pa.s olarak ölçülmüştür. Bu değerler bize sıcaklığın viskozite üzerindeki etkisini göstermektedir. Bu değişim bütün numunelerde gözlenmektedir. Sıcaklık artışıyla numune akış hızı artmakta ve viskozite değerleri azalmaktadır.



(a) 190⁰ C



(b) 200⁰ C



Şekil 5.3 Farklı sıcaklıklarda peroksitin I22-19T üzerine etkisi

I22-19T numunesinin 190⁰ C de C0 kodlu numunenin viskozitesi 1554-929 Pa.s, C04 kodlu numunede 832-644 Pa.s, C08 kodlu numunede 1163-752 Pa.s, C12 kodlu numunenin viskozite değeri 553-463 Pa.s olarak ölçülmüştür.

200⁰ C de C0 kodlu numunenin viskozitesi 475-344 Pa.s, C04 kodlu numunede 683-386 Pa.s, C08 kodlu numunede 906-471 Pa.s, C12 kodlu numunenin viskozite değeri 1278-620 Pa.s olarak ölçülmüştür.

210⁰ C de C0 kodlu numunenin viskozitesi 440-360 Pa.s, C04 kodlu numunede 440-360 Pa.s, C08 kodlu numunede 1373-558 Pa.s, C12 kodlu numunenin viskozite değeri 955-650 Pa.s olarak ölçülmüştür.

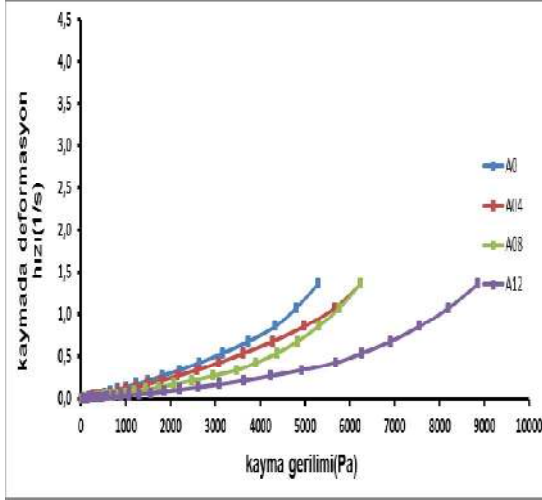
220⁰ C de C0 kodlu numunenin viskozitesi 195-1006 Pa.s, C04 kodlu numunede 277-235 Pa.s, C08 kodlu numunede 747-391 Pa.s, C12 kodlu numunenin viskozite değeri 790-448 Pa.s olarak ölçülmüştür.

Farklı oranlardaki peroksidin C kodlu numunedeki etkisinin A ve B kodlu numunelere yaptığı etkiyle aynı olduğu gözlenmektedir. C kodlu numune farklı sıcaklıklarda incelendiğinde viskozite değerlerinin sıcaklıkla azaldığı gözlenmektedir. Elde edilen sonuçlarda kullanılan peroksidin kullanılan AYPE türlerine etkisi aynı olduğu gözlenmektedir. DAP üç polimerde de çapraz bağlanma etkisi yapmaktadır.

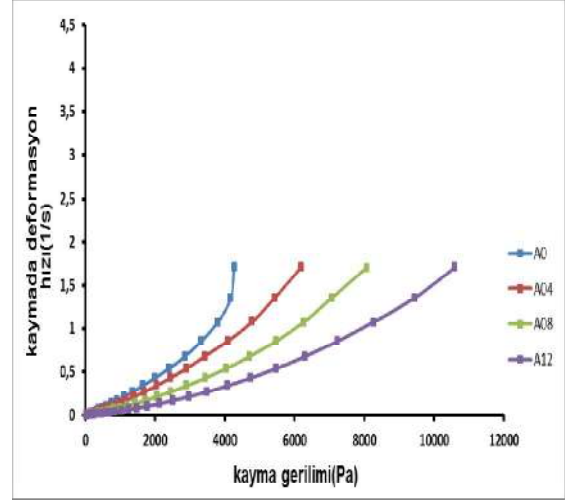
Viskozite, Kaymada deformasyon hızı, Kayma gerilimi özelliklerinin aralarında bulunan bağlantıyı kullanarak kayma gerilimi değerlerini hesaplayabilmekteyiz.

$$\eta = \tau / \dot{\gamma}$$

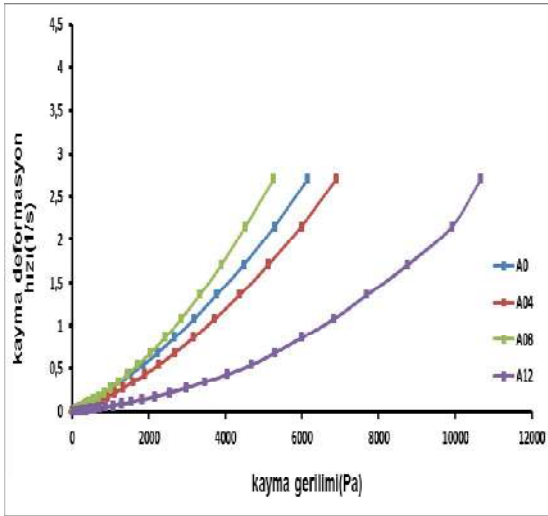
τ kayma gerilimi, η viskozite, $\dot{\gamma}$ ise Kaymada deformasyon hızı değerini vermektedir. Hesaplanan değerlerden aşağıdaki grafikler oluşmaktadır.



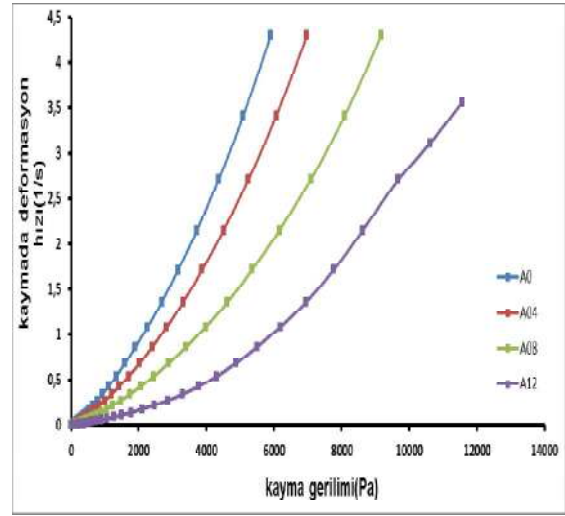
(a) 190⁰ C



(b) 200⁰ C



(c) 210⁰ C



(d) 220⁰ C

Şekil 5.4 F2-21T numunesinin kayma gerilimi - Kaymada deformasyon hızı grafikleri

F2-21T numunesinin 190⁰ C de A0 kodlu numunenin kayma gerilimi değeri 13,45-5292 Pa, A04 kodlu numunede 16,69-6245 Pa A08 kodlu numunede 26,4-6230 Pa, A12 kodlu numunede 42,72-8853 Pa olarak ölçülmüştür.

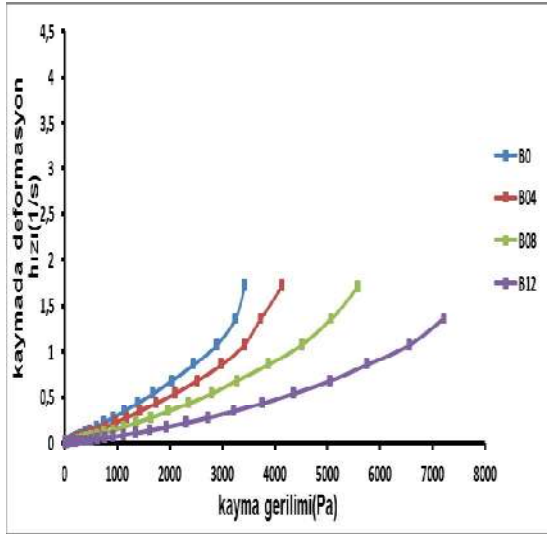
200⁰ C de A0 kodlu numunenin kayma gerilimi değeri 9,53-4257 Pa, A04 kodlu numunede 12,11-6181 Pa A08 kodlu numunede 19,54-8065 Pa, A12 kodlu numunede 31,68-10600 Pa olarak ölçülmüştür.

210⁰ C de A0 kodlu numunenin kayma gerilimi değeri 6,65-6148 Pa, A04 kodlu numunede 9,39-6897 Pa A08 kodlu numunede 15,4-8531 Pa, A12 kodlu numunede 25,93-10670 Pa olarak ölçülmüştür.

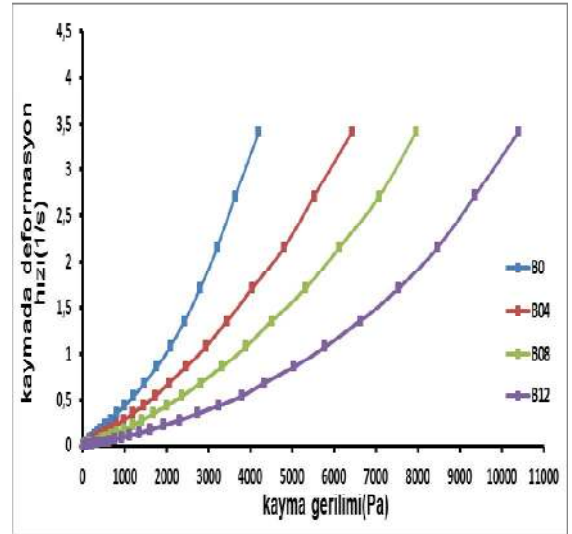
220⁰ C de A0 kodlu numunenin kayma gerilimi değeri 4,78-5904 Pa, A04 kodlu numunede 6,79-6974 Pa A08 kodlu numunede 11,05-9166 Pa, A12 kodlu numunede 22,94-11562 Pa olarak ölçülmüştür.

Grafiklerde peroksidin F2-21T türünde de kayma gerilimi değerlerini etkilediği görülmektedir. Bu etki peroksidin polimerde yapmış olduğu çapraz bağdan kaynaklanmaktadır.

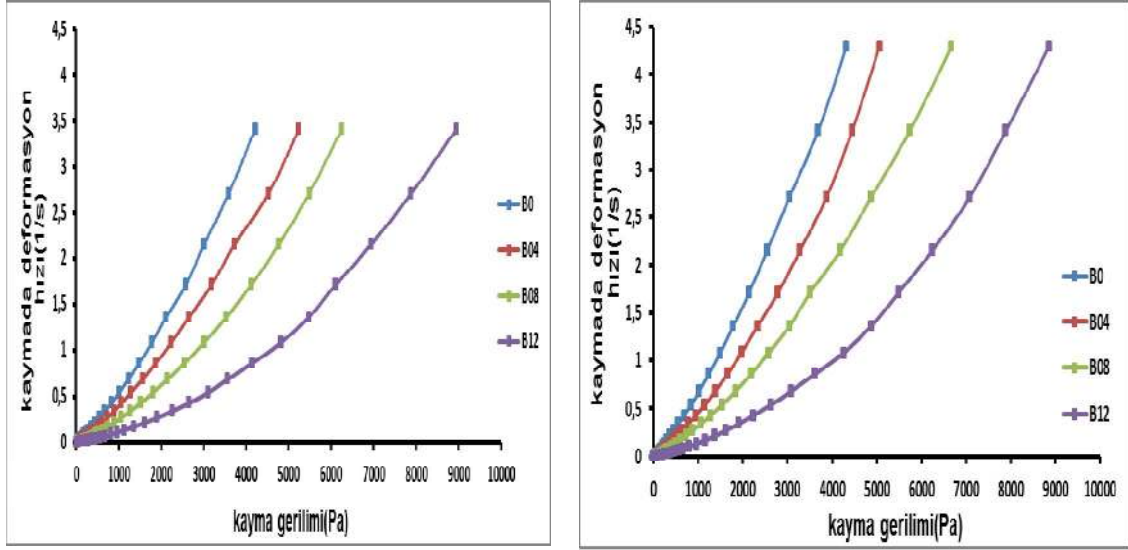
190⁰C de elde edilen grafikte peroksit yokken kayma gerilimi değeri 13,45-5292 Pa arasında değişmekteyken, %0,12 katkılı numunenin kayma gerilimi değeri 42,72-8853 Pa arasında değiştiği gözlenmektedir. Buradaki değişim diğer üç grafikte de gözlenmektedir. Kaymada deformasyon hızı-kayma gerilimi grafiklerinden çıkan sonuca kullandığımız polimerler Pseudoplastik akış göstermektedir.



(a) 190⁰ C



(b) 200⁰ C



(c) 210° C

(d) 220° C

Şekil 5.5 F5-21T numunesinin kayma gerilimi - Kaymada deformasyon hızı grafikleri

F5-21T numunesinin 190° C de B0 kodlu numunenin kayma gerilimi değeri 9,99-3420 Pa, B04 kodlu numunede 8,12-4131 Pa B08 kodlu numunede 12,3-5582 Pa, B12 kodlu numunede 24,38-7215 Pa olarak ölçülmüştür.

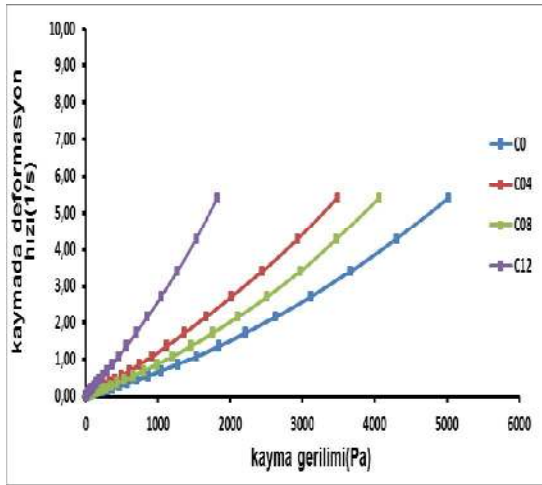
200° C de B0 kodlu numunenin kayma gerilimi değeri 4,35-4204 Pa, B04 kodlu numunede 6,29-6429 Pa B08 kodlu numunede 10,3-7954 Pa, B12 kodlu numunede 18,63-10400 Pa olarak ölçülmüştür.

210° C de B0 kodlu numunenin kayma gerilimi değeri 3,28-4211 Pa, B04 kodlu numunede 4,69-5244 Pa B08 kodlu numunede 3,04-6252 Pa, B12 kodlu numunede 12,1-8949 Pa olarak ölçülmüştür.

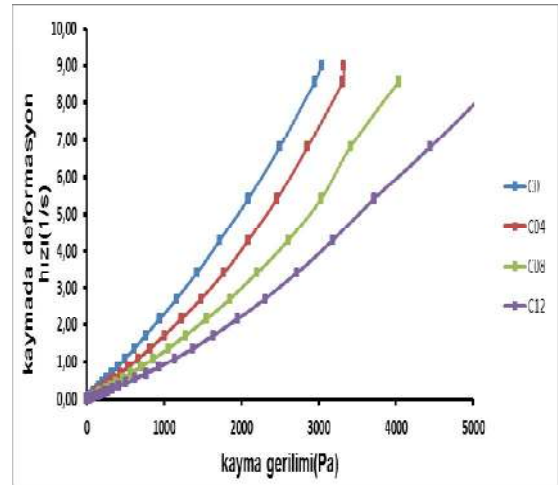
220° C de B0 kodlu numunenin kayma gerilimi değeri 0,30-4319 Pa, B04 kodlu numunede 4,25-5061 Pa B08 kodlu numunede 11,05-6672 Pa, B12 kodlu numunede 22,94-8854 Pa olarak ölçülmüştür.

Yukarıda **Şekil 5.5** te dialkil peroksit katkılı F5-21T nin Kaymada deformasyon hızı-kayma gerilimi grafikleri görülmektedir. Grafikler incelendiğinde kayma gerilimi ve Kaymada deformasyon hızı değerlerinin peroksit miktarına bağlı olarak arttığı gözlemlenmektedir. Bu değişim peroksidin polimer üzerindeki çapraz bağlanma etkisinden dolayı gerçekleşmektedir. Farklı sıcaklıklar karşılaştırıldığında kayma gerilimi değerlerinin sıcaklık artışıyla birlikte azaldığı görülmektedir. 190° C de peroksitsiz F5-21T nin kayma gerilimi değeri 9,994-3420 Pa arasında değişmekteyken 220° C de 0,3009-4319 Pa arasında değişmektedir. Bu değişim diğer grafiklerde de görülmektedir. Grafiklere bakıldığında F5-21T numunesinin Pseudoplastik akış reogramına

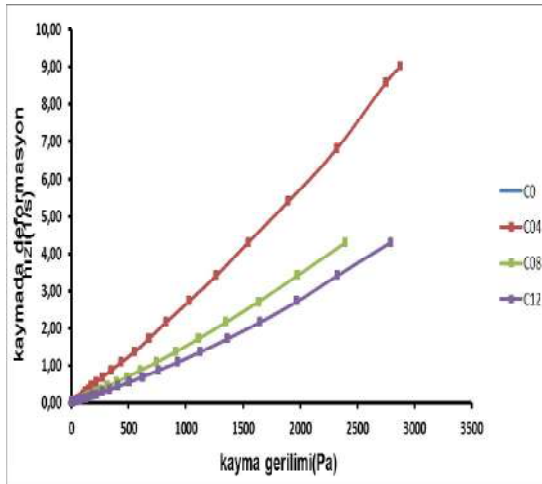
uygun şekilde aktığı gözlemlenmiştir.



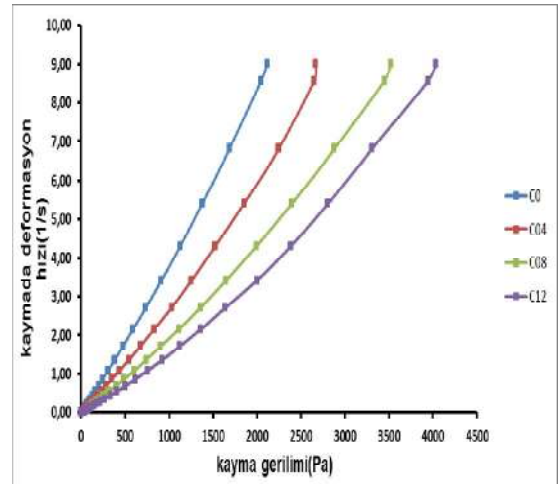
(a) 190⁰ C



(b) 200⁰ C



(c) 210⁰ C



(d) 220⁰ C

Şekil 5.6 I22-19T numunesinin kayma gerilimi - Kaymada deformasyon hızı grafikleri

I22-19T numunesinin 190⁰ C de C0 kodlu numunenin kayma gerilimi değeri 2,65-5023 Pa, C04 kodlu numunede 1,42-3483 Pa C08 kodlu numunede 1,99-4064 Pa, C12 kodlu numunede 0,94-2505 Pa olarak ölçülmüştür.

200⁰ C de C0 kodlu numunenin kayma gerilimi değeri 0,81-3042 Pa, C04 kodlu numunede 1,16-3322 Pa C08 kodlu numunede 1,55-4033 Pa, C12 kodlu numunede 2,18-5309 Pa olarak ölçülmüştür.

210⁰ C de C0 kodlu numunenin kayma gerilimi değeri 0,75-2876 Pa, C04 kodlu numunede 0,75-2876 Pa C08 kodlu numunede 2,34-2396 Pa, C12 kodlu numunede 1,63-2790 Pa olarak ölçülmüştür.

220⁰ C de C0 kodlu numunenin kayma gerilimi değeri 0,33-2115 Pa, A04 kodlu numunede 0,47-2666 Pa C08 kodlu numunede 1,27-3521 Pa, C12 kodlu numunede 1,35-4033 Pa olarak ölçülmüştür.

Yukarıda **Şekil 5.6** da dialkil peroksit katkılı I22-19T nin Kaymada deformasyon hızı-kayma gerilimi grafikleri görülmektedir. Grafikler incelendiğinde kayma gerilimi ve Kaymada deformasyon hızı değerlerinin peroksit miktarına bağlı olarak arttığı gözlemlenmektedir. Bu değişim peroksidin polimer üzerindeki çapraz bağlanma etkisinden dolayı gerçekleşmektedir. Farklı sıcaklıklar karşılaştırıldığında kayma gerilimi değerlerinin sıcaklık artışıyla birlikte azaldığı görülmektedir. 190⁰ C de C04 kodlu numunenin kayma gerilimi değeri 1,423-3423 Pa arasında değişmekteyken 220⁰ C de 0,4751-2666 Pa arasında değişmektedir. Bu değişim diğer grafiklerde de görülmektedir. Grafiklere bakıldığında I22-19T numunesinin Pseudoplastik akış reogramına uygun şekilde aktığı gözlemlenmiştir

SONUÇLARIN DEĞERLENDİRMESİ

Daha önce yapılan çalışmada literatürdeki bilgiler doğrultusunda Petkim'de üretilen AYPE ürünleri üzerine peroksit etkisi ile ilgili çalışma olmadığından dolayı Dibenzoil peroksit, Dialkil

peroksit ve Dilauroil Peroksit kullanılmıştır ve MFI, akmada gerilme, kopmada gerilme, DSC, TG gibi analizleri yapılmıştır. Çalışmada çıkan sonuçlar neticesinde peroksitlerin polimerler üzerine etkisi görülmüştür[10]. MFI analizinde yapılan çalışmalarda çıkan sonuçlarda F2-21T nin başlangıçtaki erime akış hızı 2,45 gr/10dk iken peroksit ilavesiyle birlikte 0,67 gr/10dk değerine, F5-21T nin başlangıçtaki erime akış hızı 4,47 gr/10dk iken peroksit ilavesiyle birlikte 0,80 gr/10dk değerine ve son olarak I22-19T nin başlangıçtaki erime akış hızı 19,12 gr/10dk iken peroksit ilavesiyle 6,49 gr/10dk değerine kadar düştüğü görülmüştür.

Numunelerin Erime akış hızlarına göre Dialkil peroksit içeren F2-21T, F5-21T ve I22-19T numunelerinde erime akış hızlarında bir düşüş gözlemlenmiştir. Dibenzoil peroksit ve Dilauroil Peroksit numunelerinde değişim az olmuştur[10].

Bu çalışma ise bu alanda literatürdeki reoloji açığının giderilmesi amacıyla yapılmıştır. Polimer üzerine etki en çok DAP ilavesiyle görüldüğü için çalışmamızda DAP katkısı kullanılmış ve bu numunelerin reolojik özellikleri rotary rheometer cihazı kullanılarak incelenmiştir. Yapılan çalışma sonunda aşağıdaki sonuçlar gözlenmiştir;

- F2-21T numunesinin sabit sıcaklıktaki Viskozite- Kaymada deformasyon hızı grafikleri incelendiğinde peroksit miktarı ile viskozite değerlerinin arttığı gözlenmektedir. Bu değişim 190⁰ C de A0 kodlu numunede başlangıçtaki viskozite değeri 7866 Pa.s, A04 kodlu numunede 9767 Pa.s, A12 kodlu numunenin 25000 Pa.s olarak gözlendi. Aynı numunenin 200-210-220⁰C deki Viskozite- Kaymada deformasyon hızı grafikleri incelendiğinde de bu değişim gözlenmektedir. F5-21T ve I22-19T numunelerinin sabit sıcaklıktaki grafiklerine bakıldığında da benzer değişimler gözlenmiştir. Peroksidin polimerde çapraz bağlanma etkisi yapmasından dolayı bu değişimler gözlenmektedir. Çapraz bağlanma ile molekül hareketi yavaşlamakta bu nedenle viskozite yani akmaya karşı gösterilen direnç artmaktadır.
- Viskozite- Kaymada deformasyon hızı grafiklerinde peroksit sabit tutulup viskozitenin sıcaklıkla değişimi incelendiğinde sıcaklık artışıyla birlikte viskozitenin azaldığı görülmektedir. Bu değişim F2-21T numunesinde peroksit yokken yapılan farklı sıcaklıktaki ölçümler 190⁰C de 7866 Pa.s, 200⁰C de 5583 Pa.s, 210⁰C de 3898 Pa.s, 220⁰C de 2798 Pa.s olarak gözlenmektedir. Diğer peroksit miktarları da farklı sıcaklıklarda karşılaştırıldığında benzer sonuçlar elde edilmiştir. F5-21T numunesinde %0,4 peroksit katkılı (B04) viskozite değerlerine farklı sıcaklıkta bakıldığında 190⁰C de 4753 Pa.s, 200⁰C de 3682 Pa.s, 210⁰C de 2746 Pa.s, 220⁰C de 2489 Pa.s olarak gözlenmektedir.

I22-19T numunesinde %0,12 peroksit katkılı (C12) viskozite değerlerine farklı sıcaklıkta bakıldığında 190⁰C de 553 Pa.s, 200⁰C de 1278 Pa.s, 210⁰C de 955 Pa.s, 220⁰C de 790 Pa.s olarak gözlenmektedir.

A.P. Gupta ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada polipropilen ve yüksek yoğunluklu polietilenin farklı oranlardaki karışımlarını oluşturup kapiler reometre cihazında reolojik özelliklerini incelemişlerdir. Viskozitenin karışma oranları arttıkça arttığı gözlemlenmiştir. Oluşan karışım pseudoplastik akış özelliği göstermiştir[34].

- Kayma gerilimi- Kaymada deformasyon hızı grafikleri sabit sıcaklıkta incelendiğinde F2-21T polimerinin A0, A04, A08 ve A12 kodlu numunelerinin 190⁰C deki kayma gerilimi değerleri sırasıyla 13.45, 9.53, 6.65 ve 4.78 Pa olduğu gözlenmektedir.

F5-21T polimerinin B0, B04, B08 ve B12 kodlu numunelerinin 200⁰C deki kayma gerilimi değerleri sırasıyla 4.35, 6.29, 10.3 ve 18.63 Pa olduğu gözlenmektedir

I22-19T polimerinin C0, C04, C08 ve C12 kodlu numunelerinin 220⁰C deki kayma gerilimi değerleri sırasıyla 0.33, 0.47, 1,27 ve 1,35 Pa olarak görülmektedir.

Değerlere bakıldığında peroksit ilavesi ile kayma gerilimi değeri yükselmektedir. Oluşan çapraz bağlar kayma gerilimi değerini etkilemektedir fakat kaymada deformasyon hızı değerleri sabit kalmaktadır.

P. Spaphol ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada TiO₂ ilave edilmiş izotaktik polipropilenin reolojik özelliklerini incelemişlerdir. TiO₂ ilavesi ile kayma viskozitelerinde düşme, kayma gerilimi değerlerinde ise artış gözlenmiştir[29].

Yapılan diğer literatür çalışmalarında da benzer sonuçlar görülmektedir[28,32].

- Farklı sıcaklıklarda aynı numunenin sıcaklık artışıyla kayma gerilimi değerinin düştüğü gözlenmektedir.

Bu değişim F2-21T polimerinde %0.4 peroksit katkılı numunenin (A04) kayma gerilimi değerleri 190-200-210 ve 220⁰C de sırasıyla 16.69, 12.11, 9.39 ve 6.79 Pa olarak gözlenmektedir.

F5-21T polimerinde %12 peroksit katkılı numunenin (B12) kayma gerilimi değerleri 190-200-210 ve 220⁰C de sırasıyla 24.38, 16.33, 12.1 ve 22.94 Pa olarak gözlenmektedir.

22-19T polimerinde peroksit katkısı yokken(C0) numunenin kayma gerilimi değerleri 190-200-210 ve 220⁰C de sırasıyla 2.65, 0.81, 0.75, 0.33 Pa olarak gözlenmektedir.

- Kayma gerilimi- Kaymada deformasyon hızı grafikleri incelendiğinde peroksit ilavesinin sadece kayma gerilimi değerlerini etkilediği, kaymada deformasyon hızı değerlerinde bir değişim yapmadığı görülmüştür.
- Yapılan çalışmada peroksit katkılı AYPE lerin Pseuoplastik non-newtonian akış özelliği gösterdiği görülmüştür.
- Polimer film ve plaka üretimi sırasında boşluklar oluşması reolojik özelliklerine bakılarak giderilebilmektedir.

- Yapılan çalışmada bir polimere katkı maddesi ilave ederek onun kaymada deformasyon hızı, kayma gerilimi, viskozite gibi reolojik özelliklerin değiştiği gözlenmektedir. Böylece endüstride ki farklı özellikteki polimer ihtiyacını aynı polimere farklı katkı maddeleri katarak istenen özellikte polimerler üretilebilir. Böylece polimer daha geniş alanda kullanılabilir.

KAYNAKLAR

1. Beşergil, B. (2008) “*Polimer Kimyası*”. 2. Baskı Ankara:Gazi.

2. **PlasticsEurope** (2011) “*Plastics - the Facts 2011 An analysis of European plastics production, demand and recovery for*” 2010.
3. **Saçak, M.** (2004) “*Polimer Kimyası*”. 2.Baskı Ankara:Gazi.
4. **Çengel,Ö.**, (2013) “*Peroksitlerin Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE) Üzerine ETKİSİ, Mekanik ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*”, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
5. **MEGEB**, (2008) “*Polimer Kavramları ve Özellikleri 2*” Ankara
6. **Şirin, K.** (2000). “*Polipropilen ve Yüksek Yoğunluklu Polietilen Homopolimer Karışımlarının Mekanik ve Isıl Özelliklerinin İncelenmesi*”, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
7. **Cazes, J.**, (1989), “*A Question of Molecular Weight*”,
<http://www.ampolymer.com/A%20Question%20of%20Molecular%20Weight.pdf> [erişim tarihi 19/03/2013].
8. **PlasticsEurope**, (2011),” An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2010” *Plastics - the Facts*
9. **Plastik Ürünleri Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu** (2001).
10. **Gündoğdu, H.** (2010) “*AYPE Fabrikası Eğitim Notları*”, Petkim.
11. **Eroğlu T.** (2011) “*AYPE-T Fabrikası İşletme Eğitim Kitabı*”, Petkim.
12. **Gregory B. H.** (2009) “*Polyethylene Film Extrusion: A Process Manual*” USA:Trafford
13. **Koltuksuz, H., Germen, O., Eskimeren, S. ve Korkmaz, G.** [2011] “*Yüksek Yoğunluk Polietilen Fabrikası Eğitim Notu*” Petkim.
14. **Wang, Z., Hu, Y., Gui, Z., Zong, R.** (2003) “*Halogen-free flame retardation and silane crosslinking of polyethylenes*”, *Polymer Testing*, Vol 22, No 5, pp. 533–538.
15. **Voigt, W., Todesco R.** (2002) “*New approaches to the melt stabilization of polyolefins. Polymer Degradation and Stability*”, Vol 77, No 3, pp. 397–402.
16. **Balke, S. T., Cheung, P. C.** (1997) “*Reactive Extrusion of Polypropylene/Polyethylene Blends: Kinetic Model Development*”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 36, No 4, pp. 1191–1201.
17. **Braun, D., Richter, S., Hellmann, G. P., Rätzsch, M.** (1998) “*Peroxy-initiated chain degradation, crosslinking, and grafting in PP–PE blends*”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 68, No 12, pp. 2019–2028.

18. Şirin, K., Balcan, M. (2009) Mechanical properties and thermal analysis of low-density polyethylene+polypropylene blends with dialkyl peroxide. *Polymers for Advanced Technologies*, Vol 21, No 4, pp. 250 - 255.
19. Smedberg, A., Hjertberg, T., Gustafsson, B. (2004) "The role of entanglements in network formation in unsaturated low density polyethylene", *Polymer*, Vol 45, No 14, pp. 4867 - 4875.
20. Rappaport, H. (2011) "Ethylene and Polyethylene Global Overview" [shown at Orlando, FL: SPI's Future of Film and Bag Conference] <http://spi.files.cmsplus.com/about/fbf/H%20Rappaport%20SPI%20Film%20%26%20Bag%2005%2011.pdf>
21. American Society for Testing and Materials (ASTM) (2000) "Standard Terminology Relating to Plastics", D883, USA.
22. Zweifel H. (ed.) (2001) "Plastics Additives Handbook", Vol. 2. 5th Ed. Munich: Hanser. 344619579
23. Smedberg, A., Hjertberg, T., Gustafsson, B. (2003) "Effect of molecular structure and topology on network formation in peroxide crosslinked polyethylene", *Polymer*, Vol 44, No 11, pp. 3395 - 3405.
24. Ün, H., (2007) "Malzeme Bilgisi Reoloji", Pamukkale Üniversitesi
25. Bremner, T. and Rudin, A., (1993), Peroxide Modification of LDPE, A Comparison of dialkyl Peroxides *Journal of Applied Polymer Science* 49, 785-798.
26. Yılmaz, R., (2007) "Viskoz Malzemelerin Akış Modelleri", Yüksek Lisans Tezi, YTÜ
27. Mohagheghian, M., E-D.H., Ashouri, D., Mousavian, S., (2011) "A study on the effect of nano-ZnO on rheological and dynamic mechanical properties of polypropylene: Experiments and models", *Composites: Part B* 42 2038–2046
28. Suzlin, T., Fengwei, X., Timothy, M. N., Peng, L., Peter, J. H., (2011) "Rheological properties of thermoplastic starch studied by multipass rheometer", *Carbohydrate Polymers* 83 914-919
29. Rapeephun, D., Pitt, S., (2008) "Melt rheology and extrudate swell of titanium (IV) oxide nanoparticle-filled isotactic polypropylene: Effects of content and surface characteristics" *Polymer Testing* 27 951–956

- 30. Aalaie, J., Dashtaki, F., Hemmati, M.,** (2011) "Study on the Rheological Behavior of the Polyethylene/Polypropylene Blend Nanocomposites", *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* 50:6, 1087-1097
- 31. Barker, D.A., Wilson, D.I.,** (2008) "Rheology of a thermoplastic paste through the mushy state transition", *Chemical Engineering Science* 63 1438 – 1448
- 32. Karamipour, S., Ebadi-D.H., Ashouri, D., Mousavian, S.,** (2011) "Effect of nano-CaCO₃ on rheological and dynamic mechanical properties of polypropylene: Experiments and models", *Polymer Testing* 30 110–117
- 33. Rapeephun, D., Jimmy Y., Pitt S.,** (2005) "Melt rheology and extrudate swell of calcium carbonate nanoparticle-filled isotactic polypropylene", *Polymer Testing* 24 2–11
- 34. A., A., Gupta, U., K., Saroop., M., Verma.,** (2003) "Melt Rheological Properties of Polypropylene/LLDPE Copolymer Blends", *Polymer–Plastics Technology and Engineering*, 42, 357-372