



Compatibilization of polyoxymethylene (POM) / polypropylene (PP) blends and investigation of mechanical, rheological and solid-state creep properties

Alper Kaşgöz*

Polymer Engineering Department, Engineering Faculty, Yalova University, Yalova,77100, Turkey

Highlights:

- PP / POM blends were prepared in different compositions with and without compatibilizer.
- Morphological, rheological, solid state creep and viscoelastic properties of blends were examined
- Optimum compatibilizer concentration was determined

Keywords:

- Polyoxymethylene
- Polypropylene
- Polymer blend
- Rheology
- Creep

Article Info:

Research Article
Received: 14.02.2020
Accepted: 19.05.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.689538

Correspondence:

Author: Alper Kaşgöz
e-mail:
akasgoz@yalova.edu.tr
phone: +90 226 815 5422

Graphical/Tabular Abstract

The preparation of polymer blends is one of the most important methods to develop specific-purposes polymeric products. POM/PP blends are also prepared in order to provide a cost advantage in POM based parts production and to eliminate the basic disadvantages of POM, such as releasing of aldehyde gas during processing, low impact, and thermal resistance. In this study, POM/PP blends with and without compatibilizer were prepared and detailed morphological, rheological and mechanical properties of the prepared samples were investigated. Also, changing morphology with sample composition was observed and optimum compatibilizer ratio was determined. Finally, short and long-term creep properties are examined in detail and data on deformations that may occur in the case of long-term uses were inferred. Variation of morphological, mechanical and creep properties of the samples were summarized in the graphical abstract given below.

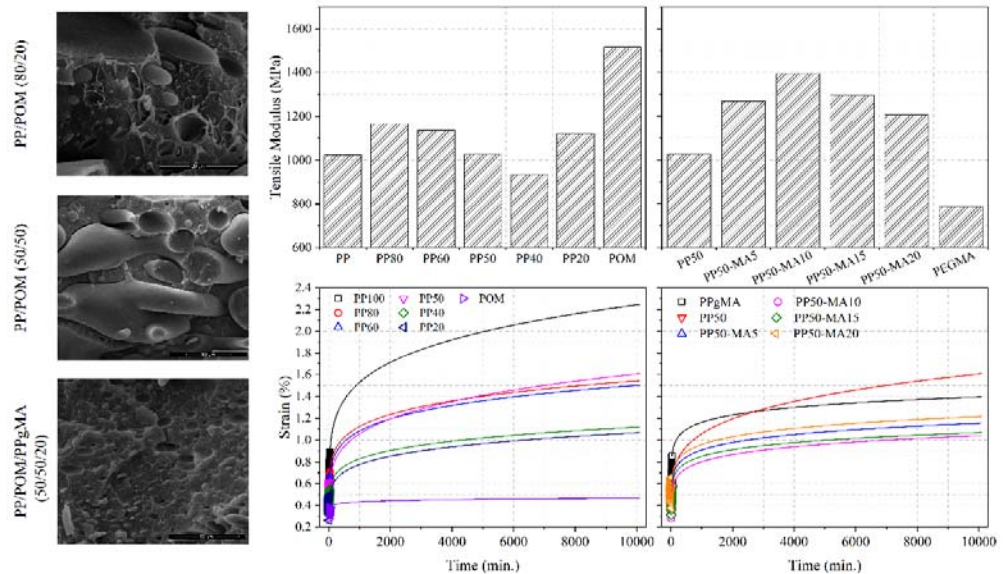


Figure A. Morphological, mechanical and tensile creep properties of the samples

Purpose: Compatibilization of PP/POM blends and determination of the optimum compatibilizer ratio

Theory and Methods:

All samples were prepared as granule form by extrusion method. Morphological, rheological, mechanical and creep tests were carried out by Scanning electron microscope, dynamic rotational rheometer, universal test machine and dynamic mechanic analyzes, respectively.

Results:

Analyses indicate that co-continues phase morphology could be obtained by the sample of PP-50 containing equal amount of POM and PP. It is also shown that improvements in elastic modulus and creep resistance are the highest in the case of the compatibilizer concentration was 10-15 phr, and improvements in these parameters started to disappear in case of compatibilizer concentration is 20 phr. From these results, it has been concluded that optimum benefit can be achieved with the use of PPgMA at a rate of 10-15 phr.

Conclusion:

It has been concluded that optimum benefit can be achieved with the use of PPgMA at a rate of 10-15 phr



Polioksümetilen (POM) / polipropilen (PP) harmanlarının uyumlaştırılması ve mekanik, reolojik ve katı-hal sünme özelliklerinin incelenmesi

Alper Kaşgöz*

Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Bölümü, 77100, Yalova, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Farklı bileşimlerde uyumlaştırıcı ve uyumlaştırıcısız PP/POM harmanları hazırlandı
- Harmanların morfolojik, reolojik, sünme ve viskoelastik özellikleri incelendi
- Optimum uyumlaştırıcı konsantrasyonu belirlendi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 14.02.2020

Kabul: 19.05.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.689538

Anahtar Kelimeler:

Polioksümetilen,
Polipropilen,
Polimer harman,
reoloji,
sünme

ÖZET

Sunulan çalışmada farklı bileşimlere sahip polioksümetilen (POM)/polipropilen (PP) harmanları ekstrüzyon yöntemiyle hazırlanarak morfolojik, reolojik, mekanik ve sünme davranışları karakterize edilmiştir. Örnek hazırlama aşamasında uyumlaştırıcı olarak farklı oranlarda maleik anhidrit graft polipropilen (PPgMA) içeren örneklerde hazırlanarak optimum uyumlaştırıcı miktarı belirlenmiştir. Morfolojik analizlerde PP ve POM'un ara yüzeylerinde zayıf etkileşimin göstergesi olan boşluklar gözlenmiş ve uyumlaştırıcı içermeyen PP/POM harmanlarının 50/50 oranında hazırlanması durumunda eş-sürekli morfolojinin sağlandığı gözlenmiştir. Eşit oranda POM ve PP içeren harman örneğine 20 phr oranında PPgMA katılmasıyla belirgin faz ayrımlarının önemli ölçüde azaltılarak fazlar arası yapışmanın sağlandığı görülmüştür. Örneklerin reolojik analizleri POM'un PP'ye göre daha düşük eriyik viskozitesine sahip olduğunu ve harmandaki PP içeriğinin artmasıyla kompleks viskozite değerinin arttığını ortaya koymuştur. Mekanik, reolojik ve sünme test sonuçları eş anlık olarak değerlendirildiğinde düşük modül değerlerine rağmen PPgMA'nın yapıya katılması fazlar arası yapışmayı sağlamasına bağlı olarak elastik modül ve sünme direnci parametrelerinde gelişme sağlamıştır. Ancak bu gelişmeler uyumlaştırıcının 10-15 phr kullanılması durumunda en yüksek etkiye ulaşırken 20 phr değerinde elde edilen pozitif katkılar kaybolmaya başlamıştır. Bu sonuçlardan 10-15 phr oranında PPgMA kullanımı optimum uyumlaştırıcı konsantrasyonu olarak belirlenmiştir.

Compatibilization of Polyoxymethylene (POM) / Polypropylene (PP) Blends and Investigation of Mechanical, Rheological and Solid-state creep properties

H I G H L I G H T S

- PP / POM blends were prepared in different compositions with and without compatibilizer
- Morphological, rheological, solid state creep and viscoelastic properties of blends were examined
- Optimum compatibilizer concentration was determined

Article Info

Research Article

Received: 14.02.2020

Accepted: 19.05.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.689538

Keywords:

Polyoxymethylene (POM),
Polypropylene (PP),
Polymer blend,
rheology,
creep

ABSTRACT

In the present study, polyoxymethylene (POM) / polypropylene (PP) blends with different compositions were prepared by extrusion method, and morphological, rheological, mechanical and creep behaviors were characterized. In addition, blend samples with different compatibilizer (maleic anhydride grafted polypropylene, PPgMA) content were prepared and the optimum compatibilizer concentration was determined. In the morphological analyses, some gaps were observed at the interfaces of PP and POM phases, which indicate weak interaction between the polymer phases. In addition, it was observed that the co-continuous phase morphology could be provided for the blend sample containing equal PP and POM concentration. Finally, it was found that phase separations could be reduced and good adhesion between phases could be achieved by incorporation of PPgMA into to the blend samples. Rheological analysis of the samples revealed that POM has lower melt viscosity than PP, and the viscosity of the blend samples increases with increasing PP content. Evaluation of mechanical, rheological and creep test results indicate that incorporation of PPgMA into the blend structure has improved the elastic modulus and creep resistance parameters due to providing better adhesion between the phases. Mechanical and creep analyses also showed that improvements in elastic modulus and creep resistance are the highest in the case of the compatibilizer concentration was 10-15 phr, and it was also observed that the improvements in these parameters started to disappear in case of compatibilizer concentration is 20 phr. From these results, it was concluded that optimum compatibilization can be providing with the use of PPgMA at the concentration of 10-15 phr.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: akasgoz@yalova.edu.tr / Tel: +90 226 815 5422

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Farklı polimer malzemelerin fiziksel yöntemlerle harmanlanarak hedef kullanıma yönelik optimum özelliklere sahip yeni polimerik malzemelerin geliştirilmesi hem endüstriyel anlamda hem de bilimsel çalışmalarda ilgi çeken bir konu olmuştur. Polimer harmanlama ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde ise bu çalışmalarda genellikle maliyetlerin düşürülmesi [1, 2], işlenebilirliğinin artırılması [1, 2], mekanik özelliklerin optimizasyonu [3-5] ya da UV dayanımı [6, 7], elektriksel iletkenlik [8, 9], şekil hafıza özelliği [10, 11] gibi fonksiyonel özelliklerin sağlanabilmesinin amaçlandığı görülmektedir. Çok fazlı polimer harmanların nihai özellikleri ise kullanılan polimerik bileşimlerin özellikleri kadar bu fazlar arası yapışma/uyum ve oluşan harmanın morfolojik özellikleri tarafından da belirlenmektedir [1, 2]. Özellikle ticari amaçlı geliştirilen polimer harmanların büyük çoğunluğu kimyasal açıdan farklı özelliklere sahip olup yüksek molekül ağırlıkları ve zincirler arası engelleyici etkileşimler gibi nedenlerden ötürü uyumsuz yapıdadır [1]. Literatürde uyumsuz polimer harmanlar ise morfolojik özellikler açısından “damla-matris morfolojisi”, “fiber-matris morfolojisi”, “tabakalı yapı morfolojisi” ve “eş-süreklilik morfolojisi” olmak üzere dört başlık altında incelenirler [1, 2]. Bir polimer harmanda hangi morfolojinin olacağı ise harmanı oluşturan bileşenler, işleme koşulları ve bileşenler arası ara yüzey etkileşimleri tarafından belirlenir.

Yarı kristal bir yapıya sahip olan polioksimetilen (POM) yüksek tokluk, boyutsal kararlılık, aşınma direnci ve çözücülere karşı kimyasal dirence sahip olup önemli mühendislik termoplastikleri arasında kabul edilmektedir. Özellikle kendi kendini yağlama (self-lubricating) ve yüksek kimyasal direnci sayesinde plastik esaslı dişli parçaların ve yakıt pompalarının üretiminde kullanılan POM günümüzde giderek artan bir kullanım oranına sahiptir. POM’un temel dezavantajlarının başında ise yüksek kristaliniteye bağlı olarak düşük darbe dayanımı, işleme sırasında formaldehit gibi tehlikeye neden olabilecek gazlar açığa çıkarabilmesi ve görece düşük termal dayanımı gelmektedir. Bu dezavantajların giderilerek kullanım alanlarının artırılmasına yönelik POM’un farklı polimerlerle harmanlarının hazırlanmasını içeren birçok literatürde bulunmaktadır [12-15]. Öte yandan polipropilen (PP) en yaygın olarak kullanılan endüstriyel polimerlerden olup temel özellikleri yüksek kopma uzaması, yüksek ısıl eğilme sıcaklığı (*heat deflection temperature*, HDT) değeri, düşük yoğunluğu, kolay işlenebilirliği ve görece düşük maliyeti olarak sayılabilir. Ayrıca PP’de yarı kristalin bir polimer olup POM’a yakın kristallenme sıcaklığına sahiptir [16]. Termal geçiş sıcaklıkları olarak da POM ile yakınlık gösteren PP, POM ile çokça harmanı hazırlanan polimerlerdendir [17, 18].

Literatürdeki PP/POM harmanlarının geliştirilmesine yönelik yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde ağırlıklı olarak bileşim değişimine göre morfolojik özelliklerinin

değişimi [17], farklı uyumlaştırıcılarla fazlar arası yapışmanın/uyumun artırılması [19, 20] ve mekanik, termal ya da viskoelastik özelliklerinin incelenmesine yönelik çalışmaların bulunduğu görülmektedir. [16, 18]. Bu çalışmalardan birinde Sirirat Wacharawichanant farklı formülasyonlarda uyumlaştırıcı içeren ve içermeyen POM/PP harmanları hazırlayarak hazırlanan örneklerin mekanik ve termal özelliklerini raporlamışlardır [19]. En fazla %50 PP içerecek şekilde formülasyonların hazırlandığı polimer harmanlarda farklı maleik anhidrit içeriğine sahip iki farklı uyumlaştırıcı kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Denemelerde 3 phr oranında sabit uyumlaştırıcı (PPgMA) miktarı kullanılmıştır. Yapıdaki PP oranının artmasına bağlı olarak mekanik özelliklerde kötüleşmenin olduğu bildirilen çalışmada uyumlaştırıcı ilavesi ile mekanik özelliklerde iyileşme görülmüş ve bu iyileşme uyumlaşma etkisi ile açıklanmıştır. Ancak çalışmada uyumlaştırıcı miktarının sabit tutulması nedeniyle uyumlaştırıcı miktarının optimizasyonuna yönelik bir yorum yapılamamıştır. POM/PP harmanlarının hazırlanması ve uyumlaştırılması ile ilgili bir diğer çalışmada ise Jieh-Ming Huang vd. uyumlaştırıcı olarak etil vinil alkol (EVOH) kullanmışlar ve eriyik yöntemlerle hazırladıkları örneklerin mekanik özelliklerini, viskozite değerlerini ve bazı termal ve morfolojik özelliklerini raporlamışlardır [20]. Yapılan çalışma sonucu olarak EVOH’un yapısındaki etilen segmentlerinin PP ile kısmen uyumlu bir yapı oluştururken hidroksil gruplarının POM ile hidrojen bağı oluşturduğu buna bağlı olarak da etkin bir uyumlaşma sağladığı öngörülmüş ve bu öngörü yapılan testlerle de desteklenmiştir. Daha önce bu makalenin yazarı Alper KAŞGÖZ’ün de bulunduğu bir çalışmada ise ekstruder çıkışında film çekme yöntemi kullanılarak %10-30 arasında değişen POM içeren uyumlaştırıcısız PP/POM harmanları hazırlanarak morfolojik, kristallenme ve sünme özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada POM ilavesiyle PP’nin sünme direncinin önemli şekilde artırdığı görülürken bu iki fazın yapısal olarak tamamıyla uyumsuz olduğu belirlenmiştir [21].

Bu çalışmada ise öncelikle geniş bir bileşim aralığında uyumlaştırıcısız POM/PP hazırlanarak morfolojik özellikler incelenmiş daha sonra eşit oranda POM ve PP içeren harman uyumsuz harman örneklerine farklı oranlarda uyumlaştırıcı katılarak optimum uyumlaştırıcı oranı bulunmaya çalışılmıştır. Hazırlanan örneklerin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskopu ile, reolojik ve viskoelastik özellikleri rotasyonel reometre ile, mekanik özellikleri ise üniversal çekme test cihazı ile incelenmiştir. Çalışmada ayrıca hazırlanan örneklerin kısa ve uzun dönem sünme özellikleri incelenmiş ve sünme karakteristikleri üzerinden viskoelastik yapı analizi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Çalışma literatür çalışmalarıyla karşılaştırıldığında içerdiği detaylı reolojik ve viskoelastik analizler, optimum uyumlaştırıcı oranının bulunması ve bileşim değişimine göre kısa ve uzun dönem sünme karakteristiğinin detaylı bir şekilde incelenmesi açısından birçok özgün analiz ve yaklaşım içermektedir.

2. MALZEME VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

2.1. Malzemeler (Materials)

Çalışmada kullanılan izotaktik ve homopolimer yapıdaki PP F401 kodu ile ROMPETROL tarafından üretilen endüstriyel grade ürün olup 6 g/10 dakika eriyik akış indeksi (*melt flow index*, MFI) (ASTM D1238) değerine sahiptir. Polioksimetilen (POM) olarak $[CH_2-O]_n - [CH_2-CH_2-O]_m$ kimyasal yapısına, 1,41g/cm³ yoğunluğa (ASTM D792) ve 9 g/10 dakika MFI değerine sahip Kepital F20 ticari kodlu kopolimerik yapıdaki endüstriyel grade POM kullanılmıştır. Uyumlaştırıcı olarak ise Sigma-Aldrich tarafından üretilen 427845 kodlu %8-10 maleik anhidrit graft edilmiş maleik anhidrit-graft-polipropilen (PPgMA) kullanılmıştır.

2.2. Örneklerin Hazırlanması (Preparation of the Samples)

Harman örnekler eriyik harmanlama yöntemine göre Rondol marka, 10 mm vida çapına, 200 mm vida uzunluğuna (L/D=20) ve ayarlanabilir vida konfigürasyonuna sahip (*segmented screw*) eş yönlü (*co-rotating*) çift vidalı ekstruderde 120-165-190-210°C sıcaklık profili uygulanarak hazırlanmıştır. Granül formunda hazırlanan örnekler ilgili test ya da analiz yöntemine uygun boyutlarda baskı kalıplama yöntemine göre hazırlanmıştır. Test sonuçlarının karşılaştırılabilir olması adına PP ve POM örnekleri de PP/POM harman örnekleriyle aynı koşullarda işlenerek örnekler hazırlanmıştır. Hazırlanan örneklerin içerikleri ve kodları Tablo-1'de özetlenmiştir.

Tablo 1. Örnek kodlamaları ve örneklerin içerikleri (Code and composition of the samples)

Örnek Kodları	PP (%)	POM (%)	PPgMA (phr*)
PP	100	-	-
PP80	80	20	-
PP60	60	40	-
PP50	50	50	-
PP40	40	60	-
PP20	20	80	-
POM	0	100	-
PP50-MA5	50	50	5
PP50-MA10	50	50	10
PP50-MA15	50	50	15
PP50-MA20	50	50	20

*100 birim polimer harman için kullanılan uyumlaştırıcı miktarı

2.3. Test ve Analizler (Tests and Analyses)

Hazırlanan örneklerin morfolojik özellikleri FEI Quanta FEG 450 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Örneklerin reolojik özellikleri ise 25 mm çapa sahip paralel plaka ile donatılmış dinamik rotasyonel reometre (Discovery Hybrid Reometer-1, DHR-1, TA, USA) ile 220°C'de belirlenmiştir. Reolojik ölçümlerde öncelikle POM ve PP polimerlerine zaman tarama testi (*time sweep test*) uygulanarak reolojik ölçümler süresince depolanan (*storage*) modül (G') ve kayıp (*loss*) modül (G'') üzerinde etki edecek bir termal bozunma olup olmadığı kontrol

edilmiş ve test süresince sonuçları etkileyebilecek bir bozunma olmadığı görüldükten sonra reolojik karakterizasyon çalışmalarına başlanmıştır. Reolojik ölçümlerde frekansa bağlı olarak viskoelastik parametrelerin ölçülmesinden önce örneklerin lineer davranış gösterdiği lineer viskoelastik alan (LVA) uzunluk tarama testi (*time sweep test*) ile belirlenmiş daha sonra bu alan içerisinde frekans tarama testi (*frequency sweep test*) gerçekleştirilmiştir. Uzunluk tarama testi 10 rad/s açısal frekans değerinde %0,1-%20 arasında gerçekleştirilirken frekans tarama testi %1 sabit uzama oranında 100-0,1 rad/s açısal frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.

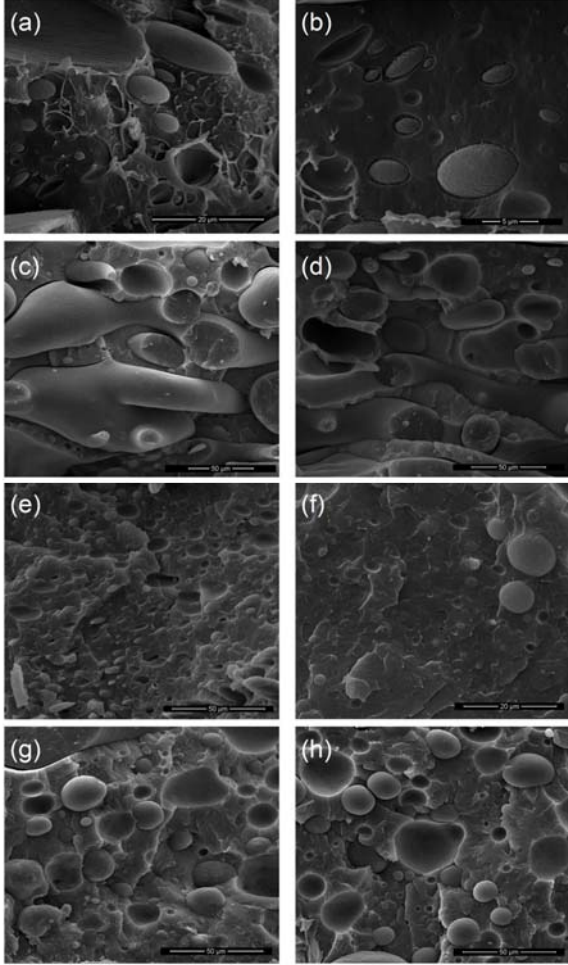
Örneklerin mekanik özellikleri Zwick/Roell Z020 üniversal çekme cihazı kullanılarak oda sıcaklığında ISO 527 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Testlerde 5 mm/dakika çekme hızı uygulanmış olup her örnek için en az üç farklı test numunesi kullanılmıştır. Katı hal sünme testleri ise ekstruderden elde edilen granüllerin baskı kalıplama yöntemine göre elde edilen film örnekleri kullanılarak ExStar 6100, SII Nanotechnology marka dinamik mekanik analizör (DMA) ile 30°C'de sabit 5 MPa altında gerçekleştirilmiştir. Testlerde 30 dakika boyunca gerilim uygulanarak sünme uzaması parametresi zamana bağlı olarak takip edilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Morfolojik Özellikler (Morphological Properties)

Farklı bileşimlerde hazırlanan bazı harman örneklerin SEM görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir. PP-80 örneğine ait görüntülerin verildiği Şekil 1a, Şekil 1b'de harman içerisindeki POM oranının ağırlıkça %20 olması durumunda literatürde damla - matris (*droplet-matrix*) morfolojisi olarak belirtilen morfolojinin oluştuğu ve POM fazın farklı boyutlardaki damlacıklar şeklinde (0,5-8 µm) PP taşıyıcı fazı içerisinde dağıldığı görülmektedir. Şekil 1b üzerinden POM damlaları daha yakından incelendiğinde ise damlacıkların PP faz ile arasında fazlar arası zayıf etkileşimin ve uyumsuzluğun göstergesi olan boşluklar dikkat çekmektedir. Ayrıca POM damlacıklarının üzerinde hiçbir PP yapışmasının olmaması da bileşenlerin uyumsuzluğunu desteklemektedir. Her iki bileşeninde ağırlıkça eşit oranda olduğu PP-50 örneğine ait SEM görüntüsü (Şekil 1c-Şekil 1d) incelendiğinde ise her iki fazında sürekli bir yapı oluşturduğu ve eş-sürekli morfolojinin oluştuğu dikkat çekmektedir. Buna karşın fazlar arası uyumsuzluğun halen etkin olduğu fazlar arasında görülen boşluklarla desteklenmektedir. Şekil 1e-Şekil 1f'de ise PP50-MA20 örneğine ait SEM görüntüsü verilmiş olup görüntüde Şekil 1c-Şekil 1d'de verilen faz ayrımlarının belirginliğinin ortadan kalktığı ve uyumsuz PP ve POM bileşenleri arasındaki yüzey gerilmesinin başarılı bir şekilde azaltıldığı görülmektedir. Resimlerde görülen damlacık formundaki bileşenlerin ise polimer fazla gösterdiği çok iyi yapışmaya bağlı olarak PP-g-MA olduğu düşünülmektedir. Şekil 1g-Şekil 1h üzerinden PP-20 örneğine ait SEM görüntüsü incelendiğinde ise

beklendiği şekilde yine damla – matris (*droplet-matrix*) morfolojisinin olduğu görülmektedir. Ancak PP-80 örneğinin aksine damlacık boyutlarının daha homojen olduğu ($\approx 20 \mu\text{m}$) ve POM fazla PP damlacıkları arasındaki boşlukların PP-80 örneğine oranla çok daha az olduğu dikkat çekmektedir. Bu bulgular ise POM'un temel taşıyıcı fazı oluşturduğu harmanlardaki PP/POM arası uyumun PP'nin taşıyıcı fazı oluşturduğu harmanlara kıyasla daha iyi olduğuna işaret etmektedir ki benzer durum literatürde farklı polimer harmanları için de bildirilmiştir [22].



Şekil 1. (a-b) PP-80 (c-d) PP-50 (e-f) PP50-MA20 ve (g-h) PP-20 örneklerine ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri
(SEM images of the (a-b) PP-80 (c-d) PP-50 (e-f) PP50-MA20 and (g-h) PP-20 at different magnifications)

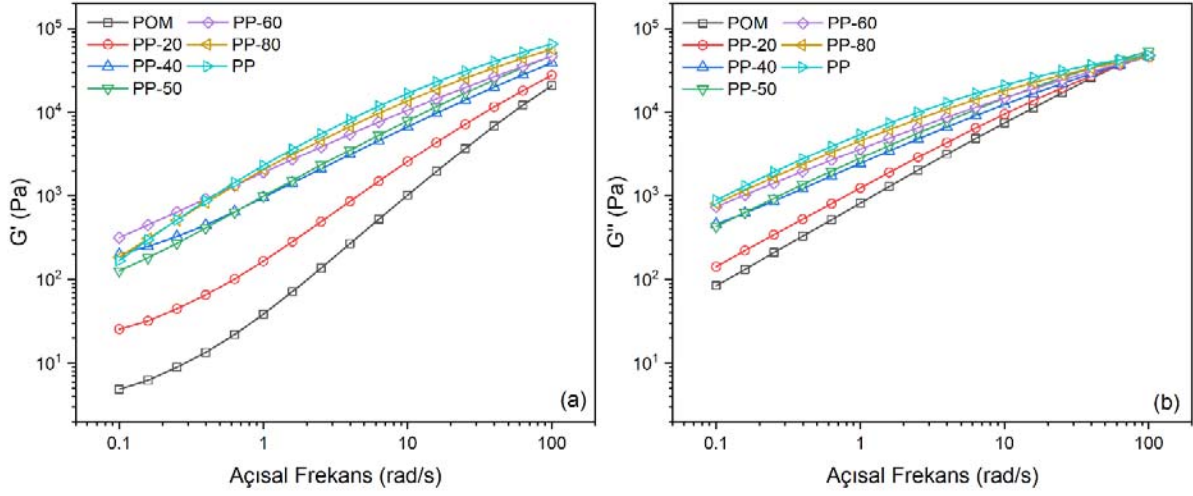
3.2. Reolojik Özellikler (Rheological Properties)

Uyumlaştırıcı içermeyen PP/POM harmanlarına ait depolanmış modül (G') ve kayıp modül (G'') değerlerinin uygulanan açısal frekansa bağlı olarak değişimi Şekil 2'de verilmiştir.

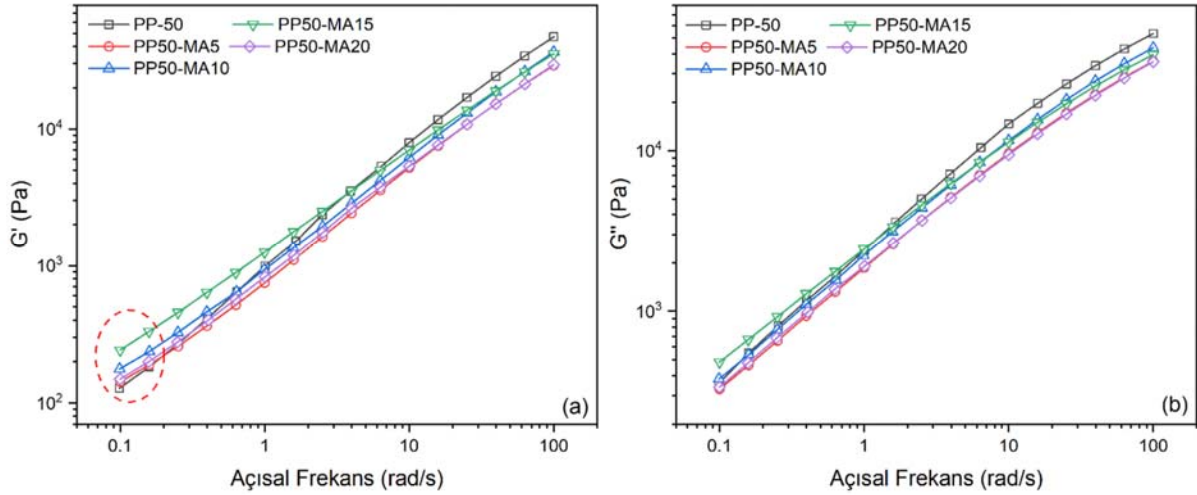
Şekil incelendiğinde bütün örnekler için modül değerlerinin azalan frekansla azaldığı ve yüksek frekans bölgesinde

birbirine yakınken düşük frekans bölgesinde farklılaştığı görülmektedir. Bu değişimler sırasında ise POM'un G' ve G'' değerlerinin PP'ninkilere göre frekansa daha bağımlı olarak hareket ettiği görülmektedir. Lineer viskoelastik teoriye göre homojen polimer eriyikleri için düşük frekans bölgesinde $G' \sim \omega^2$ ve $G'' \sim \omega^1$ ilişkisinin geçerli olması beklenmektedir [22, 23]. PP için frekans azaldıkça bu davranışa bir yaklaşma gözlenmekte olup görülen küçük sapmalar endüstriyel polimerlerin görece yüksek polidispersite (PDI) değerleriyle açıklanmaktadır [23, 24]. POM için bu bölgede beklenen aksine G' değerlerindeki eğimin azalması ise kopolimerik yapıdaki polimerde faz ayrılmasının gerçekleşmesi ve bazı heterojen sistemlerdeki yapıların farklı reolojik davranışları göstermesine benzer davranış ile açıklanabilir [25]. Harman örneklerinin ise POM'un ve PP'nin reolojik davranışının karması bir reolojik davranış gösterdiği görülmektedir. Örneğin PP-20 ve PP-40 örneklerinde temel taşıyıcı fazın POM olmasına bağlı olarak $G' - \omega$ grafiğinin düşük frekans bölgesinde azalan eğim davranışı görülürken, PP-80 örneğinde PP'ye benzer şekilde bu bölgede eğimde bir artış dikkat çekmektedir. PP-50 ve PP-60 örneklerinde ise PP'nin ve POM'un düşük frekans karakterlerinin birbirlerini baskıladığı ve yüksek frekans bölgesindeki davranışın önemli bir değişim göstermeksizin düşük frekans bölgesinde de devam ettiği görülmektedir. PP-50 ve PP-60 örneklerindeki bu davranış farkının eş-sürekli morfolojinin oluşmasına bağlı olarak olduğu düşünülmektedir. Farklı miktarlarda PPgMA içeren PP/POM harmanlarına ait G' ve G'' değerlerinin açısal frekansa bağlı olarak değişimi ise Şekil 3'de verilmiştir. Şekil 3 genel olarak incelendiğinde hem G' hem de G'' değerlerinde yüksek frekans bölgesinde PP-50 daha yüksek modül değerlerine sahipken yapıya düşük viskozite ve modül değerine sahip PPgMA'nın katılmasına bağlı olarak bu örneklerin aynı bölgede daha düşük modül değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Düşük frekans bölgesinde ise uyumlaştırıcı içeren harman örneklerinin PP-50'ye kıyasla daha yüksek modül değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Sadece polimer bileşimlerinin özellikleri üzerinden değerlendirildiğinde uyumlaştırıcı faz olarak kullanılan PPgMA'nın düşük viskozitesi ve modül değerleri nedeniyle yapıya katılması durumunda bütün frekans aralığında modül değerlerinde bir azalma beklenmektedir. Öte yandan uyumsuz PP/POM yapılarının ara yüzeyindeki yapışmaların uyumlaştırıcı ilavesi ile artması buna bağlı olarak da modül değerlerinde bir artış görülmesi beklenen bir sonuçtur.

Aynı malzemenin iki farklı ters etkiye aynı anda neden olabilmesi ise bu malzemenin kullanımının optimum noktasının belirlenmesini gerektirmektedir. Buradan hareketle düşük frekans bölgesinde uyumlaştırıcı içeren örneklerin PP-50'ye göre yüksek modül değerleri fazlar arası yapışmanın artması ile açıklanabilir. Ayrıca düşük frekansdaki G' değerleri incelendiğinde PP50-MA10 ve PP50-MA15'in birbirine yakın ve diğerlerine kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. PP50-MA20 örneğinin düşük modül değerleri düşük viskozite ve modül değerlerine sahip PPgMA'nın 20 phr kullanılması durumunda neden olacağı modül azalmalarının uyumlaştırıcı etkisinin neden olduğu



Şekil 2. Uyumlaştırıcı içermeyen örneklerin (a) G' ve (b) G'' değerlerinin açısal frekansa bağlı olarak değişimi
(Variations in (a) G' and (b) G'' values with angular frequency)



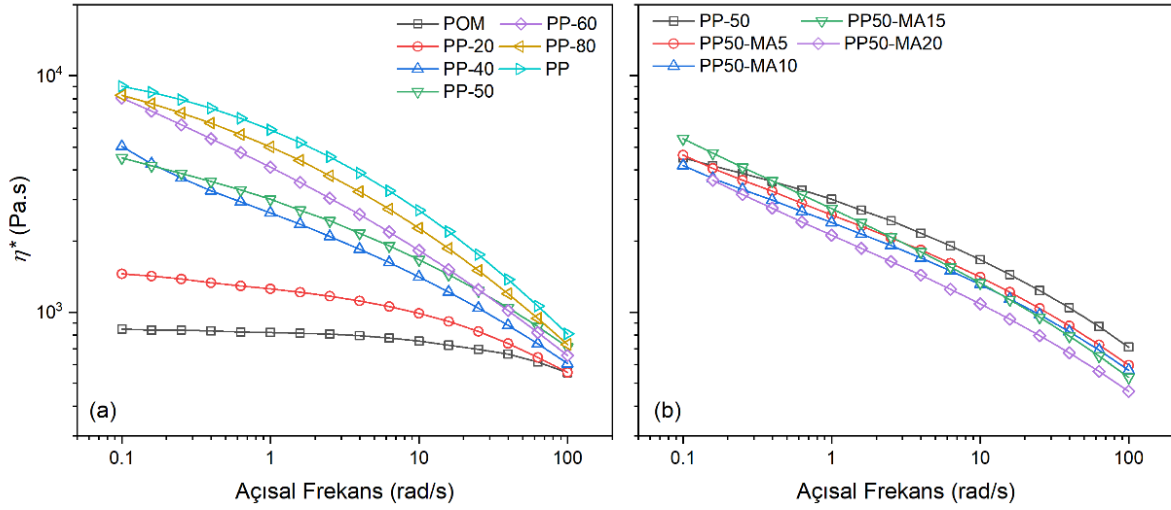
Şekil 3. PP-50 ve uyumlaştırıcı içeren PP/POM harman örneklerin (a) G' ve (b) G'' değerlerinin açısal frekansa bağlı olarak değişimi
(Variations in (a) G' and (b) G'' values with angular frequency for PP-50 and samples containing compatibilizer at different ratio)

artışlardan daha etkili olmasıyla açıklanırken, PP50-MA5 örneğindeki düşük modül değerleri 5 phr PPgMA'nın fazlar arası yapışmanın sağlanabilmesi için yeterli gelmemesi ile açıklanmıştır. Sonuç olarak çalışma kapsamında kullanılan uyumlaştırıcı için optimum oranların 10-15 phr seviyesinde olduğu öngörülebilir.

Şekil 4'de örneklerin kompleks viskozite (η^*) değerlerinin açısal frekans değeriyle değişimi görülmektedir.

Şekil 4a'da düşük frekans bölgesinde sabitleşen plato viskozite değerleri incelendiğinde PP'nin viskozitesinin POM'un viskozitesinden yaklaşık olarak 10 kat daha yüksek olduğu, ayrıca POM'un yaklaşık olarak 5 rad/s'den daha düşük açısal frekans değerinde sabit viskoziteli (newtonian) davranış gösterirken PP'nin 0,1 rad/s değerine kadar açısal

frekansa bağımlı kesme incelmeleri davranışı (*shear thinning*) gösterdiği görülmektedir. Uyumlaştırıcı içermeyen harman örneklerde ise bileşimdeki PP oranının artmasıyla frekansa bağımlılık arttığı gibi viskozite değeri de beklendiği şekilde artış göstermiştir. Şekil incelendiğinde modül değerlerine benzer şekilde PP-20 ve PP-40 örneğinin viskozite grafiği POM ile benzerlik gösterirken PP-80 örneğinin viskozite eğrisi PP örneğiyle benzerlik gösterdiği görülmektedir. PP-50 ve PP-60 örneklerinin viskozite-frekans eğrileri ise her iki polimer fazdan farklı olarak en düşük frekans değerinde dahi artışa devam ettiği görülmektedir. Şekil 4b'de farklı miktarda uyumlaştırıcı içeren sabit bileşimli harmanların viskozite değişimleri incelendiğinde ise uyumlaştırıcı artışı ile yüksek frekans bölgesinde viskozite azalırken düşük frekans bölgesinde PP50-MA15 örneği ile PP-50 ve diğer harman örneklerine göre daha yüksek viskozite değerine



Şekil 4. Hazırlanan örneklerin kompleks viskozite (η^*) değerlerinin açısal frekansa bağlı olarak değişimi (a) uyumlaştırıcı içermeyen örnekler (b) uyumlaştırıcı içeren örnekler
(Variations in η^* values with angular frequency for (a) uncompatibilized and (b) compatibilized samples)

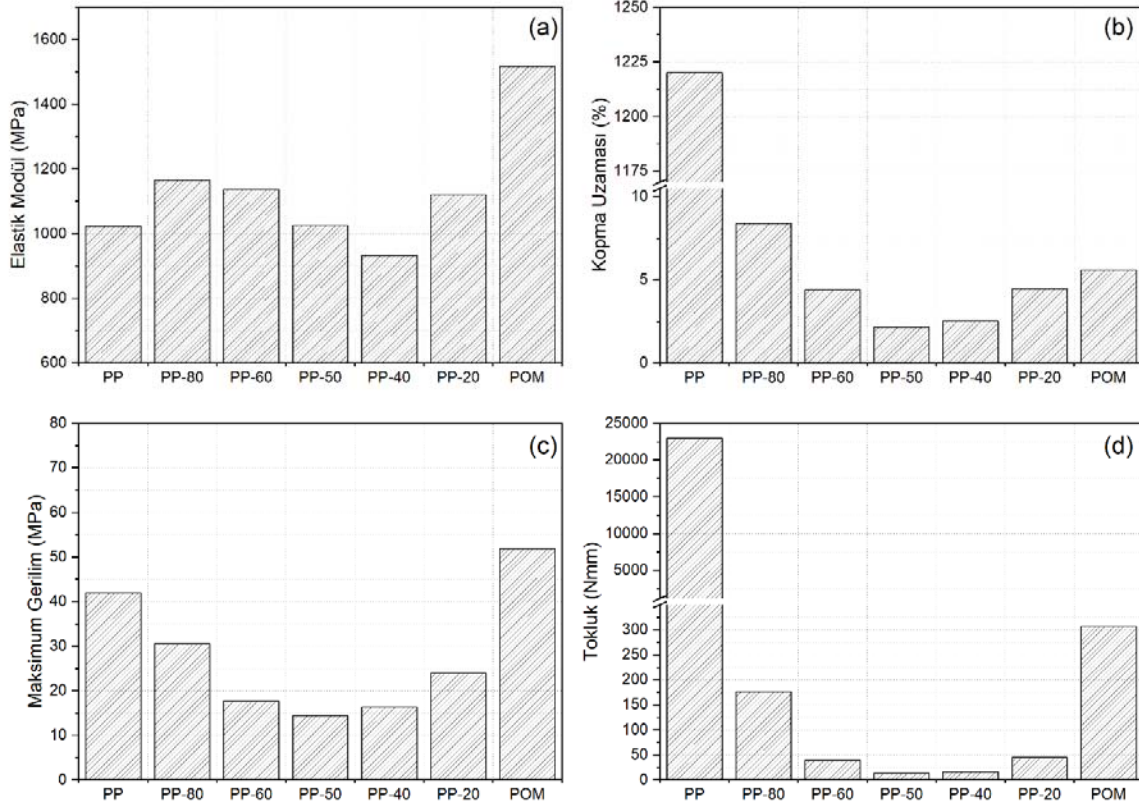
sahip olduğu görülmektedir. Düşük frekans bölgesinde 10 phr uyumlaştırıcı oranından daha yüksek oranlarda viskozitenin artış göstermesi ve PP50-MA15 örneğinde maksimum viskozite değerine ulaşması fazlar arası uyumlaşmanın 10-15 phr uyumlaştırıcı miktarında optimum bir şekilde sağlanabilmesi ile ilişkilendirilmiştir.

3.2. Mekanik Özellikler (Mechanical Properties)

PP, POM ve uyumlaştırıcı içermeyen harman örneklerine ait elastik modül, kopma uzaması, maksimum gerilim ve tokluk değerleri Şekil 5'de verilmiştir. Şekil 5a'da POM'un PP'ye oranla yaklaşık 1,6 kat daha yüksek bir elastik modül (E) değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu bağlamda harman bileşimindeki POM oranı arttıkça elastik modülün artması beklenebilir ancak modül değerlerinin bileşime bağlı olarak düzenli bir değişim göstermediği görülmektedir. Örneğin 20 phr oranında POM içeren PP-80 örneğinin PP'ye kıyasla E değerinin artış gösterdiği görülürken 20 phr den daha yüksek oranda POM içeren PP-60, PP-50 ve PP-40 örneklerinde E değerinin giderek azaldığı görülmektedir. PP-20 örneğinde ise modül değeri tekrar yükselerek PP-80'e yakın bir değer elde edilebilmiştir. POM'un PP'ye göre yüksek elastik modül değeri nedeniyle PP-80'nin PP'ye göre, POM'unda PP-20'ye göre daha yüksek E değerine sahip olması beklenen bir sonuçtur. Grafik üzerinde PP-80 ile PP-40 arasında modül değerinin azalması ise uyumsuz polimer harmanları ara yüzeylerindeki zayıf yapışmaların ara yüzey alanı arttıkça daha etkili olmasına bağlı olarak gerçekleştiği düşünülmektedir. Şekil 5b'de kopma uzaması değerleri incelendiğinde PP'nin yüksek kristalinite oranına rağmen çekilme yönünde oryantasyon ve elyaflaşma özelliği sayesinde POM'a kıyasla oldukça yüksek kopma uzaması değerine sahip olduğu görülmektedir. Ancak harman örneklerde uyumsuzluk nedeniyle ara yüzeylerde başlayan yırtılmalara bağlı olarak kopma uzamalarının bir hayli düştüğü görülmektedir. Yırtılma potansiyelinin en yüksek

olduğu ara yüzey alanının artışına bağlı olarak özellikle PP-50'de en düşük kopma uzamasının elde edildiği görülmektedir. Maksimum gerilim ve tokluk değerlerinin harman bileşimine göre değişimi incelendiğinde de bileşenlerin uyumsuzluğuna bağlı olarak harman örneklerin daha düşük bir performans gösterdiği görülmektedir.

Uyumlaştırıcı ve eşit oranda POM/PP içeren harman örneklerin mekanik özellikleri ise Şekil 6'da özetlenmiştir. Sonuçların daha karşılaştırılabilir olması adına şekilde PPgMA'nın mekanik özellikleri de verilmiştir. Şekil 6a incelendiğinde 10-15 phr oranına kadar PPgMA'nın yapıya katılmasının elastik modül değerlerinin gelişmesinde pozitif katkı yaptığı görülmektedir. PPgMA'nın modül değerinin düşük olmasına rağmen harmanın modül değeri üzerinde pozitif etki yapması harman yapıların uyumlaştırma konusunda başarılı olduğunu açıkça göstermektedir. Kullanılan uyumlaştırıcının oranının 20 phr'ye çıkması durumunda modül değerinin azalması ise uyumlaştırıcının düşük modül değerinin polimer harmanın nihai özelliklerini belirlemeye başlaması ile açıklanabilir. Bu kapsamda değerlendirildiğinde uyumlaşmanın sağlanarak mekanik mukavemetin artırılması amacıyla kullanılan uyumlaştırıcı için 15 phr'nin üst limit olarak kabul edilebilir. Kopma uzaması değeri polimer harmanlardaki uyumsuzluğun incelenmesi açısından önemli bir parametredir. Buna karşın, Şekil 6b incelendiğinde uyumlaştırıcı içeriğinin artması ile kopma uzamasının düzenli bir şekilde arttığı görülmektedir. Kullanılan uyumlaştırıcının kopma uzamasının karşılaştırma yapılan diğer örneklere kıyasla yüksek olmasına bağlı olarak uyumlaştırıcı ilavesinin kopma uzamasını artırması ve uyumlaştırma etkisinin de kopma uzamasını artıracak olması nedeniyle kopma uzaması parametresi üzerinden bileşime bağlı olarak optimum bir değerin belirlenmesi mümkün olmamıştır. Maksimum gerilim değerleri de elastik modüle benzer şekilde yorumlanabilmekte olup uyumlaştırıcı ilavesi PP ve POM fazları arası kaymaların azaltılmasına bağlı



Şekil 5. Uyumlaştırıcı içermeyen PP/POM harmanlarının mekanik özelliklerinin harman bileşimine bağlı olarak değişimi (Variations in mechanical properties for uncompatibilized PP / POM blends)

olarak 15 phr oranına kadar artış göstermiştir. Tokluk değeri gerilim-gerinim grafiği altında kalan alanı temsil etmekte olup ağırlıklı olarak kopma uzaması ve modül değerleri tarafından belirlenmektedir. Uyumlaştırıcı olarak kullanılan PPgMA'nın yüksek kopma uzaması nedeniyle tokluk değeri uyumlaştırıcı oranına bağlı olarak düzenli bir artış gösterdiği düşünülmektedir.

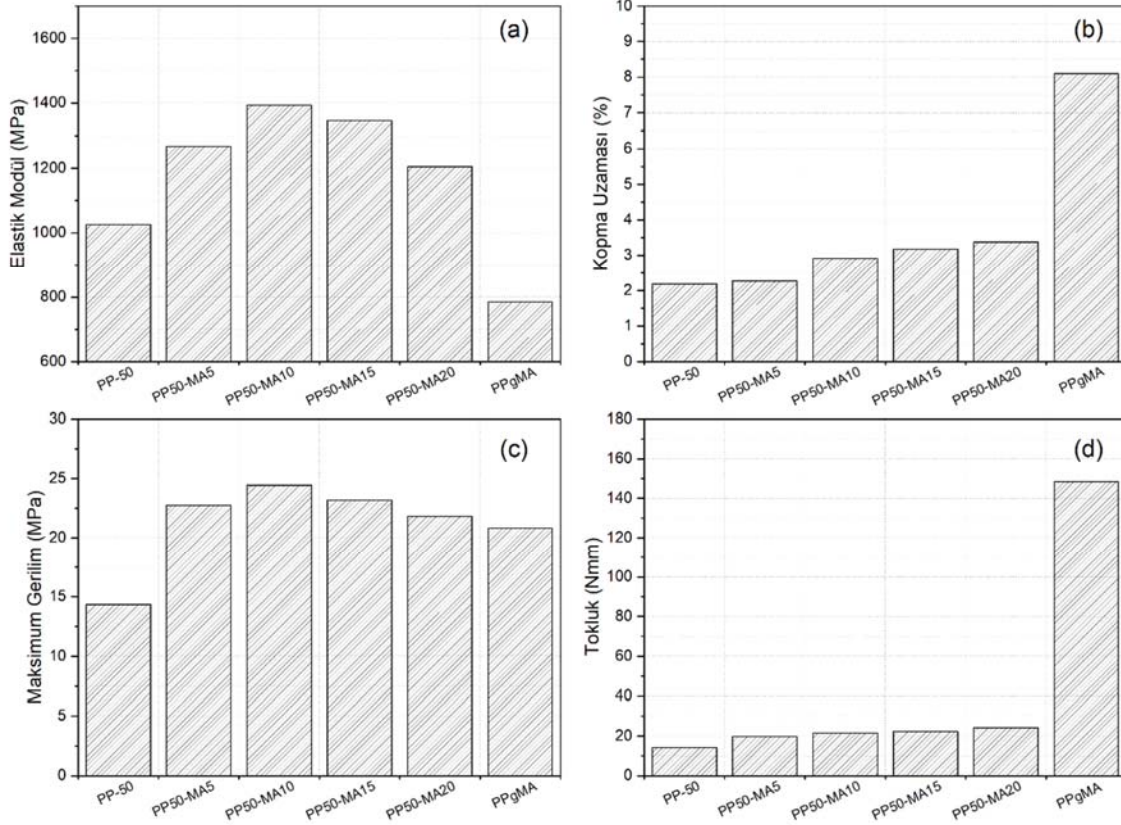
3.3. Katı Hal Sünme Özellikleri (Solid-state Creep Properties)

Sünme testleri sabit bir gerilimin belirli bir süre boyunca test numunesine uygulanması şeklinde gerçekleştirilmektedir ve özellikle polimer malzemelerin viskoelastik özelliklerinin analizinde kullanılan bir yöntemdir. Ayrıca belirli bir yük altında çalışan birçok malzemenin kullanım ömrünün belirlenmesi ya da geliştirilmesi gibi amaçlarla da yaygınca kullanılmaktadır. Şekil 7'de 30 dakika boyunca 5 MPa gerilime maruz bırakılan örneklerin sünme uzamalarının zamana bağlı değişimi verilmiştir.

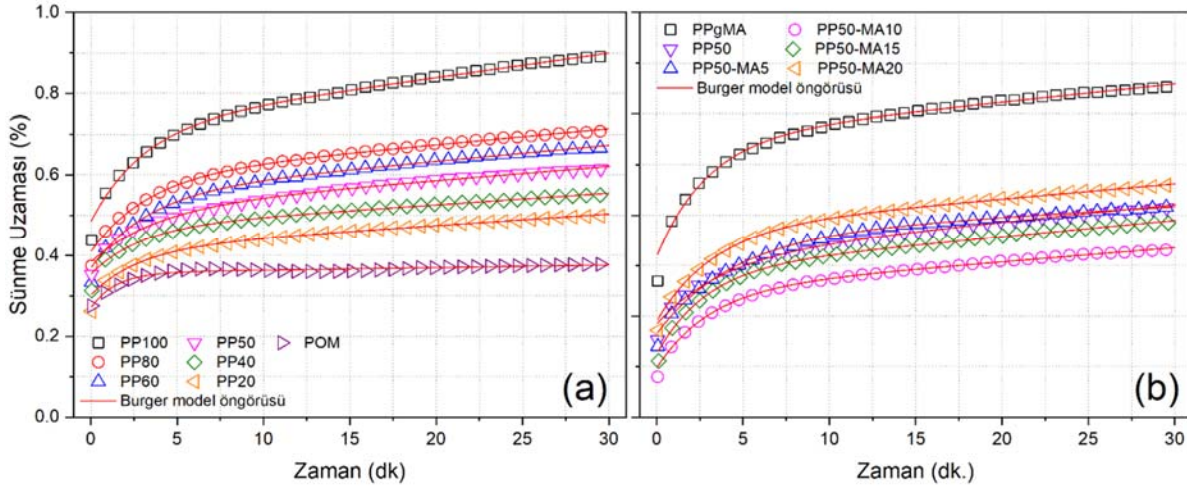
Şekil incelendiğinde en düşük sünme uzamasını POM'un, en yüksek uzamayı ise PP'nin gösterdiği görülmektedir. POM'un düşük uzama göstermesinde yüksek kristalinite oranına bağlı olarak yüksek modül değeri ve görece yüksek zincir dolaşıklığı ile ilişkilendirilebilirken PP'nin yüksek sünme uzaması değerleri izotaktik yapıdaki polipropilen zincirlerinin düşük dallanmaları nedeniyle görece daha kolay

birbirleri üzerinden kaymaları ile ilişkilendirilmektedir [26]. Polimer harman örneklerin sünme uzamaları ise beklendiği şekilde yapıdaki PP oranının artmasına bağlı olarak artış göstermiştir. Şekil 7b'de ise farklı oranlarda uyumlaştırıcı içeren örneklerin sünme uzaması değerleri incelenmiş olup uyumlaştırıcı olarak kullanılan PPgMA'nın da aynı şartlarda gerçekleştirilen sünme uzaması değerleri grafikte verilmiştir. Uyumlaştırıcı içeren örneklerin uyumlaştırıcı içermeyen PP-50 örneğiyle uzama değerleri karşılaştırıldığında 5 phr oranında PPgMA içeren PP50-MA5 örneğinin PP-50 örneğiyle benzer sünme davranışı gösterdiği görülürken, PP50-MA10 ve PP50-MA15 örneklerinin daha düşük sünme uzaması gösterdiği görülmektedir. PP50-MA20 örneği ise uyumlaştırıcı olarak kullanılan PPgMA'nın fiziksel özelliklerine bağlı olarak PP-50'ye göre daha yüksek uzama göstermiştir. PPgMA'nın tek başına sünme değerinin bir hayli yüksek olmasına rağmen katıldığı bazı harmanlarda sünmeyi azaltıcı etki yapması uyumlaştırma etkisinin kendi fiziksel özellikleri nedeniyle uzamaya katkı yapmasını baskıladığı sonucunu ortaya çıkarmaktadır.

Daha öncede belirtildiği gibi sünme elastik ve viskoz deformasyonun bir sonucu olarak ortaya çıkmakta ve viskoelastik deformasyonun karakterini ortaya koymak için yaygınca kullanılan bir yöntemdir. Bu çalışmada da polimer harman örneklerdeki bileşim değişiminin ve uyumlaştırıcı ilavesinin elastik ya da viskoz deformasyon üzerindeki



Şekil 6. PPgMA içeren PP/POM harmanlarının mekanik özelliklerinin uyumlaştırıcı miktarına bağlı olarak değişimi (Variations in mechanical properties for PP/POM/PPgMA blends)



Şekil 7. (a) uyumlaştırıcı içermeyen PP/POM örnekleri (b) uyumlaştırıcı içeren PP/POM örnekleri için zamana bağlı sünme uzaması değerleri

(Variation of the creep strain values with time for (a) compatibilized and (b) uncompatibilized blend samples)

etkilerinin ayrı ayrı incelenebilmesi amacıyla deneysel olarak elde edilen sünme uzaması-zaman grafiklerine dört parametrelili Burger Modeli uygulanmıştır. Literatürde viskoelastik davranışların tanımlanmasında kullanılan temel modeller olan Maxwell (Şekil 8a) ve Kelvin (Şekil 8b) modellerinin seri şekilde bağlanmasıyla elde edilen Burger modeli (Şekil 8c) özellikle polimerlerin sünme

davranışlarını en yüksek tutarlılıkla öngörebilen modellerden biridir [27].

Burger modeline göre lineer deformasyon sınırları altında gerçekleştirilen bir test için, viskoelastik bir katının toplam sünme uzaması Şekil 8c'de verilen şematik gösterimdeki Maxwell yayının (ϵ_M), Kelvin ünitesinin (ϵ_K) ve Maxwell

sönümleyicisi sisteminin (ε_{M2}) toplam uzamasına eşittir (Eş. 1) [27].

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{M1} + \varepsilon_K + \varepsilon_{M2} \quad (1)$$

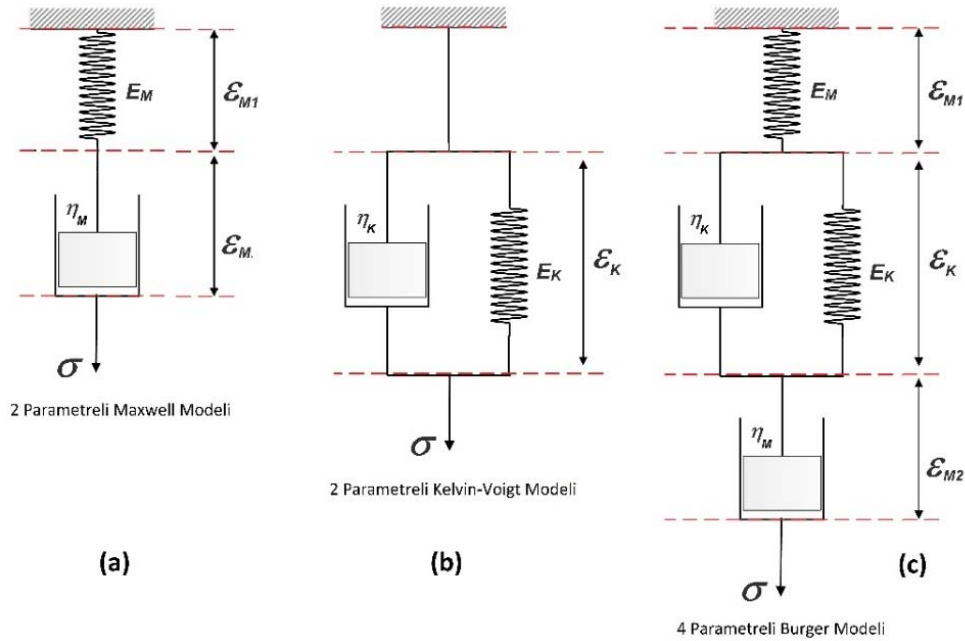
Eş. 1'deki her uzama malzemeye uygulanan gerilim ve malzemenin viskoelastik özellikleri açısından formülize edildiğinde Burger modelinin temel gösterimi olan Eş. 2 elde edilir [27].

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{E_M} + \frac{\sigma}{E_K} \left[1 - \exp\left(\frac{-E_K t}{\eta_K}\right) \right] + \frac{\sigma t}{\eta_M} \quad (2)$$

Denklemden E_M ve η_M Maxwell elementindeki yayın elastik modülü ve sönümleyicinin viskozitesini, E_K ve η_K modeldeki Kelvin ünitesindeki yayın elastik modülünü ve sönümleyicisinin viskozitesini simgelemektedir. Son olarak σ ve t ise sırasıyla uygulanan gerilim ve zamanı temsil etmektedir. Eş. 2 OriginPro 9.0 yazılımı içerisindeki doğrusal olmayan eğri uydurma işlevi (*non-linear curve fit*)

kullanılarak deneysel olarak elde edilen sünme uzaması-zaman grafiklerine uygulanmış ve elde edilen Burger model öngörülleri Şekil 7'de kırmızı çizgilerle gösterilmiştir. Ayrıca eğri uydurma süresince elde edilen Burger model parametreleri Tablo 2'de verilmiştir.

Şekil 7 incelendiğinde Burger modelinin kabul edilebilir limitler içerisinde deneysel sonuçlarla tutarlılık gösterdiği görülmektedir. Tablo 2'de Maxwell biriminin yayını temsil eden ve polimer yapıdaki ani deformasyonu karşılayabilecek kristal kısımlar ile ilişkilendirilen E_M değerlerinin değişimi incelendiğinde daha önce çekme test sonuçlarında elde edilen elastik modül değerlerine benzer değişimlerin olduğu görülmektedir. Polimer yapıdaki amorf polimer zincirlerinin sertliği ve viskoz akışı ile ilişkilendirilen E_K ve η_K değerleri incelendiğinde ise her iki parametre içinde harman yapıdaki POM miktarının artmasıyla düzenli sayılabilecek bir artış olduğu kabul edilebilir. Yapısal olarak değerlendirildiğinde POM yüksek elastik modül değerinin yanı sıra kullanılan PP'nin aksine kopolimerik yapıda olup daha yüksek zincir dolaşıklığına sahiptir. Bu yüzden harman bileşimindeki POM oranının artırılması karmaşık halde bulunan amorf



Şekil 8. (a) Maxwell (b) Kelvin-Voigt ve (c) Burger modelinin şematik gösterimi
(Schematically representation of (a) Maxwell (b) Kelvin-Voigt and (c) Burger model)

Tablo 2. Örnekler için hesaplanmış Burger model parametreleri
(Calculated Burger model parameters for the samples)

Örnek Kodu	E_M (MPa)	E_K (MPa)	η_m (MPa.dakika)	η_k (MPa.dakika)	Örnek Kodu	E_M (MPa)	E_K (MPa)	η_m (MPa.dakika)	η_k (MPa.dakika)
PP-100	6,20	12,78	497	38,81	PPgMA	5,79	12,89	833	37,86
PP-80	7,33	16,07	761	52,57	PP50	7,81	22,47	869	86,00
PP-60	8,14	16,08	761	52,57	PP50-MA5	8,23	15,53	1512	67,6
PP-50	7,81	22,47	869	86,00	PP50-MA10	10,1	19,37	1072	59,35
PP-40	8,49	26,11	1037	73,07	PP50-MA15	9,23	17,83	929	50,7
PP-20	9,94	26,11	1036	73,07	PP50-MA20	7,69	16,42	1000	53,98
POM	11,13	34,13	4730	48,76					

polimer zincirlerinin hareketliliğinin kısıtlanmasında etkili olduğu kabul edilebilir. Polimer yapıdaki tamamıyla viskoz deformasyonu simgeleyen η_K değerleri incelendiğinde ise beklendiği şekilde kopolimerik yapısı ve PP'ye göre yüksek olması beklenen zincir dolaşıklığı nedeniyle POM'un daha yüksek η_K değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç ise zamanın artışı ile PP'nin uzamasının POM'a göre daha yüksek oranda gerçekleşeceğini göstermektedir. Uyumuşturucu harman örneklerin η_K değerlerinin POM ve PP ye kıyasla daha yüksek olması ise ayrıca dikkat çekmektedir. Harmanlardaki bu yüksek η_K değerleri incelendiğinde özellikle PP-50 örneğinde maksimuma ulaştığı görülmektedir. Bu açıdan değerlendirildiğinde birbiri içerisine geçmiş POM ve PP polimer zincirlerinin viskoz deformasyonu zorlaştıracak şekilde zincir dolaşıklığını artırdığı düşünülmektedir.

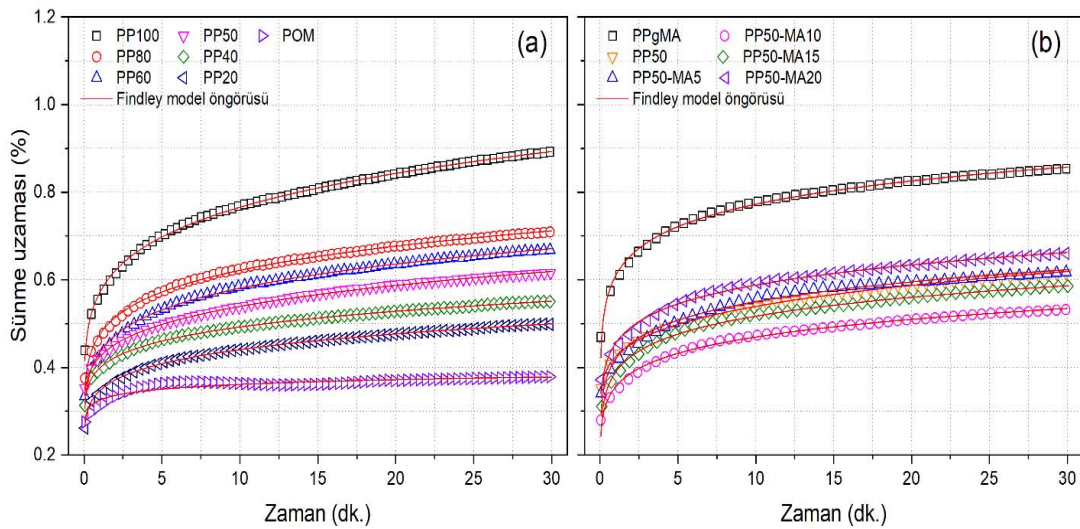
Uyumuşturucu içeren örneklerin Burger parametreleri incelendiğinde uyumuşturucu ilavesinin PP50-MA10 ve PP50-MA15 örnekleri için elastik dayanım özelliklerini artırdığı görülmektedir. Ancak η_K parametresi üzerinden uyumuşturucu ilavesi incelendiğinde kendisinin çok düşük η_K değeri nedeniyle polimerlerin ara yüzey fazda dağılarak zamana bağlı viskoz hareketler üzerinde artırıcı etki yaptığı görülmektedir. Sünme davranışlarının modellenmesiyle ilgili bir diğer temel uygulama alan ise uzun dönem sünme performanslarının belirlenmesidir. Bu amaçla zaman-sıcaklık süperpozisyonu (*time temperature superposition*) ve Findley modeli gibi farklı yaklaşımlar literatürde kullanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen sünme testlerinin tek sıcaklıkta gerçekleştirilmesi nedeniyle uzun dönem sünme performanslarının belirlenmesi amacıyla Findley modeli deneysel sonuçlara uygulanmıştır. Findley modeli Eş. 3'de görüldüğü üzere üssel bir denklem olup denklemde ε_F , t anındaki toplam sünme uzamasını, ε_{F0} kuvvetin anlık olarak uygulanması sonrası meydana gelen ilk uzamayı, ε_{F1} zamana bağlı olarak gerçekleşen viskoelastik uzamayı son olarak ise n parametresi de gerilimden bağımsız

bir parametre olan zaman sabitini göstermektedir [27] (Eş. 3).

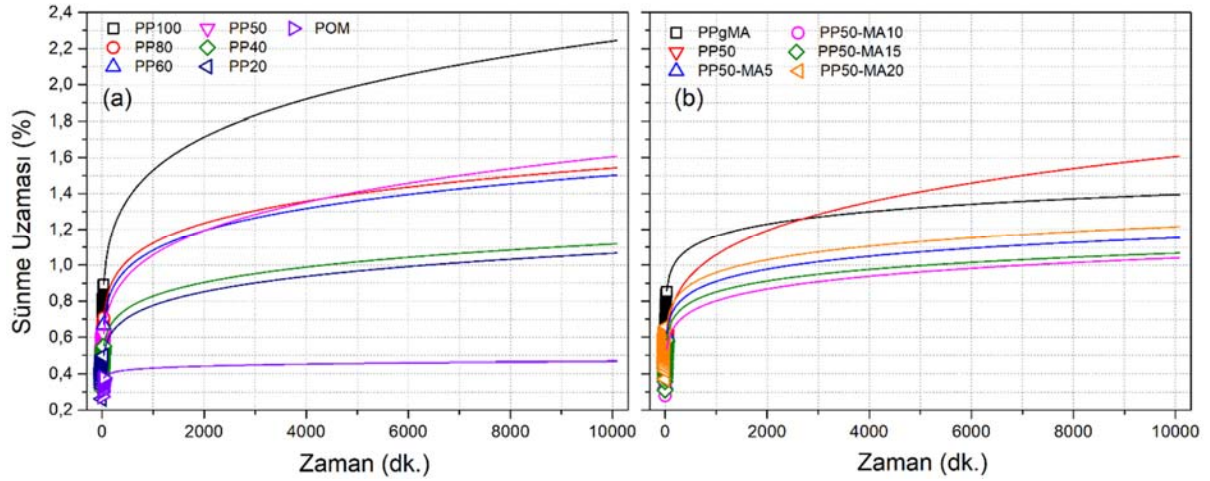
$$\varepsilon_F = \varepsilon_{F0} + \varepsilon_{F1}t^n \quad (3)$$

Findley modeli ile örneklerin uzun dönem sünme performanslarının incelenmesinde öncelikle deneysel olarak elde edilmiş sünme grafiklerine Eş. 3 uygulanarak her bir örnek için ilgili parametreler elde edilmiştir. Her bir örnek için belirlenen Findley model parametreleri Tablo 4'de verilmiş olup deneysel verilerle tutarlılığın gösterilmesi adına Şekil 9'de Findley modeli öngörülerini ve deneysel sünme grafikleri verilmiştir. Daha sonra her bir örnek için elde edilen model parametreleri kullanılarak denklemdeki t parametresi değiştirilmekte ve istenilen zaman aralığına kadar ε_F hesaplanmaktadır [27]. Bu yöntem kullanılarak her bir örnek için 10.000 dakika (yaklaşık 7 gün) sonraki öngörülen sünme davranışları Şekil 10'da gösterilmiştir.

Uyumuşturucu içermeyen örneklerin Şekil 9a üzerinden uzun dönem sünme değerleri incelendiğinde POM ilavesinin etkisi daha açıkça görülmektedir. Örneğin 7 gün sonunda PP ~%2,3 uzama gösterirken %20 POM içeren PP-80 örneği ~%1,1, %50 oranında POM içeren PP-50 örneği ise ~%1,6 oranında uzama göstermiştir. Bağlı olarak değerlendirildiğinde ise %50 POM ilavesi ile 7 gün sonundaki sünme uzamasının %30 oranında azaltıldığı değerlendirilebilir. Uyumuşturucu içeren örneklerin uzun dönem sünme grafikleri Şekil 9b üzerinden incelendiğinde ise ilk dikkat çeken nokta uyumuşturucu içermeyen PP-50 örneğinin sünme hızının uyumuşturucu ilavesi ile önemli şekilde azalmasıdır. Ayrıca PP50-MA10 ve PP50-MA15 örneklerinin birbirlerine çok yakın ve diğerlerine göre en düşük sünme uzaması gösterdikleri de ayrıca görülmektedir. Uzun dönem sünme modelleme sonuçları da optimum uyumuşturucu oranının 10-15 phr seviyelerinde olduğunu bu oranın üzerinde uyumuşturucu kullanımında özelliklerin tekrar kötüleşmeye başladığını doğrulamaktadır.



Şekil 9. Hazırlanan örneklere Findley modelinin uygulanması (Fitting of Findley model for the samples)



Şekil 10. Findley modelinin uzun dönem sünme uzaması öngörülleri (a) uyumlaştırıcı içermeyen örnekler, (b) farklı miktarlarda uyumlaştırıcı içeren örnekler
(Long-term creep strain prediction of the Findley Model for the (a)compatibilized and (b) uncompatibilized blend samples)

Tablo 3. Findley modelinin uygulanması ile elde edilen model parametreleri
(Calculated parameters of the Findley Model)

Örnek Kodu	ϵ_{F0}	ϵ_{F1}	n
PP	0,20974	0,36096	0,18763
PP-80	0,1251	0,3502	0,15173
PP-60	0,08426	0,3502	0,15173
PP-50	0,2555	0,16875	0,22575
PP-40	0,19183	0,2064	0,16298
PP-20	0,1402	0,2064	0,16298
POM	-44,1295	44,45454	3,51E-04
PPgMA	-0,72545	1,33436	0,05026
PP-50	0,2555	0,16875	0,22575
PP50-MA5	-0,15487	0,57374	0,08948
PP50-MA10	-0,05198	0,40746	0,10707
PP50-MA15	-0,28248	0,67137	0,0758
PP50-MA20	-0,09299	0,54789	0,09446

4. SİMGELER (SYMBOLS)

G'	: Depolanan modül
G''	: Kayıp modül
ω	: Açılal frekans
η^*	: Kompleks viskozite
E	: Elastik modül
ϵ_{M1}	: Maxwell modelinde bulunan yayın uzaması (Burger Modeli)
ϵ_K	: Kelvin-Voigt ünitesinin toplam uzaması (Burger Modeli)
ϵ_{M2}	: Maxwell modelinde bulunan sönümleyicinin uzaması (Burger Modeli)
E_M	: Maxwell elementindeki yayın elastik modülü (Burger Modeli)
η_M	: Maxwell elementindeki sönümleyicinin viskozitesi (Burger Modeli)
E_K	: Kelvin ünitesindeki yayın elastik modülü (Burger Modeli)
η_K	: Kelvin ünitesindeki sönümleyicinin viskozitesi (Burger Modeli)

σ	: Gerilim (Burger Modeli)
t	: Zaman (Burger Modeli)
ϵ_F	: t anındaki toplam sünme uzaması (Findley Modeli)
ϵ_{F0}	: Sünme testinde meydana gelen ilk uzama (Findley Modeli)
ϵ_{F1}	: Zamana bağlı olarak gerçekleşen viskoelastik uzama (Findley Modeli)
n	: Gerilimden bağımsız zaman sabiti (Findley Modeli)

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada ekstrüzyon yöntemiyle farklı kompozisyonlara sahip PP/POM/PPgMA harmanları hazırlanarak morfolojik, reolojik, mekanik ve sünme özellikleri incelenmiştir. Morfolojik analizler SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş olup uyumlaştırıcı içermeyen ve birbirine yakın oranda PP ve POM içeren harman örneklerinde eş-sürekli morfolojinin sağlandığı gözlenmiştir. Uyumsuz yapıya sahip ağırlıkça %50/50 oranında PP/POM içeren

harman örneğine 15 phr oranında uyumlaştırıcı (PPgMA) ilavesiyle faz ayrımlarının önemli şekilde azaltıldığı, POM ve PP ara yüzeyindeki boşlukların azaltılarak ara yüzey yapışmalarının geliştirildiği gözlenmiştir. Örneklerin reolojik özellikleri dinamik rotasyonel reometre ile paralel plaka geometrisi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve G' , G'' ve η^* parametrelerinin örnek bileşimine ve ölçüm sırasında uygulanan açıl frekansa bağlı olarak değişimler incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde örneklerin yüksek frekans bölgesinde benzer tepkiler verirken düşük frekans bölgesinde farklı tepkiler verdiği görülmüştür. Düşük frekans bölgesinde G' ve G'' değerleri incelendiğinde POM'un PP'ye kıyasla çok daha düşük modül değerlerine sahip olduğu görülürken katı hal mekanik özellikler incelendiğinde POM'un PP ye oranla daha yüksek elastik modül değerine sahip olduğu görülmüştür. Hem eriyik hem de katı halde gerçekleştirilen testlerde harman yapıya uyumlaştırıcı katılmasıyla G' , G'' ve E parametrelerinin artış gösterdiği görülmüştür. Ancak uyumlaştırıcı ilavesiyle meydana gelen artış 10-15 phr seviyelerinde maksimum seviyeye ulaşmış ve 20 phr konsantrasyonda etkisini kaybetmeye başladığı görülmüştür. Benzer sonuçlar kısa ve uzun süreli sünme testleriyle de ortaya konmuş olup Burger model parametrelerinin analizi sonucunda uyumlaştırıcı ilavesinin harman yapıdaki elastik bazlı deformasyonun azaltılmasında daha etkili olduğu ortaya konmuştur. Farklı miktarlardaki uyumlaştırıcı içeren örneklerin analiz sonuçlarının değerlendirilmesiyle 10-15 phr PPgMA ilavesinin mekanik ve reolojik özellikler açısından optimum uyumlaştırıcı konsantrasyonu olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Pötschke P. ve D.R. Paul, Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends, *Journal of Macromolecular Science Part C*, 43, 87-141, 2003.
2. Utracki L.A. ve Wilkie C.A., *Polymer blends handbook*, Springer, Dordrecht, Hollanda, 2002.
3. Hamad K., M. Kaseem, and F. Deri, Rheological and mechanical properties of poly (lactic acid)/polystyrene polymer blend. *Polymer bulletin*, 65, 509-519, 2010.
4. Hamad K., Kaseem M., Deri F., Ko Y. G., Mechanical properties and compatibility of polylactic acid/polystyrene polymer blend. *Materials Letters*, 164, 409-412, 2016.
5. Kosavali Çavuş F., Özcanlı Y., Beken M., The effect of PET additive on mechanical and morphological properties of PP, *Journal of the Faculty of Engineering & Architecture of Gazi University*, 34 (1), 319-326, 2019.
6. tur Rasool R., Wang S., Zhang Y., Li Y., Zhang G., Improving the aging resistance of SBS modified asphalt with the addition of highly reclaimed rubber, *Construction and Building Materials*, 145, 126-134, 2017.
7. Parameswaranpillai J., Joseph G., Sidhardhan S. K., Jose S., Hameed N., Miscibility, UV resistance, thermal degradation, and mechanical properties of PMMA/SAN blends and their composites with MWCNTs, *Journal of Applied Polymer Science*, 133, 1-11, 2016.
8. Shakir M. F., Rashid I. A., Tariq A., Nawab Y., Afzal A., Nabeel M. Hamid, U., EMI Shielding Characteristics of Electrically Conductive Polymer Blends of PS/PANI in Microwave and IR Region, *Journal of Electronic Materials*, 49, 1660-1665, 2020.
9. Lee, S. H., Kwon O. P., Um J. E., Kim T. J., Conductive polymer blend composition and manufacturing method thereof. U.S. Patent No. 9,443,639, 2016.
10. Zheng Y., Li Y., Hu X., Shen J., Guo S., Biocompatible shape memory blend for self-expandable stents with potential biomedical applications. *ACS applied materials & interfaces*, 9, 13988-13998, 2017.
11. Zheng Y., Ji X., Yin M., Shen J., Guo S., Strategy for fabricating multiple-shape-memory polymeric materials via the multilayer assembly of co-continuous blends, *ACS applied materials & Interfaces*, 9, 32270-32279, 2017.
12. Chang F.-C., Yang M.-Y., Wu J.-S., Blends of polycarbonate and polyacetal. *Polymer*, 32, 1394-1400, 1991.
13. Everaert V., Groeninckx G., Aerts L., Fractionated crystallization in immiscible POM/(PS/PPE) blends Part 1: effect of blend phase morphology and physical state of the amorphous matrix phase, *Polymer*, 41, 1409-1428, 2000.
14. Pivsa-Art W., Pivsa-Art S., Multifilament yarns of polyoxymethylene/poly (lactic acid) blends produced by a melt-spinning method, *Textile Research Journal*, 90, 294-301, 2020.
15. Qiu J., Xing C., Cao X., Wang H., Wang L., Zhao L., Li Y., Miscibility and double glass transition temperature depression of poly (l-lactic acid)(PLLA)/poly (oxymethylene)(POM) blends, *Macromolecules*, 46, 5806-5814, 2013.
16. Durmus A., Kasgoz A., Ercan N., Akın D., Şanlı S., Effect of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) reinforced polypropylene (PP) nanocomposite on the microstructure and isothermal crystallization kinetics of polyoxymethylene (POM), *Polymer*, 53, 5347-5357, 2012.
17. Lin X. ve Cheung W., Effect of single screw extrusion through a round die on the morphology of POM/PP blends, *Journal of materials processing technology*, 63, 476-480, 1997.
18. Wacharawichanant S. ve Siripattanasak T., Mechanical and morphological properties of polypropylene/polyoxymethylene blends, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 3, 202-205, 2013.
19. Wacharawichanant S., Amorncharoen P., Wannasirichoke R., Effects of compatibilizers on morphology and properties of polyoxymethylene/polypropylene blends, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 54, 1349-1357, 2015.
20. Huang J. M., Cheng H. J., Wu J. S., Chang F. C, Blends of poly (propylene) and polyacetal compatibilized by

- ethylene vinyl alcohol copolymers, *Journal of applied polymer science*, 89, 1471-1477, 2003.
21. Kasgoz A., Akin D., Durmus A., Quantifying Structural and Solid-State Viscoelastic Properties of Poly (propylene)(PP)/Poly (oxymethylene)(POM) Blend Films. *Macromolecular Materials and Engineering*, 301 (11), 1402-1414, 2016.
 22. Jafari S. H., Hesabi M. N., Khonakdar H. A., Asl-Rahimi M., Correlation of rheology and morphology and estimation of interfacial tension of immiscible COC/EVA blends, *Journal of Polymer Research*, 18, 821-831, 2011.
 23. Wu D., Wu L., Zhang M., Rheology of multi-walled carbon nanotube/poly (butylene terephthalate) composites, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45, 2239-2251, 2007.
 24. Ferry J.D., *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons, Toronto, Kanada, 1980.
 25. Li F. J., Tan L. C., Zhang S. D., Zhu B., Compatibility, steady and dynamic rheological behaviors of polylactide/poly (ethylene glycol) blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 133, 42919, 2016.
 26. Kasgoz A., Tamer M., Kocyigit C., Durmus A., Effect of the comonomer content on the solid-state mechanical and viscoelastic properties of poly (propylene-co-1-butene) films, *Journal of Applied Polymer Science*, 135, 46350, 2018.
 27. Yang J. L., Zhang Z., Schlarb A. K., Friedrich K., On the characterization of tensile creep resistance of polyamide 66 nanocomposites, Part II: Modeling and prediction of long-term performance, *Polymer*, 47, 6745-6758, 2006.