

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİETİLEN, POLİETİLEN-POLİPROPİLEN
KOMPOZİTİ, SKN LASTİKLERİ VE ANALOJİ
BİYOPOLİMERLERDE SPEKTROSKOPİK VE DİNAMİK-
MEKANİK ÖZELLİKLERİN ARAŞTIRILMASI**

Yeşim ÖZCANLI(LENGER)

93097

F.B.E.Fizik Anabilim Dalı Fizik Programında Hazırlanan

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi
Tez Danışmanı
Jüri Üyeleri

:31 Mart 2000
:Prof.Dr.Shaval V.MAMEDOV(YTÜ)
:Prof.Dr.Sevim AKYÜZ(İÜ)
:Prof.Dr.Nurfer GÜNGÖR(İTÜ)

[Handwritten signatures]

İSTANBUL, 2000

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMA LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ÖNSÖZ.....	x
ÖZET.....	xi
ABSTRACT.....	xii

1. GENEL BİLGİLER.....1

1.1 Giriş.....	1
1.2 Polimer Yapısının Özellikleri.....	4
1.2.1 Polimerin amorf yapısı.....	6
1.2.2 Polikristalin polimerlerde kristalitlerin ve monokristallerin yapısı ve polimerlerde zincir yerleşmelerinin şekli.....	9
1.2.3 Polimerlerin yıpranma mekanizmaları.....	19
1.3 Termik Parçalanma Reaksiyonların Sınıflandırılması.....	24
1.3.1 PE'nin termik parçalanması.....	29
1.3.2 PP'nin termik parçalanması.....	30
1.4 Termooksitleşme Yıpranması.....	31
1.4.1 PE'nin oksitlenmesi.....	35
1.4.2 PP'nin oksitlenmesi.....	36
1.5 Mekanik Kuvvetlerin Etkisiyle Polimerlerde Makroradikallerin Oluşması ve Mekanokimyasal Reaksiyonlar.....	38
1.5.1 Polietilen.....	41
1.5.2 Polipropilen.....	42
1.6 Deneysel Yöntemler.....	43
1.6.1 Infrared spektroskopisi(IR).....	43
1.6.2 Elektron spin rezonans(ESR).....	49
1.6.3 Optik mikroskop.....	55
1.6.4 Polimerlerin yıpranmasının termofluktuasyon kuramı ve dinamik-mekanik özelliklerinin inceleme yöntemleri.....	56
1.6.4.1 Çekme deneyleri.....	56
1.6.4.2 Polimerin yıpranma mekanizmaları ve dinamik-mekanik özelliklerinin ölçme yöntemleri.....	58

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....73

2.1 Sentetik Polimerlerde Serbest Radikalli Süreçlerin Polimer Yapısına, İşlem Süreçlerine ve Katkı Tiplerine Bağlılığı.....	73
2.1.1 Örneklerin hazırlanması.....	74
2.1.2 Bazı özel kauçuklarda serbest radikallerin oluşma mekanizması ve yandaşı atomların rolü	75
2.1.3 Termik işlemin ve oksijen içeren özel katkıların izopren ve kloropren kauçuklarının ESR spektrumlarına etkileri.....	79

2.2	PP Temelinde Olan Bazı Polimer Kompozitlerinin Yapısı, Spektroskopik ve Dinamik-Mekanik Özelliklerinin Karşılaştırılması ve İncelenmesi.....	91
2.2.1	Örneklerin hazırlanması ve deneysel yöntemler.....	92
2.2.2	Deneysel sonuçlar.....	93
2.3	DYPE ve PP Temelinde Olan Polimer Kompozitlerinin Dinamik-Mekanik ve Elektrik Yıpranma Özellikleri.....	97
2.3.1	Örneklerin hazırlanması ve deneysel yöntemler.....	98
2.3.2	Deneysel sonuçlar	98
2.4	DYPE Temelinde Yapılan İletken Kompozitlerin Elektrikve Dinamik-Mekanik Özellikleri.....	102
2.4.1	Örneklerin hazırlanması ve deneysel yöntemler.....	104
2.4.2	Deneysel sonuçlar.....	104
2.5	Serbest Radikal ve Termofluktuasyon Teorileri İle Yıpranma Mekanizmalarının Boru Üretimi Sürecinde ve Biyopolimerlerde Uygulamaları.....	105
2.5.1	Boru üretimi sürecinde "kıırma" katkılarının ve ikinci ısı işlemin PE'nin ve PP'nin fiziksel ve teknolojik özelliklerine etkileri.....	105
2.5.1.1	Örneklerin hazırlanması ve deneysel yöntemler.....	106
2.5.1.2	Deneysel sonuçlar.....	107
2.5.2	Farklı doğal ve pigmentli PE ve PP hammadlerinin fiziksel özellikleri	110
2.5.2.1	Örneklerin hazırlanması ve deneysel yöntemler.....	111
2.5.2.2	Deneysel sonuçlar.....	111
2.5.3	Yün keratininde serbest radikal süreçlerle yıpranma olaylarının karşılıklı ilişkisi.....	112
2.5.3.1	Örneklerin hazırlanması ve deneysel yöntemler.....	114
2.5.3.2	Deneysel sonuçlar.....	114
3.	SONUÇLAR.....	157
	KAYNAKLAR.....	161
Ek 1	Tez Çalışması sırasında yapılan konu ile ilgili yayınlar.....	174
	ÖZGEÇMİŞ.....	176

KISALTMA LİSTESİ

DYPE	Düşük Yoğunluklu Polietilen
ESR	Elektron Spin Rezonans
IR	Infrared
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PC	Polikarbonat
PCTFE	Poli(klortrifloretilen)
PE	Polietilen
PETF	Poli(etilen teraftalat)
PIB	Poliizobutilen
PMMA	Poli(metil metakralat)
POM	Polioxymetilen=poliacetal=poliformaldehit
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PTFE	Poli(tetrafloretilen)
PVA	Poli(vinil alkol)
PVC	Polivinilklorür
YYPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen

Şekil 1.1	Alifatik zincirin yapısı ve genel parametreleri.....	4
Şekil 1.2	a)Alifatik zincirin bir kat bağ etrafında dönmesi, yani kıvraklık durumunun oluşması; b)Bir kat bağ etrafında bir kaç dönmeden sonra zincirin kendi kendine bükülme konformasyonunun(yani globul) oluşması.....	5
Şekil 1.3	Organik kristalde moleküllerin birbirine göre uzayda dizilişi, bütün moleküller birbiriyle aynıdır.....	5
Şekil 1.4	Makromoleküllerin bir yüzey ve sırada en yoğun istiflenme şeması.....	5
Şekil 1.5	Virus proteinin globul kristalinin elektron mikrofotografı (büyütme 50 000).....	6
Şekil 1.6	Amorf durumun model görüntüleri:a)"İstatistik küme" şeklinde zincirlerin birbirine karışması; b)Petek modeli; c)Labirent modeli; d)bükülmüş zincirlerden oluşmuş micel elyaf modeli; e)micel-domen yapısı.....	7
Şekil 1.7	Polimer zincir demetlerinde zincirin üç yerleşim türü a)kristalin yapıya uygun ve bütün zincirlerin her üç ekseninde paralel yerleşmesi; b)zincirlerin kesişmeyerek uzayda iyi istiflenerek paralel yerleşmesi, her yüzeyde zincirlerin yüzey açıları farklı olabilir (saf amorf durum) ve c) zincirlerin yüzeyde paralel olarak farklı açılarda yerleşmesi.....	8
Şekil 1.8	Karmaşık birbirine geçmiş zincirlerden oluşmuş yapı modeli (lineer polimerler için).....	9
Şekil 1.9	Parafin tek kristalinin elektron mikrofotografı(büyütme 10000).....	11
Şekil 1.10	Seyreltilmiş çözeltiden büyütülmüş PE tek kristalin mikrofotografı.....	11
Şekil 1.11	Bir katın kalınlığı(δ): a)parafinde; b)PE'de; c)Polieter'de.....	11
Şekil 1.12	PE tek kristalinde zincirin bükülme modeli.....	12
Şekil 1.13	Ayrı ayrı moleküllerin paralel istiflenmesi ve sonra bunlardan yapı elementlerinin oluşması.....	12
Şekil 1.14	Dönme modelinin şeması: a)zincir demetlerinin dönmesi; b)"sandviç yapı"ya sahip elyafların yönelmesi.....	13
Şekil 1.15	Aşırı molekül oluşumların ve iki boyutlu örgülerin şematik parakristalin(a) ve molekuler(b) tasvirleri: a ₁ -kristal; a ₂ -ideal parakristal; a ₃ - gerçek parakristal; a ₄ - amorf durum; a ₅ -mikroparakristaller("micel dikilme"); b)linear PE'nin molekuler modeli.....	14
Şekil 1.16	Yönelmiş polimer yapısının Peterlin modeli.....	14
Şekil 1.17	a)globul yapı, b)fibril yapı, c)izotaktik PS sferülit, d)sferülitlerden oluşan band e)sferülitlerden oluşan tabaka, f)halkasal sferülit.....	15
Şekil 1.18	a)PE'de "şiş kebab" tipli yapının oluşması; b)zincirlerin bu yapıda Yerleşimi.....	16
Şekil 1.19	Şiş kebab modelinin mikroyapısı.....	16
Şekil 1.20	Vinilfosfin asidinin dietireteri akril asit kopolimerinde yapının globul(a), fibril(b,c) aşaması ile büyük dendritlere (d,e) geçmesi.....	17
Şekil 1.21	Radikal polimerizasyon yöntemiyle elde edilen PS zincirlerinde kırılmış bağların oranı(α) ile farklı sıcaklıklara kadar ısıtılma sürelerine bağlılığı: 1)300°C, 2)294°C, 3)287°C, 4)280°C.....	26

Şekil 1.22	150°C'de poliolefinlerin özel viskozitesinin değişimi: 1-DYPE; 2-PP; 3-kopolimer etilen propilen; 4-YYPE.....	35
Şekil 1.23	150°C'de poliolefinlerin oksijen yutulması: 1-DYPE; 2-YYPE; 3-kopolimer etilen propilen; 4-PP.....	36
Şekil 1.24	a)Yük altında polimer zincirlerinin parçalanma şeması, gerilmiş zincirlerin ortalama konsantrasyonu A(a), B(b) ve C(c) için uygun olarak 1:2:3 oranındadır.....	40
Şekil 1.25	Birbirini örten bandlar için temel çizgi kırılmasının farklı yöntemleri.....	49
Şekil 1.26	ESR'ın gözlenme şartı (dış manyetik alanın etkisi ile çiftleşmemiş elektronların enerji seviyeleri parçalanır. Rezonans şartı $h\nu=g\beta_B H$; serbest elektronlar için $v=2.8 \times 10^6$ Hz).....	54
Şekil 1.27	a)amorf cama benzer polimerlerin çekme eğrisi; σ_{me} -mecburi elastisite sınır gerilimi, b)amorf cama benzer polimerin test sıcaklığı değişirken çekme eğrisinin değişimi($t_1>t_2>t_3>t_4>t_5$), c)çekme süresinde kristalleşen polimerin deformasyon eğrisi, d) σ_{rek} -rekristalizasyon gerilimi, e)amorf polimerin çekme(I, II) ve boşalma(III) eğrileri: 1-yapı elementlerinin yeniden oluşma hızından büyük hızlarla çekme; 2-yük ayrıldığında örneğin yapı elementlerinin yeniden oluşma hızından büyük hızla kısılması; 1', 2'-çekme ve kısılma deformasyon eğrilerinin üstüste düşmesi(deformasyon hızı yapı elementlerinin yeniden oluşması hızından küçüktür).....	57
Şekil 1.28	Küçük yük aralığında dayanıklılığın σ' 'ya bağlılığı 1)AgCl-200°C, 2)Al-400°C, 3)PMMA-70°C.....	61
Şekil 1.29	Sabit sıcaklıkta gerilimin geniş değişme aralığında, dayanıklılığın gerilime bağlılığı.....	61
Şekil 1.30	Farklı sıcaklıklarda kapron için dayanıklılığın gerilime bağlılığı.....	62
Şekil 1.31	Farklı σ değerleri için($\sigma_1<\sigma_2<\sigma_3$) dayanıklılığın logaritmasının sıcaklığın tersi ile değişiminin incelenmesi.....	64
Şekil 1.32	Kırılmanın ilk aktivasyon enerjisini bulmak için kullanılan ΔU 'nun σ' 'ya bağlılığı.....	65
Şekil 1.33	Dayanıklılığı ölçen manivela cihazının şeması.....	69
Şekil 2.1	Farklı kauçuklar için ESR spektrumu a)işlem görmemiş divinilnitrit SKN-26 ve SKN-40M kauçuklarında oda sıcaklığında(T_{oda}); b)bromlaştırılmış kauçuk T_{oda} 'da; c)kloropren kauçuğu T_{oda} 'da; d)kloropren kauçuğu sıvı azot sıcaklığında; e)izopren kauçuğu valsda işlemden sonra.....	117
Şekil 2.2	Kloropren kauçuğu için ESR spektrumu a) $T_{işlem}=383K$; b) $T_{işlem}=393K$ c)vulkanizasyondan sonra.....	118
Şekil 2.3	İzopren kauçuğunda paramanyetik merkezlerin konsantrasyonunun(a) ve pik eninin(b) $T_{işlem}$ 'e bağlılığı.....	119
Şekil 2.4	Diepoksisilan katkıları ile olan kloropren kauçuğunda ESR spektrumları: a)vulkanizasyondan sonra, b)vals lamadan sonra, c)diepoksisilan katkıları ile olan kloropren kauçuğunda vals lamadan sonra ESR spektrumu komponentlerinin değişimi.....	119
Şekil 2.5	Vulkanizasyondan sonra kloropren kauçuğunda dar pik için Paramanyetik merkezlerin konsantrasyonunun diepoksisilanın miktarına bağlılığı.....	120
Şekil 2.6	Vals lamadan sonra kloropren kauçuğunda dar pik için paramanyetik merkezlerin konsantrasyonunun diepoksisilanın miktarına bağlılığı.....	120
Şekil 2.7	Vulkanizasyondan sonra kloropren kauçuğunda geniş pik için	

	paramanyetik merkezlerin konsantrasyonunun diepoksisilan miktarına bağlılığı.....	121
Şekil 2.8	Valslamadan sonra kloropren kauçuğunda geniş pik için paramanyetik merkezlerin konsantrasyonunun diepoksisilan miktarına bağlılığı.....	121
Şekil 2.9	a)Vulkanizasyondan sonra diepoksisilan katkıları ile olan kloropren kauçuğunda dar pik ile olan karakteristik ESR spektrumu, b)valsamadan sonra diepoksisilan katkıları ile olan kloropren kauçuğunda geniş pik ile olan karakteristik ESR spektrumu, c)vulkanizasyondan sonra kloropren kauçuğundaki izotrop ESR spektrumu.....	122
Şekil 2.10	Diepoksisilan katkıları ile olan kloropren kauçuğunun karakteristik IR yutulma spektrumları a)saf kauçuk, b)%3 kütle, c)%6.5 kütle, d)%10 kütle.....	123
Şekil 2.11	a)PP/DYPE kompozitinde. $\log \tau$ 'nın σ 'ya . bağlılığı (1-saf PP, 2-PP/DYPE 70/30; 3-PP/DYPE 50/50 ve 60/40 4-PP/DYPE 80/20), b)PP/KTF kompozitinde $\log \tau$ 'nın σ 'ya bağlılığı(1-saf PP, 2-PP/0.5% KTF; 3-PP/0.4%KTF; 4-PP/0.2%KTF; 5-PP/0.25%KTF).....	124
Şekil 2.12	Mekanik gerilimin PP/DYPE(a) ve PP/KTF(b) kompoziti için katkının miktarına bağlılığı.....	125
Şekil 2.13	PP/DYPE 80/20 kompozitinin IR spektrumu.....	125
Şekil 2.16	(Mikroskobun büyütmesi 200).....	127
	(sütun) I:İşlem görmemiş polime örneği, II:I'n kristalizasyonundan sonra, III:I'n γ ışınlanmasından sonra,	
	(Satır) a)Saf polimer örneği, b)PP/DYPE 80/20, c)PP/0.3%KTF.	
Şekil 2.17	a)PP/PP elyaf kompozitinde $\log \tau$ 'nın σ 'ya ve b)PP/DYPE kompozitinde $\log \tau$ 'nın E'ye bağlılığı.....	128
Şekil 2.18	PP/PP elyaf(a) ve PP/DYPE(b) kompozitlerinde $\log \tau_{\sigma(E)}$ 'nin $\sigma(E)$ 'ye bağlılığı.....	129
Şekil 2.19	PP/PP elyaf ($T_d=183$ K ve $\tau=1$ s) σ 'nın ve (b)PP/DYPE ($T_d=293$ K ve $\tau=1$ s) E'nin katkının miktarına bağlılığı.....	130
Şekil 2.20	DYPE/C kompoziti için oda sıcaklığında $\log \tau$ - σ grafiği.....	130
Şekil 2.21	YYPE/Fe kompoziti için oda sıcaklığında $\log \tau$ 'nın E'ye bağlılığı.....	131
Şekil 2.22	DYPE/C kompoziti için σ 'nın karbon katkısının miktarına bağlılığı.....	131
Şekil 2.23	YYPE/Fe kompoziti için E'nin katkı miktarına bağlılığı.....	132
Şekil 2.24	Tipik çekme eğrileri.....	132
Şekil 2.25	a) $\log \tau$ - σ değişimi; b) $\log \tau$ -1/T değişimi; c)bağ kırılma enerjisi ile σ 'nın değişimi.....	134
Şekil 2.26	Hammaddeye katılan kırma yüzdeleri ile γ 'nın parametresinin değişimi.....	134
Şekil 2.27	IR spektrumu.....	135
Şekil 2.28	Düz ve kavisli örnekten alınmış mikrofotograflar a)hammadde, b)%30'li kırma, c)%40'li kırma, d)%50'li kırma, e)ısıtıl işlem-383K, f)ısıtıl işlem-393K, g)ısıtıl işlem-403K	135
Şekil 2.29	Bütün örnekler için oda sıcaklığında $\log \tau$ 'nın σ 'ya bağlılığı.....	136
Şekil 2.30	PPRC(gri) örneği için farklı σ 'larda $\log \tau$ 'nın sıcaklığa bağlılığı.....	136
Şekil 2.31	Bütün örnekler için U'nun σ 'ya bağlılığı.....	137
Şekil 2.32	PE80 örneğinin farklı lotlarının oda sıcaklığında $\log \tau$ 'nın σ 'ya bağlılığı.....	137

Şekil 2.33	Örneklerin tipik IR spektrumları.....	138
Şekil 2.35	Tipik bir çekme eğrisi.....	140
Şekil 2.36	a)77K'de UV ile ışınlanmış yün keratininde ESR spektrumu; b)sıcaklık 333K'ne doğru arttıkça 20 dakika içinde ESR spektrumun değişmesi.....	140
Şekil 2.37	Yün keratininde oda sıcaklığında ESR spektrumu: a)yün fibrilinin dış manyetik alan yönünün paralel durumu, b)dikey durumu.....	142
Şekil 2.38	Beyaz yün keratininde UV ışımanın etkisiyle oluşan serbest radikalın yok olma kinetik eğrileri I_0 , I-standart ve deneysel örneklerde ESR spektrumun integral şiddeti.....	143
Şekil 2.39	Beyaz yün keratininde 77K'de UV ışımasıyla oluşan serbest radikalın ilk miktarının sıcaklığa bağlılığı, 1-hızlı reaksiyonlara iştirak eden serbest radikal; 2-yavaş reaksiyonlara iştirak eden serbest radikal; 3-stabil radikaller.....	143
Şekil 2.40	Pigmentli yün keratininde serbest radikalın toplanma kinetiği.1-beyaz yün; 2-siyah yünde UV ile oluşan, 3-pigmentin paramanyetik merkezleri...	144
Şekil 2.41	a)UV'den önce nemi alınmış siyah yün örneği için $\log\tau$ 'nun σ 'ya; b)UV'den önce nemi alınmış siyah yün örneği için σ 'nın UV-ışımanın bağıl dozuna bağlılığı.....	145
Şekil 2.42	a)UV'den önce nemi alınmış kahverengi yün örneği için $\log\tau$ 'nun σ 'ya; b)UV'den önce nemi alınmış kahverengi yün örneği için σ 'nın UV- ışımanın bağıl dozuna bağlılığı.....	145
Şekil 2.43	a)UV'den önce nemi alınmış beyaz yün örneği için $\log\tau$ 'nun σ 'ya; b)UV'den önce nemi alınmış beyaz yün örneği için σ 'nın UV-ışımanın bağıl dozuna bağlılığı.....	146
Şekil 2.44	Farklı pigmentli yünler için farklı sıcaklıklarda $\log\tau$ 'nun σ 'ya bağlılığı.....	147
Şekil 2.45	Farklı pigmentli yün örnekleri için $\log\tau$ 'nın sıcaklığa bağlılığı; a)beyaz ve siyah yün için, b)kahverengi yün için.....	148
Şekil 2.46	Farklı pigmentli nemi alınmış yün örnekleri için kırılma aktivasyon enerjisinin σ 'ya bağlılığı.....	149

Çizelge 1.1	Polimerlerin yıpranma süreçlerinin sınıflandırılması.....	22
Çizelge 1.2	25°C'de kimyasal bağların kırılma enerjileri.....	28
Çizelge 1.3	PP'nin termik parçalanması sırasında ayrılan genel gaz benzer ürünler.....	31
Çizelge 1.4	Spektrumun IR aralığında organik moleküllerin bazı yutulma bandlarının yaklaşık durumu.....	46
Çizelge 2.2	PP/PP elyaf kompozitinin mekanik özellikleri.....	150
Çizelge 2.3	PP/DYPE kompozitinin elektrik özellikleri.....	150
Çizelge 2.4	DYPE/C kompozitinin mekanik ve elektrik özellikleri.....	151
Çizelge 2.5	YYPE/Fe kompozitinin mekanik ve elektrik özellikleri.....	151
Çizelge 2.6	DYPE/(Fe/C) kompozitinin mekanik ve elektrik özellikleri.....	151
Çizelge 2.7	Farklı yüzdelere kırma katılmış hammaddeden çekilen PE borulardan alınmış örneklerin çekme ve erime akım indeks sonuçları.....	152
Çizelge 2.8	Farklı yüzdelere kırma katılmış hammaddeden çekilen PE borulardan alınmış örneklerin kinetik ölçüm sonuçları.....	152
Çizelge 2.9	Orijinal hammaddeden çekilmiş PPRC ile kavis yapılmış örneğe ait test sonuçları.....	153

ÖNSÖZ

"Polietilen, polietilen-polipropilen kompoziti, SKN lastikleri ve analogi biyopolimerlerde spektroskopik ve dinamik-mekanik özelliklerin araştırılması" isimli bu Doktora tez çalışması sırasında beni yönlendiren ve destekleyen sayın hocam Prof.Dr.Durul Ören'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamın başlangıcından sonuna kadar her aşamasında bilgi, tecrübe ve önerilerinden faydalandığım ve onun sayesinde böyle bir çalışma yapabildiğim için sayın danışman hocam Prof.Dr.Shaval V.Mamedov'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Doktora tezimi büyük bir titizlikle okuyup, inceleyen ve dil açısından düzeltmeleri yapan sayın hocalarım Prof.Dr.Emel Çingir'ya, Doç.Sevil Bolcal'a ve Dr.Fügen Bülbül'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmaları sırasında deneysel tecrübelerinden yararlandığım sayın hocam Doç.Dr.Vilayet A.Alekperov'a, ÇNAEM'deki çalışmalarda her türlü imkanı sağlayan sayın hocam Prof.Dr.Metin Subaşı'ya, örneklerin γ -ışınlanması gerçekleştiren ÇNAEM Endüstriyel Uygulamalar Merkezi görevlilerine, ESR çalışmaları için her türlü imkanı sağlayan Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölüm Başkanı sayın Prof.Dr.Bekir Aktaş'a, Polimer hammaddelerinin sağlanması, sanayi tipli farklı borulardan örneklerin hazırlanması ve çekme deneylerinin ve erime-akım indeks ölçümlerinin yapılmasında her türlü kolaylığı sağlayan Dizayn Teknik Grubuna bilimsel konuda işbirliği yaptıkları için, ayrıca bu çalışma sırasında bana her konuda yardımcı olan Fizik Bölümü ve Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine ve Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bilimsel çalışmalarım süresince büyük bir sabır ve özveriyle bana destek olan ve manevi yardımlarını esirgemeyen sevgili Annem Memduha Lenger ve Babam Azmi Lenger'e çok teşekkür ederim.

Bu Doktora tezinin oluşmasında çok büyük katkısı olan ve tüm çalışmalarımın başlangıcından sonuna kadar, her aşamasında benimle beraber çalışan sevgili Eşim Ercan Özcanlı'ya teşekkür ederim.

YEŞİM ÖZCANLI(LENGER)

Ocak, 2000

ÖZET

Bu çalışmada, poliolefinler ve bunlar temelinde yapılan kompozitlerin, bazı kauçukların ve bunlara benzer biyopolimerlerin dinamik-mekanik ve spektroskopik özellikleri incelenmiş, karşılaştırılmış, ve bu sonuçlar için aralarındaki bağılıklar ortaya çıkarılmıştır. Tez sonuçları, sentetik boru üretim fabrikasının sanayi süreçlerine uygulanmıştır. Gerekli olan birçok yöntemin birlikte kullanılmasıyla yapılan bu tür incelemeler, tüm dünyada son yıllarda yapılmaktadır.

Giriş bölümünde, polimerin yapısı, yıpranma mekanizmaları, termik, termooksitleşme ve farklı faktörlerin (mekanik ve elektrik gerilimleri, foto, radyasyon, sıcaklık v.s.) etkisi altında kalırken polimerin parçalanmasına ait bilgiler geniş olarak verilmektedir. Aynı zamanda, deneylerde kullanılan yöntemler (ESR, IR spektroskopi, polarizasyon mikroskopi, klasik ve özel çekme deneyleri v.s.) hakkındada geçerli bilgiler verilmiştir. Kaynak taramasının incelenmesiyle birlikte tezin konusu, amacı ve yapılacak incelemeler formüle edilmiştir.

Tezin ikinci bölümünde, bazı özel kauçuklarda, sentetik polimerlerde, biyopolimerlerde, işlem süreçlerinin ve katkıların etkisi ile oluşan serbest radikalli reaksiyonların deneysel sonuçları incelenmiş ve mekanizmaları verilmiştir. Diğer taraftan, aynı örnekler için dinamik-mekanik özellikleri incelenerek, etkilerin (sıcaklık, zaman, mekanik ve elektrik gerilimler) belli bir aralığında termofluktuasyon teorisinin geçerliliği kanıtlanmıştır. Spektroskopi metodlarıyla alınmış sonuçlarla, dinamik-mekanik özellikler karşılaştırılarak, yıpranma mekanizması incelenmiştir. Bu tür çalışma ve, özellikle polimer kompozitlerindeki çalışmalar ilk defa yapılmış ve aynı zamanda, incelenmiş polimer ve polimer kompozitlerinin fiziksel özellikleri ile yapı değişimleri karşılaştırılmış ve bu iki paralel araştırma arasında bağılıklar bulunmuştur. Çalışmanın bu bölümünün sonunda bazı sanayi uygulama sonuçları ve bunların yapı değişimleri ile ilişkileri geniş olarak açıklanmıştır.

Tezin son bölümünde, tez çalışmasının sonuçları kısa bir şekilde formüle edilmiştir.

ABSTRACT

In this thesis, the dynamical-mechanical and spectroscopic properties of polyolephines, the composites made on their base, some rubbers and biopolymers similar to these were examined, these properties were compared and the following correlations for these results appeared. The results of the thesis were applied to the industrial processes of the factory producing synthetic pipes. Such kinds of examinations made by the usage of many required methods together have been made.

In the introduction, the structure of polymer, degradation mechanism, thermooxidation and the information belonging to the fracture of the polymer while being under the effects of different factors (e.g, mechanical and electric stresses, light, radiation, temperature, etc.) are given in detail. Moreover, the information about the methods used in the experiments (e.g, ESR, IR spectroscopy, polarization microscope, classic and special tensile experiments, etc.) is given.

In the second part of the thesis, the experimental results of the reactions with the free radical occurring by the effects of processing time and dopings in some special rubbers synthetic, and biopolymers are examined and their mechanisms are given. On the other hand, the validity of thermofluctuation theory is proven for the particular range of the effects (e.g, temperature, time, mechanical and electrical stresses) by the examination of the dynamical-mechanical properties for the same samples. The degradation mechanism was investigated by being compared the results obtained from the spectroscopic methods with the dynamical-mechanical properties. This kind of study and especially the studies on polymer composites were made for the first time and also the physical properties of the examined polymer-polymer composites were compared with their structural variations and the relations between these parallel researches were found. At the end of this section of the study, the results obtained from the industrial applications and their relations with the structural changes were explained in detail.

In the last part of the thesis, the results of the thesis study were formulated in short.

1. GENEL BİLGİLER

1.1 Giriş

Polimer fiziği son 20-30 yıldaki gelişimiyle teori ve deneysel inceleme yöntemlerini ortaya koymuştur. Son yıllarda polimer fiziğinin yeni bazı problemleri ortaya çıkmıştır. Bu problemlerin bazıları şunlardır:

1)Birçok durumda polimerlerin sentezi ve yapılması, farklı işlemlerden geçmesi ve kullanılması sırasında oluşan serbest radikalli ve diğer paramanyetik parçacık reaksiyonlarının mekanizmaları, oksitleşme reaksiyonlarının karakteri ve bu parçacıkların polimer zincirlerinin birbirine bağlanması ve parçalanması süreçlerine katılıp katılmadığının anlaşılamaması;

2)Polimerin molekül fiziği açısından tanımlanma, düzen oluşturma merkezlerinin ve antioksidantların etkileri hakkındaki bilgilerin yeterli olmaması;

3)Küçük miktartlı katkıların etki mekanizması ve aynı zamanda aktif parçacıklarla karşılıklı etkileşim veya polimer yapısını etkileme mekanizmalarının tamamen belirlenmemiş olması;

4)Polimerlerde pratik olarak önemli olan katkıların sinergizm etkilerinin deneysel olarak yalnız bazı durumlarda gözlenmesi;

5)Ayrıca bu tür polimerlerde katkıların miktarına ve sıcaklığa bağlı olan özelliklerin "extreme"(en büyük ve en küçük değerler) olarak değişmesi. Bu olay, katı polimerler için tamamen açıklanamamıştır ve bu durum polimer ürünlerinin kullanılma teknolojisinin halen en önemli sorunudur.

Polimer fiziği ve endüstrisi son 10 yılda polimer kompozitlerinin yapılması ve kullanılması bakımından önemli bir şekilde gelişmiştir. Bundan dolayı saf polimerler için formüle edilmiş olan problemler, polimer kompozitleri içinde bir numaralı araştırma konusu olmuştur. Bu problemlerin teorik ve deneysel olarak kanıtlanması çok önemlidir. Buna ek olarak polimer kompozitlerinin yapılması sırasında hem birbiriyle fiziksel ve kimyasal yapı bakımından uygun polimer-polimer sistemlerinin, diğer taraftan polimer aktif-küçük moleküllu bileşimli sistemlerinin bulunması ve bu özelliklerin incelenmesi, bunların teknolojide kullanılması soruları hem fiziksel hem de ekonomik açılardan önemlidir. Örneğin, polimer kompozitlerini demir-çelik ürünlerinin yerine (borular, boru bağlama parçaları-fittings, v.s...) kullanabilmek

için araştırmalar yapılmaktadır. Bu problemler polimer kompozitleri için çok az incelenmiştir. Diğer taraftan polimerlerin deformasyon özelliğini(örneğin, elastisite) sağlayan ve yüksek basınçta kullanılabilen yüksek istikrarlı kompozitler(örneğin, farklı elyafı kompozitler), iletkenliği yüksek ve elektrofüzyon kaynaklarında kullanılabilen yeni polimer kompozitleri yapılmıştır. Fakat bu polimer kompozitlerinin yapılma teknolojisi ve kullanılma şartları, patentini alan firmalar tarafından gizlilik içinde korunmaktadır.

Polimer ve polimerlerin temelinde yapılan polimer kompozitlerinin fiziksel yapısı ve karmaşıklığı polimerlerin aşırı molekül yapısının(supramolecular formation) çok değişik olması(fibril, lamel, amorf katlar, lamel'de bükülmüş zincirlerin düzenli düzenleri, düzenli kısımların birinden diğerine geçen makromolekül yapıları v.s...) ile açıklanabilir. Buna göre, kimyasal bağların nerede kırıldığı, hangi türlerin serbest radikalleri oluşturduğu ve bunların oksitleşme süreçlerinin nerede lokalleştiği, hangi yapı elementlerinin daha fazla yıpranmaya bağlı olduğu sorularına cevap, polimer kompozitlerinde çok daha karmaşıktır. Son yılların araştırmalarından bu soruların çözülmesi için serbest radikalli süreçlerle, dinamik-mekanik özelliklerin ve kullanılma parametrelerin arasında bağlantı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yeni polimer malzemelerinin yapılması ve pratikte kullanılabilmesi, bu polimer malzemelerinin yıpranma istikrar özelliklerinin belirlenmesiyle mümkündür.

Biyopolimer sistemleri, molekül kütlesi çok büyük olan ve sentetik polimer sistemlerinin benzerleri olarak tanımlanmaktadır. Yukarıda söylediğimiz olaylar, biyopolimer sistemlerinde daha da karmaşılaşır. Biyopolimer sistemleri için serbest radikalli süreçlerle, dinamik-mekanik özelliklerin karşılaştırılması deneysel olarak incelenmemiştir. Hem polimer kompozitleri hem de biyopolimer malzemeleri için mekanik, elektrik alanların, γ - ve UV-ışınların, nemlilik ve sıcaklık faktörlerinin birlikte etkilerinin büyük önemi vardır ve bütün bu etkiler polimer ürünlerinin yıpranması açısından ilginçtir.

Son yıllarda, polimerlerin yıpranma, parçalanma ve istikrar kinetik kavramlarının incelenmesi konusunda P.J.Flory, D.Dji. V.Kun, A.V.Tobolsky, A.Casale, R.Porter, H.H.Kausch, J.E.A.Sohma, A.P.Aleksandrov, S.N.Zhourkov, S.Y.Frenkel, N.M.Emanuel, B.A.Dogadkin, G.M.Bartenev, N.K.Baramboin, A.A.Berlin, v.s... gibi bilim adamlarının büyük rolü olmuştur. Polimer fiziğinin oluşmasında Azerbaycan ve Türk bilim adamlarının da katkıları vardır. Bu açıdan şu açıklamaları yapabiliriz: 1)Bazı polimerlerde Elektron Spin Rezonansı (ESR) ve luminesans olaylarının gözlenilmesiyle oksijen difüzyonu incelenmiş, polimer zincirlerinin difüzyon katsayılarının bulunması, v.s... gibi önemli araştırmalar yapılmış ve

polimerlerin molekül yapısının bu deneylerle incelenmesi gösterilmiştir[84-87, 90, 139, 140, 173]; 2)Polimer ve polimer kompozitleri örnekleri hazırlanma sırasında ayarlanamayan bazı etkilere maruz kalabilirler. Azerbaycan bilim adamları tarafından polimerlerin üretiminin bütün özelliklerinin "başlangıç koşullarına"(ilk yapı bilgisine) bağlılığı gösterilmiştir[6-11, 125-127]; 3)Bu "başlangıç koşulları" yüksek reaksiyon aktifliği gösteren serbest radikallerin ve diğer molekül parçacıklarının, yani polimerin yapılması sırasında oluşan ara ürünlerin etkisiyle başlar. Bu aktif kısımların bazıları polimerin yapısına bağlıdır, diğerleri ise ya polimerizasyon ya da oksitleşme sürecinde ortaya çıkar ve polimerin özelliklerini etkiler. Bu yapı bilgisini Azerbaycan bilim adamları 1960'lı yılların ortalarında "ilk tarih"(prehistory) olarak adlandırmış ve gereken özellikteki ürünlerin yapılması için "ilk tarihin" etkili olduğu ileri sürülmüştür; 4)Polimer kompozitlerinin yapılması sırasında polimer-polimer ve diğer katkıların birbiriyle uyuşmasının önemli olduğu belirtilmiştir; 5)İlk kez polimer özelliklerinin katkı miktarına ve sıcaklığa bağlılığındaki "extreme" durumlar polimerdeki aşırı molekül oluşumlarının varlığı ile açıklanmıştır; 6)1950'li yılların sonlarında ortaya çıkan, serbest radikalli ve termofluktuasyon yıpranma mekanizmaların birleşmesinde önemli katkılarda bulunulmuştur; 7)Son yıllarda bütün yukarıda söylenilen kavramların polimer kompozitlerinde incelenmesi için araştırmalar yapılmaktadır. Bu tür deneysel araştırmalar YTÜ-Fizik bölümündede devam ettirilmektedir ve tezin konusu bu açıklamalara yönelmiştir. Bu çalışmada, elektronikte, tıpta, uzay teknolojisinde, lastik endüstrisinde, günlük yaşamda ve diğer birçok alanda geniş olarak kullanılan polimerlerin yukarıda saydığımız özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Yukarıda söylediklerimizi gözönüne alarak tezin amacını aşağıdaki gibi ifade edebiliriz:

Polietilen(PE) ve polipropilen(PP) gibi lineer sentetik polimerlerde ve bunların temelinde yapılan polimer kompozitlerinde, bazı endüstriyel kauçuklarda ve bunların doğal benzerleri olan lineer fibril biyopolimerlerde bir taraftan serbest radikalli süreçlerin, diğer taraftan dinamik-mekanik özelliklerin deneysel ve teorik olarak incelemesini yapmak ve bu sonuçların sanayide boru üretimi uygulanmasını sağlamaktır. Ayrıca, saf polimerler için geçerli olan kuralların polimer kompozitlerinde de geçerliliğini kanıtlamaktır.

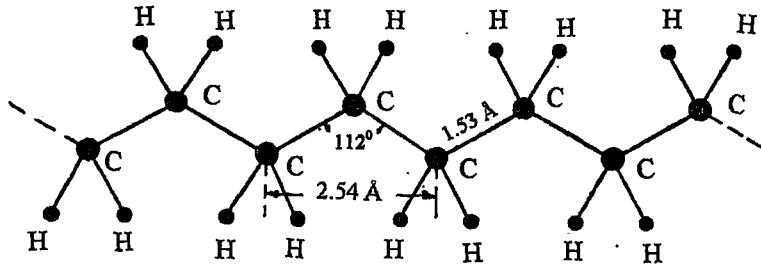
Bu amaca ulaşmak için bazı önemli çalışmalar yapmak gerekmektedir: 1)Polimer ve polimer kompozitleri örneklerinin hem laboratuvar şartlarında yapılması hem de boru üretimi sürecinden sonra elde edilen borulardan yapılması, bunlara bazı katkıların katılması ve dış faktörlerin etki şartlarının seçilmesi; 2)Bazı polimerlerde serbest radikalli reaksiyonların incelenmesi; 3)Oksitleşme süreçlerinin, molekül ve aşırı molekül yapısındaki değişimlerin

araştırılması; 4)Polimer örneklerinde dinamik-mekanik özelliklerinin(yaşam süresi- τ , gerilim- σ , esneklik- ε , v.s...) ve bunlara bağlı olarak dış faktörlerin(sıcaklık, γ - ve UV-ışın v.s...) etkilerinin incelenmesi; 5)Spektroskopik incelemelerden ve dinamik-mekanik ölçülerden alınan sonuçların karşılaştırılması ve bunların boru üretim sürecinde uygulanması.

Yukarıda sınıflandırılan problemleri daha iyi ifade edebilmek için, giriş bölümüne bazı bölümler eklenmelidir. Bunlar çağdaş polimer fiziğine uygun olarak şöyledir: 1)Polimer yapısı(amorf, kristalin ve kısmen kristalin); 2)Problemlerin incelenmesine uyarlanmış deneysel yöntemler; 3)Örneklerin ayrı ayrı yöntemler için hazırlanması; 4)Polimerlerin yıpranma ve parçalanmasının çağdaş mekanizmaları.

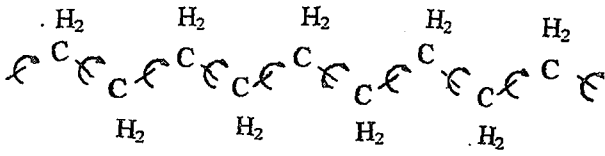
1.2 Polimer Yapısının Özellikleri

Aşağıda kısa olarak polimerlerin faz ve fiziksel durumundaki yapılarını dört kısımda inceleyeceğiz. Bunlardan birincisi, polimerin kimyasal yapısıdır. Polimer maddesi molekül kütlesi($\overline{M}$) büyük olan uzun zincirlerden oluşmuştur. Formal olarak, ($\overline{M}$) ≥ 5000 olduğunda bu madde polimer olarak adlanır. Kimyasal yapı monomer kısımlarının polimer zincirlerinde nasıl düzenlenmesi gerektiğini karakterize eder, yani hem atomların birbirine göre düzenlenmesini(atom bağları arasındaki mesafe ve bağlar arasındaki açıların değerleri) hem de polimer zincirini oluşturan monomerlerin birbirine göre düzenlenmesini göz önüne alır. Örneğin, Şekil 1.1'de alifatik zincirin(PE, PP, polivinilklorür-PVC, vs...) şeması(atom mesafeleri ve bağ açıları) gösterilmiştir.

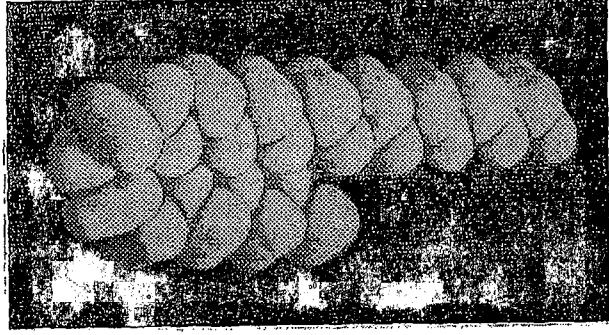


Şekil 1.1 Alifatik zincirin yapısı ve genel parametreleri[108]

İkinci yapı anlamı konformasyon ve konfigürasyon düzenlenmesini yani polimer zincirlerinin uzayda farklı yerleşmelerini ya da kısımların(segment) uzay durumlarını(örneğin, cis-trans izomerlerini) göz önüne alır(Şekil 1.2a ve Şekil 1.2b).



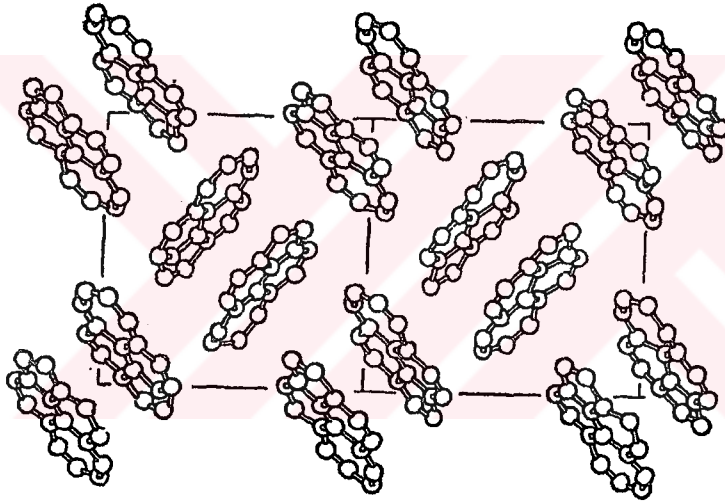
a



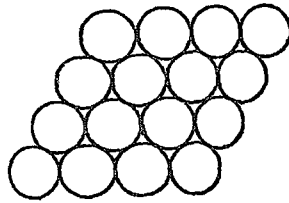
b

Şekil 1.2(a-b) a)Alifatik zincirin bir kat bağ etrafında dönmesi, yani kıvraklık durumunun oluşması; b)Bir kat bağ etrafında bir kaç dönmeden sonra zincirin kendi kendine bükülme konformasyonunun(yani globul) oluşması[108]

Üçüncü yapı makro moleküllerin ya da polimer zincirlerinin uzayda birbirine göre yerleşmesini göz önüne alır(Şekil 1.3 ve Şekil 1.4).

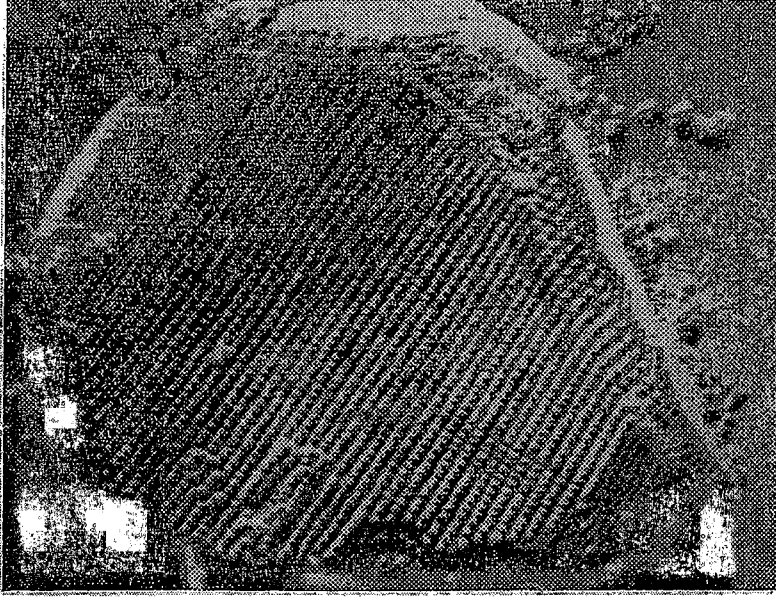


Şekil 1.3 Organik kristalde moleküllerin birbirine göre uzayda dizilişi, bütün moleküller birbiriyle aynıdır[108]



Şekil 1.4 Makromoleküllerin bir yüzey ve bir sırada en yoğun istiflenme şeması[108]

Dördüncüsü ise polimer maddesinde düzenli ve düzenli olmayan(kristalin, amorf) kısımların birbirine göre yerleşmesini, kristalleşme derecesini, düzenli ve düzenli olmayan kısımların büyüklüklerini v.s... gözönüne alınır(Şekil 1.5).



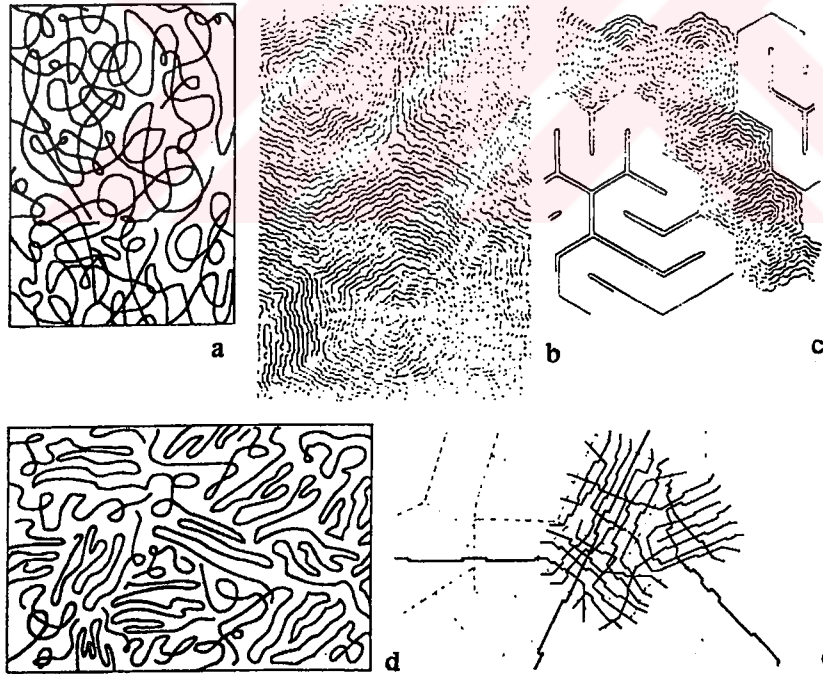
Şekil 1.5 Virus proteinin globul kristalinin elektron mikrofotografı(büyütme 50 000)[108]

Bunlardan ilk ikisini formal olarak kimyasal yapı, diğer ikisini ise fiziksel yapı gibi değerlendirebiliriz. Son yıllardaki araştırmalarda polimer malzemelerinin özelliklerinin oluşmasında ve kullanma parametrelerinin iyileştirilmesinde fiziksel yapının ön plana çıktığı görülmektedir. Tez çalışması bu alana ait olduğu için kısa incelememizde polimerlerin faz ve fiziksel durumları dikkate alınacaktır. [14, 25, 26, 28, 32, 37, 40, 49-55, 67, 70, 73, 88, 89, 94, 96, 102-104, 106-108, 130,137, 138, 144, 150-152, 156, 157, 159, 170-172] kaynaklarında polimer zincirlerinin uzaydaki düzeni, kristal zincirleri arasındaki karşılıklı bağlılığın parametreleri(yapı ve istiflenme düzeni), örgü(lattice) aşırı molekül özellikleri(kristalleşme derecesi, kristalin örgüsünün yapısı, yapı merkezlerinin oluşması ve onların büyüme kinetiği, kusurlar v.s...) ve bu özelliklerin dış etkilene faktörlerine bağlılığı geniş olarak incelenmektedir. Bu kaynaklara göre, polimerlerin amorf, kristalin ve kısmen kristalin yapılarını inceleyelim.

1.2.1 Polimerin Amorf Yapısı

Cama benzer durumda zincirlerin yerleşmesinde bir düzen veya kolloid yapısı yoksa bu duruma amorf durum denilir. Fakat bu tür durum polimerin sadece cama benzer haline değil, bütün hallerine aittir ve bu tanım uzun yıllar tartışmalara neden olmuştur. 1960 yılına kadar kristalin olmayan, izotrop(örneğin, kauçukların çoğu, cama benzer polimerler-polistiren (PS), PVC, Poli(metil metakralat) (PMMA), Poli(etilen teraftalat) (PETF) v.s...) veya kısmen kristalin polimerlerin (PE, PP, Poli(klortrifloretilen) (PCTFE), Poli(tetrafloretillen) (PTFE), PETF) zincire benzer moleküllerinin kaotik dağılımı ve bu açıdan "istatistik küme"(random

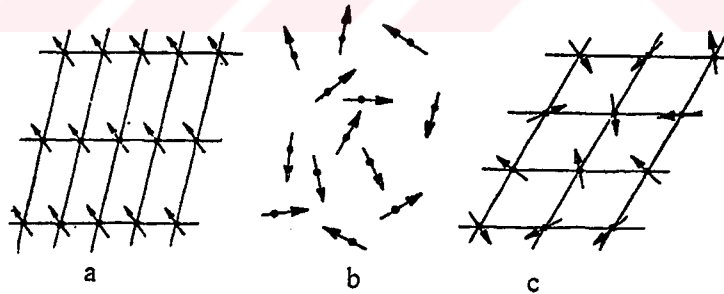
coil) veya "spagetti modeli" polimerin amorf durumunu daha iyi açıkladığı düşünülüyordu. Daha sonra amorf polimerlerin röntgen analizi ve diğer yöntemlerin (spektroskopi ve ısı yöntemleri) gelişmesiyle amorf yapıda yakın düzen olabileceği düşüncesi ortaya çıktı. Bu düşünce, elektron mikroskobu, kalorimetrik ölçüler, kristalleşme kinetiğinin ve polimer zincirlerinin yönelmelerinin (oryantasyon) öğrenilmesiyle aydınlandı. 1970 yılından sonra Kirste, Schelten, Ficsher, Benoit vd.[40, 51, 106] ışın ve küçük açılı röntgen saçılması (x-ışın saçılması), spektroskopi yöntemleri, nötron saçılma yöntemi ve daha önce elde edilen sonuçları gözönüne alarak, "istatistik küme" ve yakın düzen modellerinin PS, PMMA, Polikarbonat(PC), Silikon kauçuğu ve PE'nin amorf bölgeleri için geçerli olduğunu gösterdiler. Flori[53-55] ise polimerlerin çözeltilerde ve kauçuğa benzer zincirlerin amorf kısımlarının bir ve iki fazlı malzemelerde durumlarını inceleyerek, zincirlerin sadece "istatistik küme" modelinin geçerli olduğunu kabul etti ve Flori'nin elde ettikleri Fischer, Kirste, Cotton, Schelten vd., Benoit vd., Picot ve diğerlerinin[40, 51, 106] deneysel sonuçlarıyla desteklendi. Görüldüğü gibi, 1980'li yıllara kadar yukarıda ifade ettiğimiz "istatistik küme" ve zincirlerin tam kaotik yerleşme düşüncesi hakimdi. Bütün bu düşünceler Şekil 1.6'daki duruma uygundu.



Şekil 1.6 Amorf durumun model görüntüleri: a)"istatistik küme" şeklinde zincirlerin birbirine karışması; b)petek modeli; c)labirent modeli; d)bükülmüş zincirlerden oluşmuş micel elyaf modeli; e)micel-domen yapısı[96]

Sonraki yıllarda yani polimerlerde kısmen kristalin ve tek kristal polimerlerin keşfedilmesinden sonra yukarıda söylediğimiz modele aykırı olan iki genel soru meydana

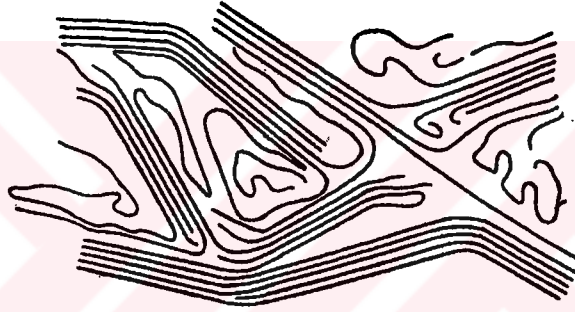
çıktı: Birincisi, kristalin polimerlerle amorf polimerlerin yoğunluğunun biraz farklı oluşu. Tek kristal ve kısmen kristalin polimerlerde düzenli kısımlarda polimer zincirlerinin birbirine paralel olacak şekilde sıkı olarak dizilmesi, zincirler arasındaki mesafelerin yeterince küçük olması ve bu tür polimer yoğunluğunun büyük olduğu düşünülmektedir. Tersine, amorf polimerlerde ise yukarıda söylediğimiz modele göre zincirlerin düzenli istiflenmesi olmamaktadır. Zincirler arasında büyük hacimli boşluklar olmalıdır, yani böyle polimerin yoğunluğu çok düşük olmalıdır. Fakat ölçümlerden bu iki durumun yoğunluğu arasındaki farkın küçük olduğu belirlenmiştir. İkincisi ise, polimerlerin kolay ve iyi kristalleşmesi gerçeğinin amorf yapı zincirlerinin tam düzensiz oluşumuna uygun olmamasıdır. Bu tür polimerin kristalleşmesi için zincirleri ayırarak düzenlendirmek yani kristalleştirmek için hem büyük enerji hem de büyük bir süre gereklidir. Buna göre de Keller ve Yeh'in[102, 172] tek kristallerin ve polikristallerin yapılarını incelemesinden sonra amorf polimerlerde de önemli bir düzen olduğu düşünüldü. Fakat bu düzen kristalin polimerlerdeki düzenden farklıdır. Eğer kristalin polimerde düzen her üç eksen boyunca ise yani her üç dikey yüzeydeyse, amorf polimerde bir yüzeyden diğer yüzeye geçtikçe düzen farklıdır, yani zincirler arasındaki açılar yüzeyden yüzeye farklıdır. Amorf polimerlerde çok fazla boşluk oluşması zorunluluğu yoktur ve yoğunluk farklı olmamalıdır. Diğer taraftan amorf polimerin kristalleşmesi için belli bir enerji miktarı amorf kısımlardaki zincirlerin yönlenme açılarının eşitlenmesine harcanır. Şematik olarak bu Şekil 1.7'de gösterilmiştir.



Şekil 1.7 Polimer zincir demetlerinde zincirlerin üç yerleşim türü a) kristalin yapıya uygun ve bütün zincirlerin her üç ekseninde paralel yerleşmesi; b) zincirlerin kesişmeyerek uzayda iyi istiflenerek paralel yerleşmesi, her yüzeyde zincirlerin yüzey açıları farklı olabilir (saf amorf durum) c) zincirlerin yüzeyde birbirine paralel olarak farklı açılarda yerleşmesi[108]

Bu açıdan amorf polimer şu şekilde tariflenir: polimerin kristalin ya da amorf olması önemli değildir, her ikisinde paralel yerleşmiş zincirlerden oluşmuş bölgelerden ibarettir. Fakat bu bölgelerin bazıları kristalin polimerlerdeki düzen, bazıları ise amorf polimerlerdeki düzen gibi farzedilmelidir ve bu amorf kısımlardaki düzen yakın düzen, kristalin kısımlardaki düzen ise uzak düzen (tek kristalde olduğu gibi) gibi anlaşılmalıdır. Bu düzenlerde zincirin yerleşme

yapısı hakkında aşağıda daha geniş bilgi vereceğiz: Bu tür yapıyı 1960'lı yılların ortalarında Abdullayev ve arkadaşları[6] aşırı molekül oluşumlarının varlığı açısından formüle etmişler ve anorganik selen polimeri örneğinde ESR ve Infrared(IR) çalışmaları sonuçlarıyla kanıtlamışlardır. Selen'de ve genel olarak sentetik polimerlerde: 1)Aşırı molekül bileşimlerinin yüzeyleri bir kat örtüldüğünde kimyasal etkilerin oluştuğu; 2)Düzenli olmayan amorf kısımları katkının geride kalanı ile doldurmakla, hem aşırı molekül birleşimlerinde S/V nin önemi, hem de katkının $\sim 95\%$ lik kısmının doldurucu gibi polimerin(fiziksel) yapısını değiştirebildiği belirlenmiştir. O zamana kadar kaynaklarda polimerler için gösterilen extreme değerlerin yani "anomalilerin" tamamen açıklanabilmesi, bu fikri desteklemiştir. Yukarıda söylediğimiz "spagetti modeli" bazı kitaplarda, yanlış olmasına rağmen bugünlerde bile kabul edilmektedir. Hatta, söylediğimiz anlamlara göre Şekil 1.8'de gösterilen yapısında yanlış olduğu düşünülmektedir. Çünkü burada düzenli kısımlarla beraber tam düzenli olmayan kısımlarda gösterilmiştir.



Şekil 1.8 Karmaşık, birbirine geçmiş zincirlerden oluşmuş yapı modeli(lineer polimerler için)[108]

Sonuç olarak "amorf " polimer, kristalografik reflekslerin olmadığı bir yapıya denilir. Hem kristalin hem de amorf polimerlerde düzenli bölgeler vardır ve amorf polimerde düzenli bölgelerin büyüklükleri, kristalin polimerlerde ise amorf bölgelerin büyüklükleri hakkında konuşmak gerekir. Hatta polimerlerin tek kristallerinde, böyle düzenli bölgelerin daha büyük ve üç eksenli daha saf düzenine rağmen, tek kristaller arasında ideal bir düzen olmayan amorf kısımların olduğu belirlenmiştir.

1.2.2 Polikristalin polimerlerde kristalitlerin ve monokristallerin yapısı ve polimerlerde zincir yerleşmelerinin şekli

Kristalin polimerlerin sınır durumu, bütün hacimde atom ve moleküllerin birbirine göre düzenli yerleştiği tek kristallerdir. Fakat bütün gerçek cisimlerdeki gibi polimerlerin tek kristalleride belli bir miktar kusurlara, dislokasyonlara v.s... sahiptir. Polimerlerde özellikle bu

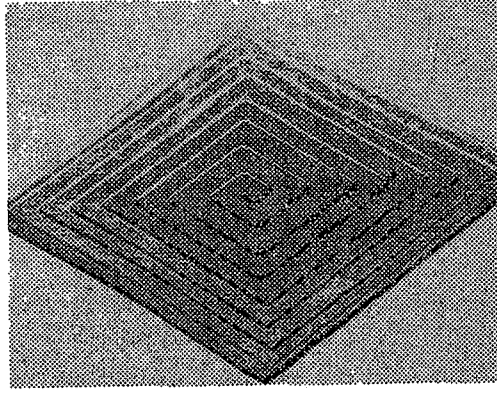
kusurlar, hem zincirin net düzeninin bozulması hem de uzun zincir atomlarının difüzyona uğrayarak daha büyük ideal zincirler, yani tek kristal oluşturmaya mani olması sonucudur. Buna göre yukarıda söylediğimiz gibi her tür polimerde her zaman daha büyük ve daha küçük düzenliliğe sahip bölgeler mevcuttur. Bu bölgeler içiçe girdikleri için, birbirinden ayırmak imkansızdır. Böylece bu bölgeler kristalin polimerin yapısında ayrı bir faz gibi gözönüne alınamazlar. Polimer gerçekten az ya da çok düzenli bölgelerin yapısı gibi tasarlanmalıdır. Bu durumda polimerin kristalleşme derecesinden bahsetmek gerekir ve aşağıdaki denklemle tayin edilmelidir[156].

$$C = C_a (1 - x) + C_k x, \quad (1.1)$$

burada C-polimerin herhangi ölçülen bir özelliğinin değeridir, C_a ve C_k bu değerlerin saf amorf ve saf kristalin polimer için değerleridir; x-polimerin kristalleşme oranıdır. Buradan, polimerin kristalleşme derecesi K aşağıdaki gibi hesaplanır.

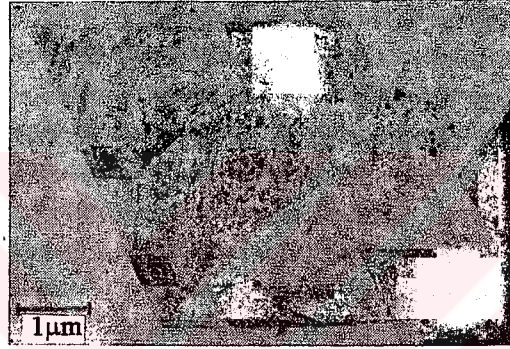
$$K = 100 x = \frac{C - C_a}{C_k - C_a} 100, \quad (1.2)$$

C-polimerin yoğunluğu, IR spektrumunda piklerin, röntgen analizinde reflekslerin, ısı olaylarında ısı piklerinin, ESR ve Nükleer Manyetik Rezonans(NMR) spektrumlarındaki piklerin, luminesans piklerinin v.s... şiddeti olarak alınabilir. Farklı yöntemlerle bulunan kristalleşme derecesi farklı olup, kesin olarak fiziksel bir anlama sahip değildir ve ortalama bir değerdir. Fakat yapı değişikliklerini karakterize etmek için faydalı bir kavramdır. İlk incelemelerde polimerlerin kristalleştiği belirlenmiştir[95]. X-ışınlarıyla yapı analizi incelemeleri sonucu, örgü yapısı açıklanmış ve örgünün birim hücresinin parametreleri hesaplanmıştır. Polimerleri 1957 yılına kadar yüzeyleri ideal geometrik şekilde olan tek kristaller şeklinde almak imkansızdı. Çünkü polimerlerde ideal düzenin olmadığı ve ideal geometrik yüzeylerin oluşması ise bu ideal düzenin karakteristiği olabileceği kanısı vardı. Diğer taraftan polimer kristallerinin birim hücresinin misel olduğu düşünülürdü. Misel'in yüzlerle farklı moleküllerden oluştuğu ve sonra amorf bölgelere geçerek kaotik olarak birbiriyle birleştiği farzedilirdi. Fakat, Fischer[51], Keller[102] ve Till[159] birbirinden bağımsız olarak, elektron mikroskobu yardımıyla önce PE'de sonra diğer polimerlerde polimerlerin bükülü zincirlerden oluşmuş tek kristal lamellerinden oluştuğunu belirlemişlerdir. Bu sonuç, normal parafinlerde(küçük moleküllü zincire benzer maddelerde) gözlenen tek kristallerle karşılaştırıldığında açığa çıktı(Şekil 1.9).



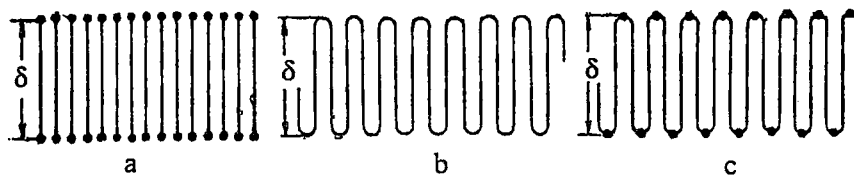
Şekil 1.9 Parafin tek kristalinin elektron mikrofotografı(büyütme 10000)[108]

Sonradan aynı tür tek kristaller PE'de de gözlenildi[50] (Şekil 1.10).

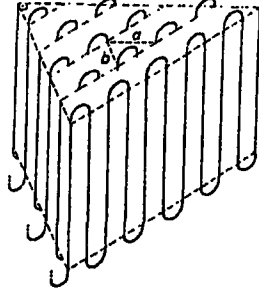


Şekil 1.10 Seyreltilmiş çözeltiden büyütülmüş PE tek kristalin mikrofotografı[96]

O zaman, büyük uzunluklu polimer zincirlerinin, büyüklüğü bu polimer zincirlerinden çok küçük olan tek kristallere(düzenli kısımlara) nasıl yerleşebildiği düşünüldü ve normal parafinlerin tek kristallerinin mikrofotografılarına bakıldığında bunların zincirlerinin bükülmüş halde yerleştikleri gözlemlendi. Normal parafinlerin kimyasal yapısının $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ şeklinde ve PE yapısına uygun olduğu gözönüne alınarak bunların genel yapıları karşılaştırılabilir. Bu açıdan PE tek kristallerinde, amorf ve kristalin PE'de düzenli bölgelerdeki zincirler bükülmüş şekilde yerleşmişlerdir. Şekil 1.11'de ve Şekil 1.12'de bir yüzey ve iki yüzey açısından bu lamellarda zincirlerin yerleşmesi gösterilmiştir.

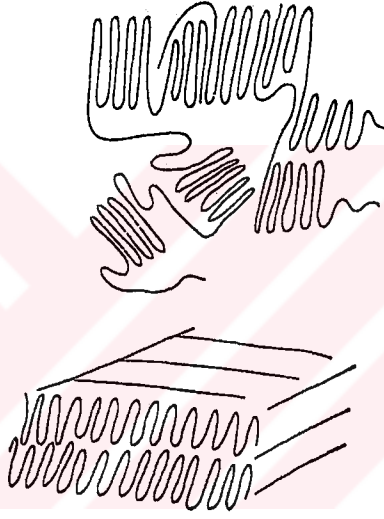


Şekil 1.11 Bir katın kalınlığı(δ): a)parafin'de; b)PE'de; c)Polieter'de[108]



Şekil 1.12 PE tek kristalinde zincirin bükülme modeli[96]

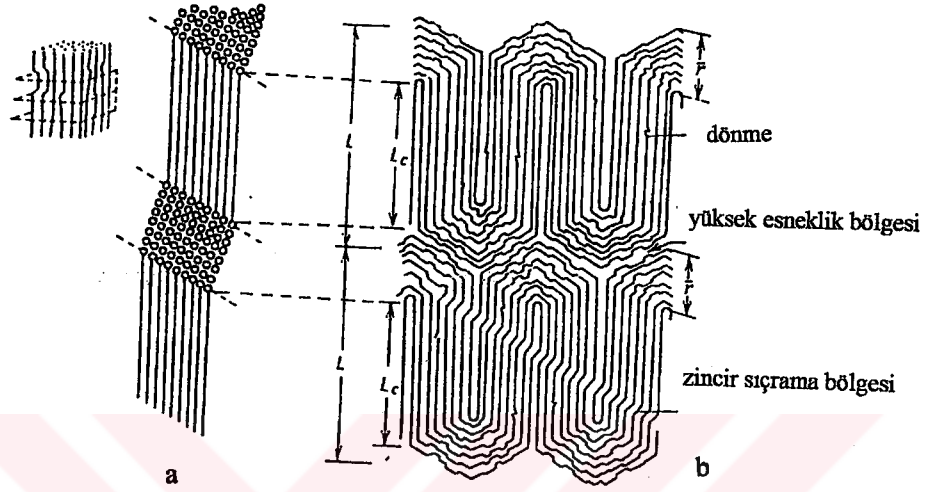
Burada polimer zincirleri her bir bükümden sonra dönerek ortorombik PE tek kristalinin(110) yüzeyinde yerleşmiştir. Şekil 1.13'de ise bu lamel'ların ilk oluşumu ve sonunda tek kristalin oluşma süreci gösterilmiştir.



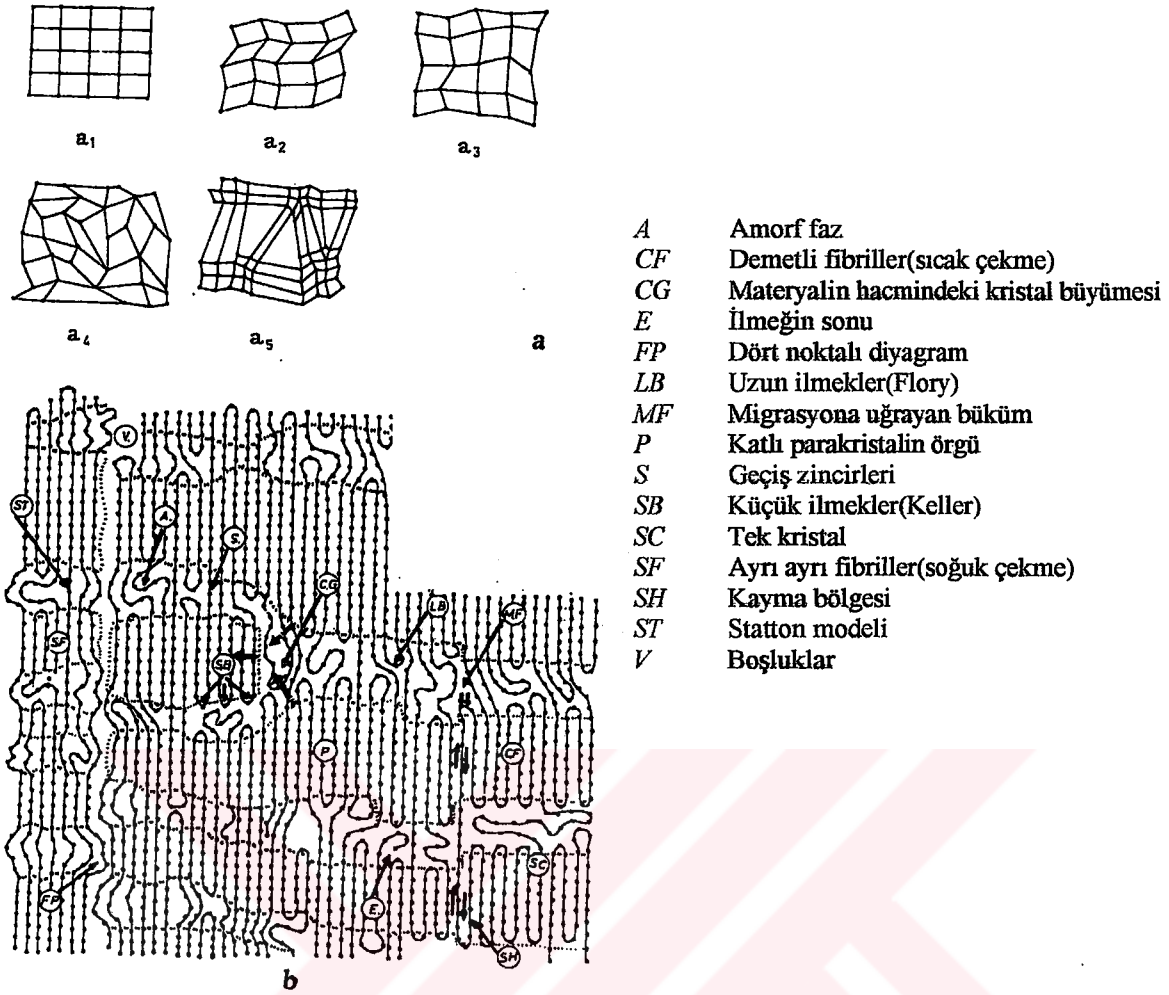
Şekil 1.13 Ayrı ayrı moleküllerin paralel istiflenmesi ve sonra bunlardan yapı elementlerinin oluşması[131]

Birim hücrenin boyutları sonradan şöyle bulunmuştur: $a=0.74$ nm, $b=0.493$ nm, $c=0.353$ nm (zincir eksen yönü), katların kalınlığı ise 100-120 Å ve rombik tek kristallerin en büyük uzunluğu 4700 nm(ilk durumda tek kristal içi boş bir piramit gibi oluşmuş daha sonra ise tek kristal oluştuğu yassılaştırmıştır). Sadece bu tür yapı ile, uzunluğu 6000 Å olan bir polimer zincirinin 100-150 Å kalınlığındaki bir katta yerleşebilmesi bu şekilde anlaşılabilir. Keller'e göre[102] tek kristal katının kalınlığı, zincir bükümlerinin iki kademesi arasındaki mesafeye eşit olmaktadır. Kargin ve diğerleri[89] polimer yapısı hakkındaki bu "demet" den oluşmuş yapı görüşünü yukarıda belirtilen yazarlarla eş zamanlı olarak incelemişlerdir. Sonradan diğer lineer polimerlerde de(örneğin, poliamidlerde, izotaktik poliolefinlerde, polieterlerde v.s...) tek kristal, gerilmiş zincirli ve diğer şekillerde bu tür bükülü yapılar gözlenilmiştir. Bu polimer malzemesinin özelliklerinin anizotropisinde açıklanmıştır.

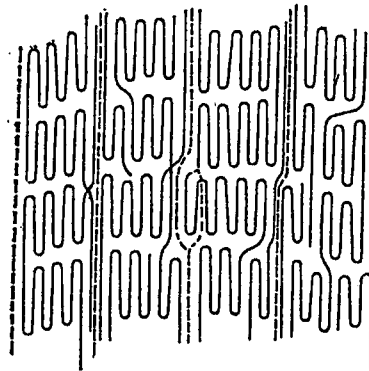
Yukarıda belirtilen kısa incelemelerden, polimerin herhangi bir durumunda zincirlerin lamel gibi bükülü durumda olduğu ve bütün durumlarda düzenli kısımların oluştuğu görülür. Aşağıda, söylediğimiz görüşlerden oluşmuş farklı yapılar ve lamellaların farklı yerleşim şekilleri gösterilmiştir (Şekil 1.14, 1.15, 1.16) (Şekil 14 [137, 138], Şekil 15 [73], Şekil 16 [142]).



Şekil 1.14 Dönme modelinin şeması: a) zincir demetlerinin dönmesi; b) "sandviç yapı"ya sahip elyafların yönelmesi[96]



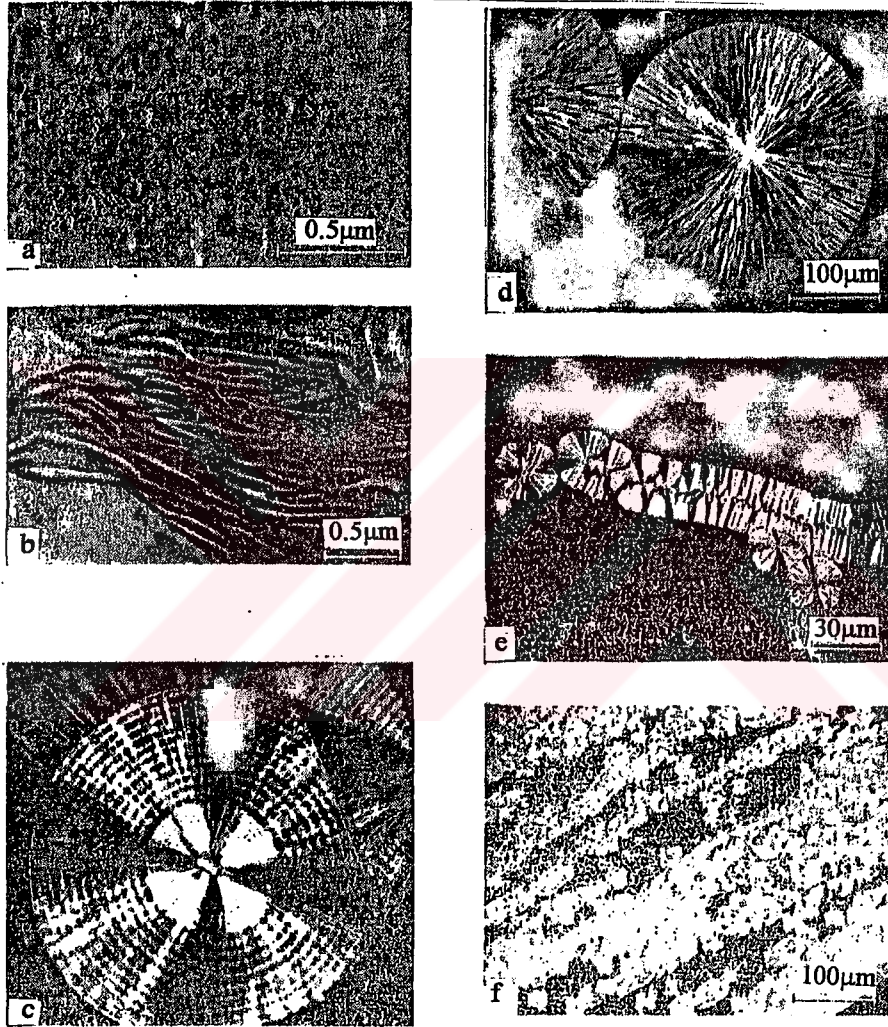
Şekil 1.15 Aşırı molekül oluşumlarının ve iki boyutlu örgülerin şematik parakristalin(a) ve moleküler(b) tasvirleri: a₁-kristal; a₂-ideal parakristal; a₃-gerçek parakristal; a₄-amorf durum; a₅-mikroparakristaller("micel dikilme"); b)lineer PE'nin moleküler modeli[96]



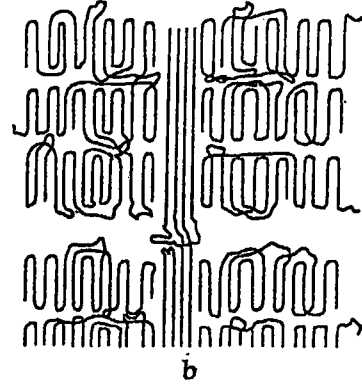
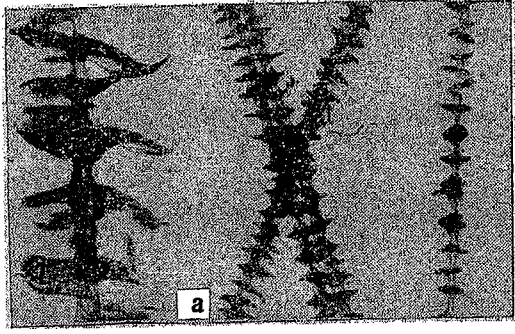
Şekil 1.16 Yönelmiş polimer yapısının Peterlin modeli[156]

Fakat önemli olan bu düzenli kısımların büyüklükleri ve şeklidir. Amorf ve kristalin polimerlerde saf tek kristal halinin oluşması imkansızdır. Bundan dolayı bunlarda molekül yapısı ile beraber aşırı molekül oluşumlarından bahsetmek gerekir(bu açıdan amorf

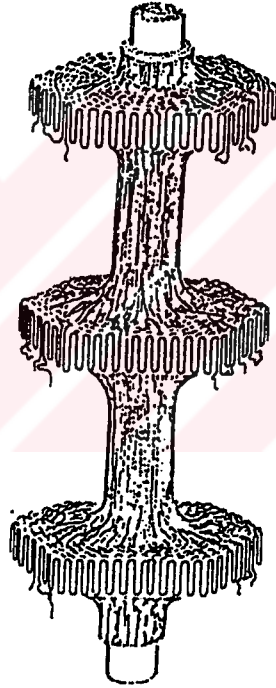
polimerlerin yapısı Şekil 1.6(b, c, d, e) de gösterilmiştir). Yani yukarıda söylediğimiz gibi amorf, kristalin ve hatta tek kristal yapısının yüksek düzenli(aşırı molekül bileşimleri-"kristalitler") ve düşük düzenli(amorf kısımlar) oluşumlardan meydana geldiği düşünülebilir. Bu tür yapıya polimerin aşırı molekül oluşumu denilir. Bu aşırı molekül oluşumlarının farklı büyüklükte ve bunlarda zincirlerin farklı bükülmüş şekilde olması söz konusu değildir. Bu aşırı molekül oluşumlarına örnek olarak, globul, fibril, sferülit, dendrit, şiş kebab modeli ile düzenlenmiş yapılar, v.s... verilebilir. Bu yapılar Şekil 1.17, 1.18 ve 1.19 da gösterilmiştir.



Şekil 1.17 a)globul yapı b)fibril yapı c)izotaktik PS sferüliti d)sferülitlerden oluşan band e)sferülitlerden oluşan tabaka f)halkasal sferülit[131]

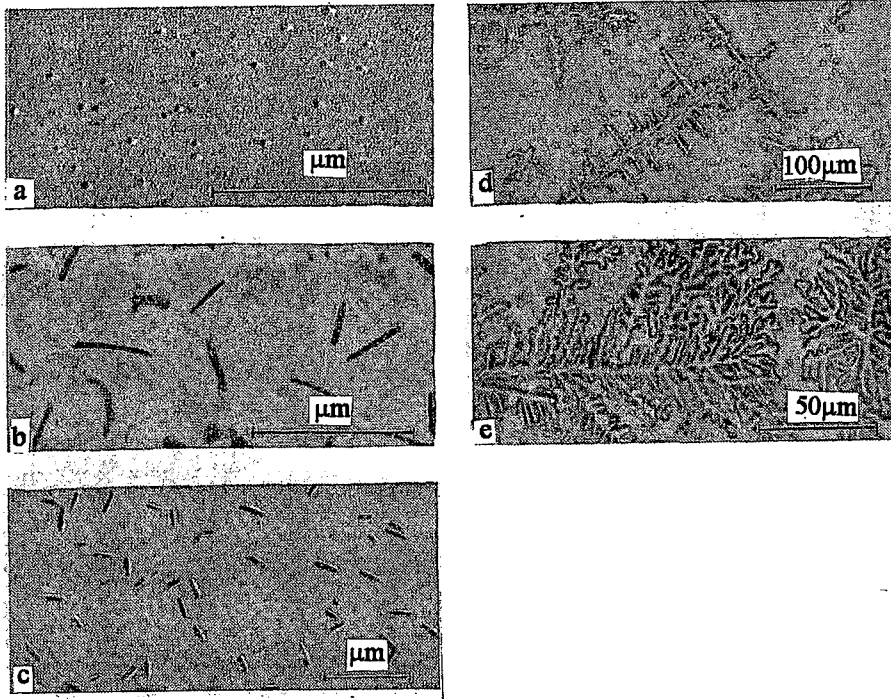


Şekil 1.18 a)PE'de "şiş kebab" tipli yapının oluşması; b)zincirlerin bu yapıda yerleşimi[156]



Şekil 1.19 Şiş kebab modelinin mikroyapısı[150]

Hangi tip aşırı molekül oluşumu olursa olsun hepsinde(bütün yapı) zincirlerin düzenlenmesi lamel yapıya sahiptir. Bu sonuç Şekil 1.18b ve Şekil 1.20 de verilmiştir.



Şekil 1.20 Vinilfosfin asidinin dietireterakril asit kopolimerinde yapının globul(a), fibril(b,c) aşaması ile büyük dendritlere(d,e) geçmesi[60]

Aşırı molekül oluşumlarının sınırları taneciklerin sınırlarına benzer, bu sınır çevresinde olan bölgeler küçük moleküllü kısımlar, katkılar, kusurlar ve zincir sonları ile zenginleşmiştir. Polimerin bütün özellikleri, özellikle dinamik-mekanik özellikleri(yani istikrar ve deformasyon), bütün bu yapı komponentlerinin iştiraki ile oluşmaktadır. Dolayısıyla, polimerin molekül ve aşırı molekül yapısına bağlıdır. Bu yapılar moleküllerin bileşimine, yapısına, polimerizasyonuna, işlem şartlarına ve dış faktörlerin etkisine yani polimer ürünlerinin yapımı sırasında gözönüne alınan bütün parametrelere bağlıdır. Bu parametreleri belirtilen şartları değiştirmekle önemli derecede değiştirebiliriz. Böylece, polimerin özelliklerini, yıpranma mekanizmalarını ve kullanılma süreçlerini incelediğimizde elde edilen bu parametrelerin, polimer yapısından elde edilen sonuçlarla karşılaştırılması gerekir. Tezin amaçlarından ve deneysel yönlerinden biri de budur.

Son yıllarda, hem polimerin ideal yapısı hem de üretim şartlarının seçilmesi açısından, polimer yapısının fibril tipi de büyük önem oluşturmaktadır. Fibril yapı, düzleşmiş zincirlerden oluşmuş kristallerde, daha düzgün yönelimle(oryantasyon) dizilmiş, esnekliği düşük olan büyük boyutlu lamel ve "yay"(spiral) tipinde kristalleşebilen yapılara denilir. Bu yapılarda zincir demetleri band şeklinde yerleşmiştir. Bu tür yapılar Keller[101], Penning[141], ve Kawai[97] tarafından incelenmiş ve mikrofibril çapının 10 nm'den küçük olduğu belirlenmiştir. Bu tür yapılar, kayma gerilimi ve eriyikten extruzyon yöntemi ile

oluşur[162, 163]. Bu yazarların araştırmalarına göre mikroelyafın çapı çeşitli selülozlar için 0.8-20 nm ve termoplastik elyafların çoğu için ise 7-50 nm dir. Mikroelyafın uzunluğu ise 18-1000 nm aralığında veya daha büyüktür. Bu tür "yay" tipli özelliklere sahip katı termoplastikler son yıllarda yapılmıştır(örneğin PE, PP, Polyoxymetilen=poliacetal=poliformaldehit(POM), v.s...). Bu termoplastiklerin morfolojik yapısının tabaka demetlerinden, c-ekseni boyu bükülüp toplanmış, düzgün yerleşmiş ve aralarındaki 100 nm'lik mesafede yerleşerek bağlanmış lamellardan oluştuğu düşünülmektedir.

Son 15-20 yılda, yapı hakkında yukarıda söylenilen genel kabuller yaklaşık olarak değişmemiş, fakat sadece yapıların değişik dış faktörlerin etkisi ile değişmesi söz konusu olmuştur.

Yapı değişikliklikleri polimerlerin ve polimer kompozitlerinin diğer özelliklerindeki değişmelerin incelenmesi ile paralel olarak sürdürülmüştür. Taramalı(scanning) elektron mikroskobunun bulunması ile globul, fibril, sferülit v.s... yapı elementlerinin iç yapısı incelenmiş, zincirlerin birbirine göre uzayda yerleşmesi gibi konulara daha çok dikkat edilmiştir. Diğer taraftan, kromatografi, viskozimetri, taramalı diferansiyel kalorimetri(Diferansiyel Scanning Kalorimetri-DSC) ve ESR ile molekül kütle dağılımları, kristalleşme ve oksitleşme süreçleri incelenmiştir. Son yıllarda yapılan yapı araştırmalarından bazılarını inceleyerek,aşağıdaki açıklamaları yapabiliriz: Gustafsson vd.[69], düşük molekül kütleli lineer PE ve yüksek molekül kütleli PE kompozitlerinin ikili karışımlarını, yapısal olarak incelemiştir. Düşük molekül kütleli polimerlerde polikristalin polimerlerin yapısına uygun yapı gözleyip, polikristalin yapıların, örneğin, PE'nin sferülitlerden oluştuğunu belirtmiştir. Ayrıca, düzenli kısımlarının dominant kristaller şeklinde olduğunu ve kenarlarında lamel yapılar gözlenildiği düşüncesinde desteklemiştir. Lee vd.[113] tarafından, farklı erime viskoziteli çok düşük yoğunluklu PE ile PP karışımlarının morfolojisi, ısı, reoloji ve mekanik özellikleri belirlenmiştir. Elektron mikroskobundan alınan gözlemlerde PP/PE karışımlarının açık bir faz ayrımı gösterilmiştir. Bu kompozitlerin oranları farklı faktörlerin değişmesi ile değişmiş, mekaniksel ve diğer faktörleri etkilemiştir. Burada, Abdullayev ve diğerlerinin[6] önerdiği ve bu tezde de incelendiği gibi karışımların temelde birbiriyle kimyasal etkileşmeye girmedikleri ama doldurucu gibi birbirini etkiledikleri kabul edilmiştir. Fakat bu karışımlarda aşırı molekül oluşumlarının nasıl değiştiği incelenmemiştir. Zhulina vd. ve Lyatskaya v.d.[123, 188] polidispers blok kopolimerlerde aşırı molekül yapılarını teorik olarak incelemiştir. Farklı durumlar için(monodispers dağılım, bidispers dağılım) polimer

malzemelerinin yüzey termodinamiği ve geometrik özelliği incelenmiştir. Aynı tür incelemeler Ito vd.[78, 79] çalışmalarında da görülmektedir. Jandt vd.[81] eriyikten alınan çok ince ve yüksek yönelime sahip olan PE filmlerinin yüzey morfolojisini tarama kuvvet mikroskobu(Scanning force microscope) kullanarak incelemiştir. PE filmlerinin yüzeyinde çok büyük ve zincir yapısında olan kristal filmlerinin oluştuğunu ve kristallerin yapısının lamel olduğunu göstermiştir. Lamel kademeleri arasında yerleşen yapısal kusurların varlığı ve bunların büyüklüğünün $\leq 1\text{nm}$ olduğu gösterilmiştir. Kristal yapısının mikroişkebaap prensibine göre yerleştiği gözlenilmiş ve bu sonuçlarda yukarıda elde edilen sonuçları, özellikle mikroişkebaapların da lamel yapıda olduğu ve kristal yapısında kusurların varlığı tekrarlanmıştır. Hill vd.[72] elde ettikleri lineer düşük yoğunluklu PE ile PP kompozitini morfolojik olarak incelemiştir. Patil vd.[136] ise PE'nin katlanmış zincirlerden oluşmuş lamel kristallerini atom kuvvet mikroskobu ile incelemiştir. Yui vd.[174] PP filmlerini biyolojik malzeme olarak kullanabilmek için yüzey yapısını incelemiştir. Yüzeydeki kristalleşmenin hacimdeki kristalleşme gibi olup kristalin ve amorf bölgelerin dağılımından ibaret olduğu gösterilmiştir. Kozłowski[111] heterojen polimer karışımlarında yapıyı inceleyip, dinamik-mekanik özelliklerine etkisini araştırmıştır. Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerde PE/PS karışımlarının yüzeylerinde düzenli aşırı molekül oluşumlarını ve bunların farklı faktörlerle değişimlerini açıklamıştır. Morales vd.[132] farklı Poli(etilen oksit)/Poli(propilen oksit) karışımında izotermik ve izotermik olmayan kristalleşme kinetiğini DSC ile inceleyerek, karışım camsı geçiş sıcaklığına kadar soğutulduğunda hacminde sferülit yapılar oluştuğunu göstermiştir. Blom vd.[29] PP'nin kristalleşme davranışını araştırmıştır. [20, 31, 110] kaynaklarında ise kristalizasyon kinetiği ve PE'de çatlakların büyümesi incelenirken düzenli aşırı molekül ve düzensiz amorf yapı anlamları kullanılmış ve çatlakların kristalin ve amorf bölgelerin sınırlarında oluşarak büyümesi gösterilmiştir.

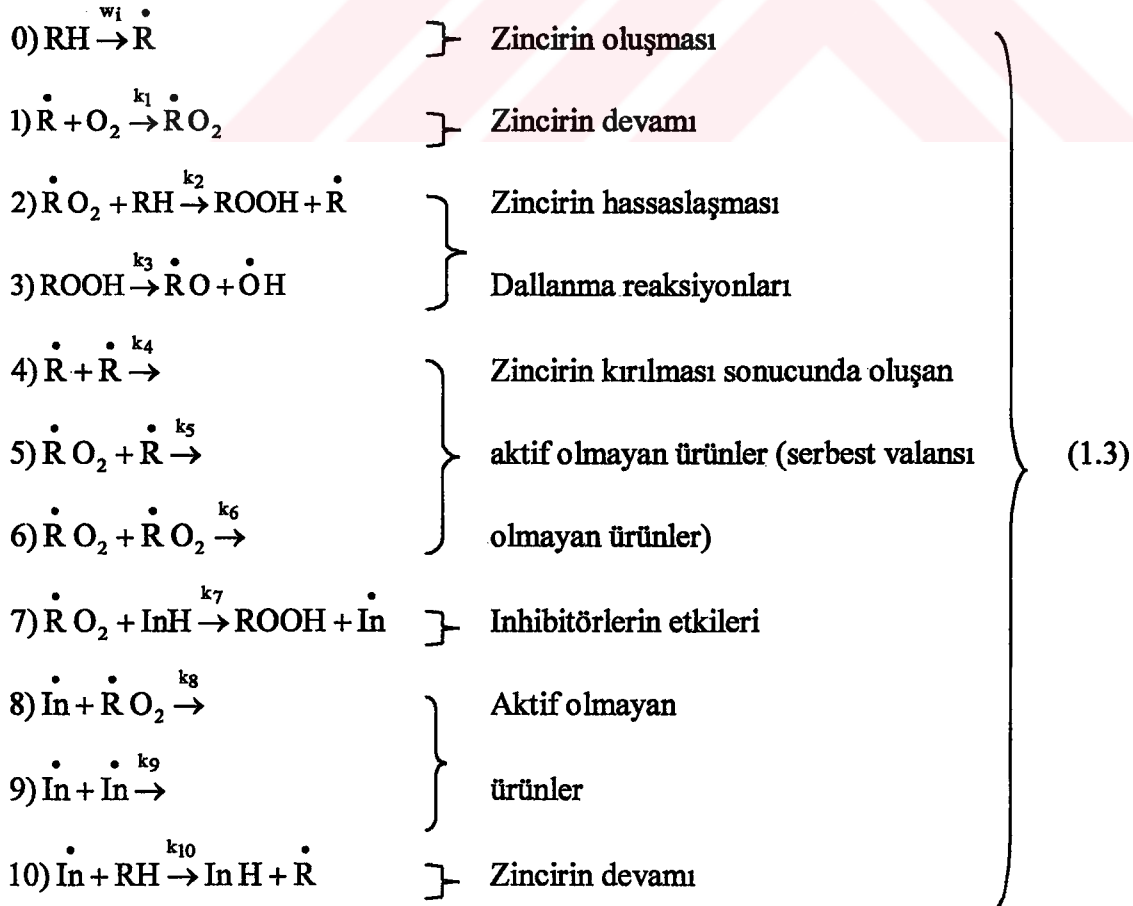
Son yılların çağdaş yapı incelemelerinden görüldüğü ve yukarıda söylenildiği gibi, polimerlerde genel olarak yapı anlamları değişmemiş ve hatta uygulamalı polimer fiziğinde(katkıların ve diğer dış faktörlerin etkisi, kompozitlerin yapılması v.s...) bu kabuller tekrarlanmış ve kanıtlanmıştır.

1.2.3 Polimerlerin yıpranma mekanizmaları

Dış faktörlerin etkisiyle polimerlerin molekül ve aşırı molekül yapıları değişir. Bu değişim, polimerlerin bütün özelliklerini değiştirir. Genel olarak iki mekanizma önemlidir. Bunlardan birincisi polimerlerin serbest radikalli, ikincisi ise termofluktuasyon yıpranma

mekanizmalarıdır. Bu mekanizmalar polimerin cama benzer hali, amorf hali, kristalin hali ve diğer halleri için geçerlidir. Bu iki mekanizma paralel olarak geliştirilerek birleştirilmiş ve toplam bir mekanizma olarak kullanılmaktadır. Diğer taraftan, gerek termoparçalanma, gerek fotoparçalanma, ya da radyasyon ve ısınlama sonucundaki parçalanma v.s... hepsi bu iki mekanizmaya bağlıdır. Bunları ayrı ayrı inceleyelim:

Serbest radikaller, atom ya da moleküllerin dış yörüngelerinde çiftleşmemiş elektronları olan atom ve molekül sistemlerine denir. Bunlara örnek olarak, polimer zincirinin kırılmaları sonucunda meydana çıkan çiftleşmemiş elektronların peroksit, OH radikallerini v.s... gösterebiliriz. Bu radikaller çok büyük kimyasal aktifliğe sahip olup, komşu polimer zincirlerini etkileyerek yıpranma ve parçalanma aktivasyon enerjilerini azaltır ve sonuçta bu olayları hızlandırır. Polimerlerin yapısının önemli kısımları(örneğin, tez konusunda incelenen poliolefinler-PE, PP ve bunların kompozitleri), karbon ve hidrojen atomlarından oluştuğu için, polimerlerinde serbest radikalli yıpranma mekanizması organik bileşmelerin sıvı halinde yanma reaksiyonlarına uygundur. Hidrokarbonların yanma reaksiyonlarının genel denklemleri aşağıdaki temel aşamalardan oluşur. [43, 47, 48] ve N.N. Semyonov(1934) zincire benzer reaksiyonların sonucunu aşağıdaki gibi değerlendirmektedir:



Burada R-kimyasal gruplar ya da atomlar, $\dot{R}$, $\dot{R}O_2$, $\dot{In}$ serbest radikaller, In-reaksiyon inhibitörleri(örneğin, antioksidantlar), k'lar uygun reaksiyon sabitleridir. Bu reaksiyonlar polimerlerde polimer zincirlerinin kırılma reaksiyonlarını(0. reaksiyon), oksitleşme reaksiyonlarını(1., 2., 3. reaksiyonlar), rekombinasyon reaksiyonlarını(4., 5., 6. reaksiyonlar), ve inhibitörlerin etkisi ile yokolma reaksiyonlarını(7., 8., 9., 10. reaksiyonlar) kapsar.

Polimerler yapılırken işlem, kullanım ve depolanma süreçlerinde bazı fiziksel ve kimyasal faktörlerin etkilerine maruz kalabilirler. Bu etkiler, polimerlerde kimyasal ve fiziksel dönüşümlerin başlamasına yol açar, bu da polimerlerin yıpranmasına yani yararlı özelliklerinin bozulmasına neden olur. Polimerlerin yıpranmasının genel sebepleri farklı fiziksel ve kimyasal faktörlerin etkisiyle, molekül zincirlerinin reaksiyon kabiliyetinden ileri gelir. Fiziksel faktörler; sıcaklık, ışın, iyonlaştırıcı radyasyon, mekaniksel yükleme, elektrik ve manyetik gerilimler ve diğerleridir. Kimyasal faktörler ise; nemlilik, oksijen, saldırgan ajanlardır(aggressive agent). Bu faktörler hem beraber hem de ayrı ayrı etkileyerek polimerlerde karmaşık, özellikle zincire benzer radikal reaksiyonlara neden olur. Bunlara oksitleşme, parçalanma, dikilme(bağlanma) reaksiyonları dahildir. Yıpranma reaksiyonlarının gelişme hızları veya yönleri ise polimerin molekül ve aşırı molekül yapısına bağlıdır. Yukarıda söylediğimiz gibi, molekül yapısı, tekrarlanan kısımların kimyasal yapısı yani makromoleküllerde atomların birbiri ile birleşme yönü ve etkilenen yani "zayıf" yerler(zincir sonu gruplarının üçlü ve dörtlü karbon atomları, zincirlerin dallanma kavşakları, oksijen içeren kısımlar v.s...) ile tayin edilir. Aşırı molekül yapısı ise katı, bloklu polimerlerde ayrı ayrı görünen elementlerde zincirlerin istiflenmesi, bu blokların boyutları, şekli ve bu elementlerin birbirine göre uzayda yerleşmesi ile tayin edilir. Örneğin amorf polimerlerin yapısı için, düzenlenmiş bölgelerin boyutlarının küçük olması karakteristiktir. Bundan dolayı amorf polimerlerde yıpranma daha fazla olmaktadır. Polimerlerin yıpranması iki tür süreçle oluşur; yıpranma(parçalanma) ve yapılaşma(dikilme).

Yıpranma(parçalanma) küçük moleküllü bileşimler için moleküllerin parçalanması ve daha basit yapı kısımlarının oluşması demektir. Yüksek moleküllü bileşimlerin kimyası ve fiziğinde bu terimin daha geniş bir anlamı vardır. Çünkü küçük moleküllü bileşimler için karakteristik olmayan makromolekül yapılarındaki en küçük değişiklikler polimer maddesinin fiziko-kimyasal özelliklerini kötüleştirir. Yapılaşma(dikilme) daha karmaşık yapıların oluşması demektir ve parçalanma ile aynı zamanda ortaya çıkar.

Grassi'e[60]göre polimerlerin yıpranması iki gruba ayrılır: fiziksel ve kimyasal ajanlar. Her iki grupta reaksiyonlar zincir kırılmasını oluşturan ve oluşturmayanlar olmak üzere iki gruba bölünürler.

Zincir kırılması ile olan yıpranma makromolekülün ana zincirinin gitgide daha küçük parçacıklara parçalanmasıdır ki, bu polimerin molekül kütlesinin azalmasına neden olur. Parçalanma mekanizmasına göre yıpranma reaksiyonları şu şekilde sınıflandırılabilir: 1)Olasılık kanunu ya da istatistik olarak parçalanma sırasında monomer kısmından çok büyük olan makromolekül parçaları meydana çıkabilir; 2)Monomer kısımları aktif polimer zincirinin sonundan depolimerizasyon mekanizması ile seri olarak kopabilir. İstatistik olarak parçalanma, örneğin PE ve PP'de oluşur; PMMA, Poly- α -metilsitiren termik yıpranma sürecinde depolimerizasyona uğrar.

Zincir kırılmadan oluşan yıpranma süreçleri polimeranaloji reaksiyonlarına benzer, bu sırada makromoleküllerin uzunlukları değişmez fakat kimyasal yapıları değişir(örneğin, ana zincir çevresinde olan kısımların kopması, zincirin izomerizasyonu). Bu yıpranma türünde C-C bağları kırılmaz ve reaksiyonda meydana çıkan küçük molekülü birleşmeler(C_6H_6 , H_2O , CH_3COOH) zincirlerin kırılmasını kataliz eder.

Çoğu durumlarda polimerlerin yıpranması, buna sebep olan ajanın doğası ve onun etki karakterine göre sınıflandırılır(Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1 Polimerlerin yıpranma süreçlerinin sınıflandırılması[124]

Yıpranma Tipi	Aktifleştirici	Destekleyen Ajan
Isınma	Isı	-
Termooksitleşme	Isı	Oksijen
Işınlama	Işın	Oksijen
Metallerle zehirlenerek aktiflenme	Metal	Oksijen
Yorulma	Mekanik etki	Oksijen+deformasyon
Atmosfer	Ozon	Uzama(çekme)
Radyasyon	Yüksek enerjili ışınlama	Oksijen

Çizelge 1.1'den görüldüğü gibi yıpranmanın bütün türlerinde oksijen rol oynamaktadır[124]. Termoplastlar(özellikle, tezde incelediğimiz poliolefinler) kullanıma sürecinde cama benzer ya da kristalin durumunda, üretim aşamasında ise viskozite akım durumunda olurlar, ve bundan dolayı termik, termooksitleşme ve ışınlamada yıpranmaya daha çok maruz kalırlar. Polimerlerin yıpranması üç mekanizma ile oluşabilir: Radikal, iyon, moleküler. Çoğu

malzemelerin doğal atmosfer şartlarında ve uzayda kullanılma sürecinde yıpranması radikal mekanizma ile oluşur. Yıpranmanın iyon mekanizması, saldırgan kimyasal ortamlarda ve yüksek polar grupları olan polimerlerde oluşur. Moleküler mekanizma ise henüz geniş olarak incelenmemiştir. Bu mekanizmalardan en önemlisi radikal reaksiyonlardır ve ESR'ın gelişmesi ile bu reaksiyonlar geniş olarak incelenmiştir.

Polimerlerde yıpranma mekanizmaları ile ilgili bir önemli durumu belirtelim: Bütün katı cisimlerde olduğu gibi polimerlerde mükemmel olmayan kusurlu yapıya sahiptir. Amorf polimerlerde bu kusurlar çok miktarda globül'lerin, kristalin polimerlerde çeşitli şekilli sferülit'lerin, bazen lamel'ların, fibril'lerin ve tek kristallerin oluşması nedeniyledir. Hem kristalin hem de amorf polimerlerde fiziksel yapı mikrohomojensizliği gözlenilir ve bu gerçekten, düzenli ve düzensiz kısımların yoğunluğunun farklılığı ile kanıtlanır. Örneğin, amorf polimerlerde daha yoğun zincir istiflenmesi, yoğunluğu daha az olan kaotik bölgelerde görülür, ve kristalin polimerlerde bu oran % 20 ye kadar çıkar. Gerçektende, kristalin polimerlerde de fibril'ler ve sferülit'ler arasındaki alanda yapısız amorf faz vardır; bu faz, farklı uzunluklu düğümlerden, kavşaklardan, geçici zincirlerden, zincirlerin sonlarından, küçük moleküllü katkı maddelerinden oluşmuştur. Bundan başka kristalin bölgelerde düzeni bozan faktörler ve çoklu kusurlar vardır ve bunların nedeni makromoleküllerin son kısımlarının kristalin örgüsüne girmesi veya makromolekül bükümlerinin lamel yüzeylerinden çıkması ile ilgilidir. Bu fiziksel yapı mikrohomojensizliğinin önemli sonuçları aşağıda verilmiştir:

1) Mikrohomojensizlik, katkılarının ve re ajanların (birbiri ile kimyasal reaksiyona girenlerin herbiri) polimer sisteminde homojen olmayan dağılımına neden olur. Örneğin, düşük moleküllü birleşmeler (oksijen, oksitleşme ürünleri, inhibitörler, plastifikatörler, boya maddeleri v.s..) polimerin amorf bölgelerinde toplanır, makromoleküllerin reaksiyon kabiliyetli elementleri de (oksitleşmiş gruplar, dallanmalar, doymamış bağlar v.s...) bu bölgelerde lokalleşir. Bu re ajanların lokal konsantrasyonu bu bölgelerde, ortalama konsantrasyondan önemli bir şekilde farklı olur. Bu bölgede, kimyasal reaksiyonların lokal hızı da ortalama hızdan önemli bir şekilde fark eder.

2) Yapı homojensizliği, polimer hacminde molekül hareketleri, frekansı farklı olan ve uzayda belli bir dağılıma sahip durumun oluşmasına neden olur. Bundan dolayı katı polimerlerde basit reaksiyonlar çok miktarda kinetik sabitler ve aktivasyon enerjilerin toplamı ile ifade edilir. Yani polimerin yapı homojensizliği olayların kinetik olmasına neden olur.

3)Polimerlerin yapı kinetik homojensizliği ve reajanların lokalleşmesi, fiziksel süreçlerin(sorpsion, difüzyon, çözülme) ve kimyasal reaksiyonların polimerin belli bölgelerinde lokalleşmesine, dolayısıyla özel "mikroreaktörlerin" oluşmasına neden olur. Polimerin fiziksel yapısının ve morfolojisinin, reaksiyon oluşturan parçacıkların reaksiyon kabiliyetine ve kimyasal kinetiğe etkilerini aşağıdaki örneklerde inceleyelim. Örneğin, hidrojenin çözülme kabiliyeti PE'de amorf fazın oranına bağlıdır; hatta hidrojenin en küçük boyuta sahip atom olmasına rağmen, sadece amorf kısımlarda yerleştiği, kristalin kısımlara zor dahil olduğu gösterilmiştir. Diğer taraftan radikal reaksiyonlarının hızı yönlenmiş PS'de yönlenmemişe göre kat kat düşüktür(yani yönlenmiş PS'nin kararlılığı yönlenmemiş PS'den çok yüksektir), ya da düşük yoğunluklu polietilende(DYPE) radikal reaksiyonlarının hızı, yüksek yoğunluklu polietileninkinden(YYPE) 100 defa büyüktür.

Polimerlerdeki kimyasal reaksiyonların spesifikliğı, polimerlerin özelliklerinin kimyasal yapısına değil, molekül kütleğine bağlılığıdır. Örneğin, molekülde bir C-C bağının kırılması zincir uzunluğunun iki defa küçülmesine, bu ise polimerin esnekliğinin kaybolmasına neden olur.

Ayrı ayrı şartlar için bu reaksiyonlar uygun olarak yazılabilir[43, 47-49, 61, 96, 147, 182, 183]. Kısaca bunlara PE ve PP örneklerinde bakalım:

1.3 Termik Parçalanma Reaksiyonlarının Sınıflandırılması

Polimerleri ısıtırken farklı parçalanma reaksiyonları oluşur. Bunlar depolimerizasyon reaksiyonlar ve yerdeğıştirici reaksiyonlar olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Depolimerizasyonda ara aşamalarda oluşan ürünler ilk madde ile aynıdır ve monomer kısımlarını ayırtetmek mümkündür. Sondaki ürünler hem monomer hem de uçucu maddeler olabilir(örneğin PE'deki alkanlar ve alkinler). Yerdeğıştiricilerde polimerin ana molekülü ile bağlı olan gruplarının iştirakı önemlidir. Burada ana zincirin yapısı değışmeyebilir, fakat tekrarlanan elementin kimyasal doğası değışebilir. Uçucu ürünlerin monomer olabilme olasılığı çok düşüktür.

Zincir kırılmasının rolünü öğrenmek için düşük sıcaklıklarda çalışmak gerekir. Bu sırada uçucu ürünlerin ayrılması çok yavaş oluşur. Eğer polimer molekülünde zincir, gaz ayrılması oluşmadan kırılırsa,

$$P_t = P_0 / (s + 1) \quad (1.4)$$

olur. Burada P_0 ve P_t ilk anda ve t anında polimer zincirinin uzunlukları, s ; t süresinde bir moleküle düşen bağların kırılma sayısıdır. Bu denklemden

$$s = (P_0 / P_t) - 1, \quad (1.5)$$

ve kırılmış bağların birbirine oranı,

$$\alpha = s / P_0 = 1 / P_t - 1 / P_0 \quad (1.6)$$

olur. Eğer zincir kırılması istatistiksel ise, yani moleküldeki ayrı ayrı parçalar(fragment) arasındaki herbir bağ aynı olasılıkla kırılırsa,

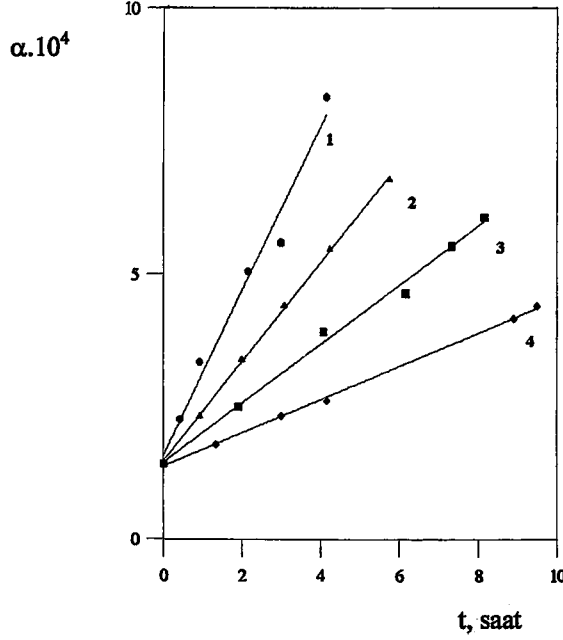
$$\alpha = k t, \quad (1.7)$$

olur ve burada k -zincir kırılma reaksiyonun hız sabitidir.

Böylece saf istatistik kırılma için α 'nın t 'ye bağıllığı koordinat başlangıcından geçen doğru çizgilerle ifade edilir. Eğer molekülde herhangi bir yerde zayıf bağlar varsa ilk önce bu bağlar kırılır ve

$$\alpha = \beta + k t, \quad (1.8)$$

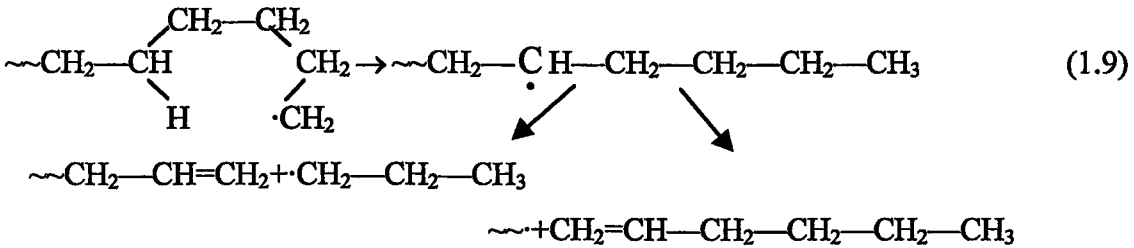
olur. Burada β -moleküldeki zayıf bağların oranıdır. Gerçekten de, deneysel incelemelerden (1.8) denkleminin geçerli olduğu belirlenmiştir(Şekil 1.21) [83]. Yani polimerin yapısında zayıflamış bağlar vardır.



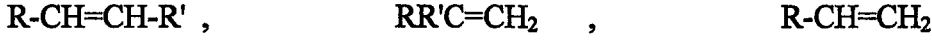
Şekil 1.21 Radikal polimerizasyon yöntemiyle elde edilen PS zincirlerinde kırılmış bağların oranı(α) ile farklı sıcaklıklara kadar ısıtılma sürelerine bağlılığı: 1)300°C, 2)294°C, 3)287°C, 4)280°C [60]

Yukarıda söylenilenleri PE örneğinde biraz daha geniş olarak inceleyelim: PE 'de uçucu ürünlerin yapısı karmaşıktır ve molekül kütlesi birden yetmişe kadar karbon atomları içeren hidrokarbonlardır. Bunların oluşması molekül kütlesinin kesin olarak azalmasına neden olur.

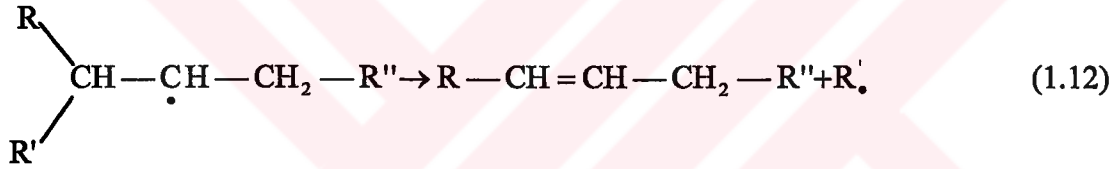
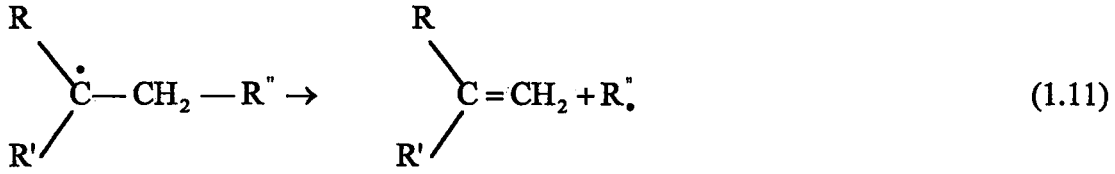
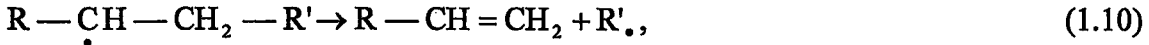
Tersinir süreç, yani zincirin büyümesi önemli bir rol oynamaz, çünkü monomer çok az miktarda oluşur. Uçucu ürünler içerisinde önemli olarak PP ve hekzan-1 meydana çıkar ve serbest radikalın 5. karbon atomuna yakın olan hidrojenle karşılıklı etkisini kanıtlar. Geometri açısından ilginç olan(6 kısımlı-devirli) bu reaksiyonu yazalım:



1949 yılında gösterildiği gibi, PE'nin molekül kütlesi uçucu ürünlerin meydana çıkmasından önce düşük sıcaklıklarda oluşur[60]. Yukarıda söylendiği gibi, bu olay zayıf bağların mevcudluğu nedeniyle olur. PE'de dört tür zayıf bağ vardır: peroksitler, karbonil grupları, dallanmış karbon zincirleri ve doymamış bağlar. Zincirin bir kez kırılmasında bir tane iki kat bağ oluşur ve üç tür doymamış bağ vardır.

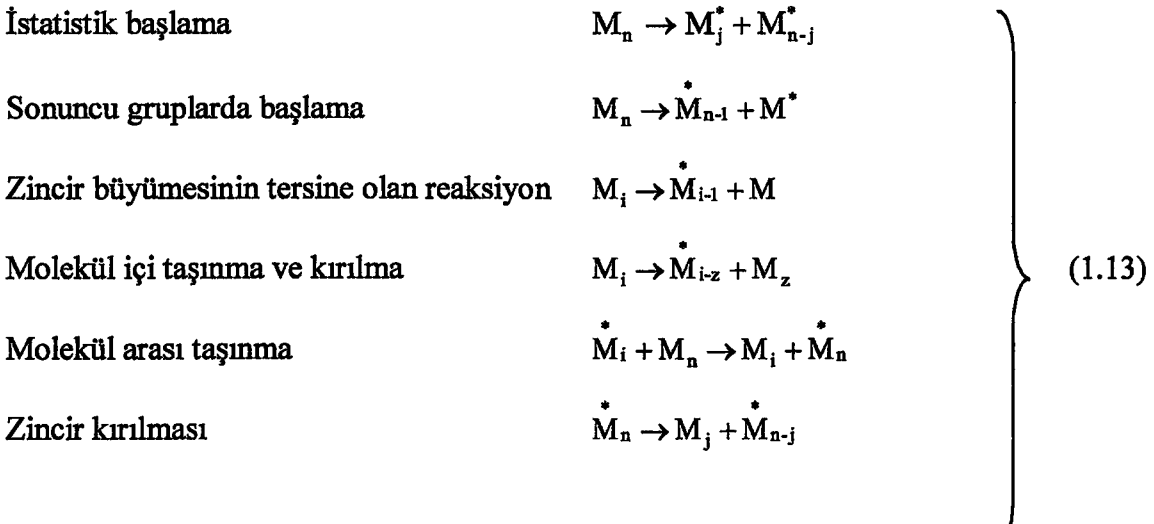


Bunlardan ilk ikisinin konsantrasyonu maksimuma çok çabuk ulaşır. Üçüncü tip yapılar ise reaksiyon sürecinde sürekli artmaya devam eder. Bu sonuç gerçektende PE'nin yapılması, depolanması ve endüstri işlemi süreçlerinde küçük bir miktar oluşan peroksit gruplarının gerçek zayıflamış bağlar olduğunu kanıtlar. Bu bağlar serbest radikaller oluşturmakla kırılır ve molekülün dallanmamış kısımlarındaki zincirlerin dallanma noktalarında ya da onlara yakın yerlerdeki hidrojen atomunu koparır.

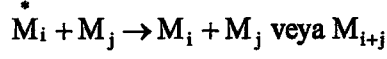


Reaksiyon kabiliyetli dallanmaların konsantrasyonunun sınırlanması, zincirin ilk andaki kırılma hızını çok büyütür ve aynı zamanda yukarıdaki reaksiyonlarda yazılmış sonuncu iki yapının maksimum değerine kadar artmasına neden olur.

PMMA, PS, PE ve PP'nin parçalanma süreçlerine farklı şekillerde iştirak etmelerine rağmen yine de parçalanma süreci genel olarak aşağıdaki depolimerizasyon şeması ile gösterilebilir.



Zincir kopması



Burada M_n , n-anındaki polimerde zincir uzunluğudur; $M_i, M_j \dots$ ve $M_i^*, M_j^* \dots$ -polimerin "ölü" molekülleri ve uzun zincirli radikallerdir; $i, j \dots$ -monomer birimlerinin sayısıdır. Zincirlerin kırılması ve başlama reaksiyonları hakkındaki bilgiler kaynaklarda yalnız bazı sistemler için vardır. Monomer ve monomer olmayan ürünlerin miktarının bulunması zincir büyümesinin tersine olan ve taşınma reaksiyonlarının oluşma olasılığını hesaplamaya imkan verir. Buna dayanarak polimerin yapısı ile depolimerizasyon reaksiyonlarının doğası arasındaki bağıllığın niceliğini incelemek mümkündür.

Yukarıda söylendiği gibi, (1.13) reaksiyonları termoparçalanma dallanmamış zincire benzer radikal sürecidir ve bu süreçte reaksiyonun başlama aşaması makromoleküllerin radikal oluşturarak parçalanmasıdır. Zincirin devamı ise, oluşmuş bu makroradikallerin hem kendi sırasında parçalanma hem de bunların izomerizasyon ve zincirin taşınma reaksiyonlarıdır.

Termoparçalanma, makromoleküllerde kimyasal bağların istikrarına bağlıdır ve polimeri etkileyen faktörler(ışın, oksijen, farklı katkılar v.s...) bu süreci hızlandırır. Kimyasal bağ, bu bağda toplanan ısı enerjisi bağ enerjisinden büyük olduğu zaman kırılır. Fakat serbest radikalli süreçlerin oluşmasını kolaylaştıran faktörlerin etkisiyle bu süreç daha da hızlanır. Polimerlerin termik dayanıklılığı makromoleküllerdeki bağların kırılma enerjilerine göre incelenmesi ile bulunabilir(Çizelge 1.2).

Çizelge 1.2 25°C'de kimyasal bağların kırılma enerjileri[112]

Bağ	Kırılma Enerjisi, (kJ/mol)	Bağ	Kırılma Enerjisi, (kJ/mol)
H-H	432	$\begin{array}{c} \text{--C--C--} \\ \nearrow \text{C}_6\text{H}_5 \\ \downarrow \\ \text{C--C=C} \end{array}$	372
H-C	370	C=C	231
H-O	419	C=C	425
H-F	562	C-F	436
H-Cl	428	C-Cl	293
$\begin{array}{c} \text{C--C--C} \\ \downarrow \\ \text{C--C--} \\ \downarrow \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	374	C-O	314
	263	C-N	224
		C=O	727

Bu çizelgenin analizinden ve [60, 124]'deki incelemelerden aşağıdaki sonuçlar çıkar:

1) Karbozincirli polimerlerde zincirin kırılması C-C bağlarında oluşur; 2) En kolay, yan bağlarında dallanmaları olan polimerler parçalanır. Örneğin, dörtlü C atomu olan bağlar üçlü C atomu olan bağlardan daha kolay parçalanır. Ya da C=C bağına göre α durumunda olan C- α -C bağları daha zayıftır ve kolay parçalanır; 3) Vinil tipli olan polimerler parçalanma kolaylığına göre şu şekilde sıralanır; PTFE>PE>PP>PS. Bu da zincirde üçlü C atomlarının olması ile açıklanır; 4) Eğer ana zincirde her ikinci C atomu dörtlü ise, o zaman böyle polimerler depolimerizasyon mekanizmasına göre parçalanırlar.

Saf halde zincir kırılmaları oluşmaz, çünkü bu sürece katkılar ve diğer faktörler, özellikle oksijenin çok küçük miktarları önemli bir şekilde etki eder. Bu açıdan termik parçalanma termooksitleşme reaksiyonu ile birlikte öğrenilmelidir.

Bu tezde poliolefinlerden PE ve PP nin ve bunların temelinde yapılan kompozitlerin özelliklerini incelediğimiz için PE ve PP de kısa olarak termik parçalanmanın özelliklerini inceleyelim.

1.3.1 PE'nin termik parçalanması

Bütün karbohidrojenli polimerlerde lineer PE ısıya en dayanıklısıdır. Bullingham vd.[36] PE'nin vakumda ve inert gaz ortamındaki termik parçalanma sürecinde örneklerde 290°C'ye kadar önemli değişiklikler gözlenilmediğini göstermişlerdir. Bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda molekül kütesinin azalması başlar ve bu azalmanın hızı bir süre sonra yavaşlar, aynı zamanda eriyiğin viskozitesi artar. Hatta 370°C'ye kadar PE nin parçalanma sürecinde uçucu ürünlerin meydana çıkması önemli değildir. 290°C'den 370°C'ye kadar pirolize edilmiş katı örneklerin doymamış bağlara sahipliği ve bunların değeri incelenmiştir[124]. PE'nin sanayi örneklerinin termik parçalanma aktivasyon enerji değerleri hakkındaki bilgiler çeşitlidir(155-293 kJ/mol). Pirolize sürecinde uçucu ürünler iki kısma ayrılır: oda sıcaklığında ve pirolize sıcaklığında uçucu ürünler. Aynı zamanda, parçalanma aktivasyon enerjisi molekül kütesine bağlıdır. PE'nin parçalanma incelemelerinin sonuçları kısa olarak aşağıdaki gibi açıklanabilir.

İstatistiksel zincir kırılması sonucunda iki radikal oluşur:



sonra hidrojen taşınması yoluyla zincir gelişir



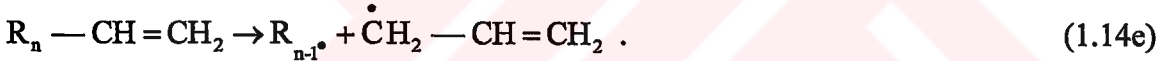
ve $R_n^\bullet$ makroradikalinin β parçalanması yoluyla zincir sonu vinil grupları oluşur,



Disproporsiyon reaksiyonlar sonucunda, sonları vinil grupları olan parçalar(fragment) oluşur ve zincir kırılır.



Bu süreçte son vinil($R_{n-2} - CH = CH_2$; $R_{m-2} - CH = CH_2$) gruplarının azalması kesin olarak aşağıdaki çevrilmelere bağlıdır:



Böylece, sonda meydana çıkan küçük molekülü alil radikalleri dimerli, devirli ve alkil radikalleri gibi zincirin taşınma reaksiyonu ile propilenin meydana çıkmasına neden olabilir. Yüksek sıcaklıklarda ise aynı zamanda polimerizasyonda oluşabilir.

1.3.2 PP'nin termik parçalanması

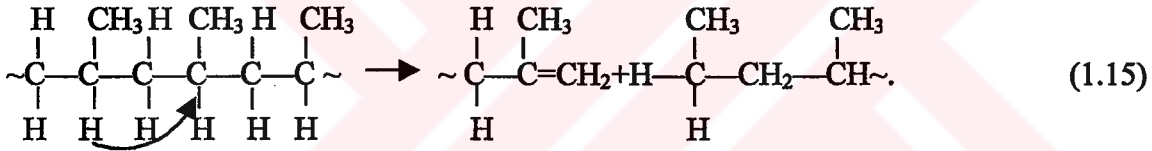
PP'nin ana zincirinde her ikinci karbon atomu üçlü olduğundan bütün karbon hidrojen bağları PE'dekinden daha az istikrarlıdır. Bundan dolayı PP'nin termik kararlılığı düşüktür. Örneğin, PP'nin termik parçalanması sürecinde molekül kütlesinin azalması 230-250°C'de gözlenir[124], uçucu ürünlerin miktarı 315°C'de önemli değildir ve tam parçalanma 450°C'de meydana gelir. [124, 166] kaynaklarına göre PP'nin parçalanma mekanizması, olasılık kanununa göre ya da istatistiksel parçalanma şeklinde açıklanabilir. Vakumda parçalanma hızı sıcaklık arttıkça artar, sürecin aktivasyon enerjisi 242 kJ/mol ve makromoleküllerde C-C ve C-H bağlarının kırılma enerjilerine yakındır. Yukarıda söylenenlerden görüldüğü gibi, PP'de çok miktarda reaksiyon kabiliyetli hidrojen vardır ve bu serbest radikalli süreçlerin hızının

artmasına neden olur. Radikallerin reaksiyon kabiliyeti şu şekilde sıralanır: PE<PP<Polyizobutilen(PIB). Bu parçalanma sürecinde reaksiyon, esasen taşıma reaksiyonu olduğundan monomer az oluşur. Termik parçalanma sırasında oluşan uçucu ürünler Çizelge 1.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.3 PP'nin termik parçalanması sırasında ayrılan genel gaze benzer ürünler[124]

Gazın hacmi miktarı, %	Deney sıcaklığı, °C			
	400	380	350	350
C ₃ H ₆	34	55	52	3-11
C ₄ H ₈	2	6	-	9-23
C ₅ H ₁₀ +C ₅ H ₁₂	41	39	39	22-43

PP'nin termik zincire benzer radikal süreçlerinde polimer zincirinin ilk kırılması üçlü karbon atomunun yanındaki en zayıf C-H bağına, sonraki gelişen kırılmaları ise birbirine bağlı olmayan paralel ve seri aşamalara aittir. Ara piroliz sıcaklıklarında(360-400°C) PP'nin termik parçalanmasının şemasını aşağıdaki gibi verebiliriz:



Buradan görüldüğü gibi, C-C bağlarının termik kırılması makromoleküldeki hidrojen atomunun(üçlü karbon atomu çevresinde) kırılma yerine taşınması ile oluşur. Bu sırada yandaş metil grubunun küçüklüğü önemli bir rol oynamaz.

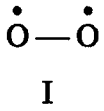
1.4 Termooksitleşme Yıpranması

Polimerlerin oksitleşme reaksiyonları saf homolitik, termik parçalanma reaksiyonlarına göre daha düşük sıcaklıklarda oluşur. Oksitleşmeden korunamayan bazı polimerlerde hatta oda sıcaklığında parçalanma gözlenilir. Örneğin, PS 300°C'ye kadar ısıtıldığında havanın oksijenli ortamında uçucu ürünlerin oluşmasının ortalama hızı %60/saat'dir. Fakat inert gaz ortamında toplam olarak %3/saat'tir. Havanın oksijen ortamında polimerlerin parçalanmasının oluşma sıcaklığı azalır. Örneğin, oksijensiz ortamda PE 290°C'de, oksijenli ortamda ise 160°C'de, PS oksijensiz ortamda 220°C'de havada ise 100°C'de parçalanmaya başlar. Neticede oksitleşme reaksiyonları termik parçalanmaya göre daha önemli yıpranma faktörüdür. Polimerin üç tür oksitleşme reaksiyonları vardır: moleküler reaksiyonlarla oluşan süreçler, zincire benzer

reaksiyonlar, katalitik reaksiyonlar(polimerin termik parçalanması süresinde oksitleşme ürünleri polimerin sonraki parçalanmasını kataliz eder).

Bütün bu üç tür reaksiyon farklı polimerlerde gözlenilir, fakat oksitleşme süreci en fazla zincire benzer mekanizma ile oluşur. Bu mekanizma ya oto oksitleşme gibi ya da özel olarak dallanmanın zincire benzer radikal reaksiyonları gibi incelenir ve aşağıdaki özelliklere sahiptir: reaksiyonların kuantum çıkış büyüklüğünün, zincir uzunluğunun en küçük sınırını tayin etmesi; hem reaksiyonların hem de hızlandıran katkıların küçük miktarlarının güçlü etkilerinin olması; reaksiyon hızının(W) zamana bağlılığının exponansiyel karakteri($W = A e^{\phi t}$,burada A ve ϕ sabitlerdir) ve reaksiyon indüksiyon periyodunun olması.

Oksijenin triplet durumunda olduğu, yani biradikal(I) olduğu bellidir. Aynı zamanda singlet oksijen'de vardır(II) ve bu singlet oksijen uyarılmış seviyededir.



Belli şartlarda singlet oksijen otooksitleşmesinin başlanmasında önemli bir rol oynar, fakat bir çok reaksiyon oksijen temel(triplet) seviyede iken organik birleşmelerle reaksiyona girer. (1.16a) ve (1.16b) reaksiyonlarının her ikisinin seri şekilde oluşma sürecinde bir oksijen molekülü kullanılır ve hidroperoksit meydana çıkar:



(1.16a) reaksiyonunda pratik olarak iki serbest radikal iştirak ettiğinden bu reaksiyon çok büyük bir hızla oluşur ve küçük bir aktivasyon enerjine sahip olur. (1.16b) reaksiyonu C-H bağlarının kırılmasına ait olduğu için daha büyük aktivasyon enerjiye sahiptir. Polimerlerin çoğunda oksijenin normal şartlarında bu sonuncu aşama oksitleşme sürecinin genel hızını tayin eder. Güçlü rezonans stabilizasyonu reaksiyonlarda bu kuraldan sapmalar olabilir.

Oksitleşmenin indüksiyon aşamasında, oksijen polimere iki yolla girer: Polimer örneğinin yüzeyine adsorbe ederek ve makromolekülün fonksiyonel grupları ile karşılıklı etkide

bulunarak. Bu sürede polimerde labil(açık) peroksit ve hidroperoksit birleşmeleri meydana çıkar ve maddede önemli bir değişme gözlenilmez. İndüksiyon periyodunun sonunda oksitleşme hızı kesin olarak artar ve küçük bir sürede büyük değerlere ulaşabilir.

Polimerlerin oksitleşme sürecinde reaksiyonların dallanması hidroperoksitlerin oluşmasından dolayıdır. Oksijen yutulmasının oksitleşme sürecine bağlılığı aşağıdaki gibi sınıflandırılır:

1)Lineer, oksijen yutulması hemen başlar ve yaklaşık olarak sabit bir hızla devam eder; 2)Otofrenleme, reaksiyonu başlangıcında oksijen çabuk yutulur ve sonra yavaş yavaş yutulma hızı azalır; 3)Otokatalitik, oksijenin yutulma hızı süreç oluşması sırasında artar; 4)Yukarıdaki üç olay beraber oluşur.

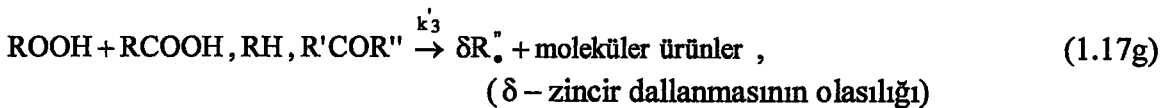
Polimerlerde otooksitleşme süreçleri aşağıdaki temel reaksiyonlarla oluşur[49]: Yukarıda gösterilen(1.16a-b) zincirin *başlaması* reaksiyonudur ve bu sırada RH makromolekülünden $\dot{R}$ alkil ve alkenil radikallerin oluşması aşağıdaki şekilde yazılabilir:



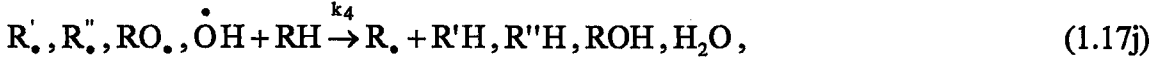
Zincirin büyümesi



Zincirin dallanması



Zincirin taşınması



Zincirin kırılması



Görüldüğü gibi, katı polimerlerin termooksitleşme mekanizması yukarıda bahsedilen küçük molekülü organik birleşmelerin sıvı fazlı oksitleşme (1.13) reaksiyonlarına uygun olarak aynı aşamalarla oluşmasına rağmen, katı fazın özellikleri sebebiyle bu haldeki reaksiyonların kinetik özellikleri vardır. Örneğin, organik sıvılarda başlama aşaması aktivasyonlu değildir, fakat katı polimerlerde bu aşama oksijenin mikrodifüzyonuna bağlıdır (aktivasyon mikrodifüzyonunun enerjisi 34-42 kJ/mol) ve başlama reaksiyonlarının aktivasyon enerjisi 180 kJ/mol'dur.

Oksitleşme hızı (1.16b) reaksiyonu ile tayin edilir, otooksitleşme zincirini geliştiren radikal alkil peroksit radikalidir ve zincirin kırılma reaksiyonu son denklemdir (1.17o). Eğer polimerin işlem süreçlerindeki gibi, oksijenin difüzyonu polimere dahil olan oksijenin miktarını sınırlarsa o zaman (1.17\ell-1.17m) reaksiyonları da önemli bir rol oynar. (1.16a), (1.16b) ve (1.17o) reaksiyonlarının hızının birbirine oranı normal basınçlar için, hidrokarbonların çoğu için oksitleşme hızını tayin eder ve aşağıdaki denklemle gösterilebilir:

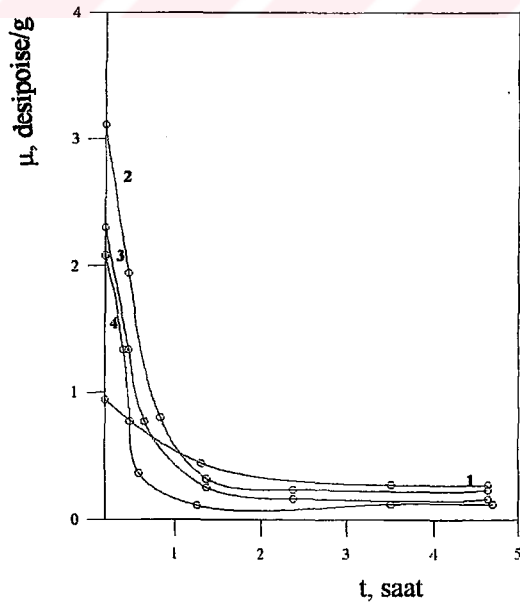
$$d[O_2]/dt = k_{16b} k_{17o}^{-1/2} w_i^{1/2} [RH], \quad (1.18)$$

Burada w_i , zincirin başlama hızıdır. Sonuç olarak oksitleşme hızı oksijenin basıncına bağlı değildir. Fakat kolay oksitlenen hidrokarbonlar veya oksijenin küçük basınçları için oksitleşme hızı oksijenin basıncına bağlıdır ve aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$d[O_2]/dt = k_{16a} k_{17a}^{-1/2} w_i^{1/2} [O_2], \quad (1.19)$$

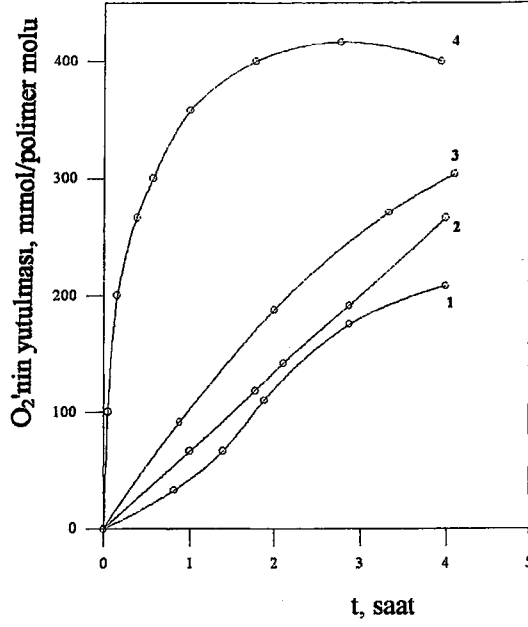
1.4.1 PE'nin oksitlenmesi

Antioksidantlar olmadığında PE oksitlenmesi inceleme sonuçları kaynaklarda verilmiştir[71, 75, 134]. Yüksek basınçlı PE'nin çeşitli örneklerinde 120-130°C'de oksijen yutulma hızı ile kristalleşme derecesi arasındaki ters orantılılık gözlenilir. Oksitleşme süreçlerinin en efektif inceleme yöntemleri IR spektroskopi ve DSC'dir. Polimerler için oksijen difizyonunun katsayılarını ve hızlarını bulmak için uzun yıllardır diğer yazarlardan farklı olarak, Ö.Pekcan, Y. Kaptan ve çalışma grubu ESR metodunu kullanmaktadır[46, 84-87, 90, 139, 158]. PE'de ince filmlerin(130-150°C'de) oksitleşme kinetiğini, IR spektrometresi ile incelemişler, karbonil gruplarının toplanmasını açıklamışlar, keton, aldehit, asit ve eter gibi uçucu gruplarının tanımını yapmışlardır. Deteryumlaşmış PE'de oksitleşme olayında öğrenilmesiyle ketonların ve aldehitlerin hidroperoksitlerinin parçalanma sürecinde oluşduğunu göstermişlerdir. Aldehitler ve ketonların bir kısmı hidroksil içeren ürünlerle etkileşerek karmaşık eterler verir. PE'nin IR spektrumlarında karbonil gruplarının yutulma piklerinden dolayı OH, O-OH, C=C ve C-O-C gruplarının pikleri gözlenilir[39, 42]. Bütün poliolefinlerin oksitleşmesinin başlangıç aşaması şiddetli parçalanma ile oluşur ve sonuç olarak polimerlerin molekül kütleleri azalır (Şekil 1.22).



Şekil 1.22 150°C'de poliolefinlerin özel viskozitesinin değişimi: 1-DYPE, 2-PP, 3-kopolimer etilen propilen, 4-YYPE [112]

Genel olarak poliolefinlerin oksijen yutulma kinetiği Şekil 1.23'de gösterildiği gibidir.



Şekil 1.23 150°C'de poliolefinlerin oksijen yutulması: 1-DYPE, 2-YYPE, 3-kopolimer etilen propilen, 4-PP [112]

YYPE'nin DYPE'ne göre oksitleşmeye karşı dayanıklılığı, uçucu oksitleşme ürünlerinin az miktarda olduğunu, oksitleşme sürecinde az miktarda kütle kaybı olduğunu ve sürecin aktivasyon enerjisinin büyüklüğünü (133.3 kJ/mol'a karşı 146.7 kJ/mol) kanıtlar. Bu fark makromoleküllerdeki dallanmanın farklı derecede olması ile açıklanır. PE'nin termooksitleşmesi sürecinde parçalanma ile aynı zamanda zincir kısımlarının bağlanması da oluşur yani basit eterler şeklinde olan enine bağlar oluşur. 150°C'de oksitleşmiş YYPE'de gel fraksiyonun oluşma ihtimali çok düşüktür. Böylece, lineer PE termik sıcaklık oksitleşmesine çok dayanıklıdır. PE'nin oksitleşme derinliği ve hızı polimer tabakasının kalınlığına bağlıdır; tabaka ince oldukça oksitleşme şiddeti daha büyük olur. Bu, oksijenin PE'nin içine geçmesinin difüzyon ile sınırlanması sebebiyledir.

1.4.2 PP'nin oksitlenmesi

PP oksijenin etkisine çok hassastır, özel olarak onun işlem sürecinde PP elyaflarının yapılması 300°C'de, filmlerin yapılması ise 170°C'de oluşturulur. Sonuç olarak, kullanılma sürecinde sıcaklık 100°C'nin üstünde olursa PP'den yapılan malzemeler uzun süreli kullanılmada çok çabuk parçalanır.

Termooksitleşme sırasında PP'nin fiziksel-mekaniksel özellikleri değişir ve bu değişim sıcaklıkla artar. Yukarıda genel olarak poliolefinlerin oksijen yutulma kanununa uygunluğunu

ve aynı zamanda bu süreçde indüksiyon peryodunun olduğunu gösterdik. Bu indüksiyon peryodu, sıcaklık ve basıncın artması ile azalır ve aşağıdaki denklemle verilir [112]:

$$\tau_{\text{indüksiyon}} = 1.4 \cdot 10^{-14} e^{13500/T} e^{1/P(6.9-2300/T)}, \quad (1.20)$$

Bazı hallerde PP'nin oksitleşmesinin indüksiyon peryodu oksijen basıncına(P) aşağıdaki gibi bağlıdır:

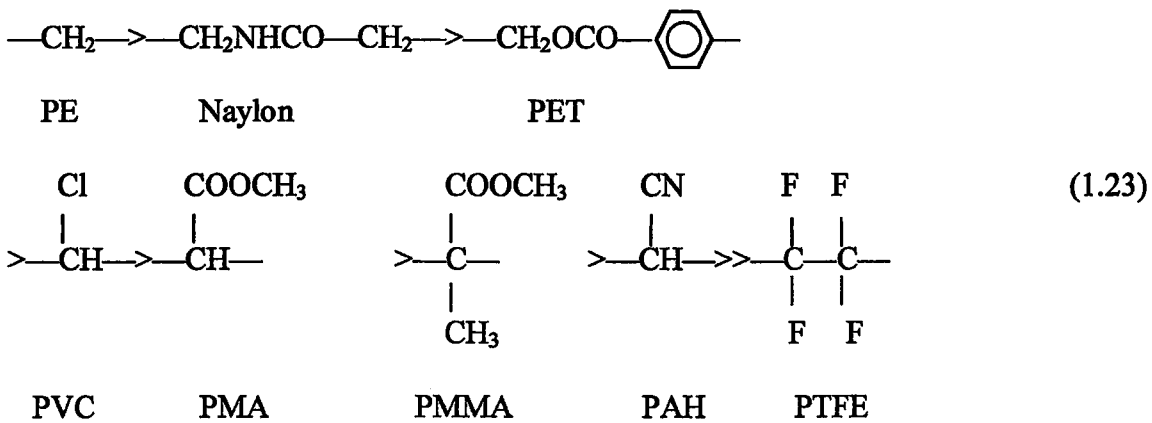
$$\tau_{\text{indüksiyon}} = a + b P^{-1}, \quad (1.21)$$

Burada a ve b oksijenin basıncını kaydeden cihazların hassaslığına bağlı olan ve sıcaklığın fonksiyonundan Arrhenius denklemi ile değişen sabitlerdir.

PE'de olduğu gibi PP'de de oksitleşme homojen değildir. YYPE'den farklı olarak PP'nin sıcaklık oksitleşmesi için yapılaşma hızı(yani yapının yeniden düzenlenmesi) parçalanma hızından daha küçüktür. Bu oksitleşme hem PP'nin yapısında olan farklı katkılara(özellikle metal katkıları), hem de polarlığa ve dallanmalara bağlıdır. Genel olarak poliolefinler için termooksitleşme parçalanmasına etkilemenin uygun sırası şöyledir:

$$\text{Co} \rangle \text{Mn} \rangle \text{Cr} \rangle \text{Fe} \rangle \text{V} \rangle \rangle \text{Ni} \cong \text{Ti} \cong \text{Cd} \cong \text{Ag} \cong \text{Zn} \rangle \text{Al} \rangle \text{Mg} \approx \text{Ca} \rangle \text{Ba} \rangle \rangle \text{Sr}, \quad (1.22)$$

Polarlığın oksitlenmeye etkileri de aşağıdaki sırayla açıklanır(Tetra atomlu polimerler için):



(1.23)

Fakat bazen bu sıradan kaymalar olabilir: PP'nin oksitleşme hızı ve zincirin yapısı etkiler, örneğin ataktik amorf PP, isotaktik kristalin PP'den daha büyük hızla oksitleşir. Bunun iki nedeni vardır: 1-Daha yoğun kristalin bölgelere oksijen ya az miktarda geçer ya da hiç

geçmez; 2-Amorf PP'de zincirlerin mobilitesi ve oksijen geçirgenliği, oksijenin hareket hızı daha büyüktür. Yutulma, oksijenin miktarı ve yaklaşık olarak polimerdeki amorf kısmın yüzdesi ile doğru orantılıdır.

Uçucu oksijen içeren maddelerin PP'nin termooksitleşme sürecinde oluşması hakkındaki bilgiler hidroperoksitlerin meydana çıkmasıdır. Bu sırada PP'deki hidroperoksitlerin parçalanma hızı bunların konsantrasyonunun (10^1) ile orantılıdır ve parçalanma polimerle bimoleküler reaksiyon üzerine oluşur:



Oksitleşme parçalanmasının en önemli süreci de fotoparçalanmadır. Fakat bu konu tez kapsamı dışında kaldığından dolayı polimerdeki bu sürecin incelemesini yapmadık.

1.5 Mekanik Kuvvetlerin Etkisiyle Polimerlerde Makroradikallerin Oluşması ve Mekanokimyasal Reaksiyonlar

Polimerleri mekaniksel kuvvetler etkilerken çeşitli kimyasal reaksiyonlar oluşur ve neticede polimerlerin fiziko-kimyasal, dinamik-mekanik ve diğer özellikleri önemli bir şekilde değişir. Bu reaksiyonlara mekanokimyasal reaksiyonlar denir. Polimerlerde mekanokimyasal süreçlerde en önemli aşama polimer zincirinin kırılması ve böylece makroradikallerin oluşmasıdır. Mekaniksel kuvvetin etkisiyle makromolekülün radikallere parçalanması uzun zincirli moleküller için özeldir. Çünkü parafin, benzol, etanol v.s. gibi küçük moleküllü bileşimler serbest radikallere parçalanmazlar. Örneğin, yalnız polimerleşme derecesi 100'den fazla olan PE radikallere parçalanabilir.

Mekaniksel etki kinetiği sonucunda makroradikallerin oluşma süreci mekaniksel enerjinin sisteme dahil edilmesi ve yutulmasıdır. Polimer elyaflarının çekilmesi sırasında oluşan böyle bir süreci ilk kez Zhourkov ve çalışma arkadaşları [147, 182, 183, 185] ve farklı değirmenlerde ezme yoluyla Baramboin ve çalışma arkadaşları [24] derinden incelemişlerdir. Sabit yük etkilerken enerji çok çabuk yutulur. Deformasyon ve kimyasal bağların yüksek gerilim durumuna geçme süresi bu bağların parçalanma süresinden ayrıdır. Gerçekten ana zincirin yüksek gerilmiş C-C bağlarının olduğu PE, PP, PEterafalat v.s... gibi polimerler de, IR spektrumlarının kırılma frekanslarına uygun yerlerdeki piklerin değişmesi ile belirlenmiştir. Bu yüksek gerilmiş bağların konsantrasyonu kesin olarak sıcaklığa bağlıdır.

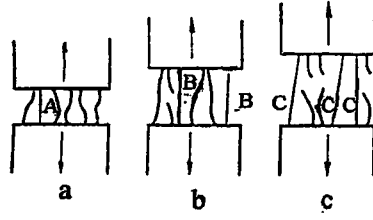
Örneğin PP $\sigma=590$ MPa'lık gerilim altında iken, sıcaklığı 120'den 220 K'ne kadar artırdığımızda yüksek gerilmiş kısımların miktarı % 2'den % 15'e kadar artar. Yani gerilimin bağlar arasında dağılmasında moleküller arası karşılıklı etkilerin büyük rolü vardır. Aynı zamanda, polimer örneğinin yapısındaki bozukluklar etkileyen kuvvetin kimyasal bağlar arasında homojen dağılmamasına neden olur. Yönlenmiş amorf-kristalin polimerler boyuna deformasyon heterojenliğine sahip oldukları için(amorf bölgelerle, kristalin bölgelerin birbirini takip etmesi sonucunda) kristalitler yükün etkisiyle çok az değişir. Bunlarda makromoleküller çok az gerilmiş durumdadır. Fakat geçiş polimer zincirlerin(bir kristalitten diğerine geçiş) gerilerek düzelmesinden dolayı amorf bölgeler daha güçlü gerilirler. Bundan dolayı polimerlerde amorf fazın miktarı arttıkça yüksek gerilimli kısımların konsantrasyonu artar. Örneğin, PP'de bu kısımların miktarı amorf fazın konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Amorf fazın polimerdeki miktarı yaklaşık olarak % 20 olursa yüksek gerilimli segmentlerin oranı % 7, % 40 olursa % 15 olur. Bu tür gerilmiş bağlarda gerilim $\sigma=2.5$ GPa değerinden 10-20 GPa'a kadar artabilir. Mekaniksel enerjinin polimerde yutulması sonucunda dengesiz titreşim uyarılma durumları olabilir. Mekaniksel enerji hatta mekaniksel gerilimi ayırırken de kimyasal bağların titreşim enerjilerine çevrilebilir. Bu süreç, sistemin dış kuvvetlere karşı iş yapmadığı zaman daha muhtemeldir. Polimerlerde kimyasal bağların parçalanma başlangıcını mekaniksel enerjinin diğer şekilleri ile de yapabiliriz. Darbe kuvvetleriyle yüksek basınç uygulanması sırasında kayma deformasyonlarında lokal yerlerde yüksek sıcaklık oluşabilir ki bu da polimer zincirlerinin parçalanmasına neden olur.

Neticede polimere mekaniksel kuvvetler etkilediğinde kimyasal bağların parçalanması hem nötral radikallerin hem de elektrik yüklü parçacıkların meydana çıkması ile olabilir. Örneğin, karbozincirli polimerler için bu süreç aşağıdaki gibidir:



Birinci reaksiyon C-C bağlarının enerjisine eşit enerji ister. İkinci reaksiyon için ise $C_{(1)}$ kısmının iyonizasyon potansiyeli ile $C_{(2)}$ kısmının elektron alma yeteneği arasındaki fark kadar ilave enerji kullanılmalıdır. Bundan dolayı polimerlerin mekaniksel parçalanması için yüklü parçacıkların, nötral radikallerin meydana çıkması enerjetik açıdan daha iyidir.

Mekaniksel kuvvetlerin etkisiyle oluşan yüksek gerilimli kimyasal bağlar polimerin en zayıf yerleridir ve mekaniksel kuvvetlerin ya da termik fluktuasyonların sonucunda parçalanabilirler. Amorf fazda olan geçiş zincirleri ilk önce kırılır. (Şekil 1.24).



Şekil 1.24 a)Yük altında polimer zincirlerinin parçalanma şeması, gerilmiş zincirlerin ortalama konsantrasyonu A(a), B(b) ve C(c) için uygun olarak 1:2:3 oranındadır[131].

Zhourkov tarafından [147, 182, 183] katı cisimler için verilmiş olan termofluktuasyon teorisine göre katı polimerlerin yük etkisi ile parçalanmasının sıcaklığa ve gerilime bağlılığı aşağıdaki gibidir.

$$\tau = \tau_0 \exp((U_0 - \gamma \sigma) / k_B T), \quad (1.26)$$

Burada, polimerler için $\tau_0 = 10^{-12} - 10^{-13}$ s. olup atomların denge durumu etrafında titreşimlerinin periyoduna uygun sayı, U_0 -yüklenmemiş durumda parçalanmanın aktivasyon enerjisi, γ -ortalama gerilime bağlı olan kimyasal bağların yüksek gerilme parametresi; σ - mekaniksel gerilim, $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K olup Boltzman sabiti, T-ise mutlak sıcaklıktır.

Mekaniksel deneylerden bulunmuş U_0 'nın değeri ve polimerlerin termoparçalanma aktivasyon enerjileri(E_0) birbirine yakındır(örneğin, PE için U_0 -106 kJ/mol, E_0 -85-106 kJ/mol, PP için ise U_0 -237 kJ/mol ve E_0 -241 kJ/mol'dır). U_0 ve τ_0 'ın katı cisimlerin temel parametreleri ile(atomlar arası bağ enerjileri ve atomların sıcaklık titreşimleri frekansı) eşdeğer olması katı polimerlerin parçalanma mekanizmasının doğrudan sıcaklık hareketleri ile bağlılığını kanıtlar. Bu süreç belli bir zaman aralığında oluşur ve bu aralıkta termik fluktuasyonları çok gerilmiş kimyasal bağları kırar.

Kimyasal bağların kırılma hızı, bağların termofluktuasyonunun kırılma olasılığını tayin eden $\exp(U_0 - \gamma \sigma) / kT$ ifadesine bağlıdır. Bu sırada mekaniksel gerilim U_0 aktivasyon enerjisini küçültür ve bağ kırılmalarının olasılığını artırır. Yükün etki efektifliği γ parametresi ile tayin

edilir. Gerçektende, küçük gerilimlerde ve büyük γ 'larda bile bağların çabuk kırılması exponansiyel ifadeden görülmektedir. Neticede, atomlararası bağların kırılma olasılığı ortalama gerilim σ 'ya değil, kırılan bağ çevresinde lokalleşmiş gerilime bağlıdır. Bu sırada etkileyen yükün bağlarda homojen dağılmamasından dolayı yüksek gerilmiş kimyasal bağlar oluşur ve bu yerlerde ki termik fluktuasyonları bu bağları kırar. Eğer mekanik yükler değişkense, makroradikallerin oluşma hızı esnek enerjinin dağılımı aşamasına bağlıdır. Bu sırada kimyasal bağların kırılma hız sabiti(k_b) aşağıdaki denkleme tabidir.

$$k_b \approx k_0 (-E_{\text{parçalanma}} / \alpha_p \tau_r W_m), \quad (1.27)$$

Burada k_0 -enerjinin bağlar arasındaki dağılım hız sabiti, $E_{\text{parçalanma}}$ -bağların parçalanma reaksiyonlarına başlamak için gerekli olan kritik(minimum) enerji, W_m -mekaniksel enerjinin gücü, τ_r -gerilimin relaksasyon süresi, α_p -sürecin mekaniksel faydalı iş katsayısına yakın olan bir parametredir($\alpha < 1$).

Reaksiyonun efektifliğinin mekaniksel etki gücünün artması ile kesin artması ve yükleme rejimine bağlılığı (1.27) denkleminde görülmektedir. Aynı zamanda makroradikallerin polimerlerin mekanoparçalanması sırasında enerji çıkışı(mekaniksel etkide de iyonlaştırıcı ışınlamadaki gibi 100 eV yutulmuş enerjiye uygun makroradikallerin katsayısına denir), mekanik etkinin tipine, değerine ve etkileme süresine v.s... hem de enerjinin saçılma süreçlerine bağlıdır.

Mekanoparçalanma sırasında oluşan makroradikallerin yapısı hakkındaki bilgiler kaynaklarda verilmiştir. Bu yapıyı tayin etmek için polimerler, vakumda veya inert atmosferde, sıvı azot sıcaklığına yakın sıcaklıkta titreşim değirmeni, frezeleme, matkaplama, ezerek parçalama v.s... yöntemlerle parçalanırlar. İncelediğimiz bu iki karbozincirli polimer için(PE ve PP) makroradikallerin yapısını gösterelim:

1.5.1 Polietilen

Titreşim değirmeninde 77 K'de parçalanan PE'de $\approx H_2CH_2\dot{C}$ zincirin sonundaki makroradikaller(aşırı ince yapısı- 6 hat ve $\Delta H = 2.3$ mT olan) meydana çıkar[143, 153, 175]. 160 K'ne kadar ısıtıldığında ilk radikallerin bir kısmı rekombinasyona uğrar, bir kısmı ise

$\sim \text{CH}_2 \dot{\text{C}}\text{HCH}_2 \sim$ ara alkil radikallere çevrilir, bazende $\sim \text{CH}_2 \dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ radikaline çevrilebilir. 270 K'de ise $\sim \text{CH}_2 \dot{\text{C}}\text{HCH} = \text{CHCH}_2 \sim$ alil radikalleri meydana çıkar.

1.5.2 Polipropilen

77 K'de mekaniksel etkiye maruz kalmış PP'de ana zincirin C-C bağı kırılır ve $\sim \text{CH}_2 \dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ ve $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\sim$ zincir sonu makroradikalleri meydana çıkar[143, 148]. 100-170 K aralığında ısıtılırken radikallerin konsantrasyonu 1.5 defa artar. Aynı olay PP, PE ve poli(vinil alkol)-PVA'nın γ -ışınlamasından sonra UV- ile etkilediğimizde oluşur. Makroradikallerin konsantrasyonunun bu şekilde artması $\text{R}^- \xrightarrow{kT} \text{R} + e^-$ reaksiyonu ile açıklanır. Karboiyonlar, polimerin deformasyonu ve parçalanması süresinde meydana çıkan serbest radikallerden elektron kopması ile oluşur. Böyle sisteme elektron akseptörleri dahil edildiğinde yukarıda söylediğimiz radikalın konsantrasyonunun artması gözlenmez.

Neticede, yukarıda söylenen parçalanmanın iki kavramının(yani serbest radikalli parçalanma ve termofluktuasyon parçalanmasının) birleştiğini görürüz.

Yukarıda, kısa olarak polimerlerin fiziksel yapısı, bunu etkileyen faktörler ve polimerlerin yıpranma mekanizmaları hakkında kısaca bilgiler verdik. Buradan görüldüğü gibi, yıpranma ve parçalanmanın genel mekanizmaları bellidir. Fakat, kaynaklardan ve yukarıda verdiğimiz bilgilerden polimer yapısının ve özelliklerinin birçok faktöre bağlılığı belirlenmektedir. Yani her bir polimer ve polimer sistemi için bu faktörlerin(katkılar, mekaniksel, kimyasal, ışınlanma, sıcaklık v.s...) etkilerini özel olarak incelemek gerekir. Diğer taraftan, son yıllarda hem laboratuvar incelemelerinde hem de yeni ürünlerin yapılmasında polimere katkı doldurarak veya polimer-polimer kompozitleri yaparak daha iyi özelliklere sahip polimer sistemleri kullanılmaktadır. Bu kompozitler için yukarıda söylediğimiz kavramlar son yıllarda incelenmektedir. Örneğin, termofluktuasyon mekanizması ve denklemi bu sistemler için kanıtlanmamıştır. Polimer-polimer sistemleri oluşurken kimyasal karşılıklı etkilerin meydana çıkabilmesi ya da oluşmaması, IR spektrumlarının çözülmesinde kullanılan ve yapı hakkında önemli bilgiler veren IR ışın saçılma mekanizmaları incelenmemiştir. İletken polimerlerin alınması sanayi için çok önemlidir ve bu konu 1959'lardan beri incelenmektedir[135]. Fakat, çözülmüş problemlerin hepsi firmaların patent konularıdır ve bundan dolayı her bir yeni kullanılma sürecinde iletken polimerlerin bütün özellikleri yeniden incelenmelidir.

Son 10 yılda polimer ürünlerinin istikrar özelliklerini artırmak için farklı elyaf katkıları kullanarak yeni kompozitler yapılmaktadır. Fakat, yine de, yapılmış kompozitlerin yapısı hem firmaların patent konusudur ve hem de mekaniksel özellikleri tam olarak incelenmemiştir.

Polimerlerin yapısını kararlı duruma getirmek ve oksitleşme olaylarını önlemek için polimer hammaddesine ve üretim sürecinde polimer malzemesine belli bir miktar boya maddeleri(pigmentler) ve antioksidantlar(örneğin, UV-savunma için siyah karbon, diğer pigmentler, TiO_2 v.s...) katılır. Fakat, katkı maddelerinin homojen dağılıp dağılmaması ve bunun sonucunda elde edilen ürünün özelliklerine etkisi derinden incelenmemiş ve bu katkıların polimerin yapısına ve dinamik-mekanik özelliklerine etkileri öğrenilmemiştir.

Tezin konusu, yukarıda bahsedilen incelenmemiş problemlerin lineer poliolefinlerde(PE, PP) ve bunların kompozitlerinde(elyaf, iletken v.s... katkılarla) incelenmesine yönelmiş ve alınmış sonuçların boru üretim sürecine bazı uygulamaları verilmiştir.

Yukarıda söylendiği gibi, bu tip problemlerin çözülmesi bir dizi çağdaş yöntemlerin yardımı ile yapılmalıdır. Bizim düşüncemize göre, polimerlerin yıpranmasının iki mekanizmasından görüldüğü gibi, bu konunun çözülmesinde hem spektroskopik yöntemlerden(ESR, IR) hem dinamik-mekanik özelliklerin ölçülmesinden(Zhourkov kuramına uygun yıpranma gerilimi, yaşama süresi, kırılma aktivasyon enerjisi ve yapı parametresinin bulunması, klasik çekme deneyleri- $\sigma - \epsilon$, erime-akım indeksi-melt flow index, v.s...), hem de yapı incelemelerinden(Polarizasyon mikroskopi, DSC ve Termogravimetri-TG) faydalanmamız gerekir. Aşağıda bu kullandığımız yöntemler hakkında kısaca bilgiler verelim.

1.6 DeneySEL Yöntemler

1.6.1 Infrared spektroskopisi(IR)

IR spektroskopisi optik spektroskopisi yöntemlerinden biridir. IR spektrometresi ile moleküllerin ve genel olarak maddenin yapısını tayin edebiliriz, çünkü molekülün titreşim ve dönme frekanslarının çoğu IR aralığındadır. IR spektrumları geçme, saçılma ve yutulma olarak 3'e ayrılır. Fakat IR spektroskopide en fazla kullanılanı yutulma yani maddenin elektromanyetik şaalanma ile karşılıklı etkisi sonucunda meydana gelen yutulma spektrumlarını inceleyen yöntemdir. Bu yöntemin üstünlüğü, spektrum gözlenilmesinin keyfi agregat halinde(çözeltide, farklı sıcaklık ve basınçta, maddenin renklenmiş ve görünen

aralıkta berrak olmayan durumunda, luminesans maddede v.s...) yapılabilmesi ve bu amaç için çok az miktarda maddenin yeterli olmasıdır.

Molekölün, her zaman titreşim hareketi yapan atomlardan oluştuğu bellidir. Bu titreşimlerin frekansı kimyasal bağın türüne bağlıdır. Moleküllerin 2 tür titreşimi vardır: Atomların valens bağı boyunca yani valens bağı eksen boyu(bu süreçte atomlar birbirine yakınlaşır ve birbirinden uzaklaşırlar) valens titreşimleri ve atomların valens ekseninden dönmesi ile oluşan deformasyon titreşimleri. Her tür atomun bağ türüne uygun belli frekanslı titreşimleri vardır. Eğer molekül üzerine eşdeğer frekanslı ışın düşerse, enerji yutulur, sonra molekül uyarılmış durumdan döndüğünde yeniden ayrılır. IR spektroskopisinde moleküllerin bu özelliklerinden yararlanılır.

Bu yöntemin temelini örnek üzerine düşen monokromatik ışın demeti şiddetinin(I_0) ve örnekten geçen ışın demetinin şiddeti(I) ile ışını homojen olarak yutan madde moleküllerinin karakteristikleri ve örnekle konsantrasyon arasındaki bağıllık oluşturur. Bu Buger-Lambert-Beer kuramı olarak adlanır ve

$$I / I_0 = 10^{-\epsilon_s c d}, \quad (1.28)$$

şeklinde ifade edilir. Burada ϵ_s -özel yutulma katsayısı(ya da 10 tabanına göre molar ekstinksiyon katsayısı(lt/mol.cm)), c -maddenin konsantrasyonu(mol/lt), d -tabakanın kalınlığıdır(cm). Pratikte Buger-Lambert-Beer kanunu logaritmik formda kullanılır. Yani,

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon_s c d = D, \quad (1.29)$$

burada D -optik yoğunluk olarak adlanır. Homojen karışımda eğer birkaç yutucu madde varsa, Buger-Lambert-Beer kanunu

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-(\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots)d}, \quad (1.30)$$

şeklinde yazılır. IR spektrometrelerinde ölçülen I_0/I oranına geçme katsayısı denir. Yutulma spektrumu, geçmenin yani, ($T = [I / I_0] 100 \%$) titreşim frekansına bağıllığından ibarettir.

$\nu = c \frac{1}{\lambda}$ ve $\frac{1}{\lambda} \text{ cm}^{-1}$ ile ölçülür ve dalga sayısı olarak adlandırılır, yani yutulma spektrumu geçmenin dalga sayısının bağıllığından ibarettir. Spektrumun IR aralığında yerleşen yutulma bandları ile titreşim enerji seviyeleri arasındaki mesafeyi tayin ederler. Eğer titreşimler saf harmonik olsaydı(yani döndürücü kuvvet atomların denge durumundan yerdeğişmesinin karesine bağlı), o zaman titreşim seviyelerinin enerjisi $E = h\nu_0(n+1/2)$ olurdu(burada, ν_0 -temel frekansıdır ve $n=0,1,2,3\dots$). Yasak kuralı sadece komşu seviyeler arasındaki geçişlere izin verir. Sonuçta titreşim geçişlerine uygun ν frekans, temel ν_0 frekansına tahminen eşit olur. Aslında moleküllerin titreşimleri saf harmonik değildir ve buna göre, bu üst üste düşme yaklaşıktır. Buna rağmen, her temel titreşime uygun bir tane yutulma bandı gözlenilmelidir ve $\nu \approx \nu_0$ olmalıdır. Buna göre de IR ışının yutulması için ek seçim kuralı vardır. Yalnız molekülün dipol momentini değiştiren titreşimler gözlenilir. Karmaşık moleküller için $\Delta n = \pm 1$ seçim kuralı(yani her bir tesir yalnız bir titreşim enerjisi kuantumu yutulabilir) tam olarak yerine getirilmez. Bu sırada, hem asal kuantum sayısı n 'in iki veya daha fazla sayı değişmesine uygun olarak zayıf yutulma, hem de iki veya daha fazla titreşimdeki enerji seviyelerinin değişmesi gözlenir. Bu şekilde, gözlenen yutulma bandlarına uygun olarak, overtonlar ve kombinasyon bandlar denilir ve bu bandların şiddeti azdır(temel bandlara bağlı, yani bir titreşim enerji kuantumunun yutulmasına uygun bağlar).

Karmaşık molekülde farklı esas titreşimlerin sayısı çok fazladır(n atomdan oluşmuş molekülün dinamiği incelenerek bu sayının $(3n-6)$ 'ya eşit olduğu gösterilmiştir). Karmaşık moleküllerin IR spektroskopisi ile incelenmesi, $(3n-6)$ titreşimlerinden bazılarının kendi komşularına göre zincirin en sonunda olan atomların titreşimlerine bağlı olarak, küçük moleküldeki uygun titreşimlerin enerji ve frekansı ile eşdeğer olan aynı parametrelere sahip olduğunu gösterir. Buna ek olarak, iskelet titreşimleri, yani daha büyük atom gruplarının birbirine göre yerdeğişmesine ait olan titreşimler, küçük frekansa ve şiddete sahip olabilirler. Bundan dolayı, belli titreşimlere uygun yutulma bandları incelenirken bunlar engel teşkil etmezler. Bu frekanslar hakkında polimerler için önemli bilgiler[27, 42, 167]'de verilmiştir. Bazı ilginç titreşimlerin frekansları bu kitaplardan alınmış ve Çizelge 1.4'de verilmiştir.

Çizelge 1.4 Spektrumun IR aralığında organik moleküllerin bazı yutulma bandlarının yaklaşık durumu[42]

Gruplar	Titreşim Türleri	Dalga Sayısı, cm^{-1}	Dalga Boyu, μm
-O-H-	Bağ gerilmesi(stretching)	3600	2.8
>N-H	Bağ gerilmesi(stretching)	3400	2.9
>C-H	Bağ gerilmesi(stretching)	2900	3.4
>C=O	Bağ gerilmesi(stretching)	1700	5.9
>C=N-	Bağ gerilmesi(stretching)	1670	6.0
>C=C<	Bağ gerilmesi(stretching)	1650	6.1
>N-H	Açı bükülmesi	1650	6.1
-CH ₂	Açı bükülmesi-düzlem içi(scissoring)	1470	6.8
-CH ₃	Açı bükülmesi-düzlem içi(scissoring)	1380	7.2
-CH ₂ -	Açı bükülmesi-düzlem dışı(wagging)	1305	7.7
-CH ₃	Burulma(torsion)	1135	8.8
>C-O-	Bağ gerilmesi(stretching)	1100	9.0
>C-C-<	Bağ gerilmesi(stretching)	1000	10.0
H-C=C-H	Düzlem dışı açı bükülmesi	900	11.0
-CH ₂ -	Düzlem dışı açı bükülmesi(burulma)	720	13.9

Çoğu hallerde belli atom grubu birden fazla valens ve deformasyon titreşimlerine sahip olabilir. Örneğin, CH₃ grubu için öyle valens titreşimleri gözlenilir ki, her üç C-H bağı aynı uzayda uzar ve kısalır. Bu grubun diğer titreşimlerinde iki C-H bağı uzaması ile aynı zamanda üçüncü bağ kısalır ve uzar(doymuş karbohidrojenlerde uygun dalga sayıları 2962 cm^{-1} ve 2872 cm^{-1} 'dir). Diğer bir örnek olarak, CH₂ grubunun dördüncü tür deformasyon titreşimlerine bakabiliriz. Bu titreşimlerden birinde iki C-H bağı HCH düzeyinde birbirine doğru eğilir(1470 cm^{-1} 'in yakınlığında makaslı titreşimler), diğerinde ise her iki C-H bağı HCH düzeyinde aynı yönde eğilir, yani, genel olay grubu C-C bağına göre dönme titreşimlerine uygundur(720 cm^{-1} etrafında dönme titreşimleri). Diğer iki deformasyon titreşimlerinde C-H bağları ya her ikisi aynı yönde HCH düzeyinden sapar(dalgalı olarak) ya da her ikisi ters yönde sapar(burulma titreşimleri). Son iki titreşim hafiftir ve ~1300 cm^{-1} dalga uzunluğu ile tayin edilir.

Çizelge 1.4'de verilmiş frekans değerleri yutulma bandlarının yaklaşık değerlerini gösterir ve çoğu zaman bazılarında sapma olur. Bunun nedenleri aşağıdakilerdir:

1)Kovalent yapı: Frekansın tam değeri titreşen grubun hangi atomla birleştiğine ve ona bağlanan kovalent bağlara bağlıdır. Örneğin, CO grubunun doymuş ketonlarda dalga sayısı

1710 cm^{-1} 'e yakın, alifatik aldehydlerde $\sim 1730 \text{ cm}^{-1}$, alifatik karbon asitlerinde $\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ (Fakat uygun amin karboksilde $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) ve klor anhidridinde $\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 'dir;

2)Maddenin fiziksel durumu ve çözeltinin doğası: Belli birleşme için titreşim frekansı onun saf (gaz, sıvı ve katı), ya da çözelti halinde olmasına bağlıdır. Eğer madde çözülmüşse, o zaman titreşim frekansı çözeltinin doğasına bağlıdır. Örneğin, amidlerin CO-gruplarının durulaştırılmış çözeltilerde titreşim frekansları $\sim 1690 \text{ cm}^{-1}$ 'de oluşur, metilasetat buharında ise 1774 cm^{-1} 'de, sikloheksanda bu birleşme çözüldükçe, bu frekans 1756 cm^{-1} , dioksanda- 1747 cm^{-1} , bromoformda ise 1738 cm^{-1} 'dedir. Bu farklar ışını yutan moleküller arasındaki karşılıklı etkilerin farklılığından(katı halde) ve bu moleküllerle çözeltinin molekülleri arasındaki karşılıklı etkilerin(çözeltide) farklı oluşundan kaynaklanır(eğer, titreşen molekülü titreşen dipol gibi düşünersek ve incelenen moleküllerin çözeltinin molekülleri ile karşılıklı etkilerini dipol-dipol karşılıklı etkileri gibi gözönüne alırsak, o zaman frekans ile çözeltinin permitivitisi arasında basit teorik bir oran vardır. Fakat bu oran yalnız çözelti ile ilgili bazı olaylar için geçerlidir);

3)Hidrojen bağları: Bu çalışmada, bu bağlar hakkında özel bilgiler olmadığı için bu konuyu incelemeyeceğiz.

Yukarıda söylenilmiş faktörlere örneğin molekül yapısının saf olmamasıda dahildir. Bu faktörlere göre polimerlerin yapı ve özelliklerini IR spektrumlarından tayin ettiğimizde dikkatli olmak gerekir. Fakat bu şekilde karşılaştırma yaparak IR spektrumlarından çok önemli bilgiler bulabileceğimizi de kaydedebiliriz. Örneğin, polimerin değerlilik analizi, kopolimerlerin miktarı, yapısı, fonksiyonel grupların miktarı, doymamışlık derecesi, polimerde olan yabancı maddelerin tipi ve miktarı v.s... IR spektroskopisinin en önemli teknolojik uygulamalarından birisi de kristalleşme derecesinin ölçülmesidir, çünkü kristalin ve "saf" amorf polimerlerin spektrumlarındaki bandların şiddeti farklıdır. Özellikle, bu yöntemi diğer spektroskopi yöntemleri ile beraber kullanmak daha iyi sonuçlar verir.

Spektrumların analiz yöntemleri: Çok nadir hallerde Buger-Lambert-Beer kanununu konsantrasyonun(c) ve optik yoğunluğunun(D) doğrudan tayini için, şartlar konulmasa da, kullanabiliriz. En basit halde seçilmiş bandın ekstinksiyon katsayısı(ϵ_s) belli c ve d'ye sahip olan standart örneğin ölçüsü ile karşılaştırarak tayin edilebilir. Ölçülerin doğruluğu D ve c'nin bağıllığı deneysel olarak bulunarak gösterilir. Bunun için analizi yapılan maddenin konsantrasyonunun değişmesi durumunda farklı standartlarla ölçüler yapılır. Buger-Lambert-

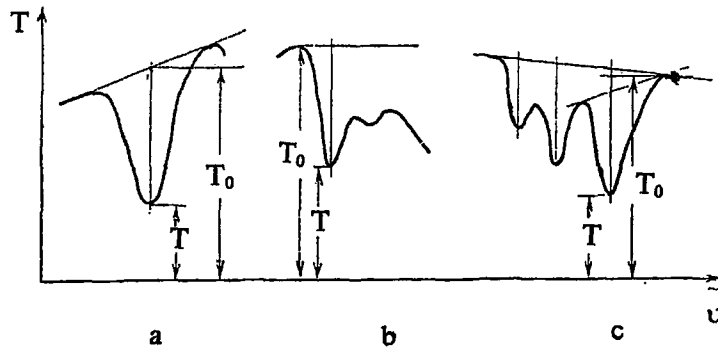
Beer kanununun yeterli olması durumunda D ile c arasındaki ilişki koordinat başlangıcından geçen ve eğimi ε_s d olan bir doğru olur. Bu bağıllığın yeterliliği aşağıdaki şartlar için mümkündür: 1)deliğin spektrum eninin çok küçük olması; 2)konsantrasyonun değişmesi ile değişen moleküllerarası karşılıklı etkilerin olmaması; 3)spektrumda saçılma ve yansıma olaylarına göre şiddeti çok değişmeyen izole olmuş analitik bandın olması. Eğer bu şartlar oluşmazsa, her zaman koordinat başlangıcından geçen kalibrasyon doğrusu alınamaz. Fakat, bu eğri kullanılarak, örnekte analiz edilen maddenin miktarı tam olarak değerlendirilebilir. Diğer taraftan, birçok polimerler net ayırtedilebilen yutulma bandına sahip olmayabilir, spektrumlarında, "fon" olarak adlanan bir olay gözlenir, bazen fon çok küçüktür ve tayin edilen maddelerin(katkıların, polimer gruplarının v.s...) yutulma bandının maksimumunda çözeltinin optik yoğunluğunun ölçülmesine mani olmaz. Eğer fon önemliyse, o zaman yukarıda söylenen izole edilmiş analitik bandı bulmak olanaksızdır ve spektrum analizinin sonuçlarını etkileyen fonu uzaklaştıran ya temel çizgiyi ya da heterokromotik extrapolasyon yöntemleri kullanılır. Böylece Buger-Lambert-Beer kanununu yerine aşağıdaki bağıllık yazılabilir.

$$D(\nu) = \varepsilon_s(\tilde{\nu}) c d + k_d(\tilde{\nu}), \quad (1.31)$$

Burada $\tilde{\nu}$ -dalga sayısı, $k_d(\tilde{\nu})$ -düzenleyici katsayı, $k_d(\tilde{\nu})$ hem, örnekte ve spektrometrede saçılma ve yansıma sonucunda ki kayıpları, hem de spektrumda komşu bandların birbirini örtmesini gözönüne alır. Böylece, $k_d(\tilde{\nu})$ analitik band olmadığında spektrometreyi ve ölçü şartlarını karakterize eden temel çizgi olur. $k_d(\tilde{\nu})$ 'nın bulunması, niceliğin analizi sırasında en önemli işlemdir. O zaman $k_d(\tilde{\nu})$ 'nin tam olarak bulunmasından değil, farklı örneklerin karşılaştırılması ya da kalibrasyon ve gerçek ölçüler sırasında daha kesin olarak tekrar olan yaklaşmayı bulmaktan bahsetmek gerekir.

Eğer analitik bandın her iki tarafında net olarak ayırt edilen geçme maksimumları varsa, ya da fon monoton olarak değişirse, o zaman temel çizgi olarak bu maksimumlara teğet olan çizgi, ya da fonun sınır değeri alınır(Şekil 1.25). Eğer tek bir maksimum varsa, yani analitik band bir taraftan geniş yutma bölgesi ile örtülürse, bu durumda temel çizgi olarak % 100 lük geçme çizgisine paralel çizgi alınabilir(Şekil 1.25). Eğer bir kaç band yanyanaysa ve birbirini kısmen örtüyorlarsa, o zaman bütün bu bandlar için genel temel doğru seçilebilir(Şekil.1.25). Çoğu

zaman en iyi sonuçlar modifikasyon yapılmış temel çizgi yöntemi ile alınır. Bu sırada fon olarak iki farklı temel doğrunun ortalama değeri alınır[105].



Şekil 1.25 Birbirini örten bandlar için temel çizgi kırılmasının farklı yöntemleri [42]

Bu yöntemin özel modifikasyonu[146]'de verilmiştir. Bu yöntem teğet çizmek için geçme maksimumları olmadığında geçerlidir.

1.6.2 Elektron spin rezonans(ESR)

Elektron Paramanyetik Rezonansı (EPR)(buna Elektron Spin Rezonansı-ESR da denilir) 1944 yılında E.K.Zavoyski tarafından keşfedilmiş ve şu anda birçok bilim alanında(fizik, kimya, biyoloji, tıp v.s...) uygulanmakta ve gelişmektedir. ESR maddenin bütün agregat hallerinin(gaz, sıvı, katı) önemli özelliklerini ve bazı yapı elementlerini(paramanyetik atom ve iyonlar, boyalaşma merkezleri, yarıiletkenlerde donar ve akseptorlar, organik radikaller v.s...) "atomal manyetiklerin" durumuna göre inceler. Manyetik rezonans yukarıda belirtilen yapıli maddelerde gözlenir. Spin rezonansının teorisi ve pratik yöntemleri kaynaklarda geniş olarak verilmiştir [13, 17, 30, 76, 77, 168]. Bundan dolayı bunlar hakkında çok kısa bilgi verelim. Çiftleşmemiş spinleri olan yani μ manyetik momentine sahip sistemler B manyetik alanına sokulduğunda, manyetik moment alan eksenini etrafında Larmor frekansına uygun frekansla döner.

$$\nu_L = g \frac{e B}{4 \pi m_e} \quad (1.32)$$

Burada e-elektronun elektriksel yükü($1.6 \cdot 10^{-19}$ coulomb), m_e -elektronun kütlesi($9.1 \cdot 10^{-31}$ kg), B-sabit manyetik alan indüksiyonu, g-Landé faktörü olarak adlanır. Dış elektriksel ve manyetik alanların etkisine maruz kalmayan serbest elektron için

$$g=1+\frac{J(J+1)+S_s(S_s+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (1.33)$$

dır. J-orbital ve spin momentinin vektörel toplamı, L-orbital moment, S_s -spin momentidir. Saf spin manyetizmi için $g=2$, saf orbital manyetizmi için ise $g=1$ 'dir.

Eğer aynı zamanda olarak yukarıdaki denkleme uygun yüksek frekanslı manyetik alanı etkirse o zaman bu manyetik alanın enerjisi yutulur. Genel halde, manyetik alana sokulmuş paramanyetik parçacığın hamiltoniyeni,

$$\mathcal{H} = \sum_i \left[\frac{1}{2m_e} \left(\vec{P}_i + \frac{e\vec{A}_i}{c_h} \right)^2 - e\phi_i + 2\beta_b \vec{S}_i \vec{H} - \frac{e\hbar}{2m_e^2 c_h^2} \vec{S}_i \vec{E} \times \vec{P}_i \right] + \sum_{i \langle k} \frac{e^2}{r_{ik}} \mathcal{H}' + \mathcal{H}'', \quad (1.34)$$

şeklinde yazılır. Burada $\mathcal{H}'$ -spin içermeyen rölativistik kısım, $\mathcal{H}''$ -elektronların birbiri ile karşılıklı manyetik etkilerini gösteren küçük değerli kısımlardır.

Hamiltoniyenin birinci kısmı kinetik enerjiye, ikinci kısmı çekirdeğin ve onun çevresindeki iyonların potansiyel enerjilerine, üçüncüsü spinle dış manyetik alanın karşılıklı etkisine, dördüncüsü spin-orbital karşılıklı etkilerine, beşincisi ise elektronların birbirini itmesinin potansiyel enerjisine aittir.

Bu ifadede m_e -elektron kütlesi, e -elektron yükü, c_h -ışık hızı, β_b -Bohr magnetonu, $\vec{P}_i$ -ve $\vec{S}_i$ -i.elektronun moment ve spini, ϕ_i -ve $\vec{A}_i$ -i.elektronun yerleştiği yerde skaler ve vektörel potansiyelleri, $\vec{E}_i$ -ve $\vec{H}$ -elektrik ve homojen manyetik alanları, r_{ik} -i. ve k. elektronlar arasındaki mesafedir.

Hamiltoniyenin bu şekli Dirac teorisinden, ışık hızından küçük hızlar için ve bu sırada spinor kısımları gözönüne almamak şartı ile bulunmuştur.

Merkezi alanda elektronlar için spin orbital karşılıklı etkileri aşağıdaki gibi yazılır.

$$\frac{e\hbar^2}{2m_e^2 c_h^2} \left(\frac{E}{r} \right) \vec{s} \cdot \vec{\ell} = L, \quad (1.35)$$

Bu ifadenin matematiksel hesaplaması aşağıdaki gibi olur ve L ile gösterilir. Spin orbital karşılıklı etkisini şöyle de yazabiliriz.

$$\sum L_i s \ell_i, \quad (1.36)$$

Burada $\hbar \ell$, $\vec{r} \times \vec{p}$ hareket miktarının orbital momentini gösterir.

$\vec{A}$ potansiyeli simetrik olan bir hesaplama sisteminde çalıştığımızı kabul edelim, yani

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{H} \times \vec{r}. \quad (1.37)$$

Koordinat başlangıcı olarak hareket etmeyen çekirdek kabul edilir. Teorinin sonucunun hesaplama sistemine bağlı olmadığını kaydedelim. Söylenenlere uygun olarak, elektronun kinetik enerjisi aşağıdaki gibi yazılır:

$$\frac{1}{2m_e} (\vec{p} + \frac{e\vec{A}}{c_h})^2 = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + \frac{e}{2m_e c_h} \vec{H} \cdot \vec{r} \times \vec{p} + \frac{e^2}{8m_e c_h^2} (\vec{H} \times \vec{r})^2 = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + \beta_b \vec{\ell} \cdot \vec{H} + \frac{e^2}{8m_e c_h^2} (\vec{H} \times \vec{r})^2 \quad (1.38)$$

buradan,

$$\mathcal{H} = \left[\sum_i \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m_e} - \frac{ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{r_{ik}} \right] + [V] + \text{spin - orbital karşılıklı etkiye uygun kısım} + \quad (1.39)$$

$$\left[\beta_b \vec{H} \cdot (\vec{L} + 2 \vec{S}) \right] + \left[\frac{e^2}{8m_e c_h^2} \sum_i (\vec{H} \times \vec{r}_i)^2 \right] + \text{küçük değerli kısım}$$

burada $\vec{L} = \sum_i \vec{\ell}_i$, $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ 'dir.

$\mathcal{H}$ Hamiltoniyeni $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2, \mathcal{H}_3, \mathcal{H}_4, \mathcal{H}_5, \mathcal{H}_6$ şeklinde birkaç kısma bölünürse daha kolay olur. $\mathcal{H}_1$ -kısım serbest iyon için spine bağlı olmayan bir kısımdır ve çoğu hallerde bu

hamiltoniyeenin temel kısmıdır, $\mathcal{H}_2$ -kısmı komşu atomların elektrostatik alanı sonucunda olan potansiyel enerjidir ve kristal içi alanı adlanır. $\mathcal{H}_4, \mathcal{H}_3$ -dışarı magnetik alanla farklı karşılıklı etkilerin enerjisidir ve $\mathcal{H}_4$ 'e "Zeeman kısmı" denir:

$$\mathcal{H}_4 = \beta_b \vec{H}(\vec{L} + 2\vec{S}), \quad (1.40)$$

$\mathcal{H}_5$ ise diamanyetik özellikleri gösterir,

$$\mathcal{H}_5 = -\frac{e^2}{8m_e c_h^2} \sum_i (\vec{H} \times \vec{r}_i)^2 \quad (1.41)$$

Manyetik moment operatörü, Hamilton operatörünün manyetik alana göre diferansiyelini alarak bulunur, yani

$$\vec{\mu} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{H}} = -\beta_b (\vec{L} + 2\vec{S}) - \frac{e^2}{4m_e c_h^2} \sum_i \left[\vec{r}_i^2 \vec{H} - (\vec{r}_i \vec{H}) \vec{r}_i \right] \quad (1.42)$$

Bu ifadede birinci kısım dış alan olmadığında moment değeridir; ikinci kısım ise $\vec{H}$ ile orantılı, induksiyon momentidir. Elektronun orbital momenti $-\frac{e}{2c_h} \vec{r} \times \vec{v}$, $-\beta_b \vec{\ell} = -\frac{e}{2m_e c_h} \vec{r} \times \vec{p}$ ifadesinden ikinci kısım kadar fark eder, çünkü $m_e \vec{v} = \vec{p} + e \vec{A}/c_h$ 'dir.

Eğer $\vec{H}$ alanı Oz ekseni doğrultusunda ise o zaman "diamanyetik" kısım momentinin ifadesinde Oz boyu aşağıdaki bileşene eşit olur:

$$-\frac{e^2}{4m_e c_h^2} (x^2 + y^2) H_z \quad (1.43)$$

Bu kısım da dik bileşene sahiptir ve xz ve yz ile orantılıdır. $-\beta_b (\vec{L} + 2\vec{S})$ kısmı paramanyetik özellikleri yansıtan özel momenttir ($H=0$ için).

Hamiltoniyeenin bu kısımlarını bunların etkinliğine göre aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz:

1. Serbest iyonun spine bağlı olmayan kısmının enerjisi, 10^5 cm^{-1} ,

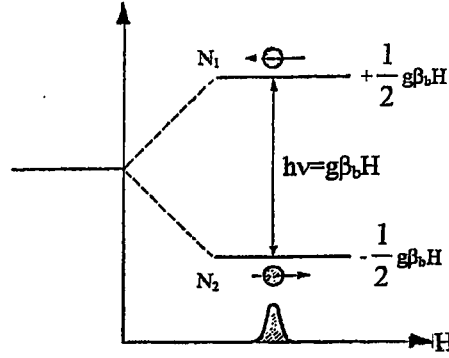
2. Kristalin içindeki alanın enerjisi, 10^4 cm^{-1} ,
3. Spin-orbital karşılıklı etkiler, 10^2 cm^{-1} ,
4. "Zeeman olayı", 1 cm^{-1} ,
5. Diamanyetizm, 10^{-4} cm^{-1} .

Paramanyetik rezonansı deneysel olarak temel seviyeden 10^3 cm^{-1} durum için incelenir, çünkü diğer seviyeler temel seviyeden çok uzakta olduğundan iyonun manyetik özelliklerine etkileri azdır. Yani manyetik rezonansa en önemli etki spin manyetik momenti olan halde vardır. Teoride λ ve h 'ın ilişkileri için spin-orbital karşılıklı etki hali için hesaplamalar yapılır, diğer hesaplamalar zordur. Bundan dolayı $L=0$ seviyesindeki spin geçişleri öğrenildiği için Spin-Hamiltoniyen şeklinde olan Hamiltoniyenden yararlanılır.

Bu çalışmada, organik maddelerde(kauçuklar ve reçinelerde) spin rezonansı çalışmalarının sonuçları verilecektir. Burada, serbest radikaller için $L=0$ seviyesi diğer seviyelerden çok uzakta olduğu için hamiltoniyende olan bütün ek kısımları gözönüne almayabiliriz ve spin $\pm \frac{1}{2}$ hali için, spin rezonansı şartı $h\nu=g\beta_e H$ olur.

Bu hal için enerji seviyesinin parçalanması şekil 1.26'da gösterilmiştir. Burada H gauss ile ifade edilen dış manyetik alandır. Çağdaş spektrometreler $\sim 9000 \text{ MHz}$ de çalışmaktadır.

Bu basit hal için olan spektrum bir pikten oluşmuştur. Fakat spinin daha büyük değerlerinde($\frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$) spektrum daha karmaşık olur. Bu spektruma aşırı ince yapıli spektrum denir. Paramanyetik parçacığın nükleer çekirdek spinleri varsa, elektronun enerji seviyeleri elektron-nükleer spinlerinin karşılıklı etkileri nedeniyle daha fazla seviyelere ayrılır, spektrum daha karmaşılaşır ve süper aşırı ince yapı oluşur.



Şekil 1.26 ESR'ın gözlenme şartı(dış manyetik alanın etkisi ile çiftleşmemiş elektronların enerji seviyeleri parçalanır. Rezonans şartı $h\nu = g\beta_b H$; serbest elektronlar için $\nu = 2.8 \times 10^6$ Hz) [77]

Spin rezonansı spektrumunun bazı parametreleri maddenin yapısına, çiftleşmemiş elektronların lokalleştiği atom ve moleküler gruplara, bunların çevresine v.s... bağlıdır, yani bu parametreleri ölçmekle maddenin özellikleri hakkında önemli bilgiler alınabilir. Bu parametrelerden en önemlileri spektrum çizgisinin şiddeti(I), çizgi genişliği(yutulma spektrumu için çizginin diferansiyel şekli için ise pik-pik eni- ΔH veya ΔH_m), g-faktör, aşırı ince yapı ve çizgi şekli(Lorentz yada Gauss şekli)'dir.

g-faktör yukarıda söylediğimiz Landé faktöründen farklıdır, çünkü çiftleşmemiş elektron çevresinde olan diğer elektronlarla, nükleer spinleri ile v.s. karşılıklı etkidedir. Bu faktörün incelenmesi çiftleşmemiş spin etrafında olan yapı hakkında önemli bilgi verir. Çizginin şekli ve genişliği çiftleşmemiş elektronlarla lokalleşen kısımların(polimerler için zincir kırılmaları, paramanyetik katkılar, manyetik aşırı bileşimler v.s...) kimyasal yapısı, serbest radikalli oksitleşme olayları, polimerizasyon ve yıpranma mekanizmaları v.s... hakkında önemli bilgi verir. Diğer taraftan, eğer polimerde serbest radikallerin konsantrasyonu ve konsantrasyonun değişimi tayin edilirse, o zaman polimerin yıpranma hızı, yukarıda söylendiği gibi dinamik-mekanik özelliklerinin kötüleşmesini v.s... incelenebilir.

İncelenen örnek, rezonatorun manyetik alanına dahil edilir ve ESR spektrumu kaydedilir. Paramanyetik parçacıkların konsantrasyonu aşağıdaki denklemle bulunur[30].

$$N = N_0 \frac{I(\Delta H_m)^2}{I_0 (\Delta H_{om})^2}, \quad (1.44)$$

burada, N ve ΔH_m incelenen örnekte spinlerin konsantrasyonu ve çizginin pik-pik genişliği; N_0 ve ΔH_{om} standart maddede spinlerin konsantrasyonu ve çizginin genişliği, I ve I_0 ise örnek ve standarttaki ESR çizgisinin şiddetidir. Çağdaş spektrometrelerde bu parametrelerin bazıları otomatik olarak hesaplanmaktadır.

1.6.3 Optik mikroskop

Bu yöntemde, incelenen madde optik mikroskopta geçen ya da saçılan ışınla gözlenilir, ve mikroskopun objektif merceğinin ters yüzeyinde cismin ters büyütülmüş şekli alınır. Polimer örneklerinin optik mikroskopta, "geçme ışınması" ile polarize olmayan ışınla incelenmesinde zayıf bilgi alınır, çünkü farklı yapı elementlerinin optik yoğunluklarında biraz fark vardır. Polarizelenmiş ışınla inceleme yapıldığında durum iyileşir, çünkü polimerlerin kristalleşmesi ve yönlenebilirliği çift kırılma olayını oluşturur.

Görünen ışının dalga boyu $0.4-0.8 \mu m$ dir. Buna göre optik yöntemler boyutları bir kaç mikrondan yüzlerle mikrona eşit olan yapı elementlerini ayırtedebilirler. Ayırt etme kabiliyeti(yani cismin öyle iki noktası arasındaki minimum mesafedirki, mikroskop'da oluşan görüntü halen ayrı ayrı gözlenebilsin) $1-0.5 \mu m$ 'dir.

Optik mikroskop yöntemi incelenen madde örneklerinin özel olarak hazırlanmasını gerektirmez. Geçme usulü ile en rahat öğrenilen ince filmler ya da büyük bloklardan kesitlerdir ki, bunların kalınlığı birkaç mikrondan yüzlerle mikrona eşit olabilir. Saçılma ile olan mikroskop büyük boyutlu polimer malzemelerinin yüzey yapılarını ve kırılma yüzeylerini araştırmada kullanılır.

Optik mikroskop yöntemleri, kristalin polimerlerde yapı oluşmalarını, kristalleşme sürecinde yapı değişmelerini ve farklı teknolojik süreçlerde alınmış kristalleşme kinetiğini, malzemenin makroskopik yapısını incelemekte kullanılır. Bu yöntemlerle farklı faktörlerin etkisiyle(deformasyon, ısı, v.s...) oluşan yapı değişikliklerini gözlemek de mümkündür.

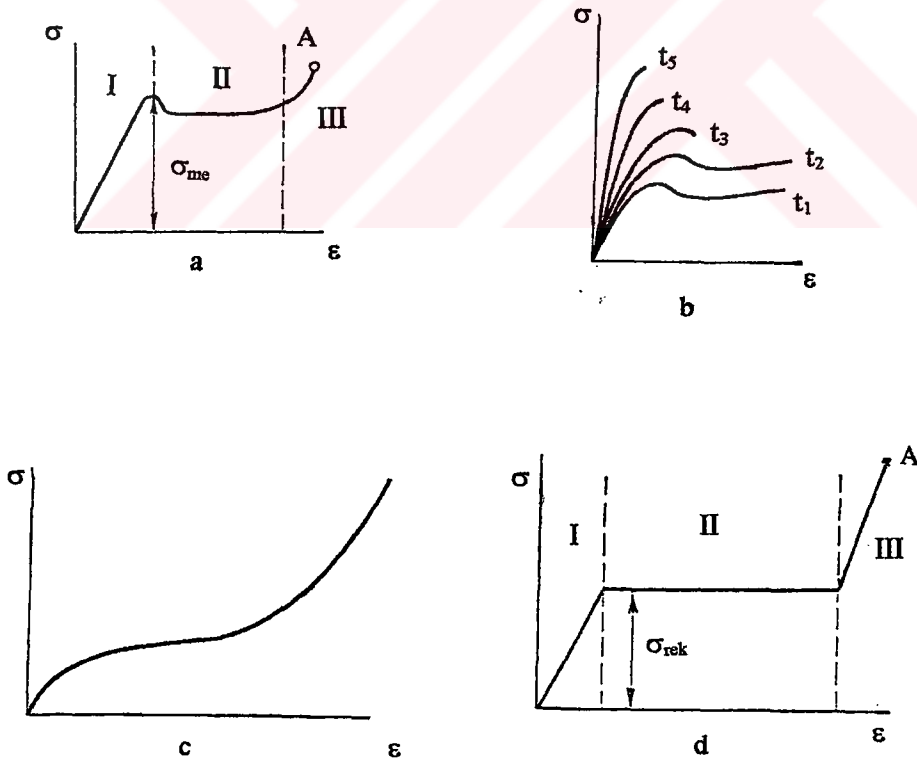
Mikroskopun büyütmesi belli ise, mikrofotograflardan iki tür bilgi alınabilir: 1)Polimer örneklerinin farklı aşırı molekül yapısı(globul, sferülit, fibril yapılar, amorf ve kristalin bölgelerin oranı ve birbirine göre yerleşmesi v.s...) ve yapı değişmeleri; 2)Aşırı molekül oluşumları, amorf ve kristalin kısımların sayısı ve büyüklükleri. Bu bilgilere göre karşılaştırma yöntemi ile polimerin yapı değişmeleri ile dinamik-mekanik özellikleri ve

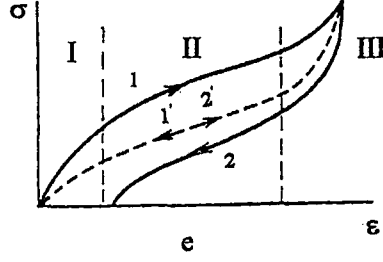
bunların temelinde yapılan malzemelerin kullanılma parametreleri arasındaki bağılılık incelenebilir.

1.6.4 Polimerlerin yıpranmasının termofluktuasyon kuramı ve dinamik-mekanik özelliklerinin inceleme yöntemleri

1.6.4.1 Çekme deneyleri

Polimerlerin en önemli özelliklerinden biri deformasyon özelliğidir. Deformasyon özelliğinin relaksasyon olayı olduğu bellidir. Deformasyon eğrileri polimeri etkileyen gerilimle(σ) polimerin uzaması(ϵ) arasındaki ilişkiyi gösterir. Bu ilişki şu şekilde incelenebilir: Polimer örneğine farklı yük uygulayarak farklı sabit hızlarda çekme deneyleri ile $\sigma=f(\epsilon)$ eğrilerini çizmek. Bu durumda hem etki eden yükün değerini hem de sabit olan hızı değiştirerek çekme eğrilerini çizebiliriz. Polimerin farklı fiziksel halleri(cama benzer, amorf, kristalin, kısmen kristalin, v.s...) ve farklı çekme hızları için çekme eğrilerinin şekli farklıdır. Bunlardan bazılarının tipik şekilleri aşağıda gösterilmiştir(Şekil 1.27).





Şekil 1.27 a) amorf cama benzer polimerlerin çekme eğrisi, σ_{me} -mecburi elastisite sınır gerilimi; b) amorf cama benzer polimerin test sıcaklığı değişirken çekme eğrisinin değişimi ($t_1 > t_2 > t_3 > t_4 > t_5$); c) çekme süresinde kristalleşen polimerin deformasyon eğrisi; d) kristalin polimerin çekme eğrisi, σ_{rek} -rekristalizasyon gerilimi; e) amorf polimerin çekme (I, II) ve boşalma (III) eğrileri: 1-yapı elementlerinin yeniden oluşma hızından büyük hızlarla çekme, 2-yük ayrıldığında örneğin yapı elementlerinin yeniden oluşma hızından büyük hızla kısılması, 1', 2'-çekme ve kısılma deformasyon eğrilerinin üstüste düşmesi (deformasyon hızı yapı elementlerinin yeniden oluşması hızından küçüktür) [130]

Şekillerden görüldüğü gibi polimerin yapısına, durumuna ve deformasyon mekanizmalarına göre farklı bölgeler gözlenebilir: Hooke esnekliği, mecburi esneklik, yüksek esneklik ve viskozite akım çekme eğrisinin şekline göre polimerin cama benzer, amorf, kristalin ya da yüksek esnek ve viskozite akım durumunda olduğunu açıklayabiliriz. Aynı zamanda boşalma (yeniden önceki duruma dönme) eğrilerine göre histeris olayları yani deformasyona uğramış polimerde yük ayrılırken iç deformasyonların hangi mekanizma ile yeniden oluştuğu incelenebilir. Yükleme deformasyon eğrisi altında kalan alan deformasyon için gerekli olan enerji, deformasyon sırasında depolanan enerji ve boşalma eğrisi altında kalan alan ise yük ayrıldıktan sonra polimerin ilk duruma dönerken geri verdiği enerjidir. Bunların farkı ise, yani histeris eğrisinin içinde kalan alan yükleme-boşalma süreçleri sırasında kaybolan enerjidir. Söylediklerimiz Şekil 1.27e'den açık olarak görülmektedir. Neticede, polimerin deformasyon sürecinde harcanan enerji:

$$A_{yükleme} = \int_0^{\epsilon_2} \sigma d\epsilon, \quad (1.45)$$

gerçektende $\sigma d\epsilon = \frac{f}{s} \frac{d\ell}{\ell_0} = \frac{f d\ell}{V}$ 'dir. Boşalma sırasında geri verilen enerji ise;

$$A_{boşalma} = - \int_{\epsilon_2}^{\epsilon_1} \sigma d\epsilon, \quad (1.46)$$

ise, o zaman bunların farkı;

$$A_{\text{yüklenme}} - A_{\text{bosalma}} = A_{\text{kaybedilen enerji}} \cdot \quad (1.47)$$

(1.45) ve (1.46) denklemlerinde f -etki eden kuvvet, S -örneğin kesit alanı, ℓ_0 -örneğin ilk uzunluğu, V -örneğin hacmi, $d\ell$ -deformasyon sonucunda örneğin boyunda meydana gelen artış, $A_{\text{yüklenme}}$ ve A_{bosalma} ise birim hacime ait enerjilerdir. (1.46) denkleminde - işareti kısalma sırasında $d\ell$ 'nin negatif olması nedeniyledir.

Neticede çekme deneylerinden aşağıdaki parametreleri ve mekanizmaları incelemek mümkündür: 1)Polimer örneğinin kırılma anındaki maksimum yük ve maksimum gerilim; 2)Hooke bölgesinde ve kırılma anındaki maksimum uzamalar; 3)Polimerin viskozite akım sıcaklığı; 4)Polimer örneğinin fiziksel durumu, örneğin deformasyonu sırasında yapı değişiklikleri ve deformasyon mekanizmaları; 5)Relaksasyon olayları, enerji kazançları ve kayıpları. Bu parametreleri ve mekanizmaları incelemekle polimer örneğinin(ham madde ve ürünlerden alınmış örnekler) kalitesini, dinamik-mekanik özelliklerinin gerekli yönde seçilmesini, polimer ürünlerinin kullanılma şartlarını önceden ayarlamak ve üretim sürecinin şartlarını optimum hale getirmek mümkündür.

Fakat, çekme deneylerinin yukarıda söylenen avantajlarından başka bir de dezavantajı vardır. Çekme sırasında, örneğin çatlama ihtimali en fazla olan(zayıf, yani daha çabuk kırılabilen) bölgesinde "boyun" oluştuğu ve sonra bu boyunun bütün örneğe geçerek büyük uzamaya neden olduğu bellidir. Bu süreçte, örneğin kesiti(yani kesit alanı- S) değişir ve çekme deneylerinde F (etkileyen kuvvet) değiştiği için çekme eğrileri kuvvetin farklı değerlerinde ve farklı kesit alanları için yapılır. O zaman F/S değiştiği için $\sigma = F / S$ gerçek değeri göstermez. Bu dezavantaj Zhourkov'un[15, 147, 182, 183] termofluktuasyon teorisine uygun olarak yapılmış manivela mekanizmasında gözönüne alınmıştır[147, 160]. Bu sebepten ve tezin önemli bir kısmı söylediğimiz teori ile izah edildiği için bu teoriyi ve ona uygun deneysel yöntemi aşağıda daha geniş olarak açıklayalım.

1.6.4.2 Polimerin yıpranma mekanizmaları ve dinamik-mekanik özelliklerinin ölçme yöntemleri

Cisimlerin spesifik özellikleri olarak belirlenen istikrar özellikleri hakkında birçok teori geliştirilmiş, bunlar birbirini iptal etmemiş fakat aynı zamanda birbirini tamamlamıştır. Katı

cisimlerin istikrarını değerlendiren ilk yöntem istikrarın teorik hesaplanması ($\sigma_{\text{teorik hesaplama}}$) yöntemi olmuştur. Ayrıca, araştırmacılar uygun maddenin kristalin örgüsünün enerji değerini kullanarak kırılma mukavemetini hesaplamışlardır. Fakat, bulunan teorik istikrar değerleri deneysel değerlerden çok büyük çıkmıştır, örneğin yemek tuzu (NaCl) için $19.6 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$ bulunmuştur ve bu gerçek değer olan $5.2 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ 'den 400 kez fazladır. Teorik hesaplama yönteminde malzemedeki kusur gözönüne alınmamıştır. 1920'lerde Griffith[62, 63] tarafından camlar için yıpranma ve parçalanma teorisi verilmiştir ve bu teorisinin diğer yapıları cisimlere de ait olabileceği belirlenmiştir. Griffith'in teorisine göre istenilen maddelerde kusurlu yapı mevcuttur ve bundan dolayı teorik ve deneysel sonuçlar önemli ölçüde farklı olur. Griffith'in düşüncesine göre çatlakların uzunluğu küçük olduğunda parçalayıcı gerilimin değeri büyük olur. Bu sırada çatlak sonundaki gerilim örnekteki ortalama gerilimden büyük olduğunda yani çatlak sonunda gerilimin toplanması durumunda malzemenin parçalanması (kırılması) oluşur. Bundan sonraki bir dizi deneysel sonuçlar, Griffith'in maddenin parçalanması sürecinde çatlakların rolü teorisini kanıtladı. Griffith aynı zamanda istikrarın yüzey enerjisine bağlılığını belirledi:

$$\sigma_{\text{parçalanma}} = \sqrt{2E\gamma / \pi\ell} , \quad (1.48)$$

burada E-Young modülü ya da elastisite modülü, ℓ -çatlakların uzunluğu, γ -parçalanma yüzeyinin birim alanını oluşturmak için gerekli olan enerjidir. Bu denklem anorganik camlar için net olarak uyarlanır, fakat diğer malzemeler için, özellikle polimerler için önemli sapmalar olabilir. Deneysel ve teorik olarak bulunmuş yüzey enerjileri (γ) birbirinden önemli ölçüde farklıdır. Bunun nedeni, hesaplama sırasında mecburi ve yüksek esneklik deformasyonlarının gözönüne alınmaması, polimerlerin ve diğer malzemelerinin deformasyonunun relaksasyon karakterinin gözönüne alınmamasıdır. Neticede Griffith teorisinin önemli dezavantajı, hesaplamalarda yalnız tek tip deformasyonu, yani esnek deformasyonu gözönüne alması diğer mekanik kayıpları ve sürecin zamana bağlılığını gözönüne almamasıdır.

Maddenin istikrar özellikleri hakkındaki teorik gelişmenin sonraki aşaması istatistik teorisinin gelişmesi ile olmuştur. Bu teoride katı cisim, kusurlar püskürtülmüş sürekli bir ortam gibi düşünülür. Bu kusurların dağılımı homojen değildir ve bunlar hem cismin hacminde hem de yüzeyinde düzgün dağılmamıştır, sonuçta örneğin parçalanması en "etkili" kusurlarda oluşur. Bundan dolayı aynı bir tür polimer için örneklerin istikrar özelliklerinde büyük farklılıklar gözlenir, bu da incelenen malzemenin yapısının farklılığı nedeniyledir.

Bu düşüncelere dayanarak istikrar özelliklerinin istatistik teorisi geliştirilmiştir[16, 64, 68, 177-184, 186]. Bu teorinin temel anlamı aynı tür cisimlerde bile, farklı doğada ve farklı derecede tehlikeye sahip kusurların mevcut olmasıdır. O zaman aynı maddenin incelenen örnekleri, farklı tehlikedeki kusurlara sahiptirler. Örneğin istikrar, en tehlikeli kusurla tayin edilir.

Bu teoriyi incelemeden önce yıpranma ve parçalanma mekanizmalarında kullanılan bazı önemli terimleri açıklayalım: İlk önceki incelemelerde deformasyon eğrilerinden parçalanma geriliminin değeri olarak polimer örneğinin kırılma anındaki "sınır gerilimi" bulunur. Bu terim polimer örneğinin bütünlüğünün veya sürekliliğinin kaybolmasına neden olan(kırılma ve kopma) normal ya da teğet geriliminin kritik(sınır) değerini gözönüne alır, bundan düşük gerilimlerde parçalanma oluşmaz.

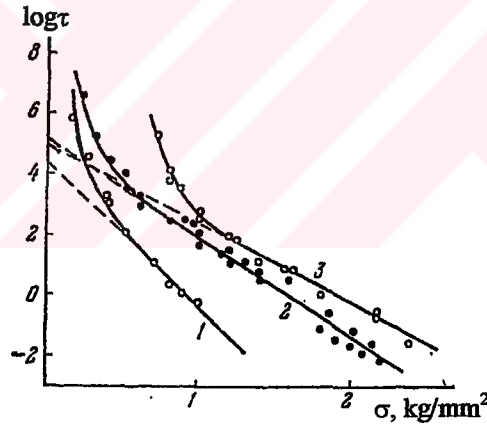
Yukarıda söylendiği gibi, parçalanma sürecinin karakterine bu tür bakış doğru değildir, çünkü çok küçük gerilimlerde bile yük büyük hızla ve uzun süreli etki ettiği zaman madde parçalanır. Bu ise parçalanma mukavemetinin yükün etki süresine bağlılığını gösterir.

Statik yükleme süresinde istikrarın zamana bağlılığına malzemenin statik yorulması, dinamik yük etki ederken istikrarın zamana bağlılığına ise malzemenin dinamik yorulması denir. Çoğu zaman bu iki terim birleştirilerek genelde "malzemenin yorulması" olarak adlandırılır ve bütün malzemelerin deformasyonu sırasında gözlenir. Buna bağlı olarak dayanıklılık tanımlanmıştır.

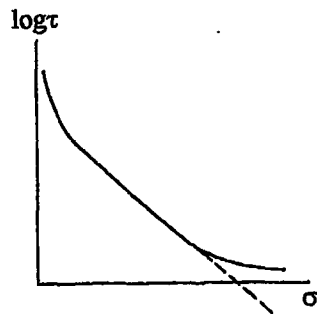
Dayanıklılık, örneğe yükün etki etme anından onun kırılması anına kadar olan süreye denilir. Bu, bütün malzemelerin istikrar özelliklerinin temel karakteristiğidir. Dayanıklılığının kullanılma şartlarına bağlılığını incelemek parçalanma sürecinin fiziksel özelliklerini araştırmak gerekir. Polimer malzemelerinin dayanıklılığının sistematik incelenmesi Zhourkov ve çalışma arkadaşları[177, 179, 186] tarafından yapılmıştır. İlk deneyler polimer malzemelerinin statik yükleme şartlarındaki dayanıklılığına aittir. Yükleme gerilimi öyle seçilmeli ki incelenen malzemelerin dayanıklılığı 10^5 - 10^{10} arasında değişmelidir. Bu deneylerden dayanıklılığın (τ) logaritmasının gerilime bağlılığının

$$\tau = Ae^{-\alpha \sigma_p}, \quad (1.49)$$

denklemleri ile tayin edilen bir doğru olduğu belirlenmiştir. Burada σ_p -parçalayıcı gerilim; A ve α maddenin doğasına bağlı olan sabitlerdir. Görüldüğü gibi, bu deneyler Griffith teorisinden bulunmuş denkleme uygundur ve bu teorisinde dezavantajlarını yukarıda açıkladık. Diğer taraftan, $\sigma \rightarrow 0$ olduğunda (küçük yüklerde) doğru kesin olarak yukarı eğilir ve asimtotik olarak ordinat eksenine yaklaşan bir eğriye çevrilir (Şekil 1.28). Bu tabii haldir, çünkü aksi takdirde dış gerilim olmadığında cisim kendi kendine parçalanabilir ki bu da doğru değildir. Çok miktarda deneyler bunu kanıtlamış ve bütün malzemeler için bunun doğru olduğu gösterilmiştir. Bu tür eğim yüksek gerilimlerde de oluşmalıdır. Çünkü katı cisimlerde esnek dalgaların taşınma hızı sınırlıdır (Şekil 1.29). Yukarıda söylenenlere rağmen, büyük bir gerilim aralığında, çok küçük ve çok büyük gerilim değerleri dışında, $\log \tau - f(\sigma)$ bağıllığı doğrusal olarak kalır ve polimer fiziğinde deneyler bu aralıkta yapılır. Ayrıca, yıpranma ve parçalanmanın fiziksel doğasının analizi yapılır. Bu çalışmada bütün deneyler ve yıpranma mekanizmaları bu doğru orantılılık aralığında incelenecektir. Yukarıdaki (1.49) nolu denklem bu şekilde önce Aleksandrov ve Zhourkov[15, 16] tarafından verilmiş ve yukarıda belirtilen çağdaş haline (1.26 denklemi) Zhourkov[147, 177, 180, 181, 184] tarafından getirilmiştir.

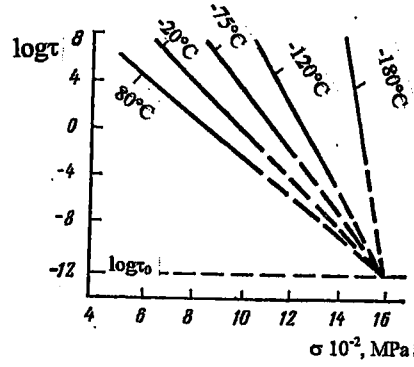


Şekil 1.28 Küçük yük aralığında $\log \tau$ 'nın σ 'ya bağıllığı 1) AgCl-200°C, 2) Al-400°C, 3) PMMA-70°C[147]



Şekil 1.29 Sabit sıcaklıkta $\log \tau$ 'nın σ 'ya bağıllığı[147]

Dayanıklılığın gerilime lineer bağılılığı çok geniş sıcaklık aralığında geçerlidir(Şekil 1.30). Sıcaklık düşük oldukça doğrunun eğimi o kadar büyük olur, yani A ve α 'nın değerleri daha büyük olur. Şekil 1.30'dan görüldüğü gibi, $\log \tau = f(\sigma)$ bağılılığı çok küçük sıcaklıklarda kesin olarak bir doğru ile ifade edilir. Yani, σ 'nın çok küçük değişimleri $\log \tau$ 'yu çok büyük astronomik değerlerine getirir. Kırılmanın ani olarak oluştuğu farzedilir; bundan dolayı istikrar sınırı ve kritik parçalanma düşünceleri meydana çıkmıştır.



Şekil 1.30 Farklı sıcaklıklarda kapron için $\log \tau$ 'nın σ 'ya bağılılığı[156]

Çok sayıda deneysel incelemelerin sonucunda Zhourkov[177-187] yıpranma ve parçalanma sürecinin kinetik(yani sıcaklığa ve zamana bağlı) süreç olduğunu söyledi ve parçalanma gerilimi(σ), yük altında olan malzemenin dayanıklılığı(τ -yaşama süresi) ve mutlak sıcaklık(T) arasındaki ilişkiyi gösteren (1.26) denklemini($\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}}$) yazmıştır. Burada U_0 -kimyasal bağın kırılma aktivasyon enerjisi, τ_0 -atomların denge durumu etrafında titreşim periyodu ve γ -yapıya bağlı olan parametredir. (1.26) denklemi Zhourkov denklemi olarak adlanır ve $A = \tau_0 e^{U_0/kT}$ ve $\alpha = \gamma/kT$ olursa (1.49) denklemine dönüşür. (1.26) denklemi sadece deneysel ilişkiyi göstermez, aynı zamanda derin bir fiziksel anlama da sahiptir. Gerçekten de bu denklemi,

$$\tau_{\text{efektif}} \approx \frac{1}{\nu_0} e^{\Delta U/kT}, \quad (1.50)$$

Boltzmann-Frenkel denklemi ile karşılaştırdığımızda bu anlam tam olarak açıklanmaktadır. (1.50) denkleminde τ_{efektif} -keyfi aktivasyon süreçlerinin efektif süresi, yani atomların aktivasyon engelini aşması için gerekli olan süredir; ν_0 -katı cisimlerde atomların denge durumu etrafında sıcaklık titreşimlerinin frekansıdır ve 10^{13} s^{-1} 'e eşittir; kT -bu tür sıcaklık

titreşimlerinin ortalama enerjisidir; ΔU -ise atomlar arasındaki karşılıklı etkilere bağlı olan potansiyel kuyusudur.

Aktivasyon engellerini bütün atomlar değil, yalnız $kT \gg \Delta U$ olan atomlar, yani fazla kinetik enerjiye veya sıcaklık enerjisinin atomlarda homojen dağılmaması nedeniyle olan "Fluktuasyon enerjisine" sahip olan atomlar aşabilir.

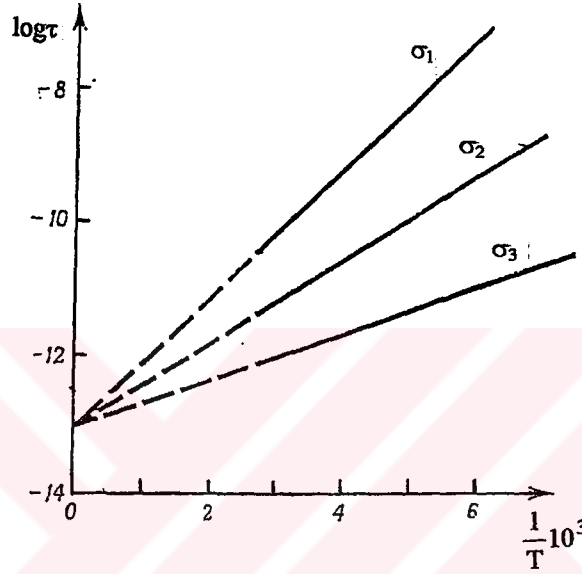
$\tau_0 = 1/\nu_0$, katı cisimlerde atomların sıcaklık titreşimlerinin süresidir ve birçok katı cisim için, özellikle polimerler için, $\tau_0 = 10^{-12} - 10^{-13}$ s'dir. Bunları gözönüne alarak, $U_0 - \gamma\sigma = \Delta U$ 'nun efektif potansiyel engeli olduğunu ve katı cismin parçalanma hızını tayin ettiğini, hem de parçalanma sürecinin zamana bağlı olan tipik aktivasyon süreç olduğunu bildirir.

Neticede, Aleksandrov ve Zhourkov'un teorisi genelde termofluktuasyon teori olup ve yıpranma ve parçalanma süreci bu teoriye göre kinetik bir süreçtir, yani zamana ve sıcaklığa bağlı bir süreçtir. Bu teoriden önce ve sonra bazı teoriler meydana çıkmış, bu teoriler Griffith-Aleksandrov-Zhourkov teorisini çürütmemiş, tersine, onun bir dalı gibi bu teoriyi doğrulayarak geliştirmiştir. Örneğin, Eyring[59]'ın sel teorisinde de moleküllerin bir durumdan diğer duruma sıçrayışla geçmesi ve yalnız sıcaklığa bağlı "uyarılmış" durumlardan geçmenin mümkün olabileceği gösterilmiştir. Tobolsky[159] Eyring'in teorisini geliştirmiş ve gerilimin bir eksen boyunca etki ettiği hali incelemiştir. Bu iki teori yukarıda söylenilen Griffith-Aleksandrov-Zhourkov teorisinin temeli olmuştur. Zhourkov ve diğerleri ile aynı zamanda Bueche[33-35] polimerlerin ve metallerin parçalanmasında ana kimyasal bağların kırılmasının en önemli rol oynadığını göstermiş ve camsı geçiş sıcaklığından düşük sıcaklıklarda bazı maddeler için yukarıdaki denklemin geçerliliğini kanıtlamışlardır. Bir kaç yıl sonra Hsiao ve Kausch[74, 91, 92] yönlendirilmiş polimerler için bu teoriyi yeniden geliştirmiş ve Zhourkov ve Bueche'nin kinetik kavramı ile ve Hsiao'nun[74] anizotrop katı cisimlerin deformasyon teorisini birleştirmiştir. Fakat bu teoride moleküllerarası karşılıklı etkiler gözönüne alınmamış ve yalnız mekaniksel özelliklerin yönelim ve bir eksenli esnek elementlerin özelliklerine bağlı olduğu kabul edilmiştir.

Polimerlerin yıpranma ve parçalanma süreçlerinin izahı için olan teorilerin bir kaçını kısaca gözden geçirdik. Fakat, çağdaş polimer fiziğinde yine de Zhourkov'un yukarıda açıklanmış termofluktuasyon kinetik teorisi daha çok geçerlidir. Bu sebepten biz (1.26) denklemini

kullanacağız. Bu denklemdeki parametrelerin fiziksel anlamlarını aşağıda geniş olarak inceleyelim:

Genelde polimerlerin istikrar parametrelerinin bulunması için polimer örneklerinin farklı gerilim ve sıcaklıklardaki dayanıklılığı incelenir. Aynı zamanda, $\log \tau$ 'nın σ 'ya bağlılığı da araştırılır(Şekil 1.30). $\log \tau$ 'nın $1/T$ 'ye bağlılığını incelerken bir seri doğru çizgi elde edilir ve bunlar extrapole edildiğinde ordinat ekseninde yerleşen "kutup" denilen noktada kesişirler(Şekil 1.31).



Şekil 1.31 Farklı σ değerleri için ($\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$), $\log \tau$ 'nın sıcaklığın tersi ile değişiminin incelenmesi[156]

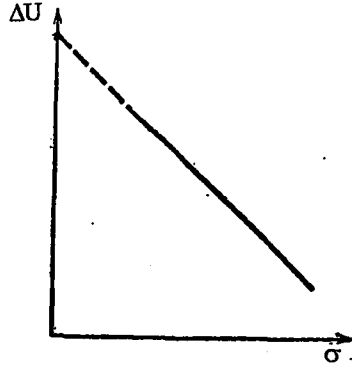
Gerçektende bu doğru çizgilerin denklemi (1.26) denkleminin logaritması alınarak bulunabilir,

$$\log \tau = \log \tau_0 + \frac{U_0 - \gamma \sigma}{2.303 k} \frac{1}{T}, \quad (1.51)$$

$\log \tau_0$ -bu doğruların ordinat eksenini kestiği değerdir ve gerçekten yukarıda söylenilen değeri verir ($\log \tau_0 = -13$; $\tau_0 = 10^{-13} \text{ s}$ ve $\nu_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$). Bu doğru çizgilerin tanjantına göre ΔU 'yu bulabiliriz(bunun değeri σ küçük oldukça daha büyük olur).

$$\Delta U = U_0 - \gamma \sigma \quad (1.52)$$

denkleminde belli olduğu gibi, ΔU 'nın σ 'ya bağlılığı da bir doğru olacaktır(Şekil 1.32).



Şekil 1.32 Kırılmanın ilk aktivasyon enerjisini bulmak için kullanılan ΔU 'nun σ 'ya bağılılığı [156]

Bu doğru, ordinat ekseninden U_0 'a eşit olan bir değer ayırır ve onun apsis eksenine ile oluşturduğu açının tanjantı γ olur. Neticede $\log \tau$ 'nın σ 'ya ve $1/T$ 'ye bağılılığını gösteren grafiklerden polimerin istikrar özelliklerinin bütün parametrelerini- yaşama süresi τ ve τ_0 , ilk aktivasyon engeli U_0 -ve yapı parametresi γ 'yı tayin ederek polimerin yıpranma ve parçalanma mekanizması incelenebilir.

İstikrar parametrelerinden olan γ 'nın fiziksel anlamı aşağıdaki gibi açıklanabilir: $\gamma\sigma$ cismin kırılması sırasında dış kuvvetlerin yaptığı iştir. Eğer, atomlar arasındaki bağın kırılması, onların merkezleri arasındaki mesafe iki kat olduğunda (yani atomlar onların çapları mesafesine (ℓ) ayrıldığında) meydana gelirse, bu sırada kırılmaya harcanan iş

$$\gamma \sigma = f_a \ell, \quad (1.53)$$

burada f_a - herbir atomu etkileyen kuvvettir.

Eğer yük kesit alanında olan bütün atomlar arasında homojen dağılmışsa, o zaman her atoma etkileyen kuvvet $\sim \sigma \ell^2$ olur. Bu sırada

$$\gamma \approx \ell^3 \approx V_a, \quad (1.54)$$

Burada V_a - atomun hacmidir.

Gerçektende γ 'nın birimi hacim birimidir, çünkü U_0 (Nt.m) ile, σ ise Pa ile ölçülür. γ 'nın farklı malzemeler için değeri V_a 'dan 10-100 defa büyük olabilir. Bu yükün maddede homojen olmayan dağılımını gösterir. Kırılma yerlerinde etkili olan yük cisimdeki ortalama yükten önemli derecede büyüktür. Bunun neticesinde γ/V_a "yüksek gerilimler parametresi" olarak adlanır. Bu tür yüksek gerilimler gerçek katı cisimlerde her zaman mevcut olan homojensizliklere bağlıdır. Bu homojensizlikler atom ve atomlararası mesafelerden önemli ölçüde büyük olabilir ve bundan dolayı buna aşırı atom veya aşırı molekül kategorisine ait parametre denilir.

Neticede γ parametresi cismin yapısı ile ilişkilidir ve değeri, örneğin ısı işlemi, yönelim(oryantasyon), plastifikasyon v.s... süresinde malzeme yapısının değişmesi ile değişir. Buna göre γ yapıya hassas parametre olarak adlandırılır. Eğer (1.26) denklemini $\sigma_{\text{parçalanma}}$ 'ya göre çözersek aşağıdaki sonucu buluruz:

$$\sigma_p = \frac{U_0}{\gamma} \left(1 - \frac{RT}{U_0} \ln \frac{\tau}{\tau_0}\right), \quad (1.55)$$

bu bağıntıdan, U_0 ve γ 'nın kırılma gerilimine etkisi açıklanır: U_0 , bağ kırılma aktivasyon enerjisi büyük oldukça $\sigma_{\text{parçalanma}}$ daha büyük olur; cismin yapısı mükemmel olduğunda ve bu yapıda yük homojen dağıldığında γ daha küçük ve $\sigma_{\text{parçalanma}}$ daha büyük olur.

(1.26) denklemi birçok polimer için geçerlidir. Fakat sıcaklık ve gerilim aralığını büyüttüğümüz zaman, özellikle, deformasyon sırasında yönelen ve yapısı değişen polimerler için bu denklemden önemli sapmalar olur. Bu sapmalar, örneğin, kutup noktasının kayması(yani 10^{-12} - 10^{-13} s'den kayması), bazı hallerde ise $\log \tau = f(\sigma_{\text{parçalanma}})$ doğrusal değil eğrisel olması, bazen de bu çizgilerde kırılma eğim noktalarının olması gibi karakteristiktir. Bu sapmalar hem T_c 'den düşük ve hem de yüksek sıcaklıklarda oluşabilir. Örneğin bu denklem reçineler için geçerli değildir.

Yukarıdaki bilgilerle polimer malzemelerinin istikrar özelliklerinin zamana bağlılığı açıklanır. Bundan dolayı istikrar sınırı, parçalayıcı gerilim v.s... gibi terimler tam olarak geçerli değildir(semboliktir). Neticede, polimer örneğinin hangi süreden sonra parçalanacağını söylemeden polimerin hangi yüke dayanır sorusuna cevap vermek imkansızdır. O halde,

parçalayıcı makinalarda polimer testleri yapılırken parçalayıcı gerilim nedir? Testler sırasında polimer örneğinde gerilim yavaş yavaş artar, neticede (1.49) denklemine göre dayanıklılık exponansiyel olarak azalır. Malzemenin τ dayanıklılığı testin süresi ile eşdeğer olduğunda örnek parçalanır, kırılır. Bu açıklamadan iki sorun ortaya çıkar: 1-parçalanmanın karakteri; 2-kırılan bağların doğası. Kısaca bu iki sorunu inceleyelim: Yapısı ve özellikleri önemli ölçüde farklı olan çok sayıda malzemelerin dayanıklılığın sistematik öğrenilmesi ve istikrar parametreleri olan U_0 , γ ve τ_0 'ın tayin edilmesi, parçalanmanın kinetik karakterli olmasını ve istikrarın termofluktuasyon teorisinin oluşmasını sağladı. Dayanıklılığın gerilime bağlılığından açıkça görüldü ki parçalanma zamana bağlı, yani belli bir hızla oluşan süreçtir ve dayanıklılık parçalanma sürecinin hızının ortalama değeri ile ters orantılıdır. Diğer taraftan (1.26) denkleminde görüldüğü gibi dayanıklılık hem gerilim hem de sıcaklığa aynı şekilde bağlıdır. Yani her iki parametre exponenta üzerinde olan parametredir. Bu, yıpranma ve parçalanma sürecinde sıcaklık enerjisinin özellikle, fluktuasyonun önemli olduğunu açıklar. Yani sıcaklık fluktuasyonları kırılma bağ enerjisinden büyük olduğunda bu yerde bağ kırılması ortaya çıkar. Dışarıdan etkileyen gerilim ise bu fluktuasyonların belli bir yönde toplanmasına ve kırılma aktivasyon enerjisinin azalmasına neden olur.

Bu teorinin genel sorunlarından biri de kırılan bağların doğasıdır. Eğer atom ve iyon kristallerinin kırılması söz konusu ise, o zaman atomlar ve iyonlar arasındaki bağlar kırılır. Polimerlerde ise, bilindiği gibi iki tip bağ vardır: kimyasal ve moleküller arası bağ, bunlar ise bağ uzunluğuna ve enerjilerine göre farklıdır. Bu iki bağdan yükleme sırasında hangisi daha erken kırılır?

Dayanıklılık değerlerinde kullanarak hesaplanan U_0 polimerler için 120-220 kJ/mol, yani kimyasal reaksiyonların aktivasyon enerjilerine yakındır. Çoğu durumda bu değerler polimerlerdeki yapı değişmelerine bağlı değildir, fakat moleküllerarası karşılıklı etkilerin değişimine bağlıdır. Buradan şöyle bir sonuç ortaya çıkar ki, önce kimyasal bağlar gerilimlerin etkisi ile gerilir sonra termik fluktuasyonu ile bu bağlar kırılır. Bu sonuç bazı yöntemlerle (IR Spektroskopi, ESR, kütle spektroskopisi v.s...) kanıtlanmıştır. Bu deneylerde termoparçalanma için karakteristik olan süreçler, serbest radikallerin oluşması ve bunun sonucunda oksitleşme süreçlerinin şiddetlenmesi olarak gözlenmiştir.

Diğer taraftan, polimerin istikrar özellikleri yalnız atom ve zincirler arasındaki kimyasal bağlara değil, zincirler arası karşılıklı etkilere de bağlıdır, bu da yapıya bağlı parametre olan

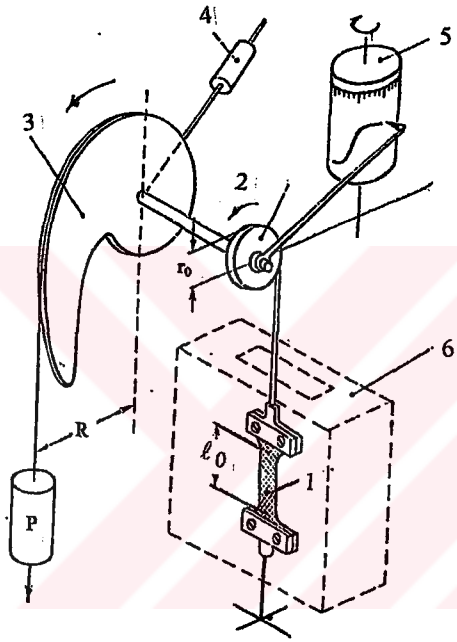
γ 'yı etkiler. Zincirler arası karşılıklı etki kuvvetleri büyük oldukça γ küçük olur ve yukarıdaki denklemlere göre σ daha büyük olur. Zincirlerarası karşılıklı etki kuvvetleri ise zincire ait olan atomların doğası ve zincirler arası mesafelere, yani bu zincirlerin istiflenmesine bağlıdır. Sonuncu faktör en önemlisidir, çünkü zincirler arası mesafe arttıkça zincirler arası karşılıklı etki enerjisi kesin olarak azalır. Bundan dolayı, yüksek istikrar özelliklerinin iyi olması için makromoleküllerin sık istiflenmesi gerekir. Bu tür istiflenme sırasında zincirler o kadar uzun olur ve sık yerleşirler ki, zincirler arası kuvvetler ana zincirdeki bağ kuvvetlerinden çok büyük olabilir ve yönlenmiş polimerlerde ilk önce ana zincirdeki bağlar kırılır. Fakat eğer polimer deformasyon sürecinde yönlenmemişse, özellikle polimerlerin yüksek esneklik durumunda, aynı zamanda hem deformasyon hem de parçalanma oluşur ve bu durum örneğin bir kısmının diğer kısmına göre kaymasına neden olur. Sonuçta hem kimyasal hem de moleküller arası bağlar kırılabilir. Neticede, bütün hallerde polimerin yıpranması ve parçalanması sırasında hangi bağların kırılabileceğini net olarak söylemek imkansızdır. Her bir özel durumda yukarıda ifade edilen ölçütleri yapmak ve sonuçları belli teoriler dahilinde incelemek gerekir.

Gerçek katı cisimler için teorik istikrar değeri deneysel bulunmuş değerden yüzlerce defa büyüktür. Bundan dolayı Griffith, gerçek cisimlerin istikrarına yüzeyde olan çatlakların önemli etkisinin olduğunu söylemiştir. Gerçektende Ioffe ve diğerlerinin deneylerinde çatlak olan yüzeyin çözülmesi sonucunda kırılma geriliminin 4 MPa 'dan 1500 MPa'a kadar arttığı gözlenmiştir[156].

Polimer malzemelerinin mekanik etkiler sürecinde çatlamlar gözlenir. Bu çatlama, genelde en gerilmiş yerlerde, örneğin, birleştirme deliklerinde gözlenir. Yüzeyde bu tür çok miktarda küçük çatlaklar oluşursa o zaman bunlar ışını hem yansıtır hem de saçar. Bu sırada yüzey bulanıklaşır ve gümüş rengini alır, buna göre de bu çatlaklara "Gümüş çatlakları " denir. Bu çatlaklar hem yüzeyde hem de hacimde oluşur ve bunlarda gerilmiş bağların kırılma olasılığı $e^{U_0 - \gamma\sigma / kT}$ 'ye eşittir ve amorf kısımlarda daha fazladır[156].

Yukarıda verilen denkleme göre katı cisimlerin dayanıklılığının gerilim ve sıcaklığa şiddetli bir şekilde bağlılığı dayanıklılık ve yorulma(creep) testlerinin otomatikliğini ve çekici gerilim ve sıcaklığın sabit değerlerinde test yapılmasını gerektirir. Aynı zamanda, çok küçük dayanıklılık için(saniyenin 1000'de biri kadar) ölçü cihazı yapılmalıdır.

Polimer malzemelerinin yük altında dayanıklılığının ölçülmesi için: hem etkileyen çekici gerilim hem de sıcaklık, ölçüler süresinde sabit kalmalıdır. Gerilimin sabitliğini sağlamak önemlidir. Çünkü büyük deformasyonlara sahip olan yumuşak malzemeler için çekme sırasında örneğin kesit alanı önemli derecede küçülür neticede, sabit yükde gerçek gerilim gitgide artar. Bu amaç için iki tür mekanizma kullanılır: Archimedes kanununa dayanan yüzen cisim mekanizması ve manivela-tipli mekanizma. İkinci tip mekanizma daha çok kullanılır ve örnek uzarken(otomatik olarak) yük küçülür. Yani manivela mekanizmasında manivelanın kolu örnek uzarken uygun olarak azalır. Böyle mekanizmanın etki prensibi Şekil 1.33'de gösterilen şemaya uygundur.



- 1-Polimer örneği
- 2- r_0 yarıçaplı silindir
- 3-Manivela
- 4-Manivelayı dengeleyen yük
- 5-Esnekliği yazan mekanizma
- 6-İzolasyon ünitesi

Şekil 1.33 Dayanıklılığı ölçen manivela cihazının şeması [147]

Test yapılan 1 örneği sıkıştırıcı vasıtasıyla sıkılır ve esnek tartı vasıtasıyla 2 numaralı bloğa bağlanır. r_0 -yarıçaplı bu blok bir silindirik çubukla manivela mekanizmasına sıkı bir şekilde bağlanır. Kaldıracın profili boyunca esnek tartı gerilir ve P yükü asılır, bu da çekici rolü oynar. Polimer örneğinin uzaması sürecinde 2 bloğu, 3 manivela ile birlikte gösterilmiş eksen etrafında döner. Bu da manivelanın R kolunun küçülmesine, yani örneği etkileyen kuvvetin küçülmesine neden olur. Manivelanın şekli, R kolu polimer örneğin kesit alanının değişmesine uygun olarak değişecek şekilde hesaplanarak yapılmalıdır.

Örneğin homojen deformasyonu için hacim sabit kaldığında(eğer böyle değilse Poisson parametresi 0.5'den farklı olur ve manivelanın profil hesaplaması değişmelidir) örneğin kesit alanı S bağlı deformasyona bağlı olarak aşağıdaki gibi değişir:

$$S = S_0 \frac{1}{1 + \varepsilon}, \quad (1.56)$$

Gerçektende $V_0 = V$, $S_0 \ell_0 = S(\ell_0 + \Delta \ell) = S \ell_0 (1 + \frac{\Delta \ell}{\ell_0}) = S \ell_0 (1 + \varepsilon)$ ise $S = S_0 \frac{1}{1 + \varepsilon}$ 'dir.

Burada S_0 örneğinin ilk kesit alanı, $\Delta \ell$ mutlak uzama, ℓ_0 örneğinin ilk uzunluğu, ℓ ise çekme anındaki uzunluğudur. Örneğin uzaması sürecinde sabit F'nin etkisiyle gerçek gerilim

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{F}{S_0} (1 + \varepsilon) \quad (1.57)$$

denklemleri ile artar. Sabit gerilim durumu ise, örnek uzarken kuvvet

$$F(\varepsilon) = \frac{F_0}{1 + \varepsilon}, \quad (1.58)$$

denklemlerine uygundur. Manivela mekanizmasına göre polimer örneğine

$$F = P \frac{R}{r_0} \quad (1.59)$$

kuvveti etki eder. Sonuçta, σ 'nın sabit kalması için kol ε deformasyonu büyüdükçe

$$R = R_0 \frac{1}{1 + \varepsilon}, \quad (1.60)$$

şeklinde azalır. Burada R_0 kolun ilk uzunluğudur. Araştırmacılar[62] (1.60) şartının oluşmasını sağlayan manivelanın polar koordinatlardaki denklemini bulmuşlardır:

$$\rho = \frac{R_0}{1 + \varepsilon} \sqrt{1 + \left(\frac{r_0}{\ell_0 (1 + \varepsilon)}\right)^2}, \quad (1.61)$$

Burada ℓ_0 örneğin uniform kısmının ilk uzunluğudur.

Test malzemelerinin özelliklerine bağlı olarak cihazın genel parametreleri değiştirilebilir. Örneğin, eğer malzemeler zayıf deformasyona uğrarlarsa ($\varepsilon < 1$), o zaman r_0 yarıçapı örneğin uzunluğuna eşit kabul edilebilir. Eğer deformasyon büyük ise ($\varepsilon \approx 2-10$, reçineler ve plastikler), o zaman r_0 / ℓ_0 parametresi daha büyük olmalıdır. Örneğin, $\varepsilon = 2-3$ olursa, pratik olarak cihazın kolu 270 derece döndürülebilir. Manivela mekanizmasının hassas olması için, kaldıraç kısmının büyüklükleri yeterli büyüklükte olmalıdır. Bundan dolayı R_0 / r_0 5-10 kabul edilebilir. Manivela mekanizması hazır olduktan sonra dikkatle ayarlanmalıdır. Bunun için Şekil 1.33' deki 4 denge yükü keyfi bir denge durumunda olacak şekilde ayarlanmalıdır ve manivelayı döndürürken denge durumunda olmalıdır. Cihazda sıcaklık hücresi vardır ve -196°C 'den $+1000^\circ\text{C}$ 'ye kadar ölçü yapılabilir.

Bu tür mekanizma 1.6.4.1'de açıklanmış olan çekme deneylerindeki dezavantajı yani, çekme sırasında örneğin kesit alanı küçülürken σ 'nın sabit kalmaması durumunu ortadan kaldırır. Neticede , hem çekme hem de Zhourkov deneylerini kullanmakla çekmenin farklı hızlarında, gerilimlerinde ve sıcaklıklarda polimerin dinamik-mekanik özelliklerini ölçmek ve sonuçları termofluktuasyon teorisi ile incelemek mümkündür. Yukarıda açıkladığımız yöntemin polimerlerin dinamik-mekanik özelliklerinin incelenmesinde en geçerli yöntem olduğunu ve bizim deneysel sonuçlarımızla uyumlu olduğunu bu çalışmada göstereceğiz.

Bu, son yıllarda geliştirilmekte olan en evrensel yöntemdir ve ISO standartlarına uyarlanmasına çalışılmaktadır. L. Janson, I. Anderson ve diğerleri [18, 82] (1.26) Zhourkov denklemini basit Griffith denklemi gibi kabul ederek genel Arrhenius denklemi şeklinde kabul etmiş ve extropolasyon yönteminin geçerliliğini ve ISO standartlarına uygunluğunu göstermişlerdir. Fakat, bu denklemlerde istatistik teorisinin sonuçları kullanılır ve aynı zamanda denkleme yapı değişme parametreleri, oksitleşme ve diğer süreçlere ait olan parametreler dahil değildir, denklemlere dahil olan sabitler fiziksel bir anlam taşımamaktadır. Bu çalışmada, bu tür extropolasyonla manivela mekanizmasında olan extropolasyon eğrilerinin aynı tip olduğunu göstereceğiz. Son yıllarda bazı firmalarda [18, 31, 71, 75, 114, 134, 145], özellikle İsveç-Stvdsvick polimer firmasında bu extropolasyonu geliştirmeye ve Zhourkov yöntemine uyarlamaya çalışılmaktadır [18, 114, 145]. Deneysel sonuçlara uyarlanmış yarıdeneysel Miner kuralı ile yarıdeneysel

$$\text{Log}(t_R) = -A - (BT_1) \log(\sigma_1) + CT_1, \quad (1.62)$$

denklemleri verilmiş ve denklemin sağ tarafındaki logaritmik kısmın değeri arttıkça bu extroposyonların Zhourkov yöntemine daha iyi yaklaştığı belirlenmiş ve sonuçların standart extropolasyon metod(SEM) 'in ISO/TR 9080 ve ISO/DIS 13760'nına uygun olduğu kanıtlanmıştır. Cihazlar farklı şartlarda, örneğin hava, su, farklı kimyasal ortam için yapılmıştır. Fakat, bu durumda denkleme daha çok fiziksel anlamı belli olmayan katsayılar(örneğin, 1.62 denklemindeki A,B,C katsayıları) dahil edilmiş ve yapı parametreleri göz önüne alınmamıştır. Eğer genelde Miner kuralı ve ISO/DIS 13760 göz önüne alınırsa denklem,

$$1/t_f = \sum_{i=1}^{i=n} [(t_i / t_{tot}) / t_f(T_i, \sigma_i)], \quad (1.63)$$

şeklinde olur, böylece bu katsayıların sayısı daha da fazlalaşır. Burada t_f -çeşitli şartlardaki yaşam ömrü, $t_f(T_i, \sigma_i)$ -"i" şartı için parçalanma zamanı, n-servis şartlarının sayısı, t_i -"i" şartında kalma süresi; t_{tot} -toplam maruz bırakma süresi.

Diğer taraftan parçalanma süreçlerini hızlandırmak için çentik, çatlakların yavaş, suni olarak ve hızla suni olarak(yapısal) oluşturulması yöntemleri kullanılır ki, bunlardan bazıları şüphe doğurur. Çünkü bu tür yöntemler polimerde kusurların homojen olmayan istatistik dağılımına aykırıdır.

Bu son açıklamalar da Zhourkov teorisinin ve ölçü yönteminin daha evrensel olduğunu kanıtlar. Bu çalışmada kullanılan örneklerin yapılması, farklı çalışmalar için farklı olduğundan, tezde örneklerin yapılma yöntemleri her defa ayrıca incelenecektir.

Bütün deneylerde Gauss dağılımı gözlenmiş ve deneysel sonuçlarda hatalar bulunmuş ve ölçülen parametrenin ortalama değerine hatalar eklenmiştir. Örneğin spin rezonans ölçülerinde konsantrasyondaki hata $\pm 0.05\%$; dinamik-mekanik özelliklerde σ ve ϵ 'nin hatası $\pm 0.1\%$; sıcaklıktaki hata $\pm 1K$; IR spektrumlarının ölçümünde $\pm 0.1\mu m$ v.s... olmuştur.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

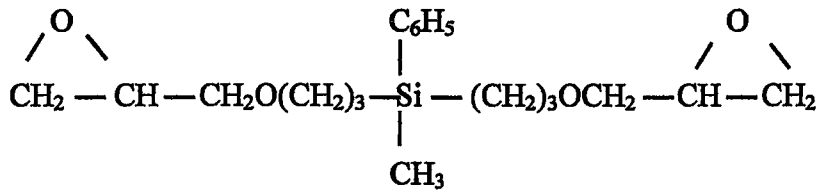
2.1 Sentetik Polimerlerde Serbest Radikalli Süreçlerin Polimer Yapısına, İşlem Süreçlerine ve Katkı Tiplerine Bağlılığı

Polimer ürünlerinin yapılması, işlenmesi ve kullanılması sırasında polimerler farklı faktörlerin etkisinde kalırlar. Bunların en önemlileri mekanokimyasal ve termik işlemlerdir. Polimerlerin ve aynı zamanda elastomerlerin yapılması ve işlenmesinin zincire benzer serbest radikalli süreçler vasıtasıyla olduğu [23, 37, 41, 44, 49, 93, 98, 99, 131, 147, 153, 169] ve bu süreçlerin başlangıcının makromoleküllerin parçalanması şeklinde olduğu (hem ana hem de yandaş zincirlerde) ve bu zincire benzer reaksiyonların devam kinetiğinin, radikallerin parçalanması (özellikle, depolimerizasyon), zincirin taşınması ve radikallerin izomerizasyonu (1.3 denklemleri) olduğu uzun incelemeler sonucunda gösterilmiştir. Kinetik zincirlerin oluşması ikinci dereceli reaksiyonlardır ve bunlar radikallerin ya rekombinasyonu ya da disproporsiyonu sonucunda meydana gelirler. Bunlar makromoleküllerin parçalanması sırasında kendi ortamlarında oksijenli şartlarda oksitleşmeye ve yıpranmaya (foto, termo ve ışınma) [23, 37, 44, 49] maruz kalırlar ve bunların sonucunda peroksit ve diğer makroradikaller oluşur. Bazı polimerlerde radikallerin bu parçalanması yüzlerce defa hızlıdır. Tüm bu açıklanan süreçler, aynı zamanda ikincil efektlerle birlikte, elastomerlerin molekül ve süpermolekül yapısını, çözülme, reaksiyon kabiliyeti v.s... gibi yani bütün fiziko-kimyasal özelliklerini değiştirebilir. Polimerlerin yıpranmasının serbest radikalli görüşü deneysel olarak tam olarak kanıtlanmıştır. Buna rağmen "ilk tarihin" (prehistory) ve elde edilme şartlarının elastomerlerin özelliklerine ve yapısına etkisi hakkında bilgi çok azdır. Aynı zamanda bütün bu etkilerden sonraki serbest radikalli reaksiyonlar incelenmemiş ve bunların oluşma şiddeti, elastomer ve lastiklerin fiziksel ve mekaniksel özellikleri ve kullanılma parametreleri, aynı örnekler için karşılaştırılmamıştır. Bu araştırmaların bazı sonuçları sentetik polimerler için [126]'da açıklanmıştır. Örneğin, [1-3, 6, 8, 9, 11, 12, 125-127] kaynaklarında aşağıdaki sonuçlar verilmiştir: 1)Yapı hakkındaki ilk bilgiler polimer malzemelerin alınması için yapılan işlemlerden çok önce, yani polimerlerin sentezi ve madde gibi oluşması sırasındaki şartlara bağlı olarak oluşur. Bu bilgiler, farklı büyüklüklerde aşırı molekül oluşumların önceden var olan ve bunların sonraki işlem süreçlerinde polimer yapısına ve özelliklerine önemli derecede etkisine göre temel alınmıştır; 2)Mekanokimyasal süreçler ve termik işlem, zincire benzer serbest radikalli süreçlerdir ve yüzeylerde (polimer örneğinin ve aşırı molekül oluşumların yüzeylerinde) başlar. Bu serbest radikalli süreçlerin şiddeti, malzemelerin dinamik-mekanik özellikleri ve kullanılma parametreleri ile ters orantılıdır.

Elastomerler için yapılan bazı araştırmaların dışında[2, 3, 12, 125, 127], yukarıda söylenilen şartlar çerçevesinde oluşan serbest radikallerin sistematik bir izahı yoktur. Burada başlangıç olarak şunu söyleyebiliriz: kauçuklar diğer polimerler gibi çok fazla “biyografik” bilgilere, katkı gruplarına ve düşük molekül kütleli oluşumlara sahiptirler. Buna göre de kauçuklar homojen olmayan sistemlerdir. Bu süreç işlem sırasında aynı anda ışınlama, mekanik, termik ve kimyasal etkiler olduğunda daha da karmaşıklaşır. Bunu dikkate aldığımızda esas görüşümüz, işlem sırasında polimer yapısında kullanılan ilk bilgilerin polimerin bütün özelliklerinin oluşmasında ve bunlardan yapılmış ürünlerin kullanılma parametrelerinin oluşmasında mühim rol oynadığıdır. Bu görüşü kanıtlamak için bazı kauçuk ve reçinelerde yaptığımız ESR inceleme sonuçları aşağıda verilmiştir*.

2.1.1 Örneklerin Hazırlanması

İnceleme maddesi olarak, saf divinilnitril(SKN-26, SKN-40M), kloropren, izopren ve bromlaştırılmış kauçuklar ve bunlar temelinde yapılan reçine karışımları kullanılmıştır. Bu maddelerin seçilme nedeni, polimer zincirlerindeki yandaş grupların tipinin serbest radikal süreçlerin oluşmasında oynadığı rolü açıklamaktır. Buna rağmen yandaş atomların etkilerini tam olarak incelemek için bazı örneklere, S(vulkanize eden ajan gibi), Se, SeO₂ ve Silisyum organik bileşik, kaynaklarda belirtilen yöntemler kullanılarak çeşitli oranlarda(% 0-0.8 kütle kesri) katılmıştır[38]. Kullandığımız saf kauçuklar özel olarak katkısız seçilmiştir ve fabrikalarda kullanılan hammaddelerden alınmıştır. Katkı olarak Brom %(0-0.8) ve Silisyum organik kütle yüzdesi %(0-10) olarak kullanılmıştır.



Bromlaştırılmış kauçuk kaynak[38]'de belirtilen yöntem ile elde edilmiştir. Toz şeklindeki silisyum organik bileşik ve standart karışımlar valslerde 323 ± 5 K sıcaklıkta 35-38 dakika müddetinde karıştırılmıştır. Vulkanizasyon sıcaklığı 423K, vulkanizasyon sırasında pres basıncı 1.2MPa ve vulkanizasyon süresi 5, 10, 20, 40 ve 60 dakika olmuştur. Reçine karışımları standart preslerde nötral ortamda(yani oksijen ve diğer gazların içermemesi durumunda) alınmıştır. Kükürt, vulkanizasyon ajanı olduğu için % 3 S kütlesi olan örnekler

* Bu bölümdeki araştırmalar Azerbaycan Bilimler Akademisi-Fizik Enstitüsü işbirliği ile yapıldı

kontrol numuneleri olarak kullanılmıştır. IR spektrometresinde kalınlıkları 50-100 μm arasında değişen örnekler kullanılmıştır. ESR ölçümleri için polimer örneğinin birkaç farklı yerinden örnekler kesilmiş, bunların kütleleri ölçülmüş ve R α -1306 spektrometresinde 77 ve 300 K'de incelenmiştir. Paramanyetik merkezlerin(PM) konsantrasyonuna(N) bağlı olarak örneklerin kütlesi 5-100 mg olmuş, fakat bunların hepsinde konsantrasyon 1 gram ya da 1 cm³ için hesaplanmıştır. Burada (N/N_{st} ; I/I_{st}) oranları kullanıldığından örnek miktarının bir anlamı yoktur. Aynı zamanda hem parça şeklinde hem de ince film şeklindeki örneklerle ölçümler yapılmış ve korelasyonlar aynı alınmıştır. Polimerlerde yıpranma ve parçalanma süreçleri her zaman yüzeyden başlar. Hem mekanokimyasal reaksiyonlarda hem de termik işlemlerde polimer zincirlerinin ya da yandaş dalların kırılması sonucunda serbest radikaller oluşur. Vulkanizasyon sırasında sıcaklık faktörü rolünün açıklanması için fabrikalardan alınmış saf örnekler, içinin havası $1.33 \cdot 10^{-3}$ – 10^{-4} Pa'a kadar soğurulmuş(vakum yapılmış) ve ağzı kapanmış quartz ampullerde devre devre 293–433 K sıcaklıklarında termik olarak işlenmiş ve her devreden sonra(1 saatten sonra) ESR ölçümü yapılmıştır. 1 saat termik işlem müddetinde kauçukta parçalanma ve yapılaşma süreçleri biter ve 443K'den yüksek sıcaklıkta kauçuğun tam olarak yıprandığı düşünülür. Sanayide reçinelerin vulkanizasyonu bu şartlarda oluşur. Deneysel olarak örneklerle standartlar birlikte incelenmiştir. IR spektrumları, UR-20(Karl-Zits, Germany) spektrometresinde incelenmiş, katkıların homojen dağılımı polarizasyon mikroskobu ile kontrol edilmiştir.

2.1.2 Bazı özel kauçuklarda serbest radikallerin oluşma mekanizması ve yandaş atomların rolü

Tüm divinilnitril kauçuk örneklerinde $\Delta H_m \approx 0.4$ – 0.5 mT ve $g = 2.003$ olan yaklaşık olarak simetrik singlet gözlenmiştir(Şekil 2.1a). Paramanyetik merkezlerin konsantrasyonu(N) 10^{16} – 10^{17} Sp/g arasında değişir. Vulkanizasyon zamanına bağlı olarak ESR signalinin şiddeti azalır ve signal kaybolur. Bu olay, kauçuk bileşiminde ingrediantlar(ZnO+stearin+koptaks) olduğunda daha süratle oluşur.

Mekanik gerilim moleküler zincirlerin iyonlar veya serbest radikaller oluşturarak parçalanmasına neden olmaktadır [23, 37, 147]. Neticede sonraki reaksiyonlar oluşur, yani mekanokimyasal süreç gelişir. Elastomer makromoleküllerinin çok büyük ve lineer yapıda olmaları sebebiyle bunların moleküllerarası etki kuvvetleri ana zincirdeki ayrı ayrı kimyasal bağ enerjilerinden kat kat fazla olabilir [23, 37, 44, 147]. Bu sırada kayma kuvvetlerinin etkisi altında molekül zincirlerinde öyle gerilimler olabilir ki bunlar atomlararası valens bağ

enerjilerini aşar ve bu sırada polimer radikallerinin oluşması ile hızlı bir şekilde kimyasal kırılma oluşur. Bunlar kimyasal reaksiyonlarda iştirak eder ve alkil ve alkinil radikalleri oluştururlar(molekülden hidrojen atomunun kopması, diğer atomların iki kat bağla birleşmesi, radikalın hidrojenin kopma yerine birleşmesi, radikallerin tetrafonksiyonel bağ oluşturarak rekombinasyonu).

Diğer taraftan, polimer ısıtılırken tersinir(faz geçişlerine göre, aşırı molekül yapılarının parçalanmasına göre v.s...) ve tersinir olmayan değişiklikler meydana gelir, parçalanma süreci zincire benzer süreç gibi gelişir. Molekül zinciri bağ enerjisi en düşük olan yerlerde kırılır(örneğin, dien elastomerleri için monomer kısımları arasında olan dialil bağlarında), iki kat bağa yakın olan α durumundaki yerlerde radikal kararlı hale gelir. Sonradan bu radikaller hem parçalanarak hem de elektron taşınması yöntemi ile diğer reaksiyonlarda iştirak edebilirler.

Yukarıda söylenildiği gibi, reçine ve reçine teknik üretiminin yapılması sırasında ve daha sonra valslerde ve preslerde işlem sürecine geçtiklerinde kauçuklar sıcaklığın, yüksek basıncın ve mekanik kuvvetlerinin etkilerine maruz kalır ve displacement kuvvetlerine göre büyük lokal gerilmeler oluşur ve moleküler parçalanma meydana gelir(mekanokimyasal reaksiyonlar). Buna göre ESR signallerinin meydana gelmesi kimyasal bağların bu şartlarda kırılması olarak açıklanır. Ayrıca SKN-26 ve SKN-40M kauçuklarında singlet muhtemelen kauçuğun $[-CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH_2 - \underset{\substack{| \\ CN}}{CH} -]_n$ monomer kısmında C-C bağlarının kırılması

ile izah edilebilir. Bu görüş, hem Se ve Te katkılarının SKN-40M kauçuğundaki ESR ve IR absorpsiyonun etkisine ait önceki incelemeler[126], hem de deneysel sonuçlarımızla kanıtlanır. Gerçekten de, işlemden sonra kauçukların IR spektrumlarında $2550cm^{-1}$, $2900-3600cm^{-1}$ bölgelerinde pikler meydana gelir ki bunlarda esasen C=N, NH_2 ve OH gruplarına bağlıdır. Aynı zamanda şiddetli neutral saçılması[8, 9] gözlenir ve bu da kauçukların yapısında molekül ve aşırı molekül oluşumunun köklü değişikliklerini gösterir. Bunları doğru kabul edersek, sonuçlarımız aynı kauçukların dinamik-mekanik ve elektrik istikrar özelliklerinin inceleme sonuçlarımızda kanıtlar[1-3, 11, 12, 125-127].

Serbest radikalli süreçlerin karbon atomunun yerleşme durumuna ve yandaş atomların tipine bağlılığı da bellidir. Gerçekten, elektron donör grupları (OH, CH_3 , CH_3O ve diğerleri) peroksitlerin termik dayanıklılığını düşürür, elektron akseptör grupları ise (Cl, Br, CN ve diğerleri) artırır.

Oksitleşme hızına aynı zamanda iki kat karbon bağlarının yerleşmesi ve onların çevresinde yerdeğişen atomların olması, yani iki kat bağların kimyasal aktifliği de etkiler. Örneğin, alkil yerdeğiştiricilerinin hidrojenleşmesi sürecindeki nükleofil reaksiyonlarında iki kat bağların aktifliği artar, fakat halojenler bu aktifliği azaltır. Bundan dolayı elektron donör yerdeğiştiricileri oksitleşme sürecini hızlandırır, elektron akseptör yerdeğiştiricileri ise durdurur. Neticede, serbest radikalli oksitleşme süreçleri de farklı olur. Yani, kauçukların yapılması ve reçine imalatlarının kullanılması sürecinde meydana çıkan paramanyetik ürünlerin konsantrasyonu ve doğası da önemli olarak fark eder. Bu açıdan vulkanizasyon süreçlerinin ve sonuçta ESR spektrumunun yandaş yerdeğiştiriciler dahil edilirken köklü bir şekilde farklılaşması gözlenmelidir. Bu konu yandaş atomların elektronegatifliğinin derecesine bağlı olması açısından da ilginçtir. Bu soruların çözülmesi hem kullanılma sürecinde hem kauçukların tipinin seçilmesinde hem de doldurucuların amacına uygun seçilmesi açısından çok önemlidir.

Bromlaştırılmış kauçukta $\Delta H_m \approx 29.0$ mT ve $g = 2.07$ olan geniş merkezi komponent üzerine oturmuş 5 komponentli spektrum gözlenir(Şekil 2.1b). Piklerin(çizgilerin) merkezleri arasındaki uzaklık(aşırı ince yapı) 18.1; 4.3; 4.3; 18.1 mT'dır. Bromlaştırılmış kauçuktan kloropren kauçuklarına geçtikçe, yani zincirin yandaş atomu brom klorla yerdeğiştğinde spektrum karmaşıklaşır ve sonuçta çok komponentli, merkezinde dar şiddetli komponent olan bir spektruma çevrilir(şekil 2.1c; $g = 2.014$; $\Delta H_m \approx 1.1$ mT). En kenar piklerin zayıflamasına göre, piklerin bazıları ayırte dilmez ve 7 komponentli saf spektrum gözlenilir(Şekil 2.1c). Aşırı ince yapı sabiti bütün pikler için izotrop olmayıp 4.0; 4.0; 4.0; 4.0; 6.0; 4.0 mT'dır. Oda sıcaklığında merkez pikden başka tüm komponentler asimetrik tir ve hem asimetriklik hem de anizotropluk yüksek manyetik alan bölgesinde iyi gözlenir.

Sıvı azot sıcaklığında spektrumun yan komponentleri yaklaşık olarak simetrikleşir ve daha iyi ayırte dilir, aşırı ince yapı anizotropisi manyetik alanının düşük olduğu bölgede azalmış, yüksek olduğu bölgede artmıştır(Şekil 2.1d). 7 komponente ilave olarak 2 komponent daha ayırte dilir ve onlar için aşırı ince yapı sabiti gözle görülebilecek kadar büyüktür. Merkezi pikin şiddeti Curie kanununa uygun olarak artar, bu da serbest radikalin temel seviyede olduğunu gösterir.

Kloropren kauçuğunun devre devre termik işlenmesi düşük alanlı komponentlerin şiddetinin azalmasına ve bazılarının termik işleme sıcaklığı $T_{işlem} = 383-393$ K'de kaybolmasına, yüksek

alanlı komponentlerin ise şiddetinin biraz artmasına neden olur. Yüksek alanlı bölgede $g=2.003$ olan ve $T_{işlem}$ arttıkça şiddeti hızlı bir şekilde artan yeni ESR piki gözlenilir. Buna ilave olarak düşük $T_{işlem}$ ve düşük manyetik alanlarda zayıf bir pik gözlenilir. Kloropren kauçuğunun 383 K(Şekil 2.2a) ve 393 K(Şekil 2.2b) sıcaklıklarda işlenmesinden sonraki tipik ESR spektrumları Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Kloropren kauçuğunu kurumla vulkanize ettiğimizde 77 ve 300 K'de büyük şiddetli ve pikin eni büyük olan simetrik pik üzerine oturmuş ($\Delta H_m \approx 24.8$ mT, $g = 2.003$) 6 komponentli izotrop spektrum(aşırı ince yapı=8.2 mT) gözlenir(Şekil 2.2c). Böylece, deneysel verilerden aşağıdaki durum gözlenir: Kauçuklara oksijen içerikli katkıdan başlayarak yandaş atomların Br ve Cl'la değiştirilmesine geçtikçe, önce signalin genişlemesi(dar komponentin gözlenmesi şartıyla), sonra ayırteilmeyen geniş ve ayırte edilen orantılı olarak az komponentli spektrumların birlikte oluşması(örneğin, bromlaşma), ve sonuçta ise ayırteilmeyen geniş signalin kaybolması ve tam ayırte edilen çok komponentli spektrumun meydana gelmesi gözlenir(örneğin, kloropren kauçuğu).

Yukarıdaki bilgiler ve genelde katkıların yandaş atomlar ile yerdeğiştirdiği gözönüne alınırsa, o zaman oksit katkısıyla olan kauçuğun ESR spektrumunu, hem polimer zincirinde iki kat bağların kırılması, çiftleşmemiş elektronun karbon atomu üzerinde lokalleşmesi(geniş olmayan dar signal) ve bu elektronların O_2 'nin çiftleşmemiş elektronları ile spin orbital bağı vasıtasıyla karşılıklı etkileri, hem de ikinci peroksit radikallerin(geniş signal) oluşması ile açıklayabiliriz. Çiftleşmemiş elektronların oluşma mekanizmasının aynı olmasına rağmen, metal katkılar ile olan basit divinilnitril kauçuğundan farklı olarak, oksit katkısının dahil edilmesi, (metal+ O_2) bağının ayrılmasına(özellikle, dielektrik ortamda) ve çiftleşmemiş elektronların karbon atomundan delokalize ederek yandaş zincirdeki dahil edilmiş atomlar üzerinde lokalleşmesine neden olur. Eğer atomların elektronegatifliği oksijeninkinden fazla ise, bu lokalleşme daha güçlü olur. Elementlerin periyodik cetvelinde soldan sağa doğru geçtikçe elektronegatifliğinin arttığı, alt gruplarda ise yukarıdan aşağıya doğru indikçe azaldığı bellidir. Bundan dolayı, burada elektronegatiflik arttıkça (O_2 , Br, Cl) çiftleşmemiş elektronların lokalizasyon derecesi, yani yandaş atomlarda karşılıklı etki kuvvetleri artar, bu da ESR spektrumunun geniş pikten tam ayırte dileyen spektrumuna geçmesine neden olur. Yukarıda söylediğimiz gibi, spektrumun merkezindeki kısmın komponentleri izotropdur ve kenardaki komponentler ise anizotropdur(bromu, klorla yerdeğiştirdiğimizde). Bunu hem bir kaç eşdeğer protonla, hem de çift olmayan nükleer spinine sahip($I=3/2$) Br ve Cl çekirdekleri ile karşılıklı etkilere ait olan ESR spektrumlarının birbirinin üzerini örtmesi ile izah edebiliriz. Elektronegatifliği az olduğunda(örneğin, Br, O_2) çiftleşmemiş elektronlar diğer kolektif karşılıklı etkilere iştirak ederler ve bu da geniş spektrumun oluşmasına neden olur.

Gerçekten de, sıvı azot sıcaklığında, sistem dondurulduğu için çiftleşmemiş elektronların karşılıklı etkilerinin ve sıcaklık devinimlerinin zayıflamasından dolayı, bunların sadece yakınındaki protonlar, brom ve klor nükleoları etkilerinin zayıflaması nedeninden piklerin asimetriği ve anizotropisi kaybolur. Yandaş atomlarda brom klorla yerdeğiştirdiğinde çiftleşmemiş elektronlar daha güçlü çekilir, klor atomu üzerinde daha güçlü lokalleşir, yani hem klor atomları hem de çevrede olan diğer protonlarla karşılıklı etkiler güçlenir ve spektrumun aşırı ince yapısı ayrılır. Gerçekten de, ESR spektrumunun kauçuk bromlaştırılırken izotrop şekle geçmesi, kauçuğun termik işlem sürecinde signalin belli komponentlerinin diğer komponentlerle yerdeğişmesi(düşük manyetik alanlardaki komponentlerin kaybolması ve yüksek manyetik alanlardaki komponentlerin şiddetlenmesi), yani bir tip karşılıklı etkilerinin zayıflaması ve diğerlerinin kuvvetlenmesi şeklindeki deneysel sonuçları bu durumu kanıtlar. Bu sırada, uzay ağı yapılar oluşur. Gerçekten de kloropren kauçuğunun termik işlemi sürecinde yüksek manyetik alanda yine bir komponentin meydana çıktığı ve daha da güçlendiği gözlenir.

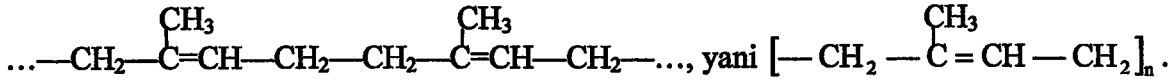
Kurumla vulkanize edilen kauçuğun ağı yapısında çiftleşmemiş elektronların lokalizasyonu, dipol-dipol karşılıklı etkilerin güçlenmesi ve geniş simetrik merkezi pikin oluşması gözlenir.

Neticede, bu kısımda verilen deneysel sonuçlar hem oksit hem de yandaş atom katkıları örneklerinde, atom ve grupların monomer kısımlarının yandaş bağlarında, karşılıklı etkilerin lokalleşmesi düşüncesini destekler. Diğer taraftan kauçuklara yüksek elektronegatifliye sahip olan atomlar dahil edildiğinde bunlar yandaş zincirle bağlanır, doymamış bağlar bu kısımlarda lokalleşir. Bu süreç kısmen kauçuklardaki oksitleşme parçalanma süreçlerinin oluşmasına mani olur. ESR deneylerinin sonuçları kloropren kauçuğu temelinde olan reçinelerin dinamik-mekanik ve elektriksel istikrar özelliklerinin ölçü sonuçları ile de desteklenir[125]. Bu sırada yapılmış reçine karışımı daha iyi teknolojik parametrelere sahip olur. Özellikle mekanik ve elektrik istikrarının extreme olarak %15 artması, camsı geçiş sıcaklığının(T_c) %30 artması, çekme deformasyonunun %60 azalması(T_c 'den yüksek sıcaklıklarda) gözlenir. Bu sonuçlar pratikte çok önemlidir, çünkü kloropren kauçuğu özel kauçuklar sınıfına dahildir.

2.1.3 Termik işlemin ve oksijen içeren özel katkıların, izopren ve kloropren kauçuklarının ESR spektrumlarına etkileri

Yukarıda gösterildiği gibi, serbest radikallerin ve oksijenin iştiraki ile olan süreçlerde makromoleküllerin yandaş dallanmalarında oluşması kanıtlanır. Bu sonucu daha da

geliştirmek amacı ile hem yandaş atomları farklı olan diğer bir kauçuk (izopren kauçuğu) deneyleri yapmak hem de başka tür katkıları kullanmak daha iyi olabilir. Bu bölümde bu tür deneylerin sonuçları ve tartışmaları incelenmiştir. Bu konu bir kaç açıdan ilginçtir. Birincisi, poliizopren kauçuğu mikro yapısına göre doğal kauçuğa çok yakındır. Gerçekten spektroskopi değerlerine ve kimyasal yapı analizine göre stereonizamlı izopren kauçuğunun en iyi türleri için düzenli cis-1,4-poliizoprenin yapısı kabul edilebilir:



Bundan dolayı kimyasal aktifliğine göre cis-1,4-yapılı sentetik poliizoprenler doğal kauçukların benzerleridir. İkincisi, izopren kauçuğu kristalleşen polimerler için kristal faz oranının en küçük değeri ile karakterize edilir (%15'den %30'a kadar). 1,2 ve 3,4 yapılarının mevcudluğundan dolayı bu kauçuğun kristalleşmesi daha da zorlaşır ve madde temelde amorf fazdan oluşur. Yukarıda açıkladığımız polimer malzemesinin kullanılma özelliklerini etkileyen oksitleşme ve parçalanma süreçleri genelde amorf bölgelerde oluşur, bundan dolayı kauçuklarda oksitleşme-parçalanma süreçlerine bir dizi faktörün etkilerini bu tip kauçuklarda daha açık inceleyebiliriz. Açıkladığımız gibi, bu süreçler de polimer yapısında oluşan serbest radikallerin iştiraki ile oluşabilir. Diğer taraftan polimerizasyon süreçleri, serbest radikallerin, iyonların ve koordinasyon bileşimlerinin (komplekslerinin) aktif merkezlerinin karakterine bağlıdır. Bundan dolayı üç tür polimerizasyon süreçleri (radikal, iyon ve radikal-iyon) mevcuttur. Radikal polimerizasyon süreçlerinde aktif merkezin etkisinden dolayı iki karbon atomu arasında olan elektron çiftinin π -bağları ayrılır (homolitik kırılma) ve sonra monomer molekülünün aktif merkeze birleşmesi ile serbest radikal oluşur. İyon süreçlerinde ise, elektron çifti bir karbon atomuna geçer, diğer karbon atomu pozitif yüklenir ve π -bağ kırılır (heterotik kırılma). Bu halde aktif merkezle monomer molekülünün karşılıklı etkisi sırasında ilk aktif merkezin yükünün işareti ile olan iyon oluşur. Neticede polimer zincirinin uzamasındaki aktif gruplar ya serbest radikal olur ya da iyonlar olur. Çoğu durumda (normal sıcaklık, basınç ve atmosfer şartlarında) yıpranma ve parçalanma süreçleri serbest radikalli süreçlerdir ve bundan dolayı kauçuklardaki radikal polimerizasyon süreçlerine daha fazla dikkat edilir. Serbest radikaller kauçuktaki aktif gruplarla ve kendi aralarında karşılıklı olarak etkileşirler, bu vulkanizasyon sürecinin önemli aşamasıdır. Yani serbest radikaller kauçuğun molekül ve aşırı molekül yapılarının oluşmasında iştirak ederler, bu ise malzemenin kullanılma parametrelerini ve fiziko-kimyasal özelliklerini etkiler. Gerçekten de, kauçuğun

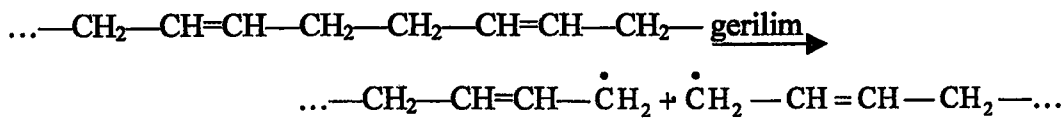
dinamik-mekanik özelliklerinin kristalleşme derecesine, amorf ve kristalin bölgelerin oranına ve molekül ağırlığına v.s...bağılılığı bellidir[3, 9, 44].

Böylece, bütün polimerlerde, özellikle kauçuklarda serbest radikallerin fiziko-kimyasal ve kullanılma özelliklerinin oluşmasındaki rolü belirlenir. Bundan dolayı özel kauçuklarda serbest radikalli süreçlerin öğrenilmesi hem bilimsel hem de pratik açıdan güncel bir konudur.

Serbest radikalli reaksiyonların inhibitörlerin ve antioksidantların polimere dahil edilmesi oksitleşme süreçlerinin, yıpranmasının yavaşlamasına, birbirine bağlanma süreçlerinin kolaylaşmasına ve ilave yapılaşmaya neden olur. Bu kauçuklar temelinde yapılmış reçinelerin fiziko-mekanik ve diğer kullanılma özelliklerini iyileştirir. Selen ve selen içeren maddelerin antioksiteleştirici ve antiradikallik özellikleri farklı polimer sistemleri için kanıtlanmıştır[126] ve bu katkıların izopren kauçuğuna dahil edilmesi serbest radikalli oksitleşme süreçlerini yavaşlatabilir. Aşağıda verilmiş deneysel veriler bu konuya aittir.

Saf İzopren kauçuğunda $\Delta H_{m1} = 0.4 \pm 0.05$ mT, $\Delta H_{m2} = 0.4 \pm 0.05$ mT ve $g_1 = 2.003 \pm 0.005$, $g_2 = 2.004 \pm 0.0005$ parametreleri olan dublet yapılı ESR spektrumu gözlenilir(Şekil 2.1e). Paramanyetik merkezlerin konsantrasyonu(N) işlem sıcaklığına bağlı olarak süratli bir şekilde azalır(Şekil 2.3a). Aynı zamanda N, antioksidantın miktarına bağlı olarak extreme olarak değişir, dublet $\Delta H_m = 0.8$ mT ve $g \approx 2.003$ olan singlete geçer ve bu singletin şiddeti antioksidantsız örneklerin ESR spektrumunun şiddetinden her zaman küçük olur. Pikin eni(ΔH_m) önce $T_{işlem} = 333-353$ K arasında azalır sonra 1.2 mT'ya keskin bir şekilde artar ve daha sonra azalır(Şekil 2.3b). Pikin şekli g faktör ve $T_{işlem}$ 'e bağlı olarak değişmez. Bütün bu haller de paramanyetik merkezlerin oluşma mekanizmasının aynı olduğunu kanıtlar.

Yukarıdaki açıklamalardan, kaygan kuvvetlerin etkisi ile molekül zincirlerinde gerilimler oluştuğunu ve kimyasal kırılma etkisine göre(homolitik parçalanma) iki polimer radikali meydana geldiğini düşünmek mümkündür:



Termik süreçlerde olduğu gibi [23, 37, 41, 44, 93, 98, 99, 131, 133, 147, 153, 169] burada da sondaki serbest radikallerin meydana çıkması zincirlerin daha sonraki parçalanmasını oluşturur. Yani, termik süreçlerdeki gibi mekanik etkilerden oluşan polimer serbest radikalleride alkil ve alkinil radikalleri için karakteristik olan kimyasal reaksiyona iştirak eder, yani mekanokimyasal süreçler oluşur. Bu sırada aşağıdaki reaksiyonlar mümkündür: 1)Diğer molekülden hidrojen atomunun kopartılması; 2)İki kat bağa birleşme (dien elastomerleri için); 3)Polimer radikalının hidrojen atomunun koptuğu yere birleşmesi; 4)Hidrojen atomunun kopması sonucunda oluşan polimer radikallerinin rekombinasyonu ve tetrafonksiyonel enine bağların oluşması. Bu süreçler hatta oksijensiz ortamda ve düşük sıcaklıklarda da ortaya çıkar. Aynı zamanda mekanik gerilimin etkisi ile iyonlar oluşur ve sonraki reaksiyonlar da iştirak eder.

Yukarıdaki reaksiyonlar sonucunda, bir taraftan moleküllerin büyüklükleri azalır, diğer taraftan ise bunlar artar ve dallanmış yapılar oluşur. Bu mekanokimyasal süreçler elastomerlerin farklı şartlardaki işlem süreçlerinde ve kullanılmasında oluşur. Özellikle, bunlar elastomerlerin doldurucularla karıştırılması sırasında önemli bir rol oynar. Yani polimer radikalleri doldurucunun yüzeyindeki aktif bölgelerle karşılıklı etkide olarak kauçuk ve doldurucu arasındaki kimyasal bağların oluşmasına neden olur. Bunun sonucunda, kauçuk-kurum jeli meydana çıkar. Bazı hallerde ise elastomere mekanik etki sonucunda düşük moleküllü bileşimlerle kimyasal reaksiyonlar gözlenebilir.

Radikal reaksiyonları kauçukta hidroperoksitlerin parçalanması ile de oluşur, çünkü doğal kauçukların endüstri çeşitlerinin çoğu belli bir derecede oksitlenmiştir. Bundan başka kauçuk molekülünde zayıf bağlar vardır, kauçuk ısıtılırken bu bağların kırılmasıyla makromoleküller parçalanır ve polimer radikalleri meydana çıkar. Diğer taraftan polimer radikalleri reaksiyon hızlandırıcıları etkisiyle de oluşturulur ve bu sırada meydana çıkan radikaller sonradan çeşitli reaksiyonlar oluşturur. Bu reaksiyonlar aşağıdakilerdir: makromoleküller arasında kimyasal bağların meydana çıkması(elastomerlerin yapılaşması), daha küçük uzunluklu moleküllerin meydana çıkması ile olan ana zincirdeki bağ kırılmaları(polimerlerin parçalanması), iki kat bağların sayısının artması ve lokalleşme yerlerinin değişmesi, sistemde olan küçük moleküllü birleşmelerle kimyasal reaksiyonlar ve oksitleşme. Çoğu durumda bu reaksiyonlar aynı anda oluşabilir ve birbirine bağlı olmayabilir. Fakat elastomerlerin fiziksel özelliklerinin değişmesi açısından bu reaksiyonlardan en önemlileri yapılaşma ve parçalanma reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonların önemine göre elastomerler iki kategoriye bölünürler: yapılaşan ve parçalanana. Eğer ana zincirde her karbon atomu en azından bir hidrojen atomu ile birleşmişse bu

elastomer yapılaşan elastomerdir. İzopren kauçuğu bu tür elastomerdir. Eğer ana zincirde her üç karbon atomunda bir yerdeğiştirici varsa bu tür elastomer dış faktörlerin etkisi ile parçalanır. Bu olay yerdeğiştiricilerin polarizasyon etkisi ile, yani sonuçta ana zincirdeki karbon atomları arasındaki bağların zayıflaması ile izah edilir. Bu sırada parçalanma herşeyden önce elastomerin ana zincirinin iki radikale bölünmesi ile başlar. Meydana çıkan radikaller düşük molekülü bileşiklerle birleşerek veya disproporsiyon aktif olmayan ürünlerin oluşması sonucunda kararlı duruma gelir. Sonuncu halde molekül kütlesinin azalması ile aynı zamanda iki kat bağlar oluşur.

Elastomerler ısıtılırken bunlarda tersinir ve tersinir olmayan değişiklikler meydana çıkar; bunlardan biri faz değişiklikleri, aşırı molekül yapılarının dezagrigasyonu(zincirlerin birbirinden ayrılması) sonucudur ve elastomer viskozite akım durumuna geçer. Viskozite akım sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda elastomerlerin molekül zincirlerinin termik parçalanmaları oluşur, küçük molekülü uçucu ürünler ayrılır ve bütün bu süreç zincire benzer radikal reaksiyonları ile devam eder. Açıkladığımız gibi, reaksiyonun ilk ani etkisinde en zayıf enerji bağına sahip olan yerlerde molekül zinciri kırılmaya başlar, örneğin dien elastomerlerinin parçalanması, monomer kısımları arasındaki dialil bağlarının kırılması ile başlar. Yukarıda açıkladığımız süreçlere göre hem oksijenin hem de ısı enerjisinin etkisine bağlı olarak kauçukların ve bunların temelinde olan reçinelerin yıpranması meydana çıkar. Hava oksijeninin elastomerlere etkisinin teknik olarak büyük bir önemi vardır. Çünkü onların hem yorulması hem de yıpranması sırasında ürünün kullanılma parametrelerinin gerekli olmayan değişikliklerini oluşturan oksitleşme reaksiyonlarıdır. Bu sırada peroksit, hidroperoksit, epoksit, hidroksil, karbonil, karboksil ve eter grupları meydana çıkar.

Yukarıda söylediğimiz tüm süreçler elastomerlerin yapılması ve işlem sırasında, yani plastifikasyon, şekil verme, vulkanizasyon v.s... sırasında meydana çıkar ve bunların doğası serbest radikalli süreçlerdir. İzopren kauçuğundaki ESR incelemelerinin sonuçlarını yukarıdaki açılardan inceleyelim:

İzopren kauçuğundaki ESR signalı muhtemelen farklı nedenlerden oluşmuş ve kararlı duruma gelmiş birkaç tür serbest radikallerin ESR spektrumlarının üstüste düşerek oluşturduğu bir spektrumdur(yani, polimerin farklı yapı bölgelerinde oluşan radikallerdir). Gerçekten de, bu sonuç, [131]'deki kısmen kristalleşen polimerler için bulunmuş sonuçları desteklemektedir. Saf örnekde dubletin ve katkılarla olan örnekde singletin gözlenilmesi birinci durumda güçlü heterojen, ikinci durumda ise yaklaşık homojen bir yapının olduğunu gösterir. Katkılarının

optimum miktarlarının dahil edilmesi, hem yaklaşık olarak eşit büyüklüklü hem de düzenlenmiş molekül ve aşırı molekül bileşimlerinin oluşmasına neden olur. Eğer bağ kırılmalarının ve serbest radikallerin oluşmasının amorf bölgelerde yani aşırı molekül bileşimlerinin sınırlarında meydana geldiğini gözönüne alırsak, yapıdaki farklılığın ESR spektrumundaki farklılığı meydana çıkarttığını söyleyebiliriz. Bu sonuçlar, izopren kauçuğu temelinde olan reçine karışımlarının dinamik-mekanik özelliklerinin incelenmesine ait deneysel değerleride kanıtlar[1].

433 K'den yüksek işlem sıcaklıklarında ve uzun süreli işlem süreçlerinde maddede şiddetli parçalanma başlar ve ayarlanamayan yapı değişiklikleri oluşur. Bundan dolayı birçok kauçuğun vulkanizasyonu $T < 433$ K'de ve çok küçük zaman sürecinde oluşturulur. Bizim sonuçlarımızda ise vulkanizasyon süreci(yapılaşma) çoğu kauçukda artık 353-373 K'den başlayarak şiddetlenir.

ESR spektrumunun $T_{işlem}$ 'e bağlılığı, valslamadan sonra ve düşük $T_{işlem}$ 'lerde paramanyetik merkezler meydana çıkmaya başladığını ve gözleendiği gibi, pikin eninin değiş tokuş daralması gözlenildiğini gösterir. İşlem sıcaklığını artırdığımızda serbest radikaller kauçuk örneğinde homojen dağılır ve homojen yapılaşmayı oluşturur. Bundan dolayı serbest radikaller arasındaki mesafe artar, değiş tokuş daralması kısmen azalır ve pikin eninin artması gözlenilir. Yüksek sıcaklıklarda ($T_{işlem} > 413$ K'den yüksek) ayarlanamayan yapı değişimleri başlar, serbest radikallerin dağılımı keyfi ve lokal olur, bundan dolayı yeniden ESR spektrumun eni azalır.

Yukarıda açıklanan molekül ve aşırı molekül yapı değişikliklerini, hem IR spektrumundaki bu süreçler sırasında meydana çıkan C=O gruplarına ait $1720-1750\text{ cm}^{-1}$ piklerine göre, ilave yapılaşma sürecinde oluşan C=C bağlarına ait 1645 cm^{-1} ve 1695 cm^{-1} piklerine göre hem de aşırı molekül bileşimlerinin sınırlarından oluşan IR ışınlarının saçılmasına göre inceledik. Gerçekten de antioksiteleştirici katkılar dahil edildiğinde ve belli bir $T_{işlem}$ değerinde C=O bağlarına ait piklerin optik yoğunluğunun azalması, C=C bağlarına ait piklerin optik yoğunluğunun ise artması gözlenir. Fon saçılması ise daha yoğun istiflenmeye ve daha homojen yapıya uygun olur. Bu sonuç da mikroskopik incelemelerin sonuçları ile uyuşmaktadır.

Yukarıdaki incelemeler hem molekül kütlelerinin büyüklüğü ile farklı olan hem de oksijen içeren grupları olan diepoksisisilan [$\alpha - w - di(\gamma - glisidiloksipropilmetilfenilsilan)$] katkısı ile

devam ettirilmiştir. Girişte belirtildiği gibi, bu katkı ve benzerlerinin seçilmesi silisyumun anorganik bileşimlerinin bazı polimer sistemlerinde plastifikatör ve doldurucu gibi kullanılması nedeniyledir. Yukarıdan görüldüğü gibi, kloropren kauçuğunda çok komponentli spektrum gözlenir, yani bu tür spektrum daha aydınlatıcıdır ve spektrumdaki katkılara kadar olan en küçük değişiklikleri bile gözleyebiliriz. Örneklerin yapılması, ESR ve IR spektrumlarının gözlenmesi yöntemleri yukarıda gösterilmiştir. Diepoksisilan miktarı %(0-10)'dur.

Bütün örneklerde karmaşık çok komponentli spektrum gözlenir. Saf kloropren kauçuğundan farklı olarak izotrop aşırı ince yapısına sahip olan 7 komponentli spektrum yerine, katkılardan sonra izotrop aşırı ince yapıya sahip yeni bir spektrum(yani "ilave") ve çok geniş ve $g \approx 2.0$ olan asimetrik signal gözlenilir. Bu spektrumlardan tipik bir tanesi şekil 2.4a'da görülmektedir. Gözlenmiş bu karmaşık spektrumu daha ayrıntılı olarak inceleyelim.

Merkezi dar pik $g=2.0003 \pm 0.0005$ ve $\Delta H_m = 0.9 \pm 0.05$ mT ile karakterize edilir, bu parametreler hem T_{islem} 'e hem de %10 kütle yüzdesinin dışında silisyum organik bileşiğin miktarına bağlı değildir, yalnız %10 kütle miktarında $\Delta H_m = (1.1-1.4)$ mT'ya kadar büyür "İzotrop" spektrumun bütün komponentleri için spektrumun spesifik enleri aynıdır ve $\Delta H_m = (1.2-1.4)$ mT'dır, aşırı ince yapının katsayısı da aynıdır ve $(8.5-9.0)$ mT'dır. Geniş pikin eni hem katkılarının miktarına hem de T_{islem} 'e bağlı olarak kesin olarak değişir, $(30-60)$ mT aralığında ve katkılarının miktarı arttıkça artar, fakat T_{islem} arttıkça azalır(vulkanizasyondan dolayı olabilir). Sıcaklık 77 K'ne kadar azaldığında bu signalin eni pratik olarak iki defa azalır.

"İlave spektrum" yalnız valslamadan sonra yapılan örneklerde oluşur ve iki tür meydana çıkar: pratik olarak örneklerin yapılma doğasına bağlı olarak değişen komponentler sayısı olan izotrop spektrum(aşırı ince yapısı, $(8-9)$ mT aralığında değişir) ve merkezi spektrumdan $(7-7.5)$ mT mesafesinde olan asimetrik pik olarak gözlenilir(Şekil 2.4b). Bütün bu piklerin şiddeti ve lokal yerleşmesi keyfidir(yani, merkezi pikden her iki tarafa kayabilir), fakat aşırı ince yapı katsayısı pratik olarak değişmez. Düşük manyetik alanlarına ait olan ve ayırt edilmiş birinci komponentin merkezi dar pike olan mesafesi $(1.8-2.5)$ mT 'ya eşittir ve yüksek manyetik alanları için ise $(8-9)$ mT 'dır. Bazen bu kayma o kadar büyüktür ki, ek komponentler, merkezi dar komponentler örtülür ve iyi ayırtedilmeyen dublet gözlenilir(Şekil 2.4c). Bu komponentlerinde eni, katkılarının miktarı büyüdükçe 1-2'den 2.5 mT 'ya kadar

büyür. Temel değişiklikler hem eni dar ve büyük olan piklerin şiddetinde, hem de "izotrop" ve "ilave" spektrumların komponentlerinin şiddet oranlarında gözlenilir.

Dar pik: a)İngrediantlarsız, vulkanizasyonlaştırıldığında diepoksisisilanın %3 kütle miktarında paramanyetik merkezlerin konsantrasyonu maksimumdan geçer ve %10 kütlede ise düşmeye başlar. Bu katkı miktarında paramanyetik merkezlerin konsantrasyonu(N) hatta saf örnekden de düşük olur(Şekil 2.5). $T_{işlem}$ arttıkça katkıların bütün miktarlarında değişme eğrilerinin karakteri korunarak paramanyetik merkezlerin konsantrasyonu(N) kesin olarak artar. Yalnız $T_{işlem}=433$ K 'de kesin olarak düşme gözlenilir. %3 kütle miktarında gözlenilen extreme durum parafin ve niozin ingrediantları dahil edildiğinde daha da açık görünür. $T_{işlem}=433$ K'de paramanyetik merkezlerin konsantrasyonu(N), dört defa diğer $T_{işlem}$ 'lere göre bütün katkı miktarları için büyük olur; b)Valslamadan sonra %3 kütle miktarında bütün $T_{işlem}$ 'lerde minimum gözlenilir. Parafin ve niozin dahil edildiğinde kauçukta kararlı durum oluşur, paramanyetik merkezlerin konsantrasyonu(N) sürekli azalır(katkıların miktarı arttıkça), fakat, %3 kütle miktarında minimum gözlenilir($T_{işlem}=433$ K). $T_{işlem}$ büyüdükçe paramanyetik merkezlerin konsantrasyonunun(N) artma eğilimi gözlenilir(Şekil 2.6).

Geniş Pik: a)Vulkanizasyondan sonra spektrumdan kararlı ve kesin kanuna uygunluklar gözlenilir-%3 ve %6.5 kütle miktarlarına kadar, düşük ve yüksek işlem sıcaklıklarında minimum, fakat %6.5 kütle miktarından daha büyük değerler için paramanyetik merkezlerin konsantrasyonunun(N) kesin artması(7-8 defa) gözlenilir. Parafin ve niozin dahil edildiğinde de bu orantılıkların karakteri değişmez, fakat bu sonuncu durumda paramanyetik merkezlerin konsantrasyonu(N) her zaman biraz büyük olur (Şekil 2.7). Aynı tür benzerlik fakat daha zayıf olarak, her pik için de gözlenilmektedir. $T_{işlem}$ arttıkça paramanyetik merkezlerin konsantrasyonu(N) artar, fakat 433 K'de kesin azalma oluşur(Hatta, N saf örneğinkinden düşük olur). Bu olay ingrediantlar dahil edildiğinde daha da açık gözlenir; b)Valslamadan sonra silisyum organik bileşiğin miktarı arttıkça paramanyetik merkezlerin konsantrasyonu(N) artar, fakat 280 K 'de yine de %3 kütle miktarında minimum gözlenilir. Katkıların bütün miktarları için $T_{işlem}$ arttıkça paramanyetik merkezlerin konsantrasyonu(N) artar. İngrediantlar dahil edildiğinde her zaman paramanyetik merkezlerin konsantrasyonu(N) 2-3 defa daha büyüktür(Şekil 2.8)(%10 kütle miktarının dışında). $T_{işlem}=433$ K'de paramanyetik merkezler pratik olarak gözlenilmez, yalnız %10 kütle miktarında tam olarak farklı ve dar bir pik gözlenilir. Divinilnitril kauçuğunda aşırı ince yapının olmaması, kauçuğun yapılma sürecinde etki eden mekaniksel işlem sonucunda kimyasal bağların kırılmasından dolayı oluşan çiftleşmemiş elektronların karbon atomları üzerinde güçlü bir

şekilde lokalleşmesinden ve çevresinde bulunan yandaş protonlarla karşılıklı etkide olmamasından kaynaklanır. Yukarıda söylediğimiz gibi, kloropren kauçuğundaki 7 komponentli ESR spektrumu çiftleşmemiş elektronların karbon atomundan klor atomuna doğru yerdeğişmesi ve klor atomunun çekirdeği ($I=3/2$) ile karşılıklı etkisinin sonucudur. Bu sırada aşırı ince yapı çizgilerinin sayısı $(2nI+1)$ olmalıdır. Neticede, 7 komponentli spektrum çiftleşmemiş elektronlarla iki klor atomun çekirdekleri arasındaki ($n=2$) karşılıklı etkisi ile izah edilebilir. Aşırı ince yapısının izotropluğu ise her iki klor çekirdeğinin eşdeğer olduğunu belirtir. Bu sonuç aşırı ince yapı komponent şiddetleri oranının iki eşdeğer çekirdek için olan kuralı ile $de(1:2:3:4:3:2:1)$ kanıtlanır[168]. Bu orandan çok küçük sapmalar, muhtemelen atomların çekirdekleri ile karşılıklı etkisi sebebiyledir. Çünkü çiftleşmemiş elektronlar artık yandaş zincirlere doğru yerdeğiştirmiştir. Silisyum organik bileşikleri dahil edildiğinde bu sapmalar daha önemli olur. Bu sonuçlar, katkıların bağlayıcı faktör değil doldurucu gibi etkilediğini kanıtlar. Gerçekten, bir taraftan ana zincirdeki bağların kırılmasıyla serbest elektronların konsantrasyonunda artma(Şekil 2.9a'da dar pik), diğer taraftan geniş pike ait olan paramanyetik merkezlerin konsantrasyonunda artma gözlenilir. Buradan şöyle bir sonuç çıkarmak mümkündür, geniş pik hem peroksit radikallerinin oluşması(çiftleşmemiş elektronların oksijen molekülünün çiftleşmemiş elektronları ile spin-orbital karşılıklı etkisinin güçlenmesi) hem de silisyum organik bileşmenin oksijen içeren anyon radikallerinin oluşması nedeniyledir. Gerçekten de spektrumun merkezi dar komponentinin spin-orbital karşılıklı etkisi ve değiş tokuş daralmasının kısmen zayıflamasının sonucunda pikin eninin büyümesi bu sonuncu düşüncüyü destekler. Diğer taraftan, sıcaklık düştükçe spin-örgü karşılıklı etkileri zayıflar ve gerçekten de geniş pikin eni küçülür.

Hem aşırı ince yapıli merkezi dar ve geniş pikleri oluşturan serbest radikallerin yukarıda söylenen oluşma mekanizmaları ve hem de farklı faktörlere bağıli olarak N/N_{st} (burada $N_{st}=5.4 \times 10^{15}$ spin-standart numunedeki spinlerin sayısıdır) oranına bağıllığından ESR deneylerinden alınan sonuçları genelde aşağıdaki gibi inceleyebiliriz: Silisyum içeren bileşme doldurucu rolü oynayarak çok sayıda kırılmalara neden olur, bu da katkı miktarlarının ve $T_{işlem}$ 'in artması ile dar pike ait paramanyetik merkezlerin konsantrasyonunun(N) artmasından görölür. Gerçektede bu bileşmenin molekül hacminin büyüklüğünde bu süreci hızlandırır. Netice de aşırı molekül yapısı boyutlarına göre eşitlenir, yani polimer yapı bakımından daha homojen olur. Sonraki polimerizasyon ve vulkanizasyon süreçleride bu nedenden kolaylaşır.

Düzenlenmiş vulkanizasyon ağının oluşması nedeniyle, vulkanizasyondan sonra klor çekirdekleri tamamen eşdeğer durumlarda yerleşir ve neticede tam izotrop spektrum

gözlenilir(Şekil 2.9c). Yalnız valslama sürecini geçen örneklerde izotroplukta önemli derecede sapmalar gözlenilir, yani aşırı ince yapı komponentlerinin hem şiddetleri oranı, hem de aralarındaki mesafe kesin olarak değişir. Diğer taraftan "ilave" spektrumda izotrop spektrumdan biraz farklı aşırı ince yapı katsayısına sahip olan, fakat bu izotrop spektrumun pikleri ile çift-çift yerleşen bir spektrum gözlenilir. Bu söylenenleri kauçuğun mekanokimyasal işlemi ile açıklayabiliriz. Valslama süresinde örnekde keyfi olarak kararlı duruma gelen düzenlenmemiş kimyasal bağ kırılmaları gözlenilir. Bu nedenle malzemenin hacminde aynı zamanda boyutlarıyla farklılaşan keyfi oluşumlar meydana gelir. Neticede, klor çekirdekleri eşdeğer olmayan durumda olur ve çiftleşmemiş elektronlar bu eşdeğer olmayan çekirdeklerle karşılıklı etkide bulunurlar. Bundan dolayı [131]'den de belli olduğu gibi, farklı yapı birimlerinde lokalleşmiş çiftleşmemiş elektronlar birbirinden önemli derecede farklı olan ESR spektrumlarını oluşturur. Yani hem spektrumun şekli ve parametreleri, hem de paramanyetik merkezlerin toplanma ve yokolma kinetikleri çiftleşmemiş elektronların lokal çevresine bağlı olur. ESR spektrumunda "ilave" komponentlerin meydana çıkması da kauçuk yapısının aşırı molekül büyüklüklerinin homojensizliğini destekler. Silisyum organik bileşme kauçukta diepoksisilanın yapısında olan oksijen içeren gruplar ve oksijenin iştiraki ile komplekslerin ve kimyasal bileşimlerin oluşmasına neden olur. Neticede, iki tür olay meydana çıkar: Bir taraftan aşırı molekül oluşumlarının boyutlarına göre kloropren kauçuğunun yapısının homojenleşmesi, diğer taraftan ise, serbest radikalli süreçlerin değişmesi. Eğer serbest radikalin elastomerlerin radikal polimerizasyonundaki uyarıcı rolünü gözönüne alırsak[44], serbest radikaller iki rekabet edici süreçlere(radikal polimerizasyon ve oksitleşme reaksiyonları) iştirak eder. Bu tür ilk tarih(prehistory-doğası olan kauçuk, yani belli aşırı molekül yapıya ve serbest radikal merkezlere sahip) sonradan vulkanlaştırıldığında serbest radikallerin belli bir kısmı oksitleşme zincirini devam ettirir ve malzemenin özelliklerini kötüleştirir, diğer kısmı ise, radikal polimerizasyonda iştirak eder. Sonuçta, pozitif ya da negatif etki yukarıda açıklanmış üç faktörün süperpozisyonundan oluşur. Vulkanizasyon süresinde oksijenin iştiraki ile meydana çıkan radikallerin kayıp olması bu serbest radikallerin tamamen oksitleşmiş hale geçtiğini gösterir. Bu tür radikallerin konsantrasyonu büyüdükçe kauçuk daha fazla oksitleşir(diepoksisilanın ve SeO_2 'nin büyük miktarlarında) ve özelliklerini kaybeder. Tersine vulkanizasyondan sonra izotrop çok komponentli spektrumun gözlenmesi çiftleşmemiş elektronların kauçuğun yapısında kararlı duruma geldiğini kanıtlar. Hem de vulkanizasyon ağı mükemmel oldukça aşırı ince yapısının izotropluğu iyileşmelidir. Gerçekten de bu olay diepoksisilanın %3 kütle miktarında kauçuğu valsleyip sonra ise vulkanlaştırdığımızda açık olarak gözlenir. Bu şartlarda en uygun boyutları olan, önceden mevcut düzenli aşırı molekül oluşumunun yapıda olması muhtemelen

vulkanizasyon derecesinin artmasına neden olur. Bu durumda, kauçuk temelinde olan reçinenin yapısı homojen olur ve bunun fiziko-mekanik ve kullanılma özelliklerinin iyileşmesini sağlar.

Görüldüğü gibi, diepoksisilan katkıları ile olan kloropren kauçuğunun deneysel incelenme sonuçları, serbest radikallerin ve oksijenin, malzeme özelliklerinin yapılma, işlem ve kullanılma süreçlerindeki önemli rolünü kanıtlar.

Yukarıdaki düşünceler kullanılmış kauçuk örneklerinde IR spektrumlarının incelenmesi sonuçlarını da kanıtlar. Katkıların dahil edilmesi iki olayı ortaya çıkarır: $C=C$, $C=O$ bağlarına ait piklerin optik yoğunluklarının değişmesi ve aşırı molekül oluşumlarının sınırında IR ışınlarının saçılması. Bu sırada silisyum içeren bileşiğinin %3 kütle miktarında $C=O$ bağlarına ait piklerin optik yoğunluğu minimum, $C=C$ bağlarına ait pikin optik yoğunluğu maksimum ve belli bir aralığındaki λ 'ya bağlı saçılmanın en büyük olduğu açıklanır. Eğer IR ışınlarının aşırı molekül oluşumunun sınırlarından saçılması nedeniyle olduğu düşüncesini gözönüne alırsak[8, 9, 129], aşağıdaki açıklama yapılabilir: Katkının %3 kütle miktarında boyutları 2-25 μm olan aşırı molekül oluşumları meydana gelir, disperslik azalır, bu da sonradan vulkanlaşma süresinde vulkanizasyon ağının iyileşmesine yardımcı olur. Bu sırada dışarıdan etkiyen yük(gerilim) malzemenin yapısında homojen dağılır, malzeme yıpranma ve parçalanmaya karşı daha istikrarlı olur. Diepoksisilan katkılı kloropren kauçuğunun ESR ve IR spektrumlarının sonuçları hem mekanik ve elektriksel istikrar özelliklerinin hem de kullanılma parametrelerinin incelenmesi için yapılmış deneylerle desteklenmektedir(Şekil 2.10)[6, 8]. Bu tür kauçuklar temelinde yapılmış reçine karışımları en iyi kullanılma parametrelerine sahip olur.

Kauçuklardan elde edilmiş deneysel verilerin yukarıdaki incelemesini aşağıdaki gibi sonuçlandırmak mümkündür. Bu tür incelemeler kaynaklarda mevcut olmasına rağmen, bütün ESR spektrumları sert dış faktörlerin etkisi ile oluşan paramanyetik merkezin nedeniyle ve bu kauçukların yapılma ve işleme süreçlerinden sonraki ESR ve IR incelemeleri incelenmemiştir. Serbest radikalli paramanyetik merkezleri ve IR-spektrumlarındaki değişiklikler gözlenilmemiştir. Bu türlü düşüncelerin olmasına rağmen, bu paramanyetik merkezleri ve yapı değişiklikleri ikinci dereceli süreçlerdir fakat yukarıda, görüldüğü gibi, bu süreçler hem polimerin yapılma ve işlem süreçlerinin, hem de yıpranma ve parçalanma süreçlerinin(aynı zamanda, oksitleşme süreçlerinin) karakteristiği olabilir. Neticede, hatta kauçukların yapılma sürecinde yıpranma ve parçalanmanın ilk etkileri meydana çıkar. Kimyasal bağların kırılması,

yüksek reaksiyon kabiliyetli ve yıpranma zincirini devam ettiren serbest radikallerin oluşması gözlenir. Serbest radikallerin yerleştiği yerlerde komşu makromoleküllerin kimyasal bağları uyarılır ve kırılma olasılığı artar(kırılma aktivasyon enerjisi azalır) ve termik fluktuasyonu ile zincirlerin kırılma reaksiyonu kolaylaşır(Zhourkov teorisi). Bu serbest radikallerin çoğu amorf bölgelerde lokalleşir ve yıpranma buradan başlar. Divinilnitril kauçuğundan kloropren kauçuğuna geçtikçe ESR spektrumu basit singletten çok komponentli spektruma geçer bunu da çiftleşmemiş elektronların zincirin yandaş gruplarıyla(eğer yan dallarda elektronegatifliği büyük olan atomlar varsa) daha güçlü karşılıklı etkilerde olması ile açıklarız. ESR ve IR spektrumlarının incelenmesiyle, sistemde oksijenin miktarı arttıkça oksitleşmenin diğer süreçlere göre daha önemli bir rol oynadığı belli olur. Katkıların ilave edilmesi hem antioksidant rolü oynayarak serbest radikallerin miktarını azaltır hem de kauçukların molekül ve aşırı molekül yapısını değiştirir(kauçuğun yapısı daha homojen olur, kauçukta sonraki vulkanizasyon ağının oluşması için bazı şartlar vardır). Bir taraftan, serbest radikallerin konsantrasyonu ile yapı değişimleri arasında, diğer taraftan fiziko-mekanik, elektriksel etkiler ile kullanılma parametrelerinin değişimleri arasında bağlantı gözlenilir. Buradan şu önemli sonuç çıkabilir: kauçuk ve reçine malzemesinin yapılmasına kadar, malzeme "gerekli olmayan" bilgiye(yapı) sahip olur, bu da onun sonraki yıpranma ve parçalanmasını sağlar.

Serbest radikalın konsantrasyonunun azalması ile dinamik-mekanik ve elektriksel özelliklerin iyileşmesi gibi bir ters bağlantı gözlenir. Kauçuk ve reçinelerin kalitesini açıklamak için bu sonuçla desteklenen bir yöntem önerebiliriz: Kauçuklarda ESR ve IR "bulanıklık" spektrumlarının ölçülmesi ve bu çalışmada sunulan korelasyonun kullanılması.

Bu sonuçlarda kauçuklarda yapının, serbest radikallerde konsantrasyonun, dinamik-mekanik ve elektriksel istikrarlarının sıcaklığa ve katkıların miktarına extreme olarak bağlılığı çok önemlidir. Katkının etkisi aşırı molekül oluşumunun yüzeylerini tek tabaka ile örtmesidir, sonraki miktarlar ise ikinci faz oluşturur ve polimerin özelliklerinin kötüleştirir. Sonuçta, katkıların belli miktarlarında polimerin amorf-kristalin yapısının en uygun oranı oluşturulur, yani en iyi dinamik-mekanik, elektriksel ve kullanılma özellikleri oluşturulur. Neticede, kauçuk ve bunlar temelinde yapılan reçine kompozitlerinin özelliklerini amaca uygun olarak değiştirmek mümkündür.

2.2 PP Temelinde Olan Bazı Polimer Kompozitlerinin Yapısı, Spektroskopik ve Dinamik-Mekanik Özelliklerinin Karşılaştırılması ve İncelenmesi

Son yıllarda demir-filiz rezervlerinin tükenmesinden dolayı suni malzemeler arasında sentetik polimerlerin daha geniş kullanılması ve polimer fiziğinin sürekli olarak gelişmesi sonucu bazı çözülmemiş problemler ortaya çıkmıştır. Bunlardan en önemlilerinden ikisi aşağıdakilerdir[126, 168]:1)Polimere dahil edilen katkıların, yani polimer katkılarının, etki mekanizmalarının araştırılması(bu, polimerler dış faktörlerin etkisine maruz kaldığı zaman, polimerlerin yıpranmasını önlemek açısından önemlidir); 2)Polimerlerin özelliklerinin bazı faktörlere(katkıların miktarı, sıcaklık, yapıma teknolojisi v.s...)bağlı olarak extreme(yani maximumdan ve minumumdan geçmesi) değişim mekanizmalarının bulunması(bu ise, polimer ve polimerden yapılmış malzemelerin üretiminden önce optimum teknolojisinin(katkının miktarı, sıcaklık v.s...)seçilmesi açısından önemlidir). Birinci problem birçok polimerler için araştırılmış ve önemli sonuçlar bulunmuştur. Buna rağmen birçok soruya tam olarak cevap bulunmamıştır. Aynı örneklerin hem dinamik-mekanik özelliklerini ölçerek hem de spektroskopik yöntemlerle inceleyerek birçok soruya cevap almak mümkündür. Bu yapı yöntemlerinden bulunan sonuçlar mikroskoptan gözlenen yapı ile karşılaştırarak yapıdaki değişim mekanizmaları açıklanabilir ve dinamik-mekanik özelliklerle aralarında bir bağlantı kurulabilir. İkinci problemin tamamen doğru açıklaması son yıllara kadar yapılmamıştı[9]. İlk kez bu iki problemi birleştirerek spektroskopik, mikroskopik yöntemleri ile dinamik-mekanik özelliklerinden bulunan sonuçları karşılaştırarak Abdullayev ve diğerleri[10] tarafından iki kavram[9, 10] ortaya atılmış ve birçok polimer için bunlar kanıtlanmıştır. Bu kavramlardan birincisinde hiçbir etkiye uğramamış polimerlerde belirli boyutlu düzenli oluşumlar(aşırı molekül oluşum) vardır. Bunlar maddenin sonuç yapısını yani maddenin özelliklerini belirler(örneğin, kristalleşme sırasında kristalleşme merkezi rolü oynarlar). Bunlar farklı örnekler için farklıdır ve dış faktörlerin etkisi ile de farklı bir yapı oluştururlar. Bu kavramda katkıların efektif etkisi, bu düzenli oluşumlarının yüzeyini katkıların bir kat tabaka ile örtmesidir. Düzenli oluşumlarının yüzeyindeki sonraki katlar ise ikinci faz oluşturur. Bazı polimerler için, örneklerin IR ölçülerinin mikrofotograflar ile karşılaştırılması bunu doğrulamış ve polimerlerin özelliklerinde gözlenen tüm extreme durumların açıklanmasına olanak vermiştir. İkinci kavram, hem birinci kavramın devamı hem de onun kanıtlanmasına yardımcı olmuştur. İkinci kavrama göre, polimerlerin gerçek yapısı düzenli ve düzensiz yapıdan ibarettir ve bunların özellikleri tam olarak birbirinden farklıdır. Örneğin, kırılma indisi farklıdır ve bu düzenli ve düzensiz yapıların sınırında IR ışın saçılır. Bu saçılma iki tür mekanizma ile bulunur: a)) λ , a boyutlu oluşumlar(aşırı molekül oluşum) ışımanın dalga boyundan(λ) çok büyük olduğunda, ışının neutral(λ 'ya bağlı olmayan) saçılması ve $\lambda \cong a$ oluşumlarının sınırından $\sim 1/\lambda^2$ ile orantılı olan Rayleigh-Jeans saçılması. Bu kavramlar gözönüne alınarak, düzenli bölgelerin(aşırı molekül oluşumları)boyutları

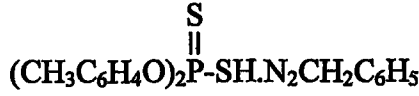
belirlenebilir. Neticede, mikroskopta gözlenilen boyutlarla karşılaştırılarak dinamik-mekanik özellikleri açıklanabilir.

Son yıllarda özellikleri değiştirilebilen kompozitlerin bulunması problemi günceldir. Bunlardan polimer-polimer kompozitleri çok önemlidir, çünkü yukarıda söylediğimiz kavramların polimer-polimer kompozitleri için geçerli olduğu kanıtlanmamıştır. Bu tezde incelenecek olan kompozitlerin bazı özellikleri biz ve diğer araştırmacılar tarafından daha önce araştırılmıştır, fakat birçok önemli problemlere tam olarak bakılmamış ve birçok soruya cevap bulunmamıştır[129]. Örneğin, polimer kompozitlerinde neutral ve dalga boyuna bağlı olan saçılmalar araştırılmamış(yani yukarıda bahsettiğimiz birinci kavrama tamamiyla bakılmamıştır). Öte yandan IR spektrumunda tek iki pikin optik yoğunluğunun değişmesi incelenmiş, amorf ve kristalin bölgelerdeki grupların titreşimlerine uygun önemli piklerin değişmesi incelenmemiştir. KTF(krezilditiofosfor asidinin amino kompleksi) ve PE katkılarının PP'de durumları açıklanmamıştır. Yani konu yukarıda bahsettiğimiz polimer fiziği için önemli olan iki kavram bakımından çözülmemiştir. Bu bölümde bu soruların cevabı araştırılacaktır.

2.2.1 Örneklerin hazırlanması ve deneysel yöntemler

Deneylerde PP temelinde yapılmış iki kompozit kullanılmıştır:1)PP/DYPE kompoziti, yani polimer-polimer kompoziti. Bu tür kompozit kullanmak, hem yapı bakımından, yani birbirine mümkün olduğu kadar yakın olan ve yapısı aynı kimyasal kanununa uygun olan polimerlerden kompozit yapmak; hem de ekonomik bakımdan yani polimer atıklarını kullanma açısından önemlidir. PP'de % 0-80 kütle miktarı olarak DYPE'nin miktarı değiştirilmiştir. PP/DYPE karışımlarından 470K sıcaklığı olan presde(presleme süresi 15 dakikadır) kalınlığı 100-200 µm olan tabakalar alınmıştır. Eğer elde edilen polimer örneği hızlı olarak soğutulursa yapısı küçük boyutlu düzenli oluşumlardan meydana gelir ve polimer örneği optik berraklığa sahip olur. Bundan dolayı biz polimer örneklerini hızla soğutma yöntemi ile(yani hızlı bir şekilde soğutarak-soğutma hızı 2000K/dak olarak, polimer örneği AL-folya ile birlikte su-buz karışımına bırakılmıştır) elde ettik. Kompozitlerde DYPE'nin miktarı (0, %20, %30, %40, %50, %60, %70, %80) arttıkça buna uygun olarak, PP miktarı azaltılmıştır. 2)PP/KTF kompoziti*. KTF 'in kimyasal denklemi aşağıdaki gibidir:

* Bu polimer örnekleri Azerbaycan Bilimler Akademisi-Fizik Enstitüsünde hazırlandı.



KTF'in katkı olarak seçilmesinin iki nedeni vardır: 1) Bileşiminde polar fonksiyonel gruplar vardır ve bunlar sıcaklık ve fotoetkileri ile polimerdeki oksitleşme süreçlerini engeller; 2) Bu tür kompozitlerin dinamik-mekanik özellikleri çok ayrıntılı incelenmiştir[5, 45]. KTF 'in PP'ne katılması şu şekilde yapılmıştır: Toz şeklinde KTF ve PP 'nin çözeltide mekaniksel olarak karıştırılması ile homojen bir karışım elde edilmiştir. Bu karışımdan 443K sıcaklığında ve 15MPa basıncında sıcaklığı olan presleme yoluyla kompozit yapılmıştır. Mekanik dayanıklılık [147]'deki yöntemle incelenmiştir. Ani mekanik dayanıklılığın değeri $\tau=1$ s.'ye uygun olarak alınmıştır. IR spektrumları FTIR spektrometresinde, mikroskopik incelemeler Olympos polarizasyon mikroskopunda, γ -ışınma, Co⁶⁰ kaynağında** 10cm uzaklıktan 5 dakika, 45 Cürilik yapılmıştır. Örneklerin kristalleştirilmesi 373K (3 saat) ve 413K (3 saat)'de yapılmıştır.

2.2.2 Deneysel sonuçlar

Her iki kompozit için dinamik-mekanik özellikleri tam olarak incelenmiştir[4, 45]. Bu özelliklerin diğer özelliklerle karşılaştırılması için bütün ölçümler aynı polimer örneğinde yapılmış ve (1.26) denklemi ile incelenmiştir. Buna göre $\log \tau$ 'nın σ 'ya bağlılığı bu kompozitler için Şekil 2.11a-b'de gösterilmiştir. Buradan, kompozitlerin yıpranmasının Zhourkov'un termofluktuasyon teorisine[147] uygun olduğu görülmüştür. Exponansiyel bağlılık $T=163\text{K}$ 'de alınmıştır, ve her düz çizgi KTF'in ve DYPE'nin bir miktarına uygundur. Bu düz çizgilerden exponansiyel ifadede bulunan U_0 ve γ hesaplandığında, U_0 'ın tüm durumlar için aynı olduğu görülür, yani yıpranma mekanizması aynıdır. Değişen yalnız yapıya bağlı olan γ parametresidir. Ayrıca, farklı dış faktörlerin etkisi ile polimer kompozitlerinin yapısı değişir ki, bu da kompozitlerin dinamik-mekanik ve diğer özelliklerini değiştirir. Şekil 2.12'de σ 'nın KTF 'in ve DYPE 'nin miktarına bağlı grafiği gösterilmiştir. Buradan görüldüğü gibi, kırılma gerilmesinin değeri, miktara bağlı olarak maximumdan geçer. Yani bu kompozitlerde de bizim ve diğer yazarların gözlediği extreme durum gözlenir. Bu ölçülerden iki sonuç çıkar: 1) γ 'nın değişimine göre kompozitlerin yapılarının değişmesi; 2) kompozitlerin özelliklerinin extreme durumları. Polimerlerde olduğu gibi polimer-polimer

** Polimer örneklerinin γ -ışınlanması ÇNAEM'de yapıldı.

kompozitlerinde de bunları kanıtlamak için bu çalışmanın giriş bölümünde sınıflandırılan geniş yapı incelemeleri yapıldı.

Her iki kompozitte yapılan IR incelemelerinin sonuçları şunlardır: her iki kompozitin IR spektrumları karşılaştırıldığında yeni pikler gözlenmez, yani komponentler arasında göze çarpan kimyasal etkileşme yoktur. Bu durum, örneğin, PP/DYPE 80/20 kompozitinin IR spektrumundan görülebilir(Şekil 2.13). Bu spektrumun analizi, DYPE'ne ait olan 727cm^{-1} pikinin tam(saf) olarak gözlemlendiğini ve PP/DYPE 'nin piklerinin ayrı ayrı gözlemlendiğini ve yeni piklerin gözlenmediğini gösterir. Spektrumların değişmesi, neutral saçılmanın , amorf ve kristalin bölgelerdeki grupların titreşimlerine ait piklerin, oksitleşme süreci ile ilgili olan piklerin, hidroksil gruplarına ait piklerin ve dalga boyuna bağlı olan Rayleigh-Jeans saçılmasının değişmesi ile karakterize edilecektir. Bu özellikleri her iki kompozit için ayrı ayrı inceleyelim: 1)Neutral saçılma: $500\text{cm}^{-1}(20\mu\text{m})$ 'de neutral saçılma saf PP için maximumdur(%10-15 daha çok). DYPE ve KTF katkıları ile olan kompozitlerde ise orantılı bir şekilde azalır. Dalga boyu küçüldükçe neutral saçılma azalır, fakat Rayleigh-Jeans saçılması oluşur ve artmaya başlar. Bu saçılma dalga boyu küçüldükçe büyür. Bu olayın maximum karakteri DYPE'nin %20-30 miktarında oluşur. PP/KTF kompozitlerinde bu daha açık görülür. Örneğin, neutral saçılmanın farkı %15-20'dir ve yine de en karakteristik kompozitler %0.25-0.30'dadır. Burada, hem dinamik-mekanik özelliklerin hem de spektroskopik karakteristiklerin katkı miktarına bağlılığının önce extreme halden düştüğüne sonra ise biraz artarak extreme hale yaklaştığına dikkat etmek gerekir. Bu sonuçlar, girişte belirttiğimiz kavrama göre bu şekilde açıklanabilir. Saf PP'de hızla soğutma yapılmazsa büyüklüğü $25\mu\text{m}$ 'den büyük olan aşırı molekül oluşumlar meydana gelir ve saf PP örneği bu tür oluşumlardan ibarettir. Ancak DYPE ve KTF katkıları ile olan kompozitlerde daha küçük oluşumlar yani $25\mu\text{m}$ 'den küçük oluşumlar daha fazladır. Bunların ölçüleri yaklaşık olarak 2-25 μm arasındadır. Bu sonuçlar kristalleşme süreçlerini belirleyebilir. Öte yandan kompozitin tüm özellikleri farklı olmalıdır ve bu durum bizim tarafımızdan dinamik-mekanik özelliklerle de gözlenmiştir(Şekil 2.12). 2)Amorf ve kristalin bölgelere ait grupların piklerinin analizi: Bu analiz[42]'e göre yapıldı. Şekil 2.13'den görüldüğü gibi amorf ve kristalin bölgelere ait olan (716cm^{-1} ve 731cm^{-1}) piklerini DYPE/PP kompozitinde ayırt etmek mümkün değildir, bu pikler birlikte 727cm^{-1} 'de gözlenir. Bu durum, kristalin ve amorf bölgelerin miktarlarını pikler yardımı ile karşılaştırmaya imkan vermez. Fakat katkıların miktarına bağlı olarak 727cm^{-1} pikinin değişmesi ile üç önemli sonuç çıkar: a)Deneysel sonuçlardan elde edilen bu pikin optik yoğunluğunun(D) değişimi Çizelge 2.1'de verilmiştir. Buradan görülür ki D_{maksimum} , 80/20 kompoziti içindir, yani PP'de aktif olarak yalnız dahil edilmiş DYPE'nin %20'si iştirak

eder geride kalanı ise ikinci faz gibi yığılarak efektif olmaz ve bu kompozitin özelliklerini kötüleştirebilir; b) Öte yandan bu pikin optik yoğunluğu ile DYPE'nin kompozitteki miktarı tayin edilebilir. Bu sonuç sadece DYPE katkıları için doğrudur. Aynı zamanda tüm polimer-polimer kompozitlerinde katkının herhangi bir piki temiz(saf) çıkarsa bu pike göre katkının miktarı tayin edilebilir. Eğer katkıların amorf bölgelerde yığıldığını dikkate alırsak, o zaman amorf-kristalin oranını bulabiliriz; c) 727 cm^{-1} piki sadece PP/DYPE'nin 80/20 oranında tam temiz(saf) olarak gözlenir. Fakat PP/DYPE'nin diğer oranlarına geçtikçe bu pik ayrılır(720 cm^{-1} ve 736 cm^{-1}), yani hem amorf piki 716 cm^{-1} 'den 720 cm^{-1} 'e, hem de kristalin piki 731 cm^{-1} 'den 736 cm^{-1} 'e doğru yer değiştirir. Buda katkının ikinci fazının temel polimerde(PP) farklı yerleşmesi şeklinde açıklanabilir. Bu açıklamalar polimer-polimer kompozitlerinin alınma teknolojisi için çok önemlidir. Çünkü en uygun oranın bulunması hem kompozitin gelecek molekül ve aşırı molekül yapısını hem de burada oluşan oksitleşme sürecinin şiddetini tayin eder.

C=C gruplarının deformasyon titreşimine ait olan $1625\text{--}1635\text{ cm}^{-1}$ piki kompozitler için 1645 cm^{-1} 'dedir. Bunun optik yoğunluğu DYPE'nin kompozitteki miktarının artması ile ters orantılı olarak değişir(Şekil 2.14). Yani katkılar zayıf da olsa polimerizasyon(ya da iki kat bağ oluşturur) sürecini kuvvetlendirir. Öte yandan şekillerden görüldüğü gibi katkılar oksitleşme süreçlerini zayıflatırlar(Şekil 2.14; 1717 cm^{-1} ve 1748 cm^{-1} pikleri). KTF katkıları için ise C=O grubuna ait 1717 cm^{-1} piki tamamen yok olur. Bu sonuç ayrıca 3000 cm^{-1} 'den büyük olan ve esasen OH gruplarına ait piklerin optik yoğunluğunun azalmasından ve hatta bazılarının yok olmasından açık olarak gözlenir(Şekil 2.15). Kompozitlerin yıpranmasının ve kristalleşmesinin IR spektrumlarına etkisini açıklamak için polimer örnekleri kristalleştirilmiş ve aynı zamanda γ -ışınmasının etkisinde kalmışlardır. Deneysel sonuçlar aşağıdaki gibidir: Saf PP kristalleştirildiğinde kristalin bölgeye ait piklerin optik yoğunluğu %10 artmıştır. Esas sonuç kristalleşme arttıkça neutral saçılmanın artması(yaklaşık %15 kadar), Rayleigh-Jeans saçılmasının ise aynı kalmasıdır. 3000 cm^{-1} 'den büyük olan piklerin şiddetleri, kristalleşme olmayan polimer örneğine göre çok büyüktür ve kristalleşme oldukça azalır. Polimer örneği γ -ışınmasının etkisinde kaldıktan sonra yukarıda açıklanan olaylar kuvvetlenir. γ -ışınmasından sonra λ ile orantılı olan saçılma artar ve ışınlanmamış polimer örneğine göre farkı %20'ye çıkar. DYPE katkıları olan polimer örneklerinin hepsinde aşağıdaki sonuçlar gözlenir, fakat olaylar 80/20 ve 70/30 kompozitleri için daha kesindir. 727 cm^{-1} 'de olan pikin şiddeti kristalleşmeye göre %5-10 arası artar ve buna ek olarak ışınlamadan sonra yine %5-10 arası olarak artar. O zaman 727 cm^{-1} ve 736 cm^{-1} pikleri belli olacak şekilde ayrılır. Bu pikin şiddetinin birinci artımı kristalleşme derecesinin büyümesi ile, pikin ayrılması ise ışımadan

sonra kristalitlerin büyüklüklerinin küçülmesi ve buna göre de amorf bölgelerin artımına bağlıdır. Yani γ -ışınmasının sonucunda polimer kristalitlerinin sıklığı iyileşir. Saf polimer örneğinde olduğu gibi burada da neutral saçılma kristalleşme ve ışımadan sonra artar, fakat saf örneğe(PP) nispeten daha az olarak artar. Fakat λ ile orantılı olan saçılma ise saf örneğe(PP) oranla daha çoktur. γ -ışınmasından sonra $1500-1690\text{cm}^{-1}$ arasındaki piklerin şiddeti sabit kalır. Fakat $1720-1750\text{cm}^{-1}$ arasındaki iki pikin şiddeti ise azalır. $1400-1800\text{cm}^{-1}$ arasında ise neutral saçılma yaklaşık olarak sabit kalır. Fakat ışımadan sonra neutral saçılma %20 kadar azalır, Rayleigh-Jeans saçılması ise artar. $2700-3850\text{cm}^{-1}$ arası C=C pikleri sabit kalır. Fakat C=O pikleri kristalleşmeden ve γ -ışımadan sonra azalarak yok olur.

PP/DYPE kompozitinde olduğu gibi, PP/KTF kompozitinde de neutral saçılma miktarı (%10-15) ve oksitleşme piklerinin şiddeti azalır. Fakat bazı hallerde γ -ışınmasından sonra, oksitleşme piklerinin şiddeti biraz artar. Mikrofotoğraflardan da görüldüğü gibi(Şekil 2.16) globullerin büyüklüğü küçülür($9-20\text{ }\mu\text{m}$) ve yaklaşık olarak aynı olur. Yani yapı homojenleşir ve kompaktlaşır. Kısaca, γ -ışınma homojen kompozitlerin alınması için bir yöntem olarak teklif edilebilir. Buna ait olan dataların elde edilmesi ayrıca araştırmanın bir diğer konusudur. KTF'le yapılan bütün polimer örneklerinde neutral saçılmanın azalması ile $1300-2000\text{cm}^{-1}$ bölgesinde λ 'ya bağlı Rayleigh-Jeans saçılması çok şiddetli olarak artar, 2000cm^{-1} 'den sonra ise saçılma önceki değerine geçer. Bu olay ışınlamadan sonra daha da şiddetlenir. Yani katkılı kompozit ışınlamadan sonra büyüklüğü yalnız $1300-2000\text{cm}^{-1}$ bölgesinde olan düzenli aşırı molekül oluşumdan ibarettir. Yani polimer örneği daha homojendir. Burada dinamik-mekanik özelliklerinin iyileşmesi daha çok gözlenecektir. Bu olay KTF'in 0.25-0.30% miktarında daha maksimumdur. Gerçektende dinamik-mekanik özelliklerinde de aynı miktarda extreme durum gözlenilir. Bu sonuç Şekil 2.16'daki mikrofotoğraflarla da tamamıyla doğrulanmıştır.

Polimer örneklerinin hepsi çok büyük süratle soğutulduğundan(2000K/dak), ilk kristalleşme merkezleri globul olup çok küçüktür($10-15\text{ }\mu\text{m}$) (Şekil 2.16). Örneklerimizi 373K ve 413K 'de 3 saat kristalleştirmemize rağmen kristalitlerin büyüklüğünün artmasına karşın globul durum korunur(Şekil 2.16). Buna göre de örnekleri kristalleştirdiğimizde kristalitlerin büyüklüklerinin artması globul aşırı molekül oluşum biçimlerinin korunması ile oluşur. Şekil 2.16'dan görüldüğü gibi, saf örneklerde hem globullerin ölçüleri (1.5 kez) hem de kristalleşme bölgelerinin ölçüleri daha büyüktür. En küçük ölçüler ve birim hacme düşen globullerin miktarının en çoğu DYPE/PP kompoziti için %20 ve %30'da, KTF'le olan kompozit için ise 0.25-0.30'da oluşur. Bu IR spektrumlarından aldığımız sonuçla eşdeğerdir. Gerçekten de,

mikrofotoğraflardan, kristalleşme sırasında başlangıç kristalitlerinin sayısı çok olan örneklerde kristalleşmenin daha iyi olduğu görülmektedir(Şekil 2.16). Co⁶⁰ ışınlamasından sonra, kristalitlerin ölçülerinin küçüldüğü(üç kez) ve sayısının çoğaldığı gözlenir. Fakat buradan da katkılı olan(b,c) örneklerinde amorf bölgelerin sayısının daha çok olduğu görülmektedir(Şekil 2.16). Yukarıda söylenenler, katkılarda yapının daha sıkı olduğu ve amorf bölgeler daha çok olduğu için böyle kompozitlerin dayanıklılık özelliklerinin daha iyi olması gerektiğini ve bunun deneysel sonuçlarımızla uyduğunu göstermektedir.

Böylece, bu çalışmadaki datalardan iki önemli sonuç ortaya çıkar: 1)Bizim son yıllarda polimerler için uyguladığımız aşırı molekül oluşumunun sınırlarında olan saçılma mekanizması ve extreme durumların açıklama mekanizmaları, polimer-polimer kompozitleri için de geçerlidir; 2)Polimer ve polimer kompozitleri örneklerinin farklı faktörlerin etkisi ile yapılarının ve özelliklerinin değişimi 3 yöntemden biri ile incelenebilir: dinamik-mekanik özellikler, IR spektrumlarının ve mikrofotoğrafların incelenmesi.

2.3 DYPE ve PP Temelinde Olan Polimer Kompozitlerinin Dinamik-Mekanik ve Elektrik Yıpranma Özellikleri

Bu bölümde, PP/DYPE ve PP/PP elyaf, DYPE/PP elyaf kompozitlerinin mekanik ve elektrik yıpranmaları karşılaştırarak incelenmiş ve yıpranma mekanizması termofluktuasyon kuramı ile açıklanmıştır. Girişte söylediğimiz gibi, çağdaş polimer endüstrisi için özellikleri değiştirilebilen kompozitlerin bulunması problemi güncel bir konudur. Bunlardan polimer-polimer kompozitleri çok önemlidir, çünkü saf polimerlerde incelenmiş birçok önemli problem bunlarda tam olarak araştırılmamış ve bir çok soruya yanıt bulunmamıştır. Örneğin, polimer kompozitlerinde, polimerde farklı faktörlerin etkisiyle oluşan ve deneyde kullanılan örneklerin ve endüstri malzemelerinin sonraki fiziksel özelliklerini ve teknolojik parametrelerini belirginleştiren aşırı molekül oluşumlarının sınırında oluşan “neutral” ve dalga boyuna bağlı olan saçılmalar araştırılmamıştır. Aynı polimer örneklerinde hem dinamik-mekanik özelliklerinin ölçülmesi hem de spektroskopik yöntemlerin uygulanması ve elde edilen sonuçların karşılaştırılması ile bir çok soruya yanıt almak mümkündür. Bu bölümde sunulan çalışma yukarıda söylediğimiz problemlerin çözülmesine yöneliktir.

2.3.1 Örneklerin hazırlanması ve deneysel yöntemler

Deneylerde PP/DYPE ve PP/PP elyaf, DYPE/PP elyaf kompozitleri kullanılmıştır. Sıcak presleme yöntemi ile(pres sıcaklığı 440-460 K, presleme süresi 15-20 dakika) farklı

miktarlarda DYPE ve PP elyaf katkılarıyla(%10,20,30,40,50,60,70,80) kompozitler yapılmış ve bu kompozitlerin yaşama süresinin logaritmasının($\log \tau$), mekanik(σ) ve elektrik(E) gerilimlerine ve sabit gerilimlerde($\sigma=\text{sabit}$) sıcaklığa bağlılığı ölçülmüştür. PP elyafları hem fibril yönünde kırılmadan demet şeklinde hem de makasla küçük parçalara bölünerek(uzunluğu 100-500 μm) polimere katılmıştır. Bu ölçülerde manivela mekanizması kullanılmıştır. Aynı zamanda Olympos polarizasyon mikroskobu ve FTIR spektrometresi ile örneklerin yapısı incelenmiştir. Tabaka halinde olan örneklerin kalınlıkları 40-200 μm 'dir. Kompozitlerin yapısını değiştirmek için polimer örneği hem küçük hızla(440-460K'den oda sıcaklığına kadar kendi-kendine, 2K/dak), hem de büyük hızla soğutulmuştur(soğuma hızı 2000K/dak; örnek Al-folya ile birlikte su-buz karışımına bırakılmıştır).

2.3.2 Deneysel sonuçlar

Bütün kompozitler için dinamik-mekanik ve elektrik yıpranma özellikleri incelenmiştir. Bu özelliklerin IR spektrometresi ve mikroskop ile elde edilen yapı özellikleri ile karşılaştırılabilmesi için bütün özellikler aynı örneklerde ölçülmüştür. $\log \tau_{\sigma(E)}$ 'nin σ ve E'ye bağlılığının tipik şekilleri bu kompozitler için Şekil 2.17(a,b)'de gösterilmiştir. Buradan görüldüğü gibi, kompozitlerin hem mekanik, hem de elektrik yıpranması Zhourkov'un termofluktuasyon teorisine[147](1.26, denklemi-yani $\tau_{\sigma} = \tau_0 \exp(\frac{U_0 - \gamma \sigma}{k T})$) uygundur:

$$\tau_E = \tau_0 \exp(\frac{W_0 - \chi E}{k T}), \quad (2.1)$$

burada τ_{σ} ve τ_E , verilmiş σ ve E gerilimlerinde mekanik ve elektrik dayanıklılığı; $\tau_0 \cong 10^{-12} - 10^{-13}$ s ve atomların denge durumu etrafında özel titreşimlerinin periyoduna eşittir; U_0 , W_0 mekanik ve elektrik yıpranma sürecinin ilk enerji engeli, yani parçalanma sürecinin aktivasyon enerjisi; k- Boltzman sabiti; γ ve χ ise yapıya bağlı olan parametrelerdir. Şekil 2.17a'da görülen exponansiyel orantılılık $T=183\text{K}$ alınmıştır. Her düz çizgi DYPE'nin ve PP elyafın belli bir yüzdesi içindir. Aynı zamanda $\log \tau_{\sigma(E)}$ 'nin $\sigma(E)$ 'ye bağlılığı ölçülmüş(Şekil 2.18(a-b)) ve Şekil 17'den U_0 , W_0 , γ , χ hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar Çizelge 2.2 ve 2.3'de gösterilmiştir.

Bu çizelgelerden τ_0 , U_0 ve W_0 'in tüm durumlar için aynı olduğu görülmektedir. Bu ise, yıpranma mekanizmasının yani termofluktuasyon kuramının geçerliliğini kanıtlamaktadır.

Değişen yalnız yapıya bağlı olan γ ve χ parametreleridir. Özellikle, çeşitli dış faktörlerin etkisi ile polimer kompozitlerinin yapısı değişir, bu da kompozitlerin dinamik-mekanik ve diğer özelliklerini değiştirir. Şekil 2.19(a,b)'de σ ve E'nin DYPE ve PP elyaf miktarlarına bağlı olan grafikleri gösterilmiştir. Buradan görüldüğü gibi, σ ve delinme geriliminin (E) değerleri, katkı miktarına bağlı olarak bir maksimumdan geçer. Yani bu kompozitlerde de extreme özellik gözlenir. Örneğin, PP'de DYPE'nin % 20-% 30 oranında bütün özellikler % 50'ye kadar iyileşir. Özellikle, çekme geriliminin elyaf yönündeki(Fibril yapıda gözlenir) değeri dikey yöndekinden ve elyaf kırılarak dahil edildiğinde daha fazla değişir(% 50 kadar artar). Bu ölçümlerden iki sonuç meydana çıkar: 1) γ 'nın ve χ 'nın değişmesi ile kompozitlerin yapılarının değişmesi; 2)Kompozitlerin özelliklerinin değişimindeki extreme durumlar.

Yapı değişiklikleri IR spektrumlarından ve mikrofotografılardan gözlenmiş, sonuçlar dinamik-mekanik ve elektrik yıpranma özellikleri ile karşılaştırılmış ve kaynak[9, 10] ile incelenmiştir. Özellikle, σ ve E'nin maksimum değerleri için C=O ve C-O gruplarına ait piklerin optik yoğunluklarının minimumdan geçtiği ve uygun fibril yapı ile iyi istiflenmiş globul yapılar gözlenmiştir.

Bu sonuçlar, polimerlerde aşırı molekül oluşumlarının ve bunların optimum yüzey-hacim oranında(S/V) katkılarla efektif karşılıklı etkilerin mevcudluğu prensibi[6] ile de açıklanabilir. Aynı zamanda DYPE temelinde cam ve yün elyafları ile kompozitler yapılmış ve dinamik-mekanik ve elektrik özelliklerinin incelenmesinin birinci aşaması geçilmiştir. Bu çalışmalar da devam etmektedir.

DYPE ve PP temelindeki kompozitlerin dinamik-mekanik ve elektrik özellikleri Mamedov, Abasov ve çalışma grubu tarafından 1990 yılında başlamış ve bu tezde devam ettirilmiştir. Bu tezin konusu ile ilgili olan elyaflarla yapılan kompozitlerin özelliklerinin incelenmesi ise 1996 yılında başlamıştır. Hem birinci hem de ikinci konu araştırma laboratuvarlarında da ilgi odağı olmuştur[4, 5, 18, 20,111, 129]. Bu yayınlarda da bizim bunlardan önce ve aynı zamanda aldığımız aşağıdaki sonuçlar tekrarlanmıştır: 1)Katkıların % 20-30 miktarlarında kompozitlerin özelliklerinin iyileşmesi; 2)Elektron ve polarizasyon mikroskoplarında gözlenen morfolojilerin mükemmel yapıya daha yakın olması. Buna rağmen özelliklerle yapı karşılaştırması ve spektroskopi açısından bu olaylar izah edilmemiştir. Özellikle, özelliklerin minumumdan ve maksimumdan geçme mekanizması(extreme durum) açıklanmamıştır.

Elyaf katkıların dinamik-mekanik özelliklere etkileri kısaca aşağıdaki gibi açıklanabilir. Elyaf kırılmadan polimere katıldığında elyaf boyu düzenli aşırı molekül oluşumları meydana gelir, yani polimer temelinde olan ilk fluktuasyon ağları parçalanır ve bu düzenli ağlar elyaf yönünde yönelirler. Neticede polimer örneğinin bir yönde mükemmel fibril yapısı oluşur buda çekme gerilimine dayanıklılığı, maksimum yıpranma yükünü, halka rijidliğini önemli derecede artırır. Bu sırada Young modulu artar, esneklik ise biraz azalır, katkının en uygun miktarlarında bu değerler ISO standartları çerçevesinde olur ve kompozit malzemelerin kullanılması için daha yararlı olur.

Elyaf kırılarak katılırsa, bunlar kristalleşme merkezleri rolünü oynar, hem kristalleşme merkezlerinin sayısı, hem de aşırı molekül oluşumlarının büyüklükleri artar. Bu oluşumlar amorf-kristalin polimerde bağlayıcı (armatur) gibi rol oynar ve malzemenin istikrar özelliklerini iyileştirir. Katkının extreme miktarından sonra kristalleşme olayları yavaşlar ve elyaf ikinci faz gibi polimeri etkiler.

Termofluktuasyon teorisinde hatta başlangıç durumlarında exponante üzerindeki σ parametresinin tek mekaniksel gerilim değil, diğer etkilerle de olabilme ihtimali vardır. Bu, yıpranma ve parçalanma sürecinin hem kinetik hem de enerjetik bir süreç olmasından kaynaklanır. Gerçektende, kırılma olayının olması için U_0 -potansiyel engelini aşmak gerekir. Bu durum ya atomlar ya da yapı elementleri (örneğin, makromoleküller arasındaki Van der Waals, hidrojen ve diğer zayıf bağlar) arasındaki karşılıklı etki kuvvetlerini aşma anlamındadır. Bu etki kuvvetlerinin olabileceği açıktır: Termik fluktuasyonlar, mekanik ve elektrik alanlar, manyetik alanlar, ışınlama, radyasyon v.s... Bu kuvvetlerin etkileşme türüne ve mekanizmasının farklılığına bağlı olmayarak yıpranma sürecinin denklemi aynı olmalıdır, yani Zhourkov denklemini elektrik alan ve diğer etkiler içinde aynı türde yazılabilir (denklem 1.26 ve 2.1). 2.1 denkleminde görülen, E-elektrik gerilimi, χ -elektrik gerilimi etkisi altında yıpranmaya bağlı olan yapı parametresi olup anlamı γ 'ya uygundur. Elektrotlardan geçen elektronların polimerdeki kusurlu bölgelerin ve aşırı molekül bileşimlerinin sınırlarında toplanarak polimer içinde belli bir elektrik alanı oluşturduğu düşünülebilir. Bu elektrik alanın değeri diğer dış faktörün (örneğin, mekanik gerilimin σ 'nın) etkisine eklenerek U-aktivasyon enerjisini azaltır ve kırılma sürecini hızlandırır. Bu görüşler, genelde Gul tarafından [65, 67] incelenmiş ve denklemler aşağıdaki gibi verilmiştir.

$$\begin{aligned}\sigma_p &= k\nu \exp(U/kT) \\ \tau_p &= \tau_0 \exp(U'/kT)\end{aligned}\quad (2.2)$$

burada U -ve U' -yıpranmanın toplam aktivasyon enerjileri(yani bütün etkileyen dış faktörleri gözönüne alarak), v - gerilimin etkileme hızı, k ise sabittir.

Aslında denklemlerin, oluşturulma mekanizmaları aynı olduğu için genelde (2.2) denklemleri (1.26) ve (2.1) denklemlerini birleştirirken ve elektrik alanından dolayı diğer dış faktörleri göz önüne alırken yazılmalıdır. Bu denklem yaklaşık olarak şu şekilde yazılabilir:

$$\tau = \tau_0 \exp((U_0 - \gamma\sigma(E, L...)/kT), \quad (2.3)$$

Burada E , I ,...elektrik gerilimi, ışın, radyasyon şiddeti v.s...'dir. Yaklaşık bir görüşe göre elektrik ve mekanik gerilimlerin aynı zamanda etki etmesi durumunda bu denklem aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\tau = \tau_0 \exp((U_0 - \gamma\sigma - \chi E)/kT), \quad (2.4)$$

Deneysel değerlerden(U 'nın σ 'ya bağıllık eğrilerinden) bulunmuş γ, χ değerleri şimdi bir toplam yapı parametresi olarak yazılabilir ve bu parametreler (2.4) denkleminde görüldüğü gibi γ ve χ gibi bir anlam taşımamalıdır ve $U = f(\sigma)$ eğrisindeki toplam eğimi karakterize etmelidir. Burada bazı problemler ortaya çıkabilir: 1)Yine de $\log \tau = f(\sigma)$; $\log \tau = f(1/T)$, $U = f(\sigma)$ eğrilerinin eğimi bir veya bir kaç tane olabilir; 2)(2.4) denklemini bir tane exponante ile yada bir kaç tane exponante ile ifade edilmelidir(örneğin $\tau = \tau_0 \exp((U_0 - \gamma\sigma)/kT) - \tau_0 \exp((U_0 - \chi E)/kT)$ ya da); 3)Genel aktivasyon enerjisi ya $U = U_0 - \gamma\sigma - \chi E$ ya da $U_0 - \beta(\sigma + E)$ v.s... şeklinde olmalıdır.

Bu problemler çok karmaşık olup bunların incelenmesi ve araştırılması bizim gelecek çalışmalarımızın konusudur. Polimerler için (2.1) denkleminin geçerliliğini Azerbaycan polimer araştırma grubunun bilim adamları (S.A.Abasov ve diğerleri) kanıtlamışlardır. Yukarıda söylenenlerin temelinde deneysel değerlerimizi aşağıdaki gibi inceleme ve sonuçlarla tamamlayabiliriz.

Termofluktuasyon teorisine göre dışarıdan etkileyen mekaniksel gerilim, yıpranmanın aktivasyon enerjisini belli bir oranda azaltır. Bu azalma yıpranma için yeterli olmadığında belli bir elektrik gerilimi uygulamak gerekir. Bu sırada elektrik alanının etkisi ile

elektrotlardan polimere geçen serbest elektronlar kusurların ve aşırı molekül bileşimlerinin sınırında toplanarak bir iç elektrik alanı oluşturur, bu alanın değeri iki sınır arasındaki delinme değerine yaklaştıkça komşu polimer zincirini uyarır, yani kırılmanın aktivasyon enerjisini azaltır ve kırılma olasılığını artırır. Eğer kırılma için bu enerji yeterli ise, bu sırada kusurun bir sınırından diğer sınırındaki zincirlerine olan elektron bombardımanına göre hatta $\sigma = 0$ olurken zincirler kırılır, yıpranma oluşur. Neticede, bu iki faktörün (σ ve E) etkisi toplanarak polimerin yıpranmasını hızlandırır. Gerçektende polimer örneğini σ ve E aynı anda etkilerken hem ani gerilimlerin değeri hem de yaşam süreleri önemli bir biçimde azalır. Eğer bu süreçlerde oksijen ve yıprandırıcı diğer ortamlar iştirak ederse, o zaman yıpranma hızı daha büyük olur. Polimerlere antioksidantlar ve diğer yapı oluşturan katkılar ilave ederek yıpranma süreçlerinin hızını azaltmak mümkündür. Kaynaklarda olan elyaf polimerlerin rijitliğini artırma bilgilerinde de bu açıdan inceleyebiliriz. Bizim incelediğimiz deneylerde de, yani elyafli kompozitlerde de bu olay gözlenilir. Şekillerden görüldüğü gibi PP/%20 PP elyaf kompoziti için istikrar özellikleri maksimumdan geçer. Yani kaynaklarda belli olan extreme durum gözlenilir. Bu olayın aşırı molekül bileşimlerinin boyutları ile bunların alan-hacim(S/V) oranına bağlı olduğu ve extreme şartının katkılarını veya diğer faktörlerin en uygun değerinde doğru olduğu sanılmaktadır. Örneğin, katkılar için bu yüzeyin tek bir katla örtülmesi, elektrik yıpranmasında ise tek kata elektron bombardımanı yeterlidir.

2.4 DYPE Temelinde Yapılan İletken Kompozitlerinin Elektrik ve Dinamik-Mekanik Özellikleri

Polimerlerin dielektrik, yarıiletken ya da elektrik iletken maddeler olarak kullanılabilmesi için bunların elektrik özelliklerini(öz iletkenliği ya da öz direnci- ρ , elektrik ya da delinme istikrarı (delinme gerilimi, E_d), permitivitesi v.s...) çok iyi bilmeli, bu özelliklerin polimer yapısına ve kullanılma şartlarına bağlılığı incelenmelidir. Diğer taraftan, elektrik özelliklerinin molekül ve aşırı molekül yapısına bağlılığı polimer yapısının öğrenilmesinde önemli bir rol oynar. Son 20-30 yılda metal ürünlerinin tükenmesi ve pahalılığından dolayı iletken ve hatta süperiletken polimer ve polimer kompozitleri konusu gündeme gelmiştir. Polimerlerin elektrik özellikleri geniş olarak incelenmiş, bunların farklı iç(gerilim, kusurlar, kimyasal ve fiziksel yapılar v.s...) ve dış(katkılar, sıcaklık, nem, farklı frekanslı elektrik ve manyetik alanlar, optik ve radyasyon ışınlama v.s...) faktörlerin etkilerine bağlılığı açıklanmıştır. Genel olarak, ρ 'nun cama benzer polimerler için 10^{11} – 10^{17} Ωm ve yüksek esnek polimerler için 10^8 – 10^{12} Ωm aralığında değişmesi gözlenilir. Polimer zinciri, genel olarak, elektrik yükünün taşınmasına iştirak etmez, serbest elektron ve iyonların kaynağı(makromolekül ile bağlı olmayan) küçük

moleküllü katkılardır. Bunların konsantrasyonu düşük olduğundan polimerlerin iletkenliği çok düşüktür ve iletkenlik iyonların mobilitesine, iyonların mobilitesi ise kısımların(segment) ve diğer küçük kısımların mobilitesine, yani polimerin fiziksel durumuna bağlıdır. 10^7-10^8 V/m aralığında elektrik alan gerilimi sabit sıcaklıkta artırıldığında polimerin iletkenliği artar. Elektrodlar arası gerilimin belli değerinde akım şiddeti kesin olarak artar ve dielektrik malzeme delinir. O zaman malzeme dielektrik özelliklerini kaybeder, iletken hale geçer ve parçalanma başlar. Delinmeye neden olan en düşük elektrik gerilimine elektrik istikrarı denir. Bu değer farklı faktörlere(örneğin, nem, oksijen, katkılar v.s...) bağlı olup, çok geniş aralıkta değişir (10^5-10^{10} V/m). Örneğin, polar katkılara sahip olmayan polimerlerin E_d 'si çok büyük ve 10^8-10^{10} V/m aralığındadır. Polimerlerde iletkenlik mekanizması henüz tam olarak açıklanmamıştır. Klasik zon mekanizması geçerli olmayıp, engel ve sıçrayışla geçirgenliğin önemli rol oynadığı açıklanmıştır. Farklı katkılar dahil edildiğinde E_d ve ρ 'yu önemli ölçüde azaltarak iletken polimer yapma imkanları vardır. Şu anda teknolojinin farklı alanlarında elektrik iletkenliği $1-10^4 (\Omega m)^{-1}$ olan polimer kompozitleri kullanılmaktadır. Bu malzemeler çok fazlı heterojen sistemlerdir. Bunların iletkenliği hem ayrı-ayrı komponentlerin özelliklerine, hem de polimerde iletken doldurucunun miktarı ve dağılım karakterine bağlıdır. İletken reçineler ilk defa Norman [135] tarafından yapılmış sonra diğer araştırmacılar[66, 148, 156] tarafından geliştirilmiştir. İletken polimerler, polimere yüksek iletkenliğe sahip katkılar(metaller, elektrik geçirgen karbonlar, grafitler) dahil edilmekle ve sentez yoluyla(Polialanin katkılar ile) yapılırlar.

Boru üretiminde en önemli süreçlerden biri de kaynak sürecidir. Standartlara uygun kaynak türlerinden biri elektrofuzyon kaynaktır. Bu tür kaynakta, farklı şekilli metal teller, plakalar v.s... kullanılabilir. Bunun sonucunda, bir çok teknolojik kusurlar meydana çıkabilir. Bu amaç için yapılmış boruda, telli sistem yerine polimer malzemesinden yapılmış iletken tabakalar kullanılabilir. Fakat iletken tabakanın sarınma yeteneğini sağlamak(esnekliği(ϵ) yüksek sağlamak), mekanik istikrarını ayarlamak ve omik kontakların yapılması sorununu çözmek gerekir. Bu çalışmada, PE ve PP boru üretiminde elektrofuzyon kaynağını oluşturmak için, PE ve PP temelinde iletken polimer kompozitleri yapılmış ve bu sırada mekanik gerilimin(σ) ve esnekliğin(ϵ) gerekli normlarını sağlamak için yapılan deneylerin sonuçları verilmiş ve çağdaş polimer fiziği açısından incelenmiştir.

2.4.1 Örneklerin hazırlanması ve deneysel yöntemler

Bu çalışmada temel polimer olarak DYPE ve YYPE kullanılmıştır. Granul ve toz şeklinde olan PE'e 1-5 μm büyüklüğünde karbon, demir tozları ve bunların farklı oranlardaki (Çizelge 2.4, 2.5, 2.6) karışımı katılmış, mekaniksel olarak karıştırılmış ve sıcak presleme (15 MPa; 423 K; 10 dakika) yöntemi ile 150–250 μm kalınlığında örnekler yapılmıştır. Bunların dinamik-mekanik özellikleri (gerilim σ , yaşama süresi τ), elektrik delinme gerilimi (E_d), öz direnci ölçülmüştür. Dinamik-mekanik özellikler, polimer örneğinin kesit alanı değişirken σ 'yı sabit tutan manivela cihazı ile [161], öz direnç teraohmmetre* ile, E_d ise standart yöntemlerle ölçülmüştür. İstikrar özellikleri (σ , E_d , τ) [147] (1.26) denklemine göre çizilmiş $\log\tau$ - σ , $\log\tau$ - E grafiklerinden (Şekil 2.20 ve Şekil 2.21) hesaplanmıştır.

2.4.2 Deneysel sonuçlar

Örneklerin σ , E , ρ , esneklik değerleri Çizelge 2.4, 2.5, 2.6 da gösterilmiştir. Aynı zamanda σ 'nın (Şekil 2.22) ve E 'nin (Şekil 2.23) katkıların miktarına bağlılıkları çizilmiştir. τ_0 , $\log\tau$ - $10^3/T$ bağıllığının ekstrapolasyonunun $\log\tau$ eksenine ile kesişmesinden ($\sigma=0$), U_0 ise U - $f(\sigma)$ bağıllığının ekstrapolasyonunun U eksenine ile kesişmesinden bulunmuştur (Çizelge 2.4, 2.5). Bu sonuçlar aşağıdaki gibi açıklanabilir: 1) U_0 ve τ_0 bütün örnekler için sabittir ve $\log\tau$ - σ , $\log\tau$ - $10^3/T$ grafikleri lineer'dir, yani bütün malzemelerin yıpranma mekanizmaları aynıdır ve termofluktuasyon kuramına tabidir, bütün özelliklerin değişmesi yapı değişmelerine bağlıdır; 2) İletken katkıların miktarı arttıkça ρ 'nun ve E_d 'nin değerleri azalır; bu sonuç karbon ve demir katkıları beraber katıldığında daha kesindir; 3) Dinamik-mekanik özellikler ise katkıların miktarı arttıkça azalır; 4) En iyi iletken kompozitler katkıların % 60-70 değerlerinde oluşur ($\rho = 10^{10}$ 'dan 10^1 'e kadar düşer). σ ve esnekliğin standartlar çerçevesindeki değerleri %15-%20 katkıları için geçerli olmasına rağmen, bu halde ρ 'lar daha büyüktür ve iletken polimer olarak kullanmak daha zordur. Fakat boru üretimindeki elektrofuzyon kaynağında ergimiş malzemenin tabaka şeklinde sarılabilmesinin mümkün olduğunu gözönüne alırsak, %30-%40 lık kompozitlerin bu amaçla kullanılabileceğini söyleyebiliriz. Diğer taraftan, katkıların homojenliğini koruyarak ve iletken polimeri sentez yöntemi ile elde ederek daha düşük oranlarda iyi sonuçlar alabiliriz.

2.5 Serbest Radikalli ve Termofluktuasyon Teorileri İle Yıpranma Mekanizmalarının Boru Üretimi Sürecinde ve Biyopolimerlerde Uygulamaları

* Bu ölçümler İÜ-Fizik Bölümünde yapıldı.

2.5.1 Boru üretimi sürecinde "kıırma" katkılarının ve ikinci ısı işlemin PE'nin ve PP'nin fiziksel ve teknolojik özelliklerine etkileri

Bu bölümde PE ve PP boru üretiminde meydana gelen iki çok önemli süreç polimer fiziği açısından incelenmiştir. Ekstrüder ve enjeksiyonda üretilen plastik ürünlerin kalite kontrolden geçmeyenleri ve artıkları, hem uygun şartlarda çıkmadığında ya da teknolojik olarak ürünlerin üretime başlamasında ilk çıkan ürünlerin tam yapıda olmayanının ayrılması, hem de hammadde sentezi sırasında standartta uygun olmayan firelerin elde edilebileceği bellidir. Bunların kullanılmaması veya bir kısmının kullanılması hammadde kaybına neden olmakta ve ekonomik zararlar vermektedir. Bu firelerin tekrar belli oranda kullanılabilmesi için yapılan parçalama işlemine "kıırma"(recycled) denir. Bu malzemelerin ekonomiye, kaliteyi düşürmeden kazandırılması için kıırma sürecinin ve malzemenin geçirdiği sıcaklık sürecinin öğrenilmesi, üretimde kullanılabilecek en uygun geri çevirim "kıırma" malzeme oranlarının belirlenmesi, teknoloji süreci ve ekonomi açısından çok önemlidir.

Hammadde üreticilerinin gösterdiği ve Türk Standart Enstitüsünün(TSE) belirttiği değerlere göre, kıırma malzemesi(geri dönüşüm malzemesi) hammaddeye %5-%10 oranından fazla katılamamaktadır. Plastik hammadde kullanılarak üretilen borular genellikle üretildiği gibi kullanılmakla beraber aynı zamanda ısı işlem("ikinci ısı") ile yeni formlara sokularak da kullanılmaktadır. Ayrıca, kullanıma süreçlerinde borulara gerekli şekil verilmelidir. Boruların farklı açılarda döndürülmesi ve eğilmesi için borular yüksek sıcaklıklarda işlenmeli ve yumuşatılarak farklı mekanik etkilerle(dönme, burulma, eğilme v.s...) istenen ölçülere ve şekle sahip olan malzemeler alınmalıdır. Böylece, borulara sıcak hava ile belli kalıpta şekil verilir ki, bu işleme ikinci ısı denir. Boruların bütün teknolojik parametreleri standartlara uygun olarak seçilmelidir. Bunlardan en önemli olan faktörler esneklik (ϵ) ve dayanıklılık(σ), yani istikrar özellikleridir. Bu çalışma, boruların üretiminde ve kullanılmasında ekonomik açıdan çok önemli olan bu iki süreçte söylenen sorunların çözülmesi amacıyla yönelmiştir*.

2.5.1.1 Örneklerin hazırlanması ve deneysel yöntemler

Deneylerde YYPE ve PPRC gri(polipropilen random copolimer) hammaddeleri kullanılmıştır. İkinci ısı yani şekil verme işlemi sıcaklık ve basınç ile gerçekleştirilir. Bu işlem 383K, 393K ve 403K sıcaklıklarında yapılmış(daha fazla sıcaklıklarda işlem sırasında borular tam olarak yumuşar ve bazen lokal erime oluşur) ve sonuçlar işlem görmemiş hammaddeden imal

* Bu bölümdeki çalışmalar DizaynTeknik grubunun işbirliği ile yapılmıştır.

edilmiş borulardan hazırlanmış örneklerdeki sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Yük, ısınmış malzemeye kalıp içinde pres şeklinde uygulanır. Belli sıcaklıktaki fırında belli bir süre bekletilen borular fırından çıkartıldıktan sonra hızlı bir şekilde kalıba yerleştirilir ve kalıp derhal kapatılır.

"Kırma" adı verilen parçalama işlemi, özel makinalarda yapılır. Bıçaklı bir parça vasıtasıyla küçük parçalara ayrılan borular parçalanır. Parçalama sırasında kırma sıcaklığı 308–313 K'ne kadar çıkar ve bu sıcaklık malzemenin özelliklerinin önemli olarak değişmesine neden olmaz. Parçalanan kırma taneleri yaklaşık olarak orijinal hammaddenin granül yapısı büyüklüğünde olur, fakat bu büyüklükler homojen değildir ve büyük bir dispersliğe sahiptir. Deneylerde sırasıyla kırmanın %5, %10, %20, %30, %40 ve %50'si hammaddeye(YYPE) katılarak standartlara uygun borular elde edilmiştir. Özel ekstrüder ve enjeksiyon makinalarında belirli oranlarda kırma, hammadde(YYPE) ile karıştırılarak ve üretim aşamasında standart şartları değiştirmeden yapılan çekme neticesinde borular elde edilmiştir. Boru örnekleri PE100(YYPE) hammaddesinden çekilen, çapı 16 mm olan borulardır. Aynı zamanda kırmasız hammaddeden aynı tür borular yapılmıştır. Normal imalatla üretilen borular ile kırma malzeme katılarak üretilen borulardan mikroton ile farklı deneyler için farklı kalınlıklı(20–500 µm arasında) örnekler hazırlanmıştır.

Her iki olay(kırma ve ikinci ısı) için iki tür deney yapılmıştır: 1) Basınç ve çekme deneyleri; basınç deneylerinde hammadde ve kırma katkısı ile imal edilen boru örnekleri kullanılmıştır. Çekme deneyi için örnekler, kırma oranları farklı olan borulardan standart kesme kalıbı kullanılarak çıkarılmış ve LLOYD firmasının LRIOK tipi cihazı kullanılarak çekilmiştir. Çekme örneği kaşık şeklinde olup genişliği 4 mm, kalınlığı 4 mm olan kare şeklinde uçları çenelere tutturulabilecek şekilde, genişliği 10 mm, kalınlığı 4 mm'dir. Örnekler 1000 N yük altında ve 100 mm/dak. çekme hızı ile çekme testine tabii tutulmuş, elde edilen veriler göre yük-uzama grafikleri çizilmiş ve buna bağlı olarakda mukavemet değerleri bulunmuştur. Şekil 2.24'de tipik çekme eğrisi verilmiştir. Bu eğrilerden yükün, uzamanın, gerilimin maksimum değerleri, kırılma gerilimi ve esneklik modülü tayin edilmiş, aynı zamanda erime akım indeksi(melt flow index) ölçülmüştür. Elde edilen bütün değerler uluslararası standartlar ile karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda bu eğrilerde meydana çıkan "boyunun" nedeni incelenmiş ve yüksek esneklik aralığının uzunluğu ve kırılma anındaki uzamanın değeri eklenerek bu olayın mekanizması verilmiştir.

II)İkinci grup deneylerde polimerlerin yıpranma ve parçalanması termofluktuasyon teorisine uygun olarak dinamik-mekanik özelliklerinin değişimine göre(yani kinetik süreçler) incelenmiştir. Yukarıda açıklanan [15, 147] bu teoriye göre, yıpranma ve parçalanma kinetik bir süreçtir ve polimerlerin dayanıklılığı(yani yaşam süresi, τ) (1.26) denklemi ile belirlenir. Bu denklemden elde edilen sonuçlara göre, yıpranma mekanizmasının aynı olup olmaması U_0 'ın ve τ_0 'ın değerlerine göre, γ 'nın değerine göre polimer yapısındaki değişiklikler açıklanır. Log τ -f(σ) eğrilerinden ani($\tau=0$, maksimum) kırılma gerilimi ve istenilen gerilimler için dayanıklılık(yani, yaşama süresi) belirlenebilir. Log τ -1/T eğrilerinden kırılma aktivasyon enerjilerini ve γ 'nın değerlerini bularak buradan farklı örneklerdeki yapı değişmelerini, yıpranma mekanizmalarını, yapı ile istikrar özelliklerinin ilgisini açıklayarak, farklı etkilerin en uygun değişimleri bulunabilir. Ölçülerde manivela mekanizması kullanılmıştır[37, 147, 161]. Hammadde için bu tipik oranlar Şekil 2.25(a,b,c)'de verilmiştir

Yukarıda açıklanan iki tür deneyden alınan sonuçların doğruluğunu kontrol etmek ve dinamik-mekanik özelliklerindeki değişmelerin polimer yapısının değişmelerine bağlı olduğunu kanıtlamak için yapısal deneyler tercih edilmiştir, yani aynı örneklerin IR yutulma spektrumları FTIR spektrometresinde ve mikrofotograflar Olympos polarizasyon mikroskobunda incelenmiştir(mikroskobun büyütmesi 400 olarak seçilmiştir).

2.5.1.2 Deneysel sonuçlar

a)Kırma olayı: Farklı yüzdelerde kırma katılmış hammaddeden çekilmiş PE borulardan alınan örneklerden yapılmış çekme ve erime-akım indeksi(melt-flow index-MFI) deneylerinin sonuçları Çizelge 2.7'de gösterilmiştir. Buradan anlaşılabileceği gibi, kırma ile olan örneklerin özelliklerinin hammaddeden yapılmış örneklerden düşük olmasına rağmen bazı örneklerde bu fark çok küçüktür. Orijinalin özelliklerine en yakın özellikler kırmanın %20-%30 miktarlarında gözlenilmiştir. Bu özelliklerdeki en büyük değişme %10'dan fazla olmamış ve teknik standartlar çerçevesinden dışarı çıkmamış, en küçük sınır değerinden çok büyük olmuştur. Hatta %40'lı kırma örneklerindeki özellikler standartlar çerçevesindedir, fakat değişmeler fazladır(%20'e kadar) ve en küçük sınır değerine yakındır.

%30 kırma örneklerinde esneklik modülünün(E) orijinaldakinden önemli ölçüde büyük bulunması çok ilginçtir. Bu sonuç, istikrar özelliklerini(σ , τ) sağlamakla ve pratikte daha esnek malzeme üretmek için önemlidir.

Çekme deneylerinin σ - $f(\epsilon)$ eğrilerinde “boyun” olarak isimlendirilen bir olay meydana gelmektedir(Şekil 2.24). Boyunun yüksekliğiyle(yani maksimum σ değeri zorunlu deformasyon sınırı olarak adlanmaktadır) esneklik büyük oldukça artar. Bu olay çekme sırasında meydana çıkmaktadır ve polimer zincirlerinin reaksiyonları sonucunda oluşan mekanokimyasal süreç gibi kabul edilmektedir[109, 130, 156, 176]. Polimer soğutulurken makromoleküller tam olarak sık ve düzenli bir yapıyı oluşturmaz, amorf kısımların değeri artar. Amorf-kristalin polimerlerin istikrar özelliklerine göre, bu sırada büyük σ 'larda büyük esneklik meydana çıkar(mecburi defarmosyon sınırı), çünkü amorf kısımlarda makromoleküllerin konformasyon değişimleri kolaylaşır.

İkinci tür deneylerin(yani, kinetik ölçülerin) sonuçları Çizelge 2.8'de verilmiştir. Buradan U_0 ve τ_0 değerlerinin bütün örnekler için aynı olduğu görülür, yani orijinal maddenin ve belli kırma katkı oranları ile oluşturulan malzemeden alınan örneklerin yıpranma(polimer zincirlerinin kırılması) mekanizmaları aynıdır ve termofluktuasyon kuramına tabidir. Değişen σ , τ ve γ 'dır. Kırmanın %20-30 katılmasında ani kırılma gerilimi σ ve farklı σ 'lar için yaşama süreleri τ , orijinal örneğin değerlerine çok yakındır. Fakat, kırmanın %5-10 katılması durumlarında da bu parametrelerin değerleri orijinal örneğe göre biraz farklıdır. Bu yüzden, hammadde firmalarının katkı yüzdelerini önemli bir mesele olarak kabul etmeleri şaşırtıcı değildir ve üretimde kullanılan hammadde içine katılacak kırmanın belli bir orandan fazla olması durumunda oluşacak etkiler incelenmemiştir. Şu ana kadar polimerlerin özelliklerinde dış etkilere oluşan ve aşağıda açıklamasını yapacağımız bazı anomaliler(extreme durumlar) gözönüne alınmamıştır. Çizelge 2.8'den ve γ 'nın kırma yüzdesine bağlılığından(Şekil 2.26) açıkça görülüyor ki, %20-30 kırma katkısı en uygun sonuçları vermektedir. Aynı zamanda önemli bir sonuç ortaya çıkmaktadır. Yalnız γ 'nın değişmesi bütün istikrar değişimlerinin polimerin yapısının değişmesi nedeni ile bağlı olduğunu söyleyebiliriz. Gerçekten de, direkt yapı araştırmaları(IR ve mikroskop) bu sonucu tam olarak tasdik eder. Ekstrüder'den çekilen boruların en iyi özelliklerinin ve teknik parametrelerinin polimerin fibril yapısına bağlı olduğu açıktır[96, 129, 156]. Hammaddeden, %30, %40 ve %50'li kırma borularından alınan örneklerin tipik mikroskobik şekilleri uygun olarak, Şekil 2.28(a,b,c,d)'de verilmiştir. Görüldüğü gibi, %20-30'u kırma katkılı hammaddeden yapılmış borularda fibril yapı pratik olarak değişmemiş, %50 kırma örneklerinde ise düzensiz globul yapı gözlenmiştir, yani yapı bozulmuştur. Diğer taraftan, IR spektrumlarının analizinden, (Çizelge 2.11), C=O gruplarına ait $1720-1780 \text{ cm}^{-1}$ ve OH gruplarına ait $3000-3800 \text{ cm}^{-1}$ piklerin optik yoğunlukları ($D=\ln I_0/I$) kırmanın bu %20-30 değerleri için en azdır, yani bu değerlerde oksitleşme süreçleri daha zayıf gerçekleşmiştir.

Açıkladığımız deneysel bulgulara göre, kırma sürecini aşağıdaki gibi izah edebiliriz. Bu olayda da [4-7, 10, 126, 128, 129] kaynaklarındaki farklı polimerlerin özelliklerine çeşitli katkıların etkilerine ait olan inceleme sonuçları tekrarlanmıştır. Bu çalışmalarda, katkıların %20-30'larında polimerin özellikleri optimum değiştiği ve bu olayın polimer yapısının değişimleri ile ilgili olduğu kanıtlanmıştır. Aynı zamanda %20-30 değerlerinden fazla katkı miktarında ikinci faz oluştuğu için polimerin özellikleri yeniden bozulur. IR spektrumlarının gösterdiği gibi, PE'le aynı yapıya sahip PP'ne PE katkısı ile kompozitler alındığında PE'ne ait esas ikili pikin ($720-730 \text{ cm}^{-1}$) optik yoğunluğu %20-30'da en yüksektir (Şekil 2.27) ve bundan daha fazla olan katkı yüzdelerinde kompozitin özellikleri önemli ölçüde kötüleşir. Aynı zamanda antioksidant ve diğer küçük moleküllü katkıların optimum miktarları %0.2-0.5 çevresinde oluşur. Bütün bu sonuçlar polimerin amorf-kristalin yapısı ve bunlarda karakteristik aşırı molekül yapıların mevcut olmasına bağlıdır. Deneylerimizden ve katkıların, esasen, amorf bölgelerde dağılması düşüncesinden belli olduğu gibi, böyle polimerlerde amorf kısımların miktarı %30'dan fazla değildir. Bu miktarda eklenen polimer ve yüksek moleküllü katkılar doldurucu (esasen, kimyasal etkin olmayan, bu değerin yalnız %0.2-0.3'i kimyasal etkin olabilir) rolü oynar ve polimer yapısının daha iyi istiflenmesini sağlar. Bunun sonucunda amorf kısımların gevrekliği azalır, yani malzemenin σ , ϵ ve τ iyileşir. Bunu yaptığımız deneysel sonuçlarda tasdik etmektedir. Böylece kırma katkı olayında gözlenen %20-30 oranlarının en uygun çözüm aralığında olması bir teorik temele dayanmaktadır. Gerçekten de, yaptığımız incelemeler gösteriyor ki [4-7, 10, 126, 128, 129], kristalin kısımlar (yani, aşırı molekül oluşumların miktarı) %60-70 oranında hesaplanırsa, teklif ettiğimiz denklemde [6, 7, 129] bu değerin yüzdesi göz önüne alındığında etkin küçük moleküllü katkıların ve antioksidantların miktarı %0.2- 0.5 civarında olur ve yukarıdaki teorik tartışmaların doğruluğunu kanıtlar. "Boyun" oluşması, yani zorunlu deformasyon sınırının oluşması ve değişmesi, kırmanın %20-30 değerlerinde doldurucunun en uygun miktarı amorf kısımlarda yerleşerek istiflenmeyi iyileştirdiğini ve sonuçta σ , ϵ ve τ 'nin en iyi değerlerine ulaştığını göstermektedir.

b) İkinci ısı olayı: Çekme deneylerinin, kinetik ölçülerin ve IR spektrumların analizinin sonuçları uygun olarak Çizelge 2.9, 2.10 ve 2.11'de verilmiştir. Görüldüğü gibi, en uygun yükseklik (2D) şekli için en iyi parametrelerin (en büyük yük, en büyük gerilim, kopma anındaki uzama, kopma anındaki yük, esneklik modülü, σ_{ani} , τ , belli σ 'larda τ , v.s...) standartlar çerçevesinde borunun (PPRC) hem düz kısmından, hem de boruların ısıtma işlemi ile elde edilmiş kavis kısmından alınmış örnekler için en uygun uygulama sıcaklığının 393K

olduğunu göstermektedir. Bu durumda hem parametreler standart değerlerinden biraz farklılık göstermekte, hem de düz kısımla kavis kısmının yapılarında az bozukluk gözlenmektedir. Bu sonuçları şöyle açıklayabiliriz: PP'nin en yüksek kristalleşme hızı 373-383 K aralığındadır[130]. Buna göre de 383K sıcaklığında yapılan ısıtma işlemi sırasında(30 dakika) PP şiddetli kristalleşir ve gevrekleşir, σ , ϵ ve τ azalır. 403K ve daha yüksek sıcaklıklarda rijitliği kaybetmeden boruya şekil verme imkansızdır, çünkü PP fazlaca yumuşar, aşırı molekül yapısı bozulur, polimer amorf hale yakın olur ve soğudukça rastgele yapı oluşur, yani, malzemenin parametreleri düzenlenemez. Bundan dolayı, en uygun ısıtma işlemi ile şekil verme süreci 393K olarak belirlenmiştir. Bunları boruların düz ve işlem görmüş kavis kısımlarından alınmış mikroskop fotoğraflarında kanıtlamaktadır(Şekil 2.28).

Kaynaklarda verilenlerden farklı olarak, boru malzemelerinin karakteristik parametrelerini standartlar çerçevesinde korumak şartı ile, üretim sürecinde %20-30 kırma katkı miktarlarının kullanılabilmesi mümkündür. Bu, fabrikalardaki üretimde önemli ekonomik katkılar sağlamaya aday bir konudur.

2.5.2 Farklı doğal ve pigmentli PE ve PP hammaddelerinin fiziksel özellikleri

[49, 126] incelemelerinden, polimerin sentezi ve yapıma süresinde yapısına konulmuş temel bilginin, imalatların yapılması sırasında polimerin sonraki endüstri işlemlerinde ve bunların kullanımında önemli bir rolü olduğu bellidir. Fakat, bu kavramın sentezi aynı şartlarda yapılmış hammadde(farklı lotlar-numaralar her lot 50 T'dur) için geçerliliği incelenmemiştir. Diğer taraftan, farklı amaçlar için polimer yapısına farklı doldurucular, pigmentler ve antioksidant katkılar dahil edilir. Örneğin, UV-savunma ve yaşam süresinin iyileştirilmesi için mavi, yeşil pigmentler; siyah hammaddenin rengini değiştirmek ve oksitleşme süreçlerinin hızını azaltmak için antioksidantlar(örneğin, gri PP) dahil edilir. Fakat kompozitler için, yukarıda yazılmış kavramın geçerliliği ve bu katkıların rolünü ilk "bilgiye" etkisi açıklanmamıştır. Farklı pigmentlerin polimerin ve bunlardan yapılmış malzemelerin özelliklerindeki rolü ve bu kompozitlerin dinamik-mekanik özellikleri ile spektroskopik özellikleri karşılaştırılmamıştır. Bu konu ise, polimer kompozitlerinin incelenmesine ve malzemelerin yıpranma ve parçalanma mekanizmalarının netleştirilmesine imkan verir. Bundan dolayı, bu bölümde farklı hammaddelerin ve farklı pigmentli PE ve PP'nin dinamik-mekanik özellikleri ölçülmüş, bu faktörlerin endüstri malzemelerinin özelliklerindeki etkileri incelenmiştir*.

* Bu bölümdeki çalışmalar Dizayn Teknik grubunun işbirliği ile yapılmıştır.

2.5.2.1 Örneklerin hazırlanması ve deneysel yöntemler

Ölçülerde PE100(mavi), PE80(sarı), PE63(siyah), PPRC(gri,yeşil-pigmentler fabrikada sentez süresinde katılmış, miktarı ve teknolojisi belli değil) kullanılmıştır. PE80'nin farklı 8 lot'u kullanılmış, bu lotlar aynı şartlarda farklı zamanlarda yapılmıştır. PE63(siyah) hammaddesi %2-%3 karbon katılmış PE'dir ve bundan yapılmış borular pis su için kullanılmaktadır. Bu maddelerden hem sıcak presleme(15 MPa, 423 K PE için, 463 K PP için) yolu ile(50-100) μm kalınlıklı ince filmler yapılmış, hem de borulardan çekme ve yaşam süresi-gerilim deneyleri için örnekler alınmıştır. τ - σ deneyleri için [147]'de verilmiş manivela cihazı, çekme deneyleri için ise LLOYD firmasının LRIOK tipi cihazı kullanılmıştır. Çekme deneyindeki örnek kaşık şeklinde olup genişliği 4mm, kalınlığı 4mm olan kare şeklinde uçları çenelere(genişliği 10mm, kalınlığı 4mm) tutulabilecek şekildedir. Testte örnekler 1000 N yük ve 100 mm/dak. çekme hızı ile çekme testine tabi tutulmuş ve bilgisayarda yük-uzama grafikleri ve buna bağlı olarak mukavemet değerleri alınmıştır. IR spektrumları FTIR spektrometresinde $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 2.5 - 25\mu\text{m}$) aralığında, mikrofotograflar ise Olympos polarizasyon mikroskobunda gözlenilmiştir.

2.5.2.2 Deneysel sonuçlar

Şekil 2.29'da bütün örnekler için oda sıcaklığında $\log \tau$ - σ , Şekil 2.30'da ise(Şekil 2.32'den yararlanarak yapılmıştır) PPRC(gri) için(diğer örnekler için de bu grafiklerin karakterleri aynıdır) $\log \tau$ - $10^3/T$ bağıllığı verilmiştir. Bu grafikler doğru çizgilerdir ve (1.26) denkleminde uyarlar. τ_0 , $\log \tau$ - $f(1/T)$ grafiğinde eğrinin $\log \tau$ eksenine ile kesişme noktasından, U_0 , U - $f(\sigma)$ grafiğinde (Şekil 2.31) eğrinin ekstrapolasyon sonucunda U eksenine ile kesişme değerinden, γ ise Şekil 2.32'deki doğruların eğimlerinden elde edilir. σ ve τ Şekil 2.29'dan hesaplanmıştır. Bu değerler Çizelge 2.12'de verilmiştir. Şekillerden ve çizelgeden görüldüğü gibi, farklı pigmentli örnekler için dinamik-mekanik özellikler(σ, τ, γ) önemli farklılık gösterirler. Örneğin, en büyük σ ve τ değerleri PE100 ve PPRC(gri) maddesi için, en düşük değerleri ise PE63(siyah) maddesi içindir. U_0 'ın ve τ_0 'ın tüm örneklerde sabit olduğu gözlenir. Bu sonuç yıpranma mekanizmasının tüm örneklerde aynı termofluktuasyon karakterli ve (1.26) denkleminde tabii olduğunu kanıtlar. Önemli değişen parametre γ 'dır, yani özelliklerin bütün değişimleri polimer örneğinin yapısına bağlıdır. Bu yapıyı hammaddenin yapılması sırasında dahil edilen ilk "bilgi", pigment ve doldurucuların miktarı ve homojen dağılma derecesi önemli bir şekilde etkiler. Deneysel sonuçlardan görüldüğü gibi, PE63(siyah)

hammaddesinden yapılan borular sadece pis su taşınması ve yüksek basınç istemeyen uygulamalarda, PPRC(gri, yeşil) ve PE100(mavi) hammaddesinden yapılan malzemeler ise yüksek σ , basınç ve yaşam süresi talep edilen hallerde kullanılmalıdır. Bu durumda pigmentin, antoksidantın en uygun miktarları seçilmeli ve bunların homojen dağılımı korunmalıdır. Polimerlere ait temel bilgilerin, polimer malzemelerinin ve laboratuvar örneklerinin yıpranma özelliklerindeki önemli rolü Şekil 2.32'de açıklanmaktadır. Görüldüğü gibi aynı hammaddenin farklı Lot'larının dinamik-mekanik özellikleri önemli ölçüde farklıdır. Örneğin σ 'nin değerleri şöyledir: Lot 2405447 - 69 MPa; Lot 2405445 ve Lot 2405453 - 76 MPa; Lot 2405457 ve Lot 2405452, Lot 2405448 ve Lot 2405487 -88MPa; Lot 2405486 - 79 MPa'dır. Yani yaşam süreleride aynı basınçlarda bu σ 'lara uygun olarak değişmektedir. Çekme deneyleri ve erime akım hızının ölçüleri de bu sonuçları kanıtlar. Gerçekten de, yüksek σ ve τ 'ya sahip örneklerde kırılmayı sağlayan maksimum yük, esneklik(uzama) ve erime akım hızı(yani molekül ağırlığı) daha büyük olur(Şekil 2.35).

Tipik IR spektrumları ve mikrofotograflar Şekil 2.33 ve Şekil 2.34'da gösterilmiştir. IR spektrumlarındaki C=O ve C-O gruplarına ait (1620-1790) cm^{-1} piklerinin optik yoğunlukları σ 'sı en büyük olan örnekler için en düşüktür, yani bu hammaddede oksitleşme süreçleri daha hafiftir. Diğer taraftan, σ 'sı büyük olan örneklerin yapısının fibril, globul ve yapı istiflenmesinin daha iyi olduğu bellidir.

2.5.3 Yün keratininde serbest radikalli süreçlerle yıpranma olaylarının karşılıklı ilişkisi

Polimerlerde sıcaklığın, ışının(özellikle, güneşten gelen UV-ışını) ve nemin etkisi yıpranma ve parçalanma süreçleri için çok önemlidir. Biyopolimerlerde bu etkilere insolasyon denir. Proteinler de biyopolimerlerdir ve pek çok malzeme bunlardan yapılmaktadır. Özellikle fibril biyopolimerler, lineer polimerlerin biyolojik olarak benzerleridir ve yukarıda lineer sentetik polimerler için elde ettiğimiz sonuçlar bu polimerler için de uygulanabilir.

UV'nin etkisi ile proteinlerde karmaşık ve çok aşamalı süreçler oluşur [22, 80, 100, 115, 164]. UV ışınlarının etkisinde bırakılan proteinler 77K'den 300K'e kadar ısıtıldığında R_2 , R_3 , R_4 , R_5 [56-58, 116-122] olarak adlanan radikallerinin rekombinasyonu ve aşırı ince yapısı 1.8 mT olan dublet ESR spektrumlu radikallerin toplandığı görülür. Sülfür içeren aminoasit kalıntılı proteinlerde 300K'de buna ek olarak RS radikallerinin oluşması ve toplanması gözlenir. Bu radikallerin rekombinasyon kinetiğini öğrenerek moleküllerarası reaksiyonların

mekanizmalarını v.s...açıklamak mümkün olur. [19, 126] kaynaklarında bu süreçler fibril proteinler için incelenmiş, globul proteinler için de ayrıntılı olarak araştırılmıştır [21, 22, 80, 100, 115]. Globul proteinlerden farklı olarak, fibril proteinlerde(ipek fibroini, yün keratini, jelatin, kollajen) ikincil yapı daha çeşitli ve karmaşıktır. Bu yapıların, UV-ışınlarının etkisinde kalmış fibril proteinlerdeki radikalli süreçlere etkileri [58]'de incelenmiştir. Protein molekülüne ve aşırı ince yapıya girmiş su moleküllerinin radikal reaksiyonlarına etkileri ise tam olarak incelenmemiştir.

Gözün pigment epitel örneğinde [126] ve pigment içeren diğer biyolojik sistemlerde başka yazarların gösterdiği gibi, pigment iyonlaştırıcı radyasyondan koruyucu rol oynayabilir. Buna göre de pigmentin miktarına bağlı olarak serbest radikallerin toplanma ve rekombinasyon kinetiklerinin öğrenilmesi de önemlidir. Keratin bu açıdan ilginç bir malzemedir. Diğer taraftan, bu süreçlerde sülfürlü grupların da rolü ilginçtir.

İnsolasyon olayları sonucunda polimerlerin yıpranması sentetik polimerler için de tam olarak araştırılmamıştır. Yün keratini için ise hiç yapılmamıştır. Eğer polimerlerin serbest radikalli yıpranma ve parçalanma kavramını gözönüne alırsak, aynı tür yün örneklerinde hem dinamik-mekanik özelliklerin, hem de serbest radikallerin oluşma ve rekombinasyon kinetiğinin öğrenilmesi önemli olup, bilimsel sonuçların doğru yorumlanması ve yün temelinde yapılan üretimlerin parametrelerinin iyileştirilmesini ve kararlı hale gelmesini kolaylaştırır. Böylece, yukarıda söylenilenleri gözönüne alarak bu çalışmanın amacını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

1)Yün keratininde serbest radikallerin toplanma ve rekombinasyon kinetiğinin pigmentlik derecesine, sıcaklığa, nemlilik derecesine ve UV-ışınlarına bağlılığını incelemek; 2)Dinamik-mekanik özelliklerin(σ , τ v.s...) ölçülerinin yukarıda söylenilen faktörlere bağlılığını araştırarak yıpranma ve parçalanma sürecini incelemek; 3)Bu iki tür ölçülerin karşılaştırması ile yün ürünlerinin yıpranma ve parçalanma mekanizmasını netleştirmek.

2.5.3.1 Örneklerin hazırlanması ve deneysel yöntemler

Deneylerde farklı doğal(albinos-tavşan*, koyunlar) ve pigmentli(beyaz, kahverengi, gri,siyah ve ara renkli) yün sapları kullanılmıştır. Yünler 2:1 oranında kloroform-metilalkol karışımında 24 saat sürekli karıştırmak suretiyle yıkanmıştır, sonra oda sıcaklığında yıkanarak kurutulmuştur. Çalışmalarda nemli ve kuru olmak üzere iki tür örnek kullanılmıştır.

* Bu örnek Azerbaycan Bilimler Akademisi Fizik Enstitüsünde hazırlandı.

ESR ölçümleri, Pə-1306** ve Bruker*** ve dinamik-mekanik özellikleri manivela cihazlarında yapılmış ve [15, 19, 147, 160]'daki yöntemlerle incelenmiştir.

2.5.3.2 Deneysel sonuçlar

Bütün yün (beyaz, kahverengi, gri, siyah v.s...) örneklerinde, oda sıcaklığında ilk defa karmaşık ESR spektrumu gözlenmiştir: düşük manyetik alanlardaki singlet(I), triplet(II) ve çok güçlü merkezi singlet(III)(Şekil 2.37). Örnek 77 K'de UV-ışını etkisinde bırakıldıktan sonra düşük manyetik alanındaki singletin ve merkezi singletin yapısı değişmez, fakat triplet yerine dublet gözlenilir(Şekil 2.36). 77 K'den oda sıcaklığına doğru gidildikçe (I) singleti asimetrik halden simetrik hale geçer ve şiddeti önemli derecede artar. (I) singleti UV-ışının etkisi ile aromatik aminoasit kalıntılarının fotoiyonizasyonu ve serbestleşmiş elektronun RS-grupları tarafından tutulması, $\dot{R}SSR$ radikallerinin oluşması ve sonra $\dot{R}S$ radikallerinin meydana çıkması sonucudur [21, 22, 80, 100, 115, 164, 165].

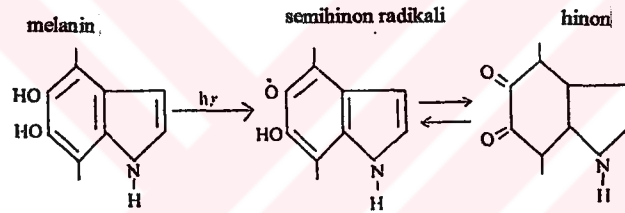
Oda sıcaklığında, 77K'de γ -ve UV-ışınlanmış proteinlerde dublet spektrumuna uygun radikallerin oluşması hakkında iki mekanizma verilmiştir. Oda sıcaklığında yapılan deneylerde triplet gözleendiği için birinci mekanizmanın geçerli olduğu düşünülür, yani oda sıcaklığında gözlenen triplet C_{α} -atomundan H atomunun kopması ve $-NH-\dot{C}H-CO-$ radikalinin oluşması sonucudur. Şekil 2.38'daki serbest radikalın toplam konsantrasyonunun sıcaklığa bağlı kinetiğinden görüldüğü gibi, hızlı ve yavaş olmak üzere iki çeşit reaksiyon oluşur. Bu, ipek fibroini ve kollojendeki gibidir [21, 165]. Şekil 2.38'dan görüldüğü gibi, sıcaklığın artması serbest radikallerin bağlı konsantrasyonunu(N_0) azaltır. Hızlı(N_1) ve yavaş(N_2) reaksiyonlarında ise serbest radikallerin konsantrasyonunu artırır. 333-393 K aralığında N_1 artar ve N_2 sabit kalır(%30). Nemli örneklerde serbest radikalın termik reaksiyonlarının değişmesi kuru örneklerdeki gibidir ve % 20 reaksiyonlara katılmamaktadır. Nem proteinlerindeki düzenli bölgelerin oranını artırabilir. Şekil 2.38'deki kinetik orantılardan temel tüm serbest radikalın termik işleme eğrileri çizilmiştir(Şekil 2.39). Görüldüğü gibi, işlem 273 K'den düşük sıcaklıklarda başlamakta ve 333 K'de tamamlanmaktadır(Şekil 2.39). Bu örneklerde yavaş reaksiyonların miktarı 333K'ne kadar $\%(30\pm3)$ artar, sonra ise sıcaklık arttıkça sabit kalır. Hızlı reaksiyon 333K'den başlayıp artarak 393K'de tamamlanır. Neticede yün keratininde UV'nin etkisi ile oluşan radikallerin termik işlenmesi geniş sıcaklık

** Bu ölçümler Azerbayjan Bilimler Akademisi Fizik Enstitüsünde yapıldı.

*** Bu ölçümler Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü-Fizik Bölümünde yapıldı

aralıklarında oluşur(Şekil 2.39). Bu amaçla deneysel sonuçları globül ve diğer fibril proteinler(ipek fibroini, kollojen) için alınan ölçümlerle karşılaştırdığımızda UV etkisine maruz kalmış keratindeki serbest radikalın iki rekombinasyonunda düzenli(regüler) yerleşimi farklı olan alanların oluşması ile izah edilebilir. Kuru örneklerde düzensiz yapı alanlarındaki serbest radikalın reaksiyonları 333K'de, nemli örneklerde ise 243 K'de tamamlanmaktadır. Düzenli alanlarda oluşan serbest radikalın tam reaksiyonları kuru örneklerde 393K'de, nemli örneklerde ise 272 K'de meydana gelir. Yavaş rekombinasyonda serbest radikalın miktarı %30 olduğundan yün keratininde α yapısında olmayan peptid zincirlerinin miktarı da (%30-40)'dır. Geriye kalan %70 α yapısında olan peptid zincirlerinin miktarını ifade eder.

Yukarıda söylediğimiz gibi, farklı pigmentli yün keratininde UV etkisi olmadan çok şiddetli $g \approx 2.003$ ve $\Delta H_m \approx 0.8-1.0mT$ olan singlet gözlenir. Işın kuantum adsorbsiyonu, melanin pigmentinin monomer biçiminde semihinon radikalının oluşması reaksiyonu vasıtasıyla meydana çıktığı düşünülebilir:



Sonuçta, melanin hem çok fazla serbest radikale hem de elektron tutucularına sahip olup, biyolojik sistemi fotokimyasal yıpranmadan korur. Özellikle, melanin kimyasal koruyucu ve sistem için toksik olan serbest radikaller için dezaktivatör rolü oynar.

Yün keratininde pigmentin miktarı arttıkça melanine özgü çiftleşmemiş elektronların konsantrasyonunun artmasına rağmen, UV-ışınlanması ile oluşan serbest radikallerin miktarı ve oluşma hızı temel olarak azalır. Şekil 2.40'da hem beyaz(1) ve siyah(2) yün keratinlerinde UV'nin etkisi ile serbest radikalın toplanma kinetikleri, hem de pigmente(3) ait signalin artma eğrisi gösterilmiştir. Buradan iki sonuç çıkmaktadır: 1)Pigmentin signalı ve keratinlerde UV ile serbest radikalın toplanma kinetiği tüm proteinlerdeki iki kademeli süreçle oluşur, yani her iki paramanyetik merkezler biyopolimerlerin(keratinlerin) kristalin ve amorf bölgelerinde dağılmışlardır. Bu durumda da rekombinasyon kinetik usulü kullanılarak α -spirale ait olan ve olmayan polimer zincirlerinin miktarını belirlemek mümkün olur; 2)Şekil 2.40'dan da görüldüğü gibi, pigmentli keratinlerde serbest radikallerin toplanma hızı düşüktür. Yapılan hesaplara göre, az pigmentli keratinden çok pigmentliye geçildiğinde bu hız iki kez azalır. Bu

olay, yukarıda söylediğimiz gibi, pigmentin biyolojik sistemde elektron tutucu ve fotoparçalanma olayında koruyucu rol oynadığını kanıtlar.

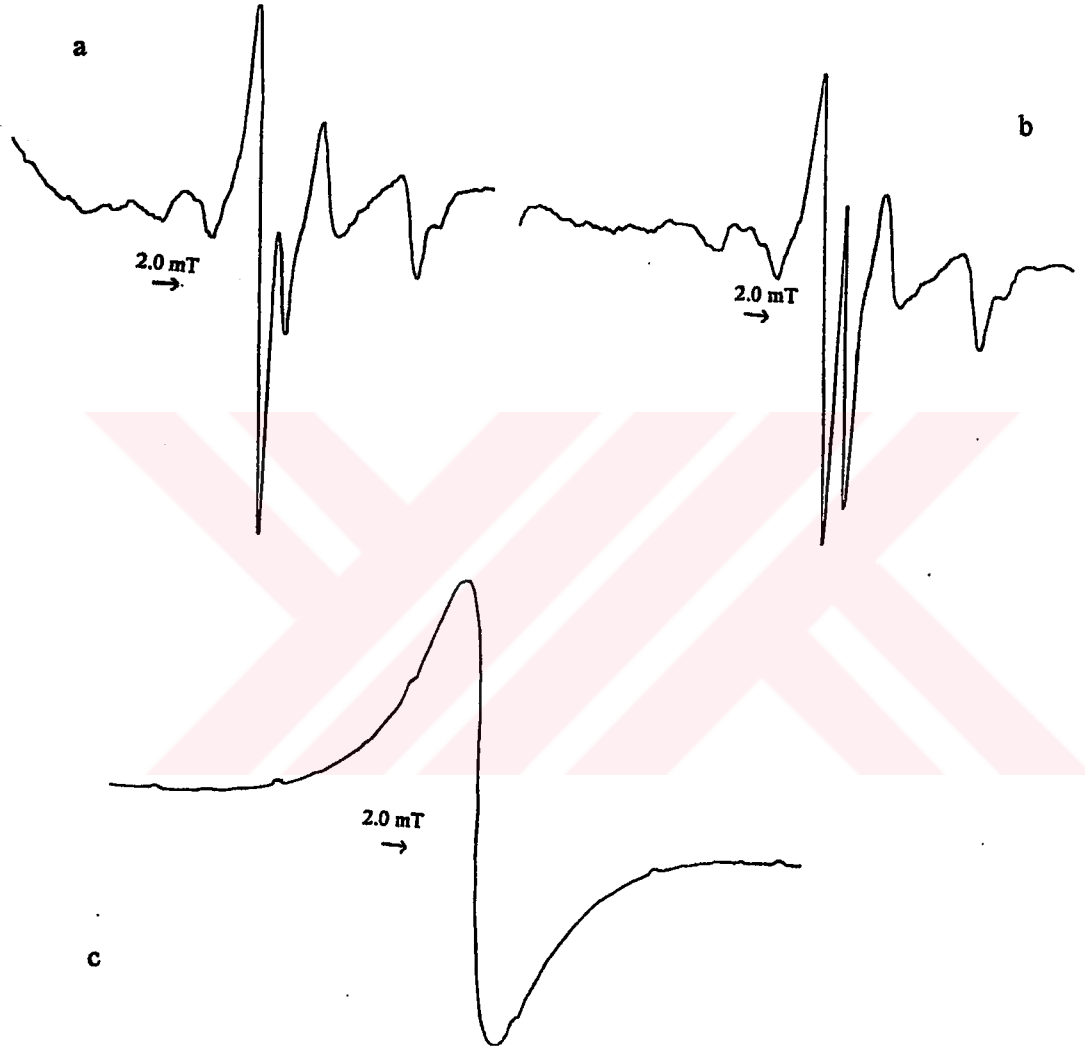
Deney sonuçlarına göre, ESR signalinin şiddetin, biyolojik sistemde pigment miktarının ölçüsü olarak kabul edilebilir. Fabrikalarda yapay boya içeren yün örneklerinde pigmentin derecesiyle orantılı olmayan ESR signalı gözlenmiş ve UV etkisiyle serbest radikallerin toplanma rekombinasyon kinetiğinin beyaz yündekine benzediği görülmüştür. Bu, suni boyalarda pigmentin yalnız ekran rolü oynayarak biyolojik koruma rolünü oynamadığını kanıtlamaktadır.

Aynı tip örneklerde dinamik-mekanik ölçülerin sonuçları Şekil 2.41, 2.42, 2.43, 2.44, 2.45, 2.46'da ve Çizelge 2.13-2.14'de verilmektedir. Görüldüğü gibi, bütün örnekler için $\log \tau - f(\sigma)$ değişimi doğrusal olup, pigmentlik derecesine bağlı değildir. Diğer taraftan bütün örnekler için U_0 ve τ_0 sabittir. Bu sonuç bütün hallerde kırılma ve yıpranma mekanizmalarının aynı olup termofluktuasyon doğal olduğunu gösterir ve (1.26) denkleminin [15, 147] geçerli olduğunu kanıtlar. Bu durumda dış faktörlerin (UV-ışını, sıcaklık, nem v.s...) etkisiyle yukarıda söylenen serbest radikalli süreçler oluşarak yıpranma ve parçalanma meydana gelir. Bu etkiler kırılma aktivasyon enerjisini önemli derecede azaltır. Çeşitli örnekler için serbest radikalin toplanma ve rekombinasyon kinetikleri ile $\log \tau - f(\sigma)$ ve $\log \tau (10^3 / T)$ kinetik eğrilerini, γ 'nın ve σ 'nın değerlerini (Çizelge 2.13-2.14) karşılaştırsak bir ters orantılılık çıkar: serbest radikallerin toplanma ve rekombinasyon reaksiyonlarının hızı küçük olduğu zaman dinamik-mekanik özellikler iyileşir. Çizelgelerden ve şekillerden görüldüğü gibi, serbest radikallerin toplanma ve rekombinasyon hızı beyaz yün için en büyük, konsantrasyonu ise hem UV-ışınlama yapılmadan önce, hem de ışınlamadan sonra büyük, siyah (yani maksimum pigmentlik derecesi olan) yün keratini için ise en düşüktür.

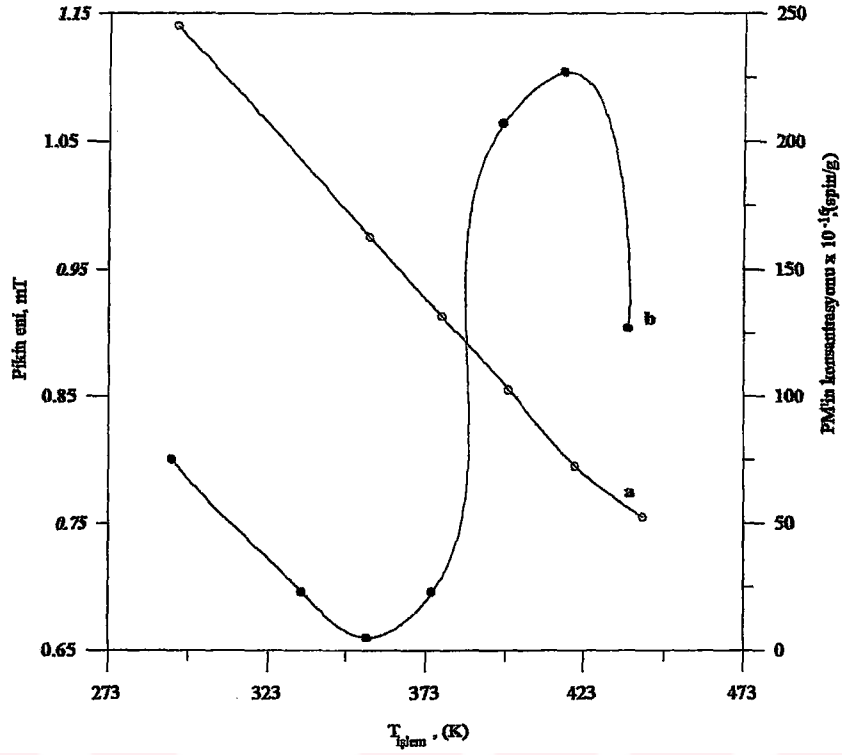
Bu çalışmada, spin rezonans uygulama sonuçlarından bazılarının kaynaklarda [21, 165] verilmiş değerlerden çok farklı olduğu bulunmuş, aynı örneklerde spektroskopik, dinamik-mekanik özellikler için elde edilen sonuçlar ilk kez birbiri ile karşılaştırılmış ve ilişkileri açıklanmıştır.



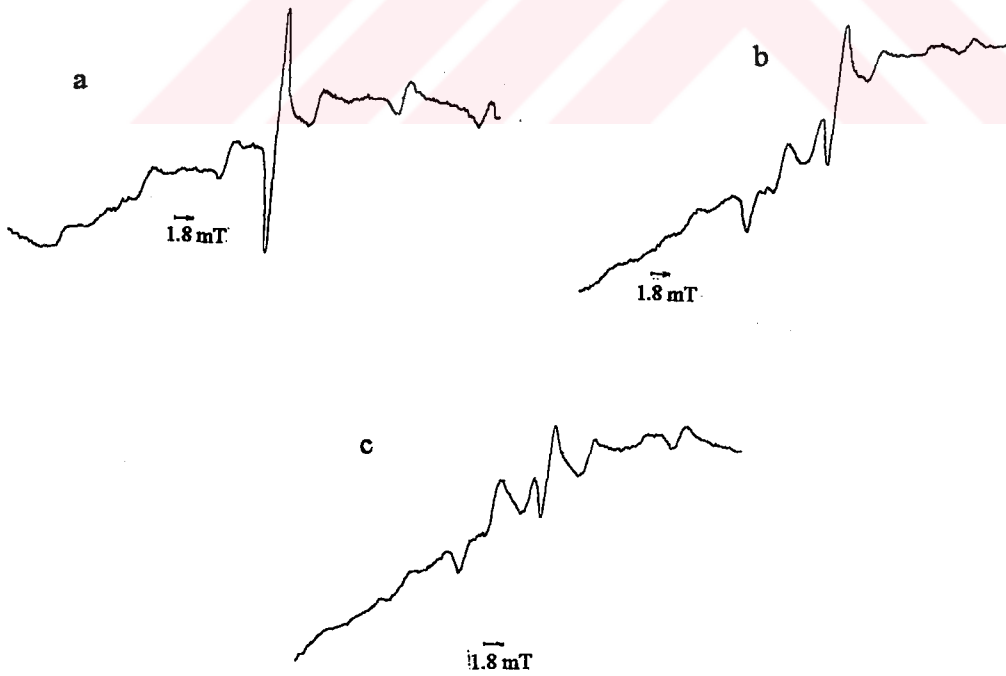
Şekil 2.1 Farklı kauçuklar için ESR spektrumu: a)işlem görmemiş divinilnitril SKN-26 ve SKN40-M kauçukları oda sıcaklığında(T_{oda}), b)bromlaştırılmış kauçuk T_{oda} 'da, c)kloropren kauçuğu T_{oda} 'da, d)kloropren kauçuğu sıvı azot sıcaklığında, e)izopren kauçuğu valsda işleminden sonra.



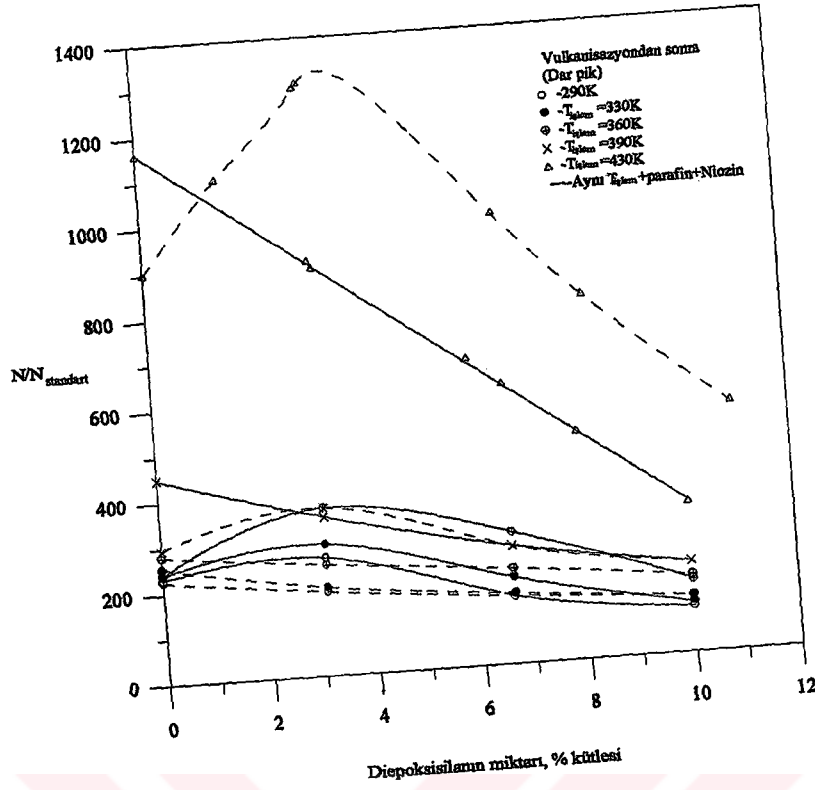
Şekil 2.2 Kloropren kauçuğu için ESR spektrumu: a) $T_{\text{işlem}}=383\text{K}$, b) $T_{\text{işlem}}=393\text{K}$, c) vulkanizasyondan sonra.



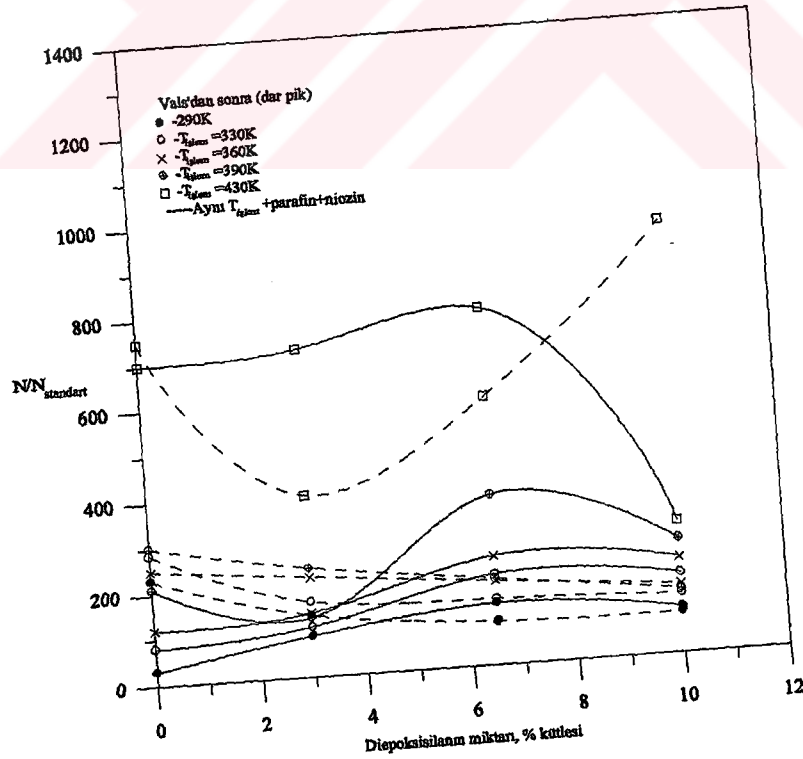
Şekil 2.3 İzopren kauçuğunda paramanyetik merkezlerin konsantrasyonunun(a) ve pik eninin(b) $T_{ışlem}$ 'e bağılılığı.



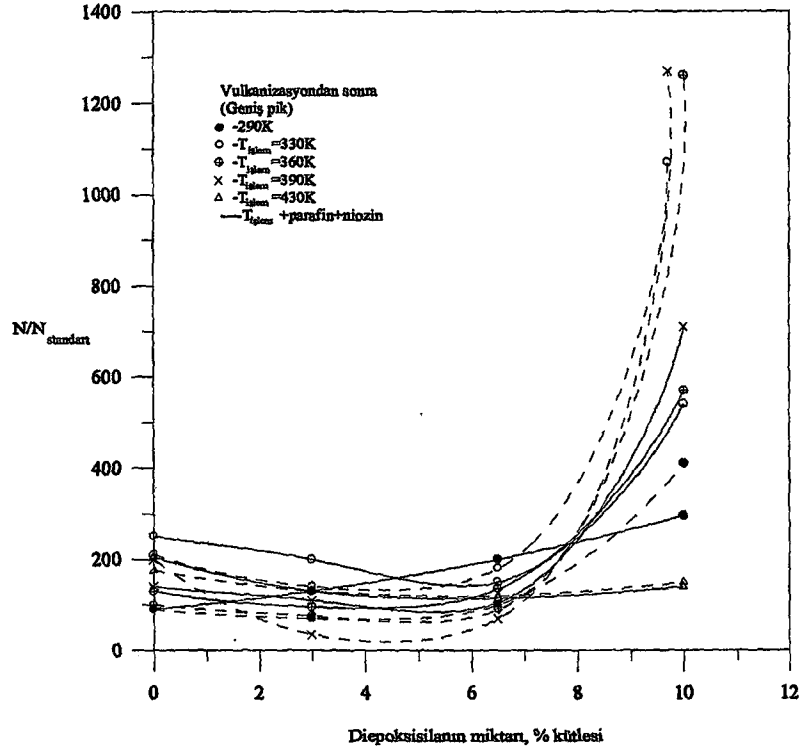
Şekil 2.4 Diepoksisisilan katkıları ile olan kloropren kauçuğunda ESR spektrumları: a)vulkanizasyondan sonra, b)valslamadan sonra, c)diepoksisisilan katkıları ile olan kloropren kauçuğunda valslamadan sonra ESR spektrumu komponentlerinin değişimi.



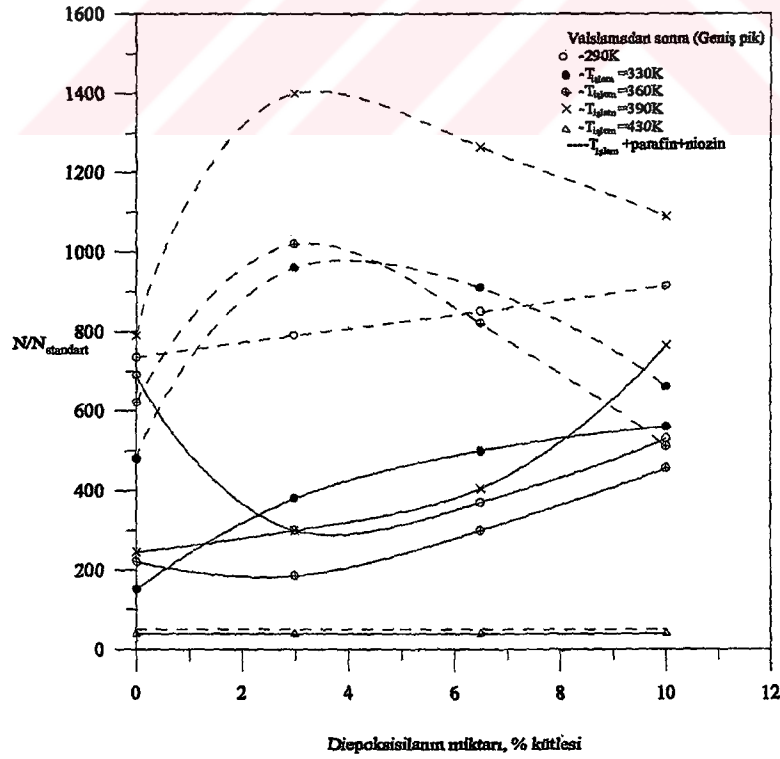
Şekil 2.5 Vulkanizasyondan sonra kloropren kauçuğunda dar pik için paramanyetik merkezlerin konsantrasyonunun diepoksisisilanın miktarına bağlılığı.



Şekil 2.6 Valslamadan sonra kloropren kauçuğunda dar pik için paramanyetik merkezlerin konsantrasyonunun diepoksisisilanın miktarına bağlılığı.



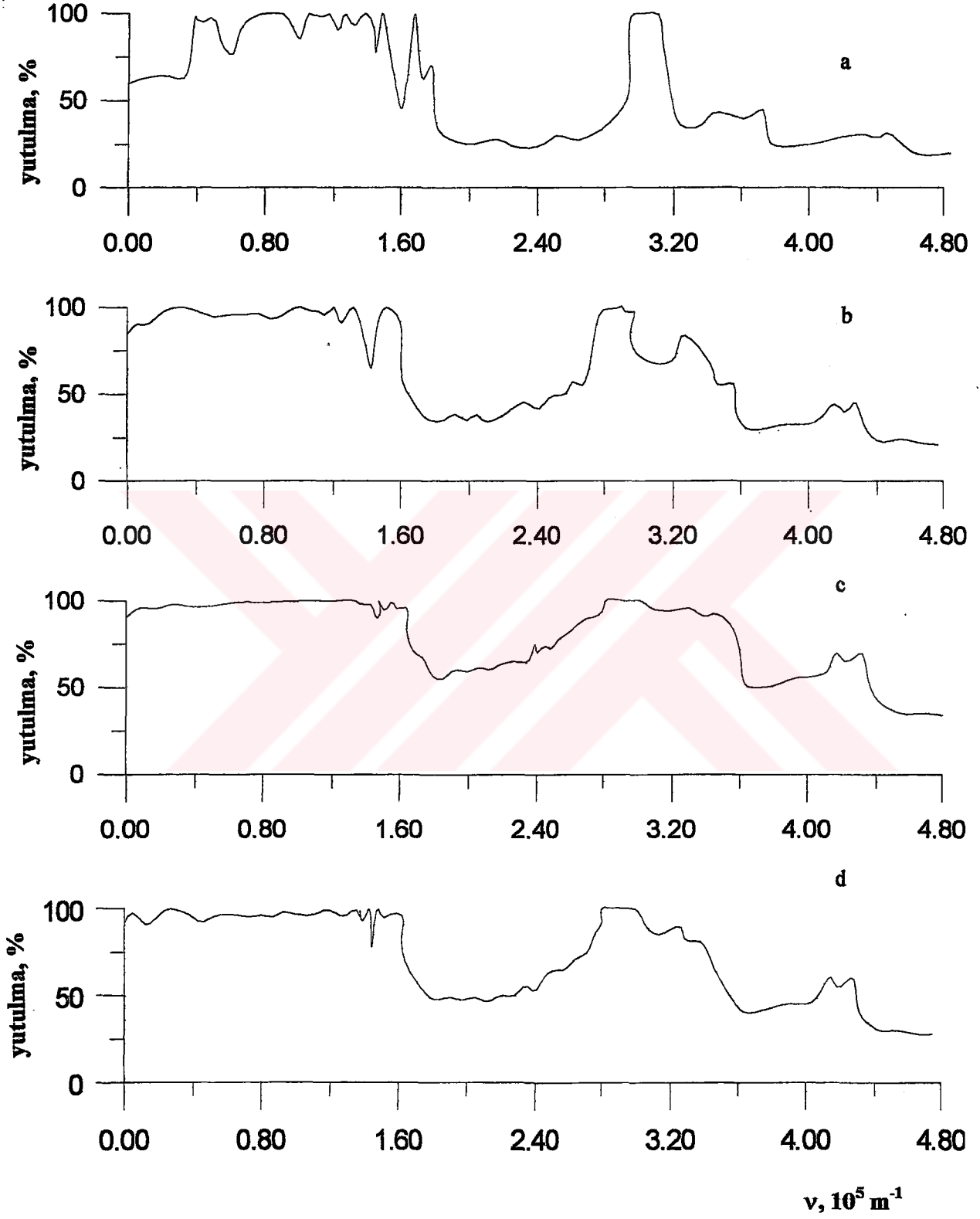
Şekil 2.7 Vulkanizasyondan sonra kloropren kauçuğunda geniş pik için paramanyetik merkezlerin konsantrasyonunun diepoksisilan miktarına bağlılığı.



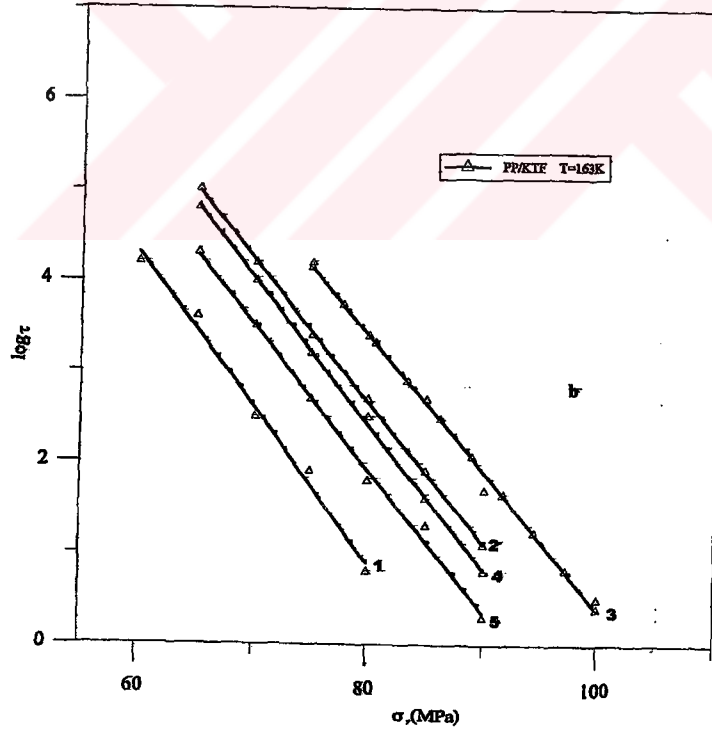
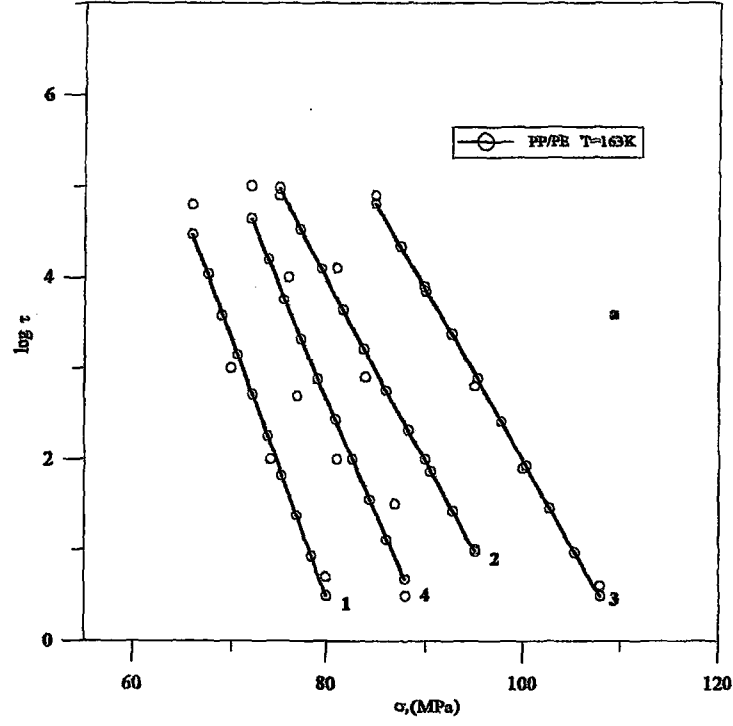
Şekil 2.8 Valslamadan sonra kloropren kauçuğunda geniş pik için paramanyetik merkezlerin konsantrasyonunun diepoksisilan miktarına bağlılığı.



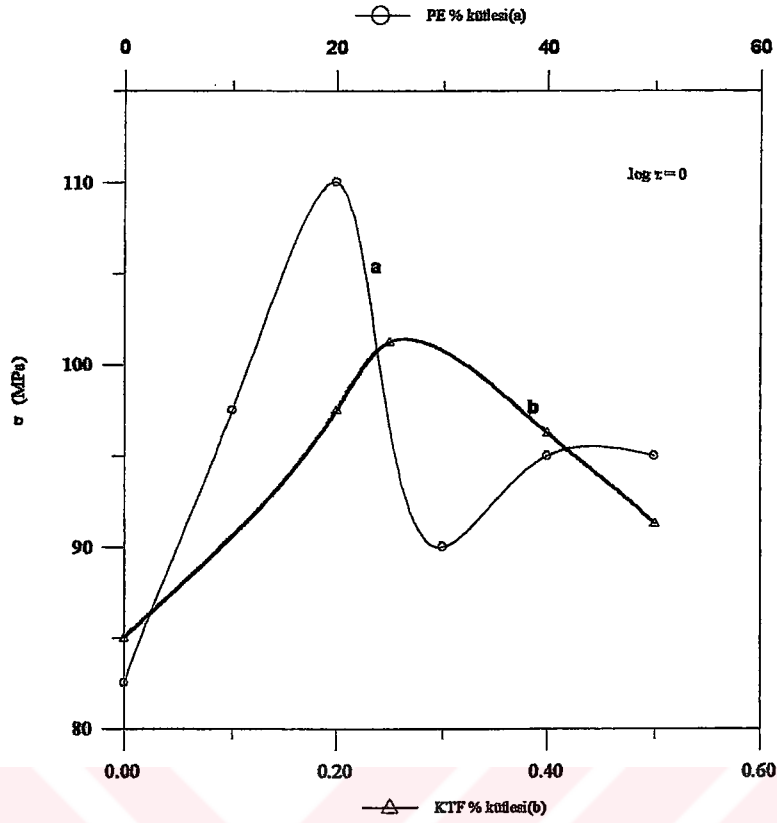
Şekil 2.9 a)Vulkanizasyondan sonra diepoksisilan katkıları ile olan kloropren kauçuğunda dar pik ile olan karakteristik ESR spektrumu, b)valsılamadan sonra diepoksisilan katkıları ile olan kloropren kauçuğunda geniş pik ile olan karakteristik ESR spektrumu, c)vulkanizasyondan sonra kloropren kauçuğundaki izotrop ESR spektrumu.



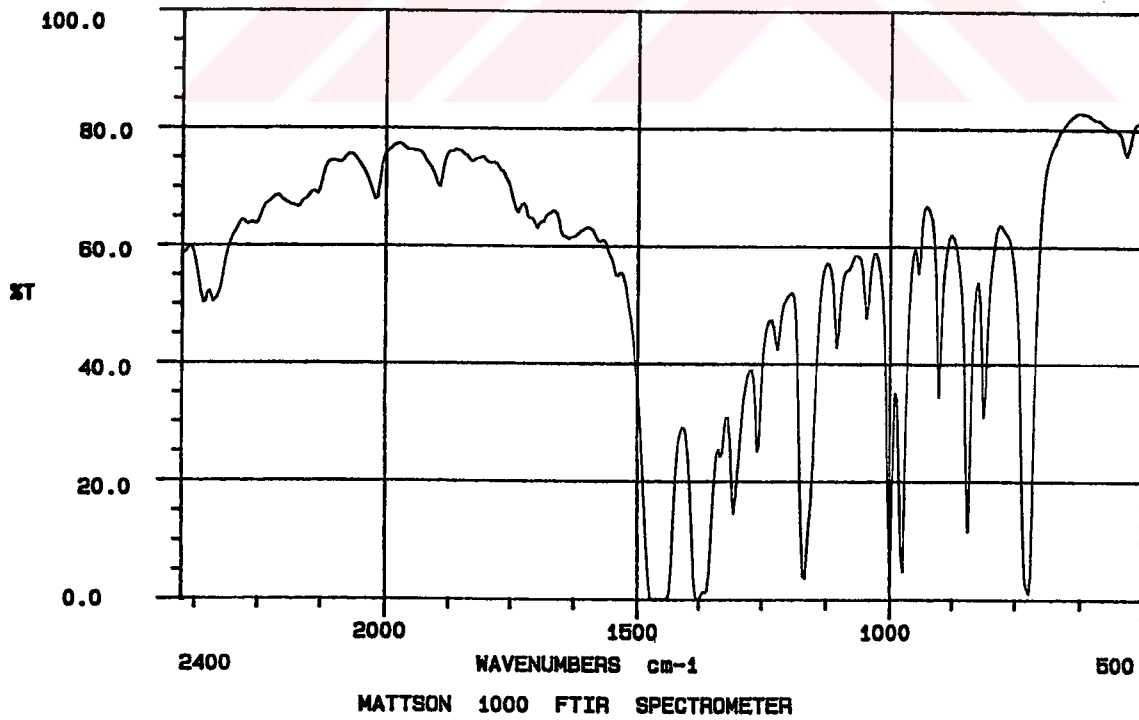
Şekil 2.10 Diepoksisisilan katkıları ile olan kloropren kauçuğunun karakteristik IR yutulma spektrumları: a)saf kauçuk, b)%3 kütle, c)%6.5 kütle, d)%10 kütle.



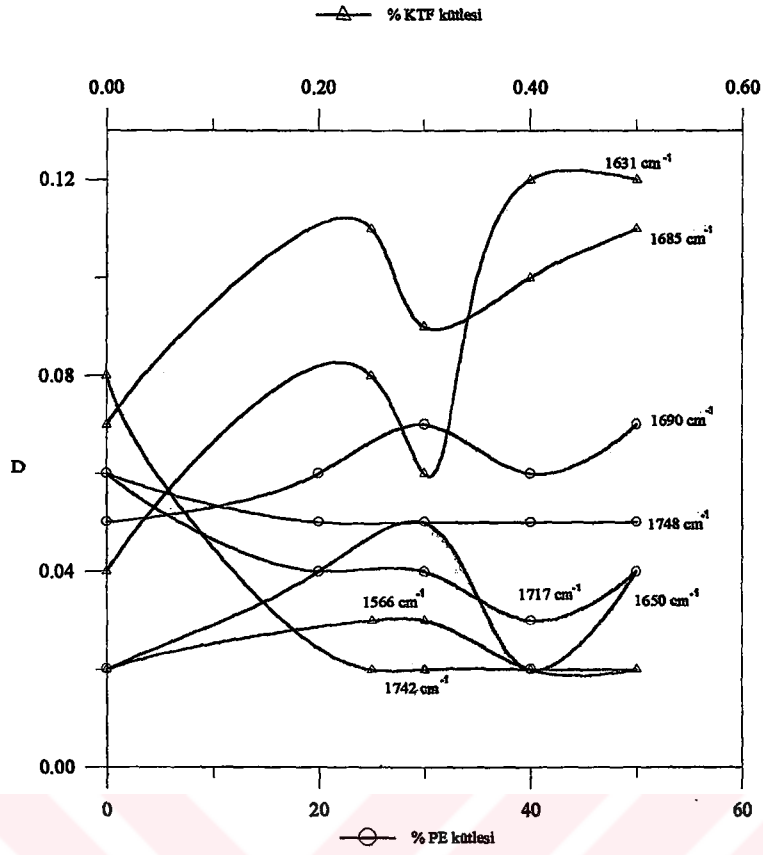
Şekil 2.11 a)PP/DYPE kompozitinde $\log \tau$ 'nın σ 'ya bağlılığı(1-saf PP, 2-PP/DYPE 70/30, 3-PP/DYPE 50/50 ve 60/40, 4-PP/DYPE 80/20), b)PP/KTF kompozitinde $\log \tau$ 'nın σ 'ya bağlılığı(1-saf PP, 2-PP/%0.5KTF, 3-PP/%0.4KTF, 4-PP/%0.2KTF, 5-PP/%0.25KTF).



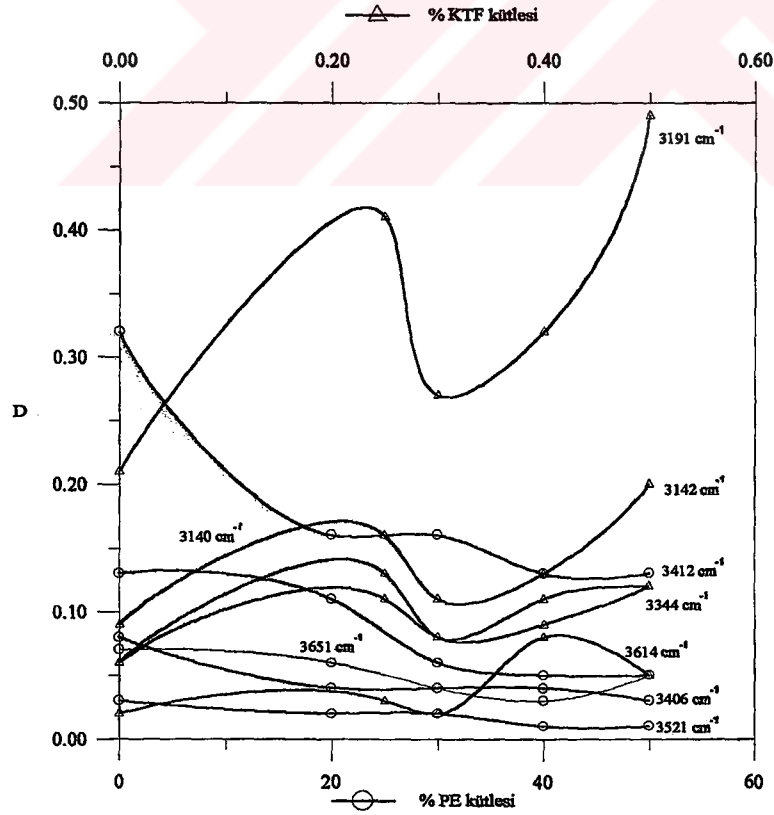
Şekil 2.12 Mekanik gerilimin PP/DYPE(a) ve PP/KTF(b) kompoziti için katkı miktarına bağlılığı.



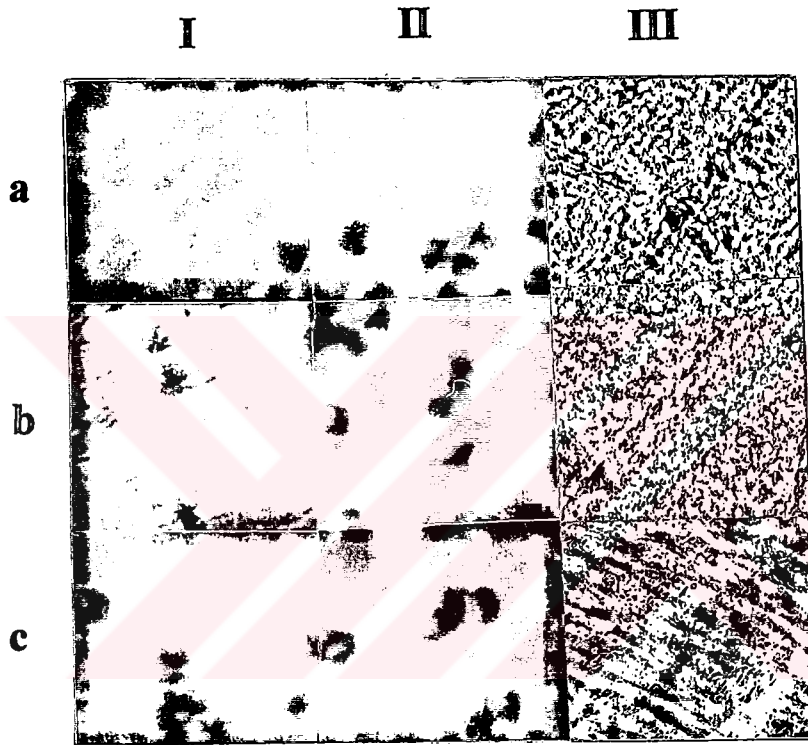
Şekil 2.13 PP/DYPE 80/20 kompozitinin IR spektrumu.



Şekil 2.14



Şekil 2.15



Şekil 2.16 Mikroskopun büyütmesi 200:

(Sütun)

I: işlem görmemiş polimer örneği,

II: I'in kristalizasyonundan sonra,

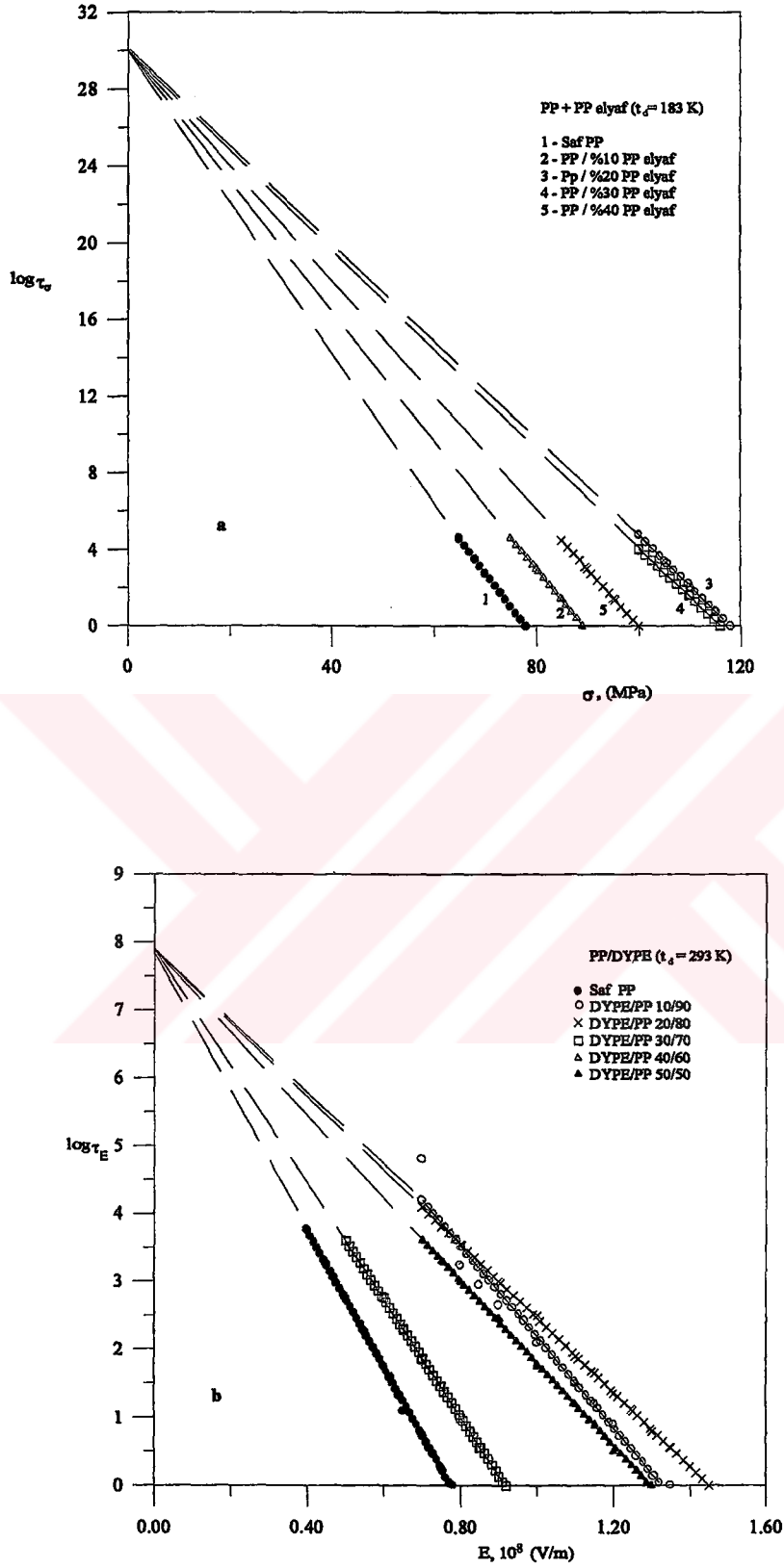
III: I'in γ -ışınlanmasından sonra,

(Satır)

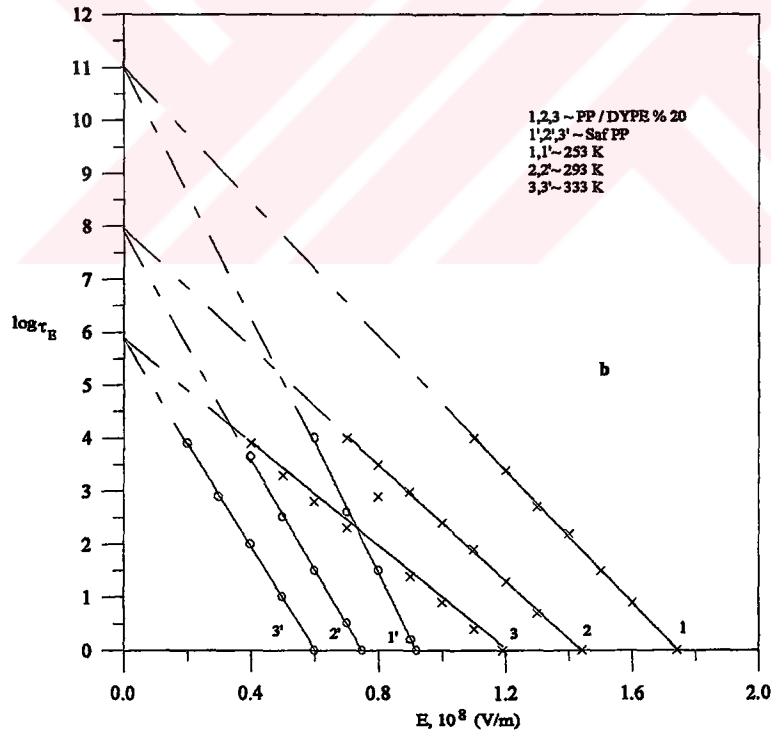
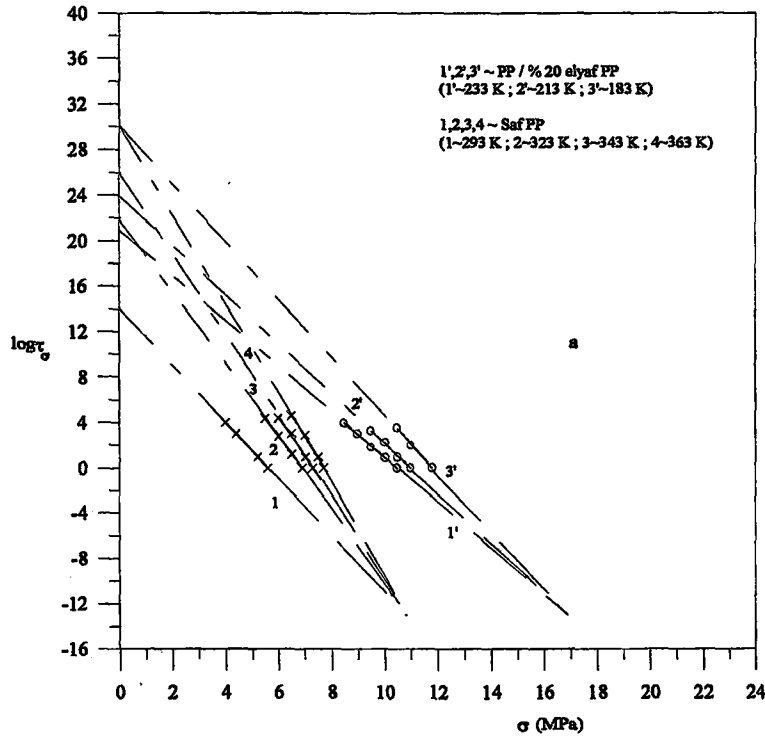
a: Saf polimer örneği,

b: PP/DYPE 80/20,

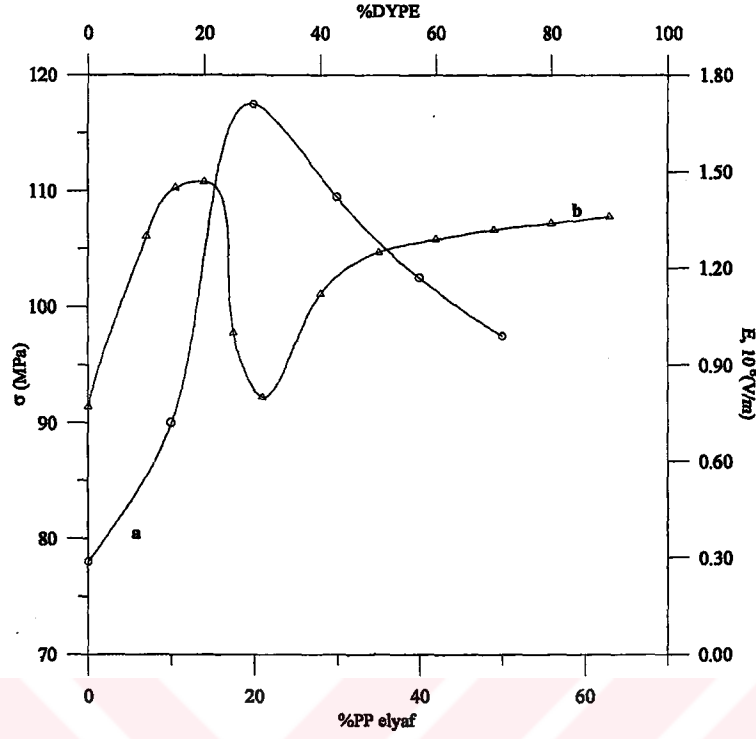
c: PP/%0.3KTF.



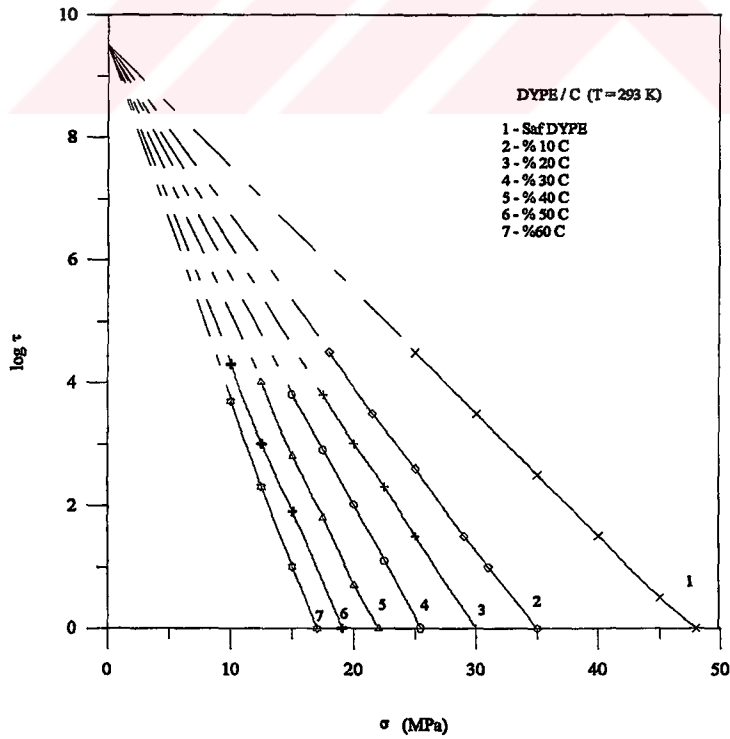
Şekil 2.17 a) PP/PP elyaf kompozitinde $\log \tau$ 'nın σ 'ya ve b) PP/DYPE kompozitinde $\log \tau$ 'nın E 'ye bağılılığı.



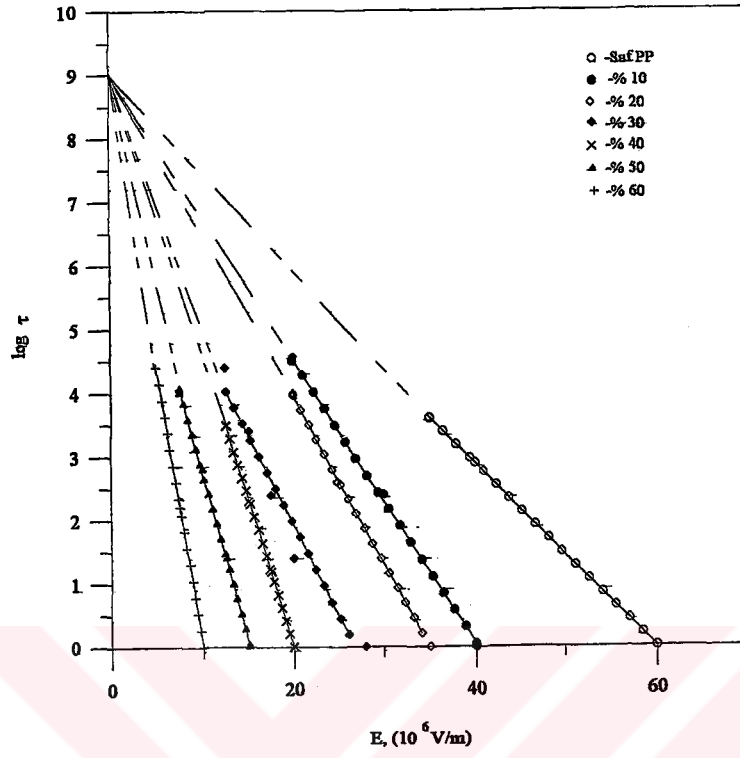
Şekil 2.18 PP/PP elyaf(a) ve PP/DYFE(b) kompozitlerinde $\log \tau_{\sigma(E)}$ 'nin $\sigma(E)$ 'ye bağlılığı.



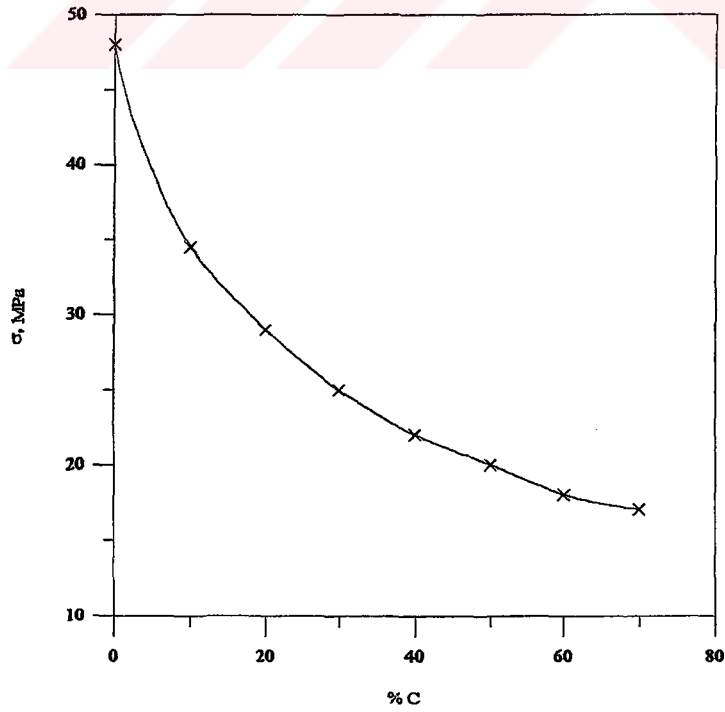
Şekil 2.19 a)PP/PP elyaf($T_d=183K$ ve $\tau=1s$) σ 'nın ve b)PP/DYPE($T_d=293K$ ve $\tau=1s$) E'nin katkının miktarına bağlılığı.



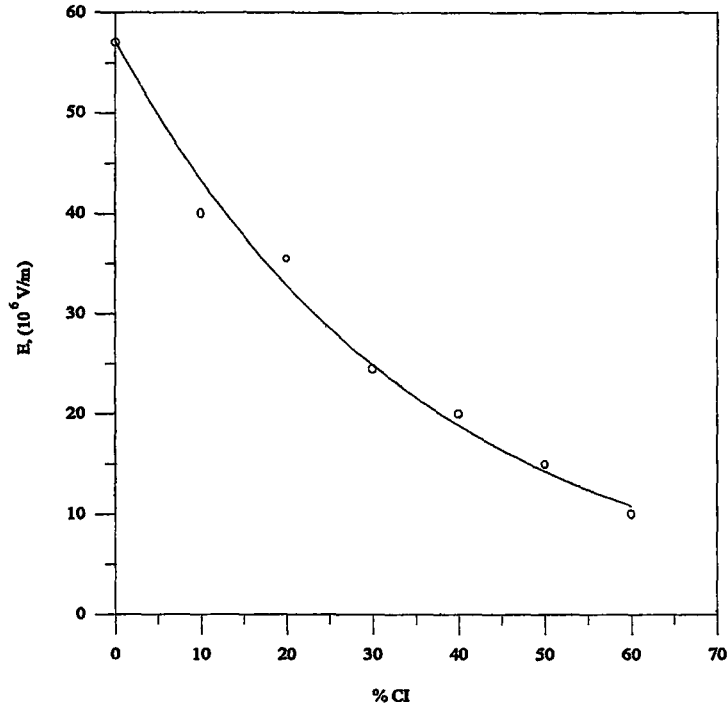
Şekil 2.20 DYPE/C kompoziti için oda sıcaklığında $\log\tau$ - σ grafiği.



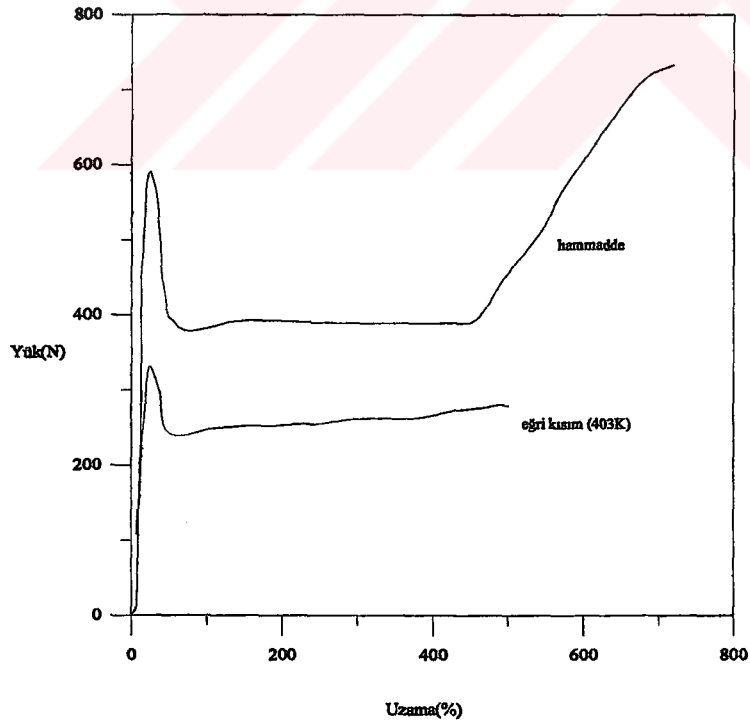
Şekil 2.21 YYPE/Fe kompoziti için oda sıcaklığında $\log \tau$ 'nın E 'ye bağılılığı.



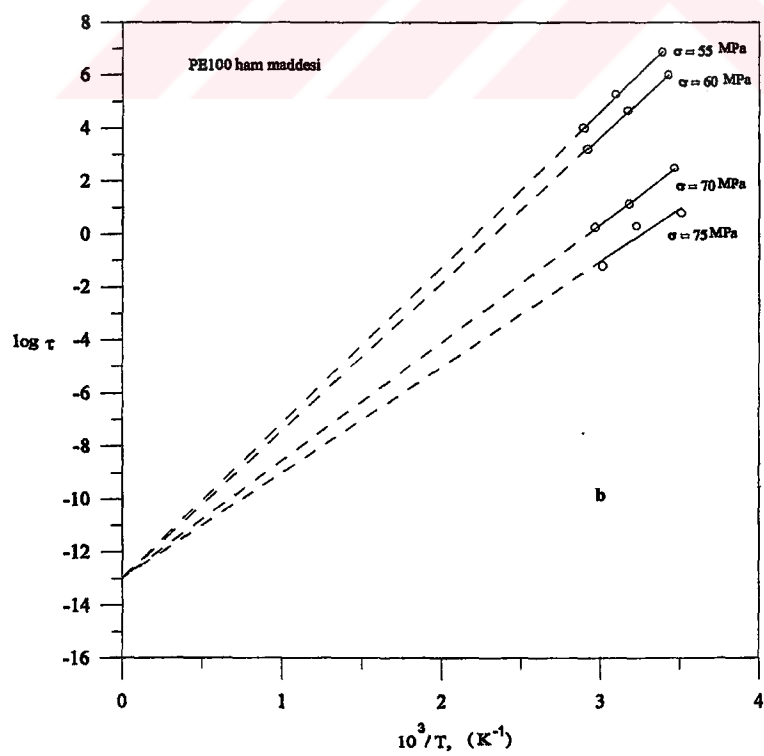
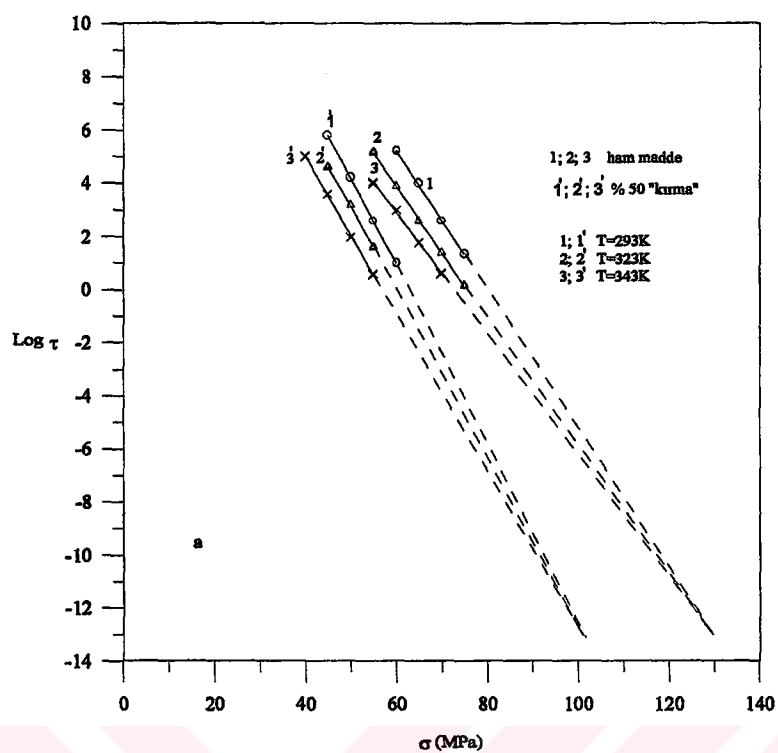
Şekil 2.22 DYPE/C kompoziti için σ 'nın karbon katkısının miktarına bağılılığı.

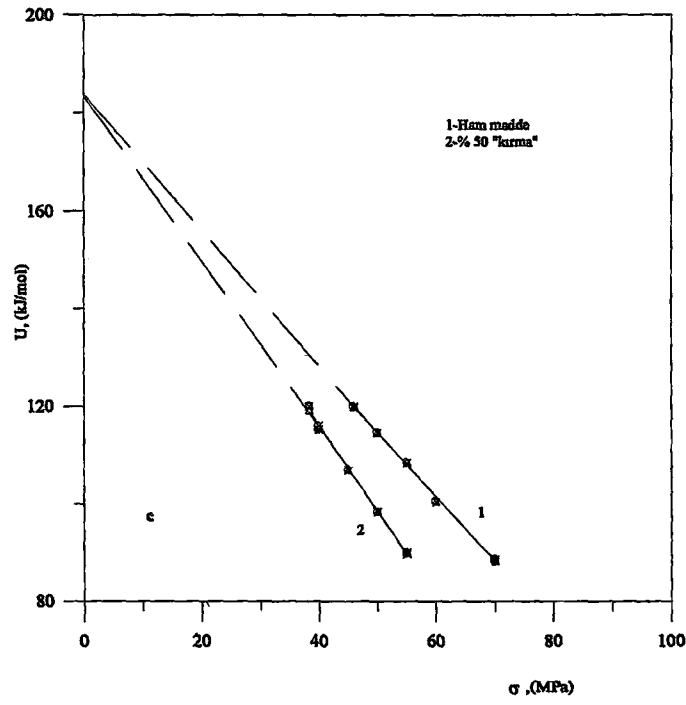


Şekil 2.23 YYPE/Fe kompoziti için E'nin katkı miktarına bağlılığı.

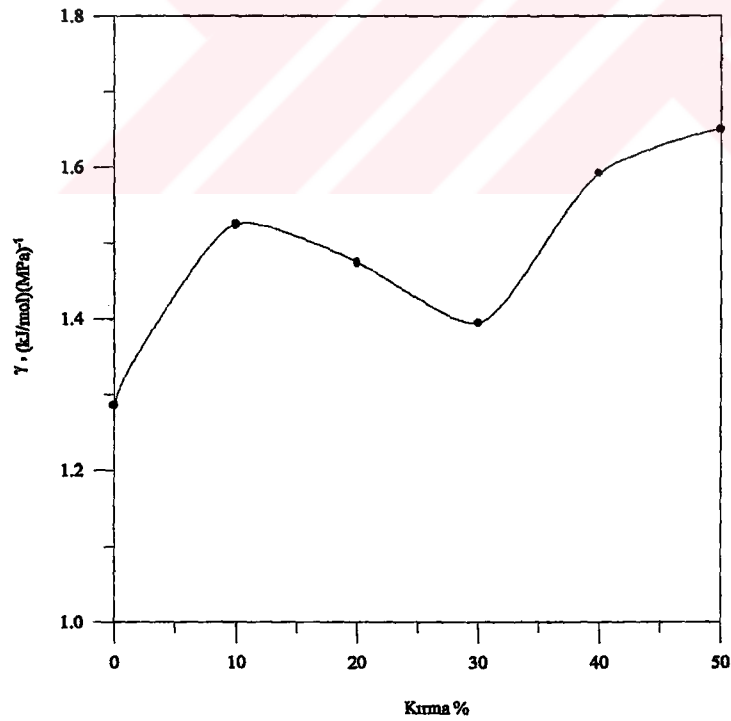


Şekil 2.24 Tipik çekme eğrileri.

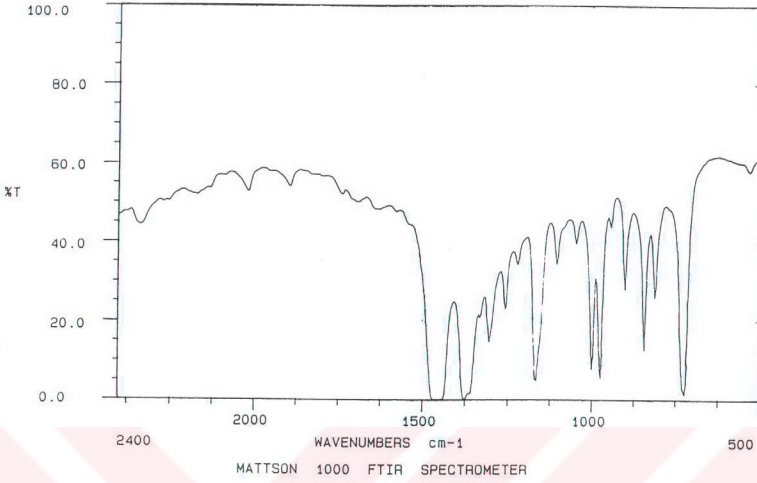




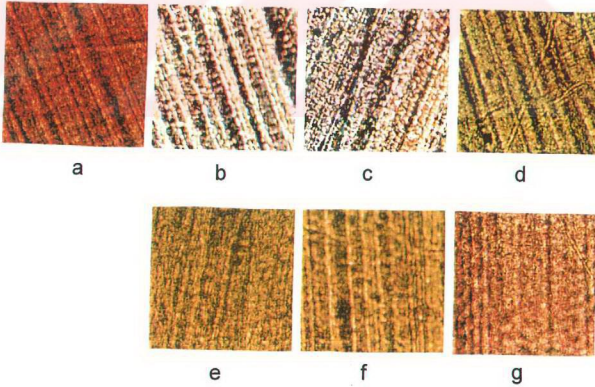
Şekil 2.25 a) $\log \tau$ - σ değişimi, b) $\log \tau$ - $1/T$ değişimi, c) bağ kırılma enerjisi ile σ 'nın değişimi



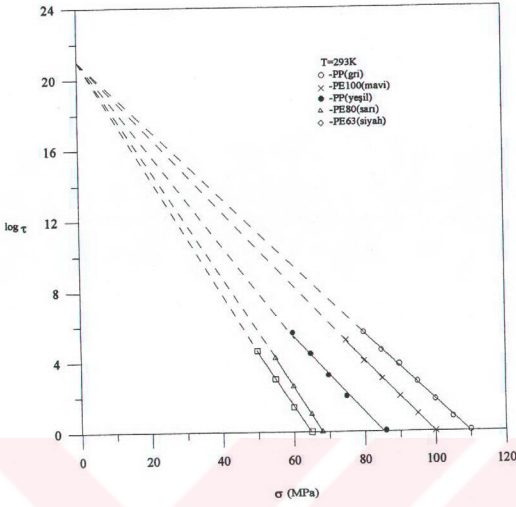
Şekil 2.26 Hammaddeye katılan kırma yüzdeleri ile γ parametresinin değişimi



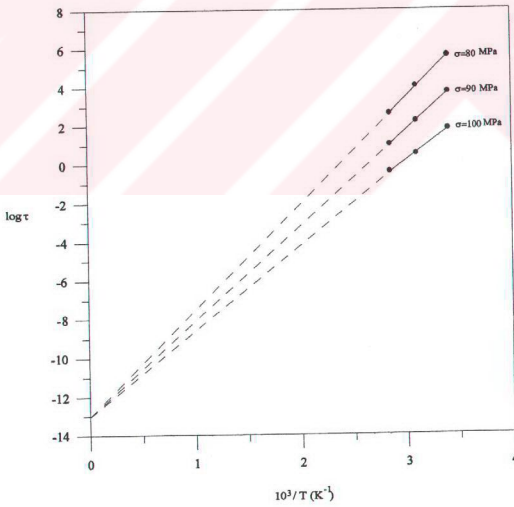
Şekil 2.27



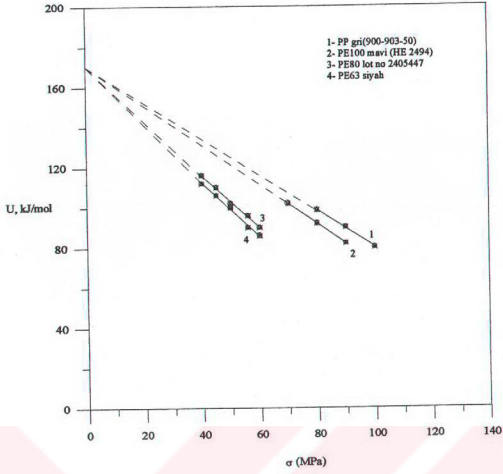
Şekil 2.28 Düz ve kavisli örnekten alınmış mikrofotografılar: a)hammadde, b)%30'li kırma, c)%40'li kırma, d)%50'li kırma, e)ısıt işlem-383K, f)ısıt işlem-393K, g)ısıt işlem-403K.



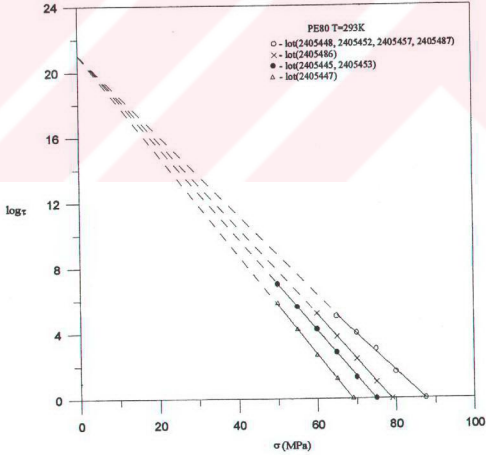
Şekil 2.29 Bütün örnekler için oda sıcaklığında $\log \tau$ 'nin σ 'ya bağlılığı.



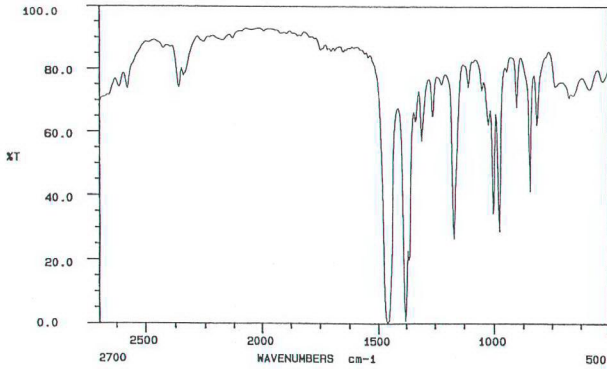
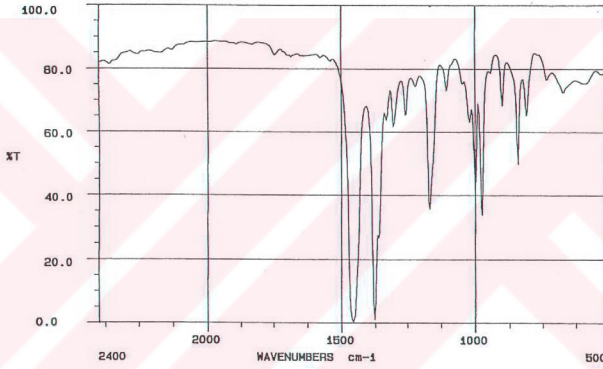
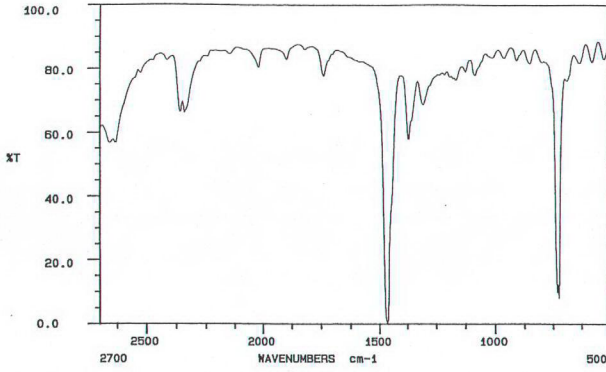
Şekil 2.30 PPRC(gri) örneği için farklı σ 'larda $\log \tau$ 'nin sıcaklığa bağlılığı.



Şekil 2.31 Bütün örnekler için U 'nun σ 'ya bağılılığı.



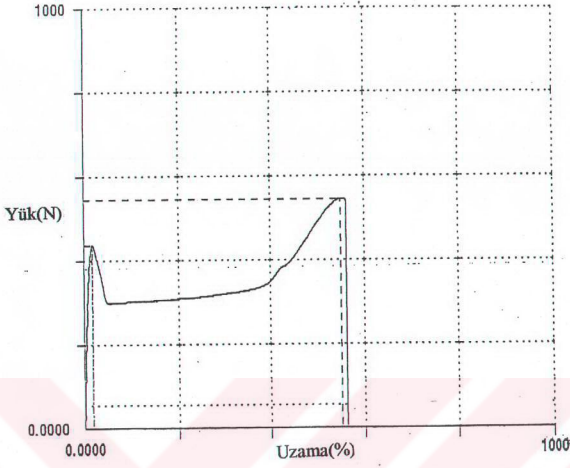
Şekil 2.32 PE80 örneğinin farklı lotlarının oda sıcaklığında $\log \tau$ 'nin σ 'ya bağılılığı.



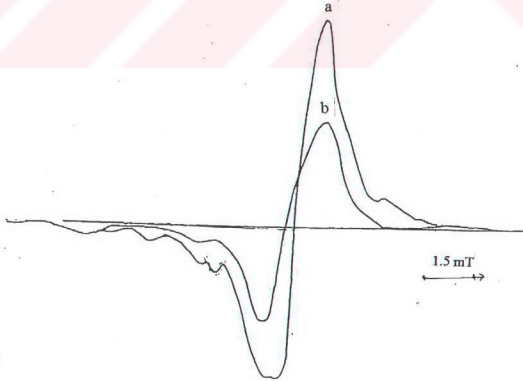
Şekil 2.33 Örneklerin tipik IR spektrumları.



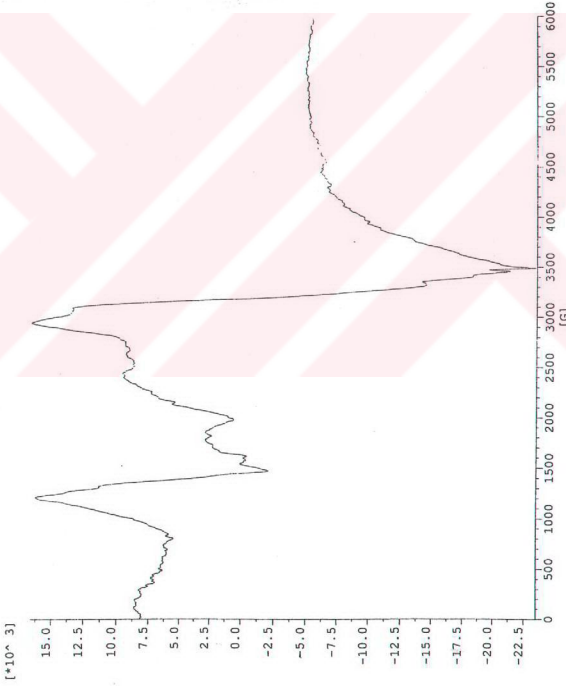
Şekil 2.34



Şekil 2.35 Tipik bir çekme eğrisi.



Şekil 2.36 77K'de UV ile ışınlanmış yün keratininde ESR spektrumu, b) sıcaklık 333K'ne doğru arttıkça 20 dakika içinde ESR spektrumun değişmesi.



Parameter List

Operator:
 Resonator: c:\...\st9713.cal
 Acq. Date: 05-May-1998
 # of Scans: 1

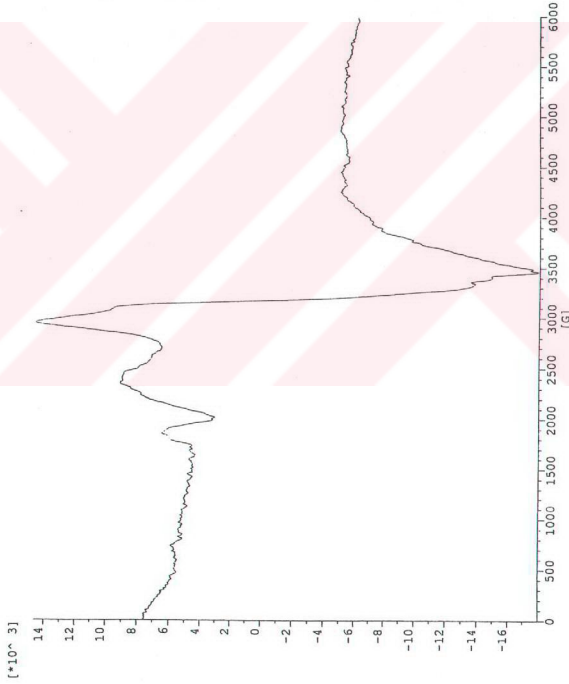
Field
 Center Field: 3000.000 G
 Sweep Width: 6000.000 G
 Resolution: 1024 points

Microwave
 Frequency: 9.746 GHz
 Power: 63.462 mW

Receiver
 Receiver Gain: 4.48e+004
 Phase: 0.00 deg
 Harmonic: 1
 Mod. Frequency: 100.00 kHz
 Mod. Amplitude: 25.00 G

Signal Channel
 Conversion: 40.960 ms
 Time Constant: 40.960 ms
 Sweep Time: 41.943 s

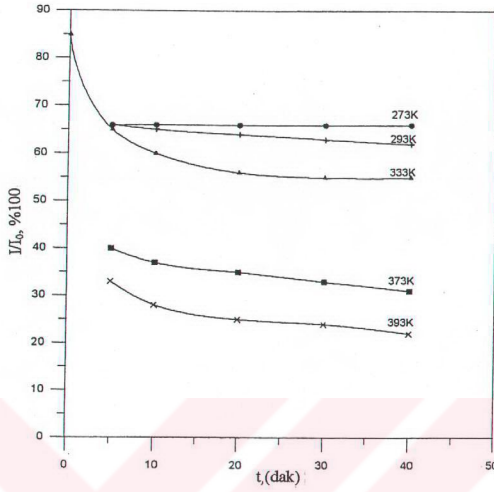
Şekil 2.37 Yun keratininde oda sıcaklığında ESR spektrumu: a) yün fibrilinin dış manyetik alan yönünün paralel durumu,



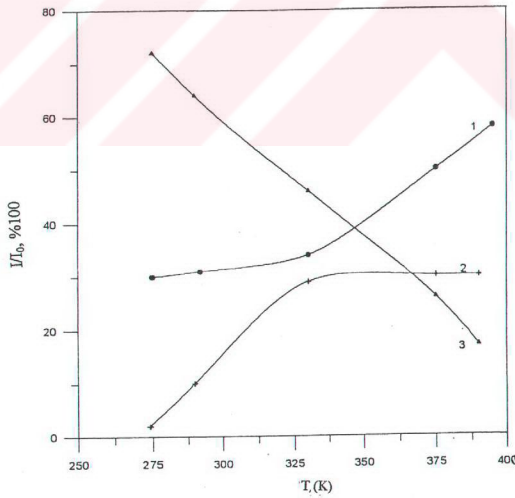
Parameter List

Operator:
 Resonator: c:\...\at9713.cal
 Acq. Date: 05-May-1998
 # of Scans: 1
 Field
 Center Field: 3000.000 G
 Sweep Width: 6000.000 G
 Resolution: 1024 points
 Microwave
 Frequency: 9.751 GHz
 Power: 63.462 mW
 Receiver
 Receiver Gain: 4.48e+004
 Phase: 0.00 deg
 Harmonic: 1
 Mod. Frequency: 100.00 KHz
 Mod. Amplitude: 25.00 G
 Signal Channel
 Conversion: 40.960 ms
 Time Constant: 40.960 ms
 Sweep Time: 41.943 s

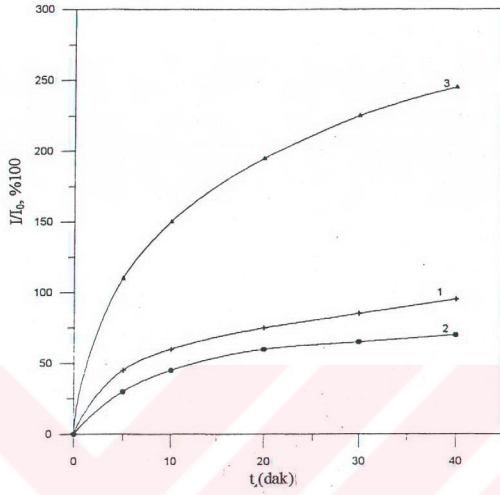
Şekil 2.37 b) dikey durumu



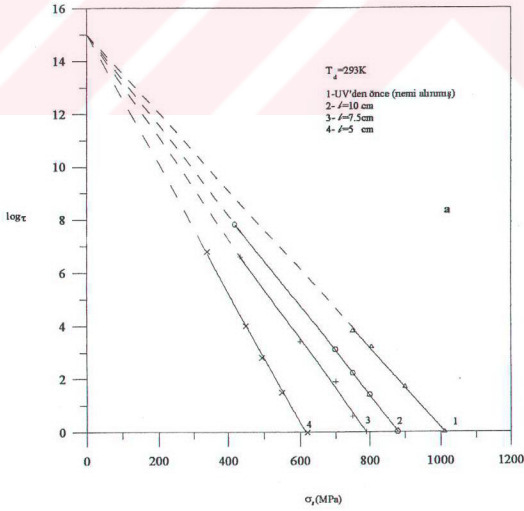
Şekil 2.38 Beyaz yün keratininde UV ışının etkisiyle oluşan serbest radikalin yok olma kinetik eğrileri; I_0 , I-standart ve deneysel örneklerde ESR spektrumun integral şiddeti.



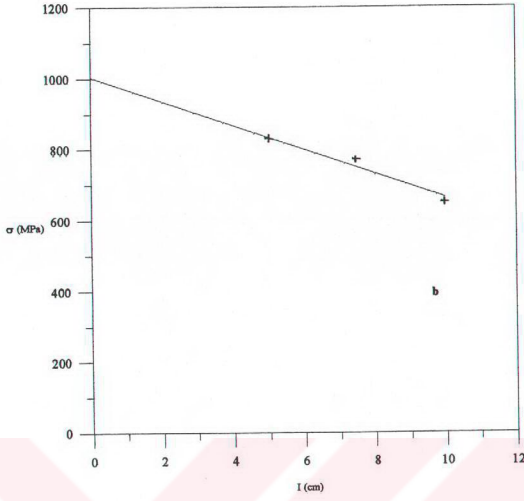
Şekil 2.39 Beyaz yün keratininde 77K'de UV ışımasıyla oluşan serbest radikalin ilk miktarının sıcaklığa bağlılığı; 1-hızlı reaksiyonlara iştirak eden serbest radikal, 2-yavaş reaksiyonlara iştirak eden serbest radikal, 3-stabil radikaller.



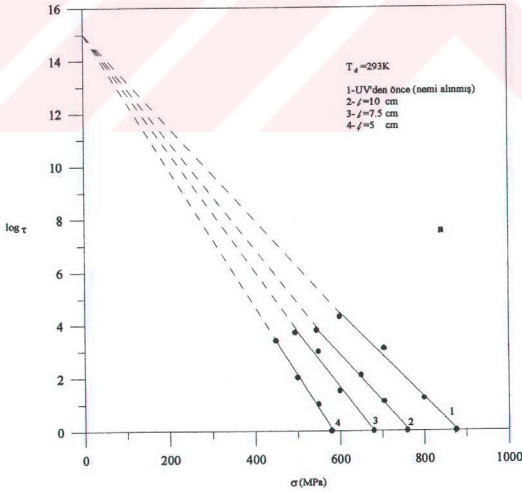
Şekil 2.40 Pigmentli yün keratininde serbest radikalın toplanma kinetiği: 1-beyaz yün, 2-siyah yünde UV ile oluşan, 3-pigmentin paramanyetik merkezleri.



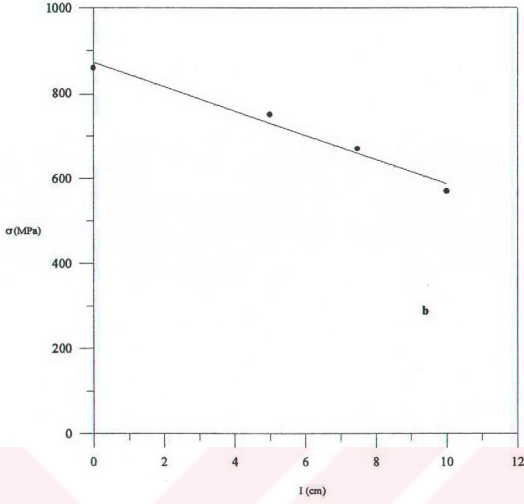
Şekil 2.41 a) UV'den önce nemi alınmış siyah yün örneği için $\log\tau$ 'nın σ 'ya bağlılığı.



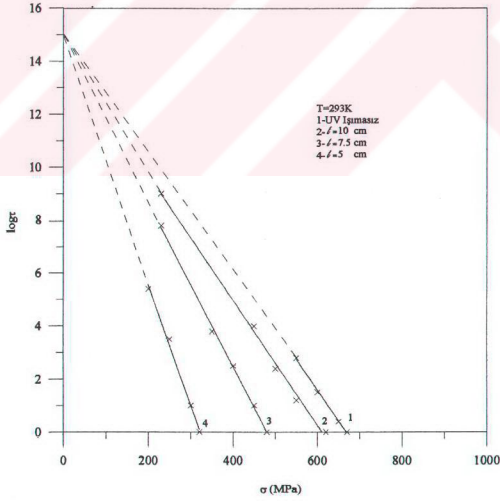
Şekil 2.41 b) UV'den önce nemi alınmış siyah yün örneği için σ 'nın ışımanın bağıl dozuna bağlılığı.



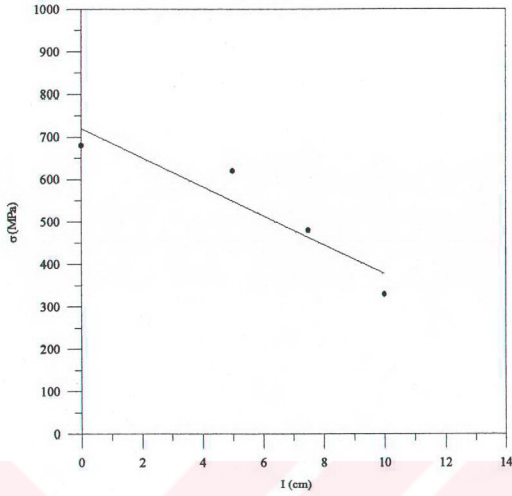
Şekil 2.42 a) UV'den önce nemi alınmış kahverengi yün örneği için $\log \tau$ 'nin σ 'ya bağlılığı.



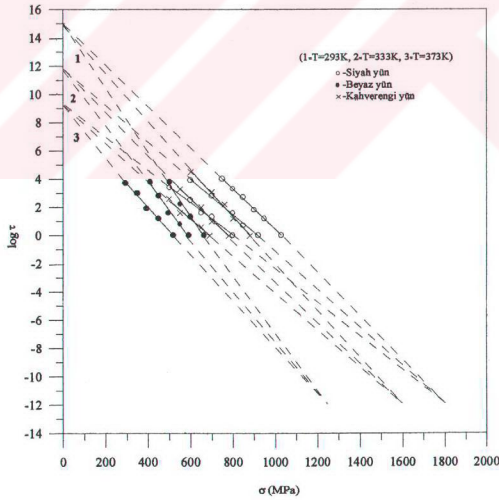
Şekil 2.42 b) UV'den önce nemi alınmış kahverengi yün örneği için σ 'nın ışımanın bağlı dozuna bağlılığı.



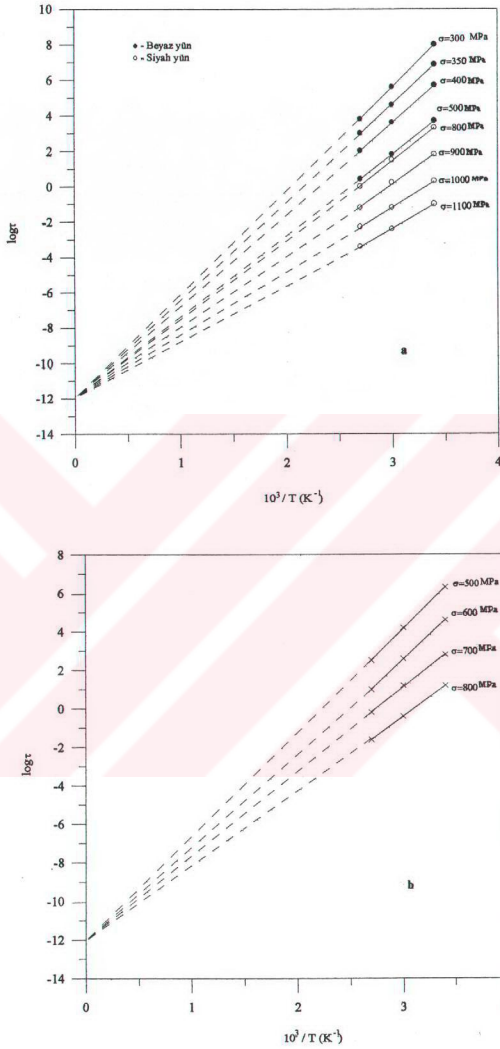
Şekil 2.43 a) UV'den önce nemi alınmış beyaz yün örneği için $\log \tau$ 'nin σ 'ya bağlılığı.



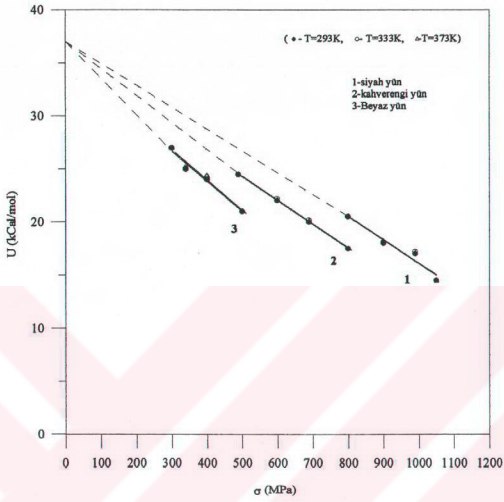
Şekil 2.43 b) UV'den önce nemi alınmış beyaz yün örneği için σ 'nın UV ışımanın bağıl dozuna bağlılığı.



Şekil 2.44 Farklı pigmentli yünler için farklı sıcaklıklarda $\log \tau$ 'nin σ 'ya bağlılığı.



Şekil 2.45 Farklı pigmentli yün örnekleri için $\log r$ 'nin sıcaklığa bağlılığı; a) beyaz ve siyah yün için, b) kahverengi yün için.



Şekil 2.46 Farklı pigmentli nemi alınmış yün örnekleri için kırılma aktivasyon enerjisinin σ 'ya bağlılığı.

	PP/DYPE 80/20	PP/DYPE 70/30	PP/DYPE 60/40	PP/DYPE 50/50
D	3.98	1.63	2.59	1.13
(D_{80/20} / D_x)₇₂₇	1	2.44	1.53	3.52

Çizelge 2.1

Örnekler	σ (MPa) ($\tau=1$ s)	U_0 (kJ/mol)	τ_0 (s)	γ (MPa) ⁻¹ (kJ/mol)	τ (s) ($\sigma=70$ MPa)
Saf PP	77	152.82	10^{-13}	1.290	800
PP / % 10 PP elyaf	89	152.82	10^{-13}	1.150	$2.5 \cdot 10^6$
PP / % 20 PP elyaf	118	152.82	10^{-13}	0.879	$1.5 \cdot 10^{12}$
PP / % 30 PP elyaf	116	152.82	10^{-13}	0.920	$8.5 \cdot 10^{11}$
PP / % 40 PP elyaf	100	152.82	10^{-13}	1.04	$3.2 \cdot 10^8$

Çizelge 2.2

Örnekler	$E \cdot 10^{-3}$ (V/m) ($\tau=1$ T=293 K) s	τ_0 (s)	$W_0 \cdot 10^3$ (kJ/mol)	$\chi \cdot 10^8$ (V/m) ⁻¹ (kJ/mol)	τ (s) (E= 0.7 10^8 , V/m)
Saf PP	0.78	10^{-13}	0.113	5.65	4
PP / %10 DYPE	1.35	10^{-13}	0.113	3.43	8500
PP / %20 DYPE	1.45	10^{-13}	0.113	3.05	15000
PP / %30 DYPE	0.02	10^{-13}	0.113	5.02	70
PP / %40 DYPE	1.3	10^{-13}	0.113	3.6	3600
PP / %50 DYPE	1.3	10^{-13}	0.113	3.6	3600

Çizelge 2.3

Örnekler	E, 10^6 V/m	σ , MPa	ρ , Ω m
Saf DYPE	60	48	$2.45 \cdot 10^8$
DYPE / % 10 C	20.8	34.8	$1 \cdot 10^8$
DYPE / % 20 C	4.85	29.8	$0.34 \cdot 10^7$
DYPE / % 30 C	0.14	26	$0.34 \cdot 10^6$
DYPE / % 40 C	0.033	21.9	$0.3 \cdot 10^4$
DYPE / % 50 C	0.0079	20.2	$0.08 \cdot 10^4$
DYPE / % 60 C	0.0023	19.1	136.8
DYPE / % 70 C	0.001	17	3.07

Çizelge 2.4 DYPE + C kompozitinin mekanik ve elektrik özellikleri

Örnekler	E, 10^6 V/m	σ , MPa	ρ , Ω m	ε
Saf YYPE	60	48	10^{10}	2.5
YYPE / % 10 Fe	40	46	10^9	2.1
YYPE / % 20 Fe	35	40	10^7	2.05
YYPE / % 30 Fe	28	35	$2 \cdot 10^6$	1.95
YYPE / % 40 Fe	20	26	$5 \cdot 10^5$	1.8
YYPE / % 50 Fe	15	23	$2.4 \cdot 10^5$	1.7
YYPE / % 60 Fe	10	18	$2 \cdot 10^4$	1.5
YYPE / % 70 Fe	5	10	10^1	1.3

Çizelge 2.5 YYPE + Fe kompozitinin mekanik ve elektrik özellikleri

Örnekler	E, 10^6 V/m	σ , MPa	ρ , Ωm	ϵ
Saf DYPE	60	48	$2.45 \cdot 10^8$	500-600
DYPE / %3 Fe / %3 C	23.07	20.2	$0.136 \cdot 10^8$	60
DYPE / %10 Fe / %10 C	3.9	17.5	$2.01 \cdot 10^6$	19.6
DYPE / %3 Fe / %7 C	16	20.17	$0.9 \cdot 10^7$	30
DYPE / %5 Fe / %10 C	7.89	20.07	$0.095 \cdot 10^6$	14.2
DYPE / %5 Fe / %15 C	4.09	18	$1.48 \cdot 10^4$	8.9
DYPE / %5 Fe / %20 C	1.73	17.5	$0.53 \cdot 10^4$	9.6
DYPE / %10 Fe / %20 C	1.57	14	$0.37 \cdot 10^4$	7.1

Çizelge 2.6 DYPE + (Fe+C) kompozitinin mekanik ve elektrik özellikleri

Örnekler	MFI g/dak.	F, N	δ , N/mm ²	Kopma anındaki uzama %	Kopma anında yük, N	E, N/mm ²
Hammadde PE-100	0.38	465.4	29.09	715.0	465.40	73.92
%5 kırmalı	0.38	424.2	31.11	750	424.2	84.71
%10 kırmalı	0.38	428	26.75	688.60	428	77.53
%20 kırmalı	0.36	470	29.37	684.88	470.0	57.34
%30 kırmalı	0.338	377.7	23.6	615.35	377.7	82.16
%40 kırmalı	0.335	380.7	23.79	610.93	379.2	68.72
%50 kırmalı	0.33	334.9	20.93	568.84	331.10	68.24

Çizelge 2.7 Farklı yüzdelere kırma katılmış hammaddeden çekilen PE borulardan alınmış örneklerin çekme ve erime akım indeks sonuçları

Örnekler	σ , MPa ($\tau = 1s$ $\log \tau = 0$)	U_0 , $\frac{kJ}{mol}$	τ_0 , s	γ , $\frac{kJ}{mol} MPa^{-1}$	τ , s ($\sigma = 50$ MPa)	τ , s ($\sigma = 40$ MPa)
Hammadde PE-100	80	180.17	10^{-13}	1.286	10^8	$3.3 \cdot 10^{10}$
%5 kırmalı	74	180.17	10^{-13}	1.433	$3.2 \cdot 10^6$	$3.2 \cdot 10^9$
%10 kırmalı	71	180.17	10^{-13}	1.525	10^6	10^7
%20 kırmalı	73	180.17	10^{-13}	1.475	$3.0 \cdot 10^6$	$3.0 \cdot 10^9$
%30 kırmalı	75	180.17	10^{-13}	1.395	10^7	$6.5 \cdot 10^9$
%40 kırmalı	67	180.17	10^{-13}	1.592	$1.6 \cdot 10^5$	$3.0 \cdot 10^8$
%50 kırmalı	62	180.17	10^{-13}	1.651	10^4	$3.0 \cdot 10^7$

Çizelge 2.8 Farklı yüzdelilerle kırma katılmış hammadde den çekilen PE borulardan alınmış örneklerin kinetik ölçüm sonuçları

Örnekler	F, N	δ , N/mm ²	Kopma anındaki uzama, %	Kopma anındaki yük, N	E, N/mm ²
383K numune 1	322	17.72	488.8	320.37	67.18
383K numune 2	297.5	16.8	476.3	286.8	70.79
393K numune 1	337.2	20.6	441.2	331.05	71.32
393K numune 2	322	19.8	458.8	290	75.42

Çizelge 2.9 Hammadde den çekilmiş PPRC ile kavis yapılmış polimer örneğine ait test sonuçları

Örnekler	σ , MPa ($\tau = 1s$)	U_0 , $\frac{kJ}{mol}$	τ_0 , s	γ , $\frac{kJ}{mol} MPa^{-1}$	τ , s ($\sigma = 50$ MPa)
İşlem görmemiş (383K)	100	199	10^{-13}	1.215	$3.16 \cdot 10^{10}$
Düz kısım(383K)	77	199	10^{-13}	1.642	$3.16 \cdot 10^7$
Kavis(383K)	91	199	10^{-13}	1.391	$3.16 \cdot 10^9$
Düz kısım(393K)	100	199	10^{-13}	1.215	$3.16 \cdot 10^{10}$
Kavis(393K)	100	199	10^{-13}	1.215	$3.16 \cdot 10^{10}$
Düz kısım(403K)	89	199	10^{-13}	1.403	$3.16 \cdot 10^9$
Kavis(403K)	75	199	10^{-13}	1.403	$3.16 \cdot 10^5$

Çizelge 2.10

	$k(\text{cm}^{-1})$		D			
İşlem görmemiş	1719, 0.12	1734, 0.14	3676, 0.02	3707, 0.01		
383K Gri kavis	1718, 0.06	1739, 0.08	3314, 0.01	3333, 0.01		
383K Gri düz	1714, 0.09	1745, 0.1	3673, 0.05	3704, 0.01		
393K Gri kavis	1709, 0.03	1729, 0.03	3679, 0	3710, 0.005		
393K Gri düz	1724, 0.05	1736, 0.05	3679, 0.05	3710, 0.008		
403K Gri kavis	1714, 0.011	1745, 0.038	3679, 0.042	3709, 0.012		
403K Gri düz	1719, 0.036	1745, 0.041	3679, 0.037	3716, 0.009		
Hammaddeden üretilen	719, 1.39	729, 1.31	1734, 0.09	3620, 0.04	3676, 0.03	
% 5 kırma	724, 1.23	734, 0.19	1731, 0.09	3623, 0.06	3668, 0.03	
% 10 kırma	719, 1.55	729, 1.4	1734, 0.08	3624, 0.08	3673, 0.04	
% 20 kırma	719, 0.9	729, 0.76	1715, 0.19	1732, 0.22	3623, 0.05	3673, 0.01
% 30 kırma	714, 0.73	724, 0.66	1734, 0.09	3620, 0.02	3673, 0.01	
% 40 kırma	719, 0.81	729, 0.74	1734, 0.16	3620, 0.06	3651, 0.008	
% 50 kırma	719, 1.6	729, 1.5	1729, 0.13	3623, 0.08	3670, 0.04	

Çizelge 2.11

Örnekler	σ , MPa ($\tau = 1$ s. $T = 293$ K)	U_0 , kJ/mol	τ_0 , s.	γ , $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \text{MPa}^{-1}$	τ , s. ($\sigma = 60$ MPa)
PP(gri) (900-903-50)	110	175.8	10^{-13}	0.896	$3.5 \cdot 10^9$
PE100 (HE 2494)	100	175.8	10^{-13}	1.000	$3.2 \cdot 10^8$
PP(yeşil)	83	175.8	10^{-13}	1.220	$3.2 \cdot 10^5$
PE63(siyah)	65	175.8	10^{-13}	1.440	$0.8 \cdot 10^4$
PE80 Lot 2405447	69	175.8	10^{-13}	1.384	$7.0 \cdot 10^4$

Çizelge 2.12

Örnek	Nemi alınmamış (doğal örnek) σ , MPa	Suda nemlendirilmiş	
		σ , MPa	Nemsiz örneklere göre oranı(%)
Siyah	512	730	19
Kahverengi	532	700	14
Beyaz	681	340	38

Çizelge 2.13

örnek	Nemi alınmış , UV'siz					Nemi alınmış , UV ile				
	σ , MPa ($\tau = 1$ s. $T = 293$ K)	U_0 , kJ/mol	τ_0 , s.	γ , (kJ/mol) MPa^{-1}	τ , s ($\sigma = 650$ MPa)	I_1	I_2	I_3	I_2 'de oranı (%)	ϵ , %
Siyah	1030	37.5	10^{-12}	0.205	$3.4 \cdot 10^5$	850	800	640	27.5	77
Kahverengi	870	37.5	10^{-12}	0.255	$8 \cdot 10^3$	770	680	580	30	58
Beyaz	670	37.5	10^{-12}	0.336	20	630	480	380	40	63

Çizelge 2.14

3. SONUÇLAR

Bu tezde yapılmış araştırmaların sonuçlarını PE, PE/PP kompozitlerinde, SKN lastiklerinde ve benzer biyopolimerlerde spektroskopik ve dinamik-mekanik özellikleri karşılaştırarak kısa bir şekilde aşağıdaki gibi verebiliriz.

1) Hem saf, hem de katkılı olan SKN-26, SKN-40M tipli divinilnitril, bromlaştırılmış, kloropren, izopren, lineer ve zayıf dallanmış lastik polimerlerinde paramanyetik rezonansın bazı özellikleri incelenmiş, sonuçlar IR spektrumları ve dinamik-mekanik özelliklerle karşılaştırılmış, bu kauçuklarda katkının miktarına ve sıcaklığa bağlı extreme değerler, polimerlerde işlem yapılmadan önce mevcut olan aşırı molekül oluşumları ile açıklanmıştır. ESR spektrumun SKN-26 ve SKN-40M divinilnitril kauçuklarında singlet, bromlaştırılmış ve kloropren kauçuklarında ise çok komponentli olduğu gözlenmiş ve bu olay polimer zincirlerindeki yandaş gruplarla çiftleşmemiş elektronların karşılıklı etkileri ile izah edilmiştir. Gerçekten de, yandaş grupların elektrona hassaslığı arttıkça bu olay daha saf olarak gözlenir. Aynı zamanda, antioksidant katkıların etkileri incelenerek, hem radikallerin toplanma kinetiğinin antioksidantların miktarına ve sıcaklığına, hem de reçine malzemelerinin teknolojik parametrelerinin yapıma şartlarına bağlı olarak maksimumdan geçtiği gösterilmiştir. Bu extreme durum teknolojik faktörlerin etkisiyle oluşan aşırı molekül oluşumlarının yüzey alanının hacmine oranı(S/V) ile ve katkıların bu alanı tek kat örttüğünde etkin olduğu kavramından izah edilmiştir.

2) PP temelinde farklı miktarda DYPE(I) ve KTF(II) ilave edilmiş polimer kompozitlerinin IR spektrumlarından ve dinamik-mekanik istikrar özelliklerinden alınmış sonuçları karşılıklı olarak incelenmiştir. Bu çalışmada dinamik-mekanik özellikler, sadece oksitleşme piklerindeki değişiklikler ile değil, amorf ve kristalin bölgelerdeki grupların titreşimlerine ait piklerin optik yoğunlukları ile önemli bir rol oynayan IR bölgesinde bulanıklıktan saçılma spektrumunun değişimleri ve aynı zamanda polimer özelliklerinin extreme durumunun değişmesi izahından yararlanarak açıklanmıştır. IR spektrumlarının analizi, PP/DYPE kompozitinde kristalin bölgelere ait 845, 955, 981, 1045, 1173, 1236 cm^{-1} grupların optik yoğunluklarının DYPE'nin miktarı arttıkça azaldığını, fakat 720 cm^{-1} 'deki pikin kristalin bölgesindeki grupların titreşmelerine uygun olarak, 727 cm^{-1} 'de ortaya çıktığını ve bu da DYPE'nin % 20-30 miktarında minimum olduğunu gösterir. Yani amorf bölgelerin miktarı maksimumdur. Aynı zamanda, C=C gruplarına ait (1650-1690) cm^{-1} piklerinin optik

yoğunluğu maksimum, C=O gruplarına ait (1717,1748) cm^{-1} piklerinin optik yoğunluğu minimumdur.

Piklerin bu tür özellikleri ikinci tür kompozit için de tamamıyla aynıdır. Örneğin PP nin, amorf bölgelerine ait olan 810, 842, 901, 1000, 1045, 1221 cm^{-1} piklerinin optik yoğunlukları KTF'nin 0.25 miktarında maksimumdur. 1566, 1631 ve 1685 cm^{-1} 'deki C=C gruplarına ait piklerin optik yoğunluğu maksimum, fakat C=O gruplarına ait olan 1740 cm^{-1} 'de optik yoğunluk minimumdur. Yani her iki kompozitte kristalin ve amorf bölgelere ait olan optik yoğunluklar aynı tür değişir. Kaynaklarda olan sonuçlardan, kısmen kristalin polimerlerde dışarıdan etkileyen kuvvetin önce amorf, sonra ise kristalin bölgelerde dağıldığı bellidir. Yani amorf bölgelerin miktarı arttıkça polimerin istikrarı artmalıdır ve terside geçerlidir. Gerçekten, dinamik-mekanik özelliklerin incelenmesi, yukarıda belirtilen miktarlarda mekanik istikrar değerinin daha büyük olduğunu gösterdi. Yani spektroskopik sonuçlarla bu sonuçların birbiriyle tam olarak uyduğu görüldü.

Kompozitlerin yapısı nispeten küçük aşırı molekül bölgelerinden ibarettir ve bunlar birbirine daha sıkı yerleşmişlerdir ki, bu da dinamik-mekanik özelliklerin iyileşmesini sağlamaktadır. Bu sonuç mikroskopik incelemelerle de kanıtlanmıştır. Bu elde edilen sonuçlardan, önceden saf polimerler için ileri sürülen görüşün, kompozitler için de geçerli olduğu ortaya çıkar. Yani polimer fiziğinde formüle edilmiş mühim problemlerden birinin polimerlerde gözlenen extreme durumların bir izahı verilebilir.

3) PP/DYPE ve PP/PP elyaf, DYPE/PP elyaf kompozitlerinin mekanik(σ) ve elektrik(E) yıpranmaları karşılaştırarak incelenmiş ve yıpranma mekanizması termofluktuasyon kuramı ile açıklanmıştır. Sıcak presleme yöntemi ile farklı miktarlarda DYPE, PP ve PP elyaf katkılarıyla(% 10, 20, 30, 40, 50, 60) kompozitler yapılmış ve bu kompozitlerin yaşam süresi $\log t$ 'nin mekanik(σ) ve elektrik(E) gerilimlerine, sabit gerilimlerde sıcaklığa bağlılığı ölçülmüştür. Bu sonuçlardan ve bu kompozitlerin IR spektrumlarından ve mikrofotograflardan enerjetik($\sigma=0$ olurken kırılma(U_0) ve elektrik yıpranma(W_0) aktivasyon enerjisi), yapı(γ , χ -yapıya bağlı parametreler ve fibril-globul yapı) ve oksitleşme olayları gözlenmiştir. Her iki durumda (mekanik ve elektrik yıpranma) $\tau_0 \sim 10^{-13}$ s. ve $U_0 \sim 178$ kJoule/mol, $W_0 \sim 113$ kJ/mol'dur. Yani bütün örneklerde yıpranma mekanizması aynı olup termofluktuasyon kuramına uygundur. Fakat yapıya bağlı olan parametreler önemli bir şekilde değişir ve katkıların %20-%30 oranında optimum noktasından geçer: γ ve χ minimumdan- γ (DYPE/%20 PP elyaf için)=1.42 kJ/mol MPa, γ (PP/%20 PP elyaf için)=0.87 kJ/mol MPa, χ

(PP/%20 DYPE kompoziti için)= $3.05 \cdot 10^{-8}$ kJ/mol(m/V)'dir. σ ve E maksimumdan- σ (PP/%20 PP elyaf için)~118 MPa, σ (DYPE/% 20 PP elyaf için)~95 MPa, E (PP/DYPE kompoziti için)= $14.5 \cdot 10^7$ V/m'dir. C=O ve C-O gruplarına ait piklerin optik yoğunluğu minimumdur. Ayrıca σ ve E'nin maksimum değeri için uygun fibril yapı ve iyi istiflenmiş globul yapılar gözlenmiştir.

Bu sonuçlar polimerlerde aşırı molekül oluşumlarının ve bunların optimum yüzey-hacim oranında(S/V) katkılarla etkin karşılıklı etkilerin mevcudluğu prensibi ile izah edilmiştir.

4) PE ve PP boru üretiminde elektrofuzyon kaynağını oluşturmak için, PE ve PP temelinde iletken polimer kompozitleri yapılmış ve bu sırada mekanik gerilim(σ) ve esnekliğin(ϵ) gerekli değerlerini sağlamak için yapılan deneylerin sonuçları verilmiş ve çağdaş polimer fiziği açısından incelenmiştir. Bu deneysel sonuçlardan boru üretiminde elektrofuzyon süreci için gerekli ρ , σ ve ϵ 'leri gözönüne alarak katkıların değeri %30-40 olan kompozitlerin kullanılabileceği belli olmuştur. Sonuçlar polimerlerin kristalin-amorf yapıya sahip olması, aşırı molekül oluşumlarının mevcudluğu ve dinamik-mekanik özelliklerinde termofluktuasyon kuramının geçerliliği açısından incelenmiştir.

5) PE ve PP boru üretiminde meydana gelen iki çok önemli süreç polimer fiziği açısından incelenmiştir. Bunlar, ekstruder ve enjeksiyonda üretilen ürünler, standarta uygun çıkmadığında, bozuk malzemenin yeniden parçalanarak "kıрма" kullanılması ve plastik boruların yüksek sıcaklıkta ısıtılma işlemi ile şekillendirilmesidir(ikincil ısı). Deneysel sonuçlar termofluktuasyon kuramına ve relaksasyon olaylarına göre incelenmiştir ve gösterilmiştir ki, a)"kıрма"nın % 20-30 luk oranı üretim sürecinde kullanılabilir, çünkü örneklerin dinamik-mekanik özellikleri ve çekme testlerinin değişkenleri ISO standartları içerisinde; b)İkincil ısı işleminde optimum şartlar 393 K ve 30 dakikadır. İşlem sıcaklığı ise 403 K'den fazla olmamalıdır. Bu sonuçların fabrikalarda kullanılması ekonomik bakımdan önemlidir ve bu sonuçların açıklaması da kristalin-amorf polimer yapı kurallarına uygundur.

6) Farklı orijinal, pigmentli ve aynı tip, fakat farklı numaralı(lotlu) PE ve PP hammaddelerinden yapılmış örneklerin fiziksel özellikleri(mekanik istikrarı- σ , yaşama süresi- τ , yapıya bağlı olan parametre- γ , IR spektrumları ve mikrofotografı) incelenmiştir. Farklı firmalardan alınmış hammaddelerin σ , τ , γ değerleri önemli ölçüde farklıdır(~% 50 kadar). IR spektrumlarının ve mikrofotografının incelenmesi bu değişikliklerin polimer yapısının

değişmelerine bağlı olduğunu gösterir. Bu kanuna uygunluk hatta aynı tip, fakat, farklı zamanlarda yapılmış örneklerde de gözlenir. Karbon katkılı(siyah) PE'nin istikrar özellikleri 2-3 kez kötüleşir, malzeme UV-savunma gibi kullanılır, fakat nemliliğe, oksijen yutulmasına daha duyarlıdır. Pigment katılmış polimer örneklerinin özellikleri önemli ölçüde iyileşir(%50-70 kadar), yapısı daha homojendir, karboksil ve karbonil gruplarının sayısı azalmaktadır. Bu sonuçlar çağdaş polimer fiziği açısından incelenmiştir. Bu, hammadde yapısının temelindeki ilk bilgiler sonraki laboratuvar örneklerinin ve sanayi üretimlerinin işleme yapılmasında genel rol oynar fikrini bir kez daha kanıtlar

7) Çeşitli yün keratinlerinde(beyaz, kahverengi, gri, siyah v.s...) oda sıcaklığında ilk defa karmaşık olan ESR spektrumu gözlenmiştir: düşük manyetik alanlarda singlet($R\dot{S}$ -radikal), triplet(muhtemelen, polipeptid zincirinde C_{α} -C bağlarının kırılması, güneş ışını-UV ve sıcaklığın etkisi ile oluşmuş orta serbest radikaller) ve çok güçlü merkezi singlet(pigmentlik derecesine bağlı). Serbest radikallerin oluşma mekanizması incelenmiştir. UV-ışınlamasından sonra da bu spektrum gözlenir, fakat tripletin şiddeti kesin olarak artar. Bu sonuçlar kaynaklardaki diğer sonuçlara göre önemli bir farklılık göstermektedir. Diğer taraftan, aynı yün örneklerinin dinamik-mekanik özellikleri(kırılma gerilimi σ , ani ve uzun süreli yaşam süresi τ) doğal halde, fırında ısıtılarak, farklı dozlu UV-ışınlamasından sonra ve suda nemlendirerek ölçülmüş, sonuçlar termofluktuasyon kuramına göre incelenmiş, bu teorenin sentetik polimerlerde olduğu gibi, biyopolimerlerde de geçerli olduğu kanıtlanmıştır. Serbest radikallerin konsantrasyonu ile σ ve τ arasında ters orantılılık gözlenmiştir. Bu, polimer zincirleri kırılırken zincire benzer serbest radikalli reaksiyonların polimerin yıpranmasında en önemli rolü oynadığını kanıtlar. ESR spektrumlarından ve dinamik-mekanik ölçülerinden, beyaz yünden siyaha geçtikçe triplet spektrumuna uygun serbest radikallerin konsantrasyonunun azalması ve τ ve σ 'nun artması gözlenir. Bu, pigmentin elektron kapması yolu ile polimerin dış faktörlerin etkisinden korunması rolünü açıklamaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Abasov, S.A., Mehtiyeva, S.I., Ahmedov, K.R., Ragimov, Y.G., (1978), *Izv.AN Azerb.SSSR, FTMN Series*, 4, 107, A.Tager, (Der), 1978, *Physical Chemistry of Polymers*, English Translation, Mir Publishers.
- [2] Abasov, S.A., Mamedov, Sh.V., Ahmedov, H.H., Ragimov, Y.G., Alekperov, V.A., Kabulov, U.A., (1983), "The Stabilizative Action of Selenium Paste on the Structure, Mechanical and Electrical Strength Properties of Rubbers Mixture on the Basis of Industrial Rubbers", *Thesises of Rapors of Rep.Semp.Sov., Pererabotka, Destruksiya, Stabilizasiya Polymernikh Materialov, Izd., Dushambe*, 28-30: 215-215.
- [3] Abasov, S.A., Mamedov, Sh.V., Ragimov, Y.G., Alekperov, V.A., (1987), "Role of Pre-treatment in the Formation of Structure and Properties of Rubber Mixtures on the Basis of the Isoprene Rubber", *All-Union Scien. Techn. Conf. on Polyisoprene*, Toyatty, 53.
- [4] Abasov, S.A., Mamedov, Sh.V., Alekperov, V.A., Veliyev, T.M., (1995), "Investigation of the Strength Properties and Structure of Polypropylene and Polyethylene Based Compositions", *Fizika*, 1: 50-55.
- [5] Abasov, S.A., Efendiyeva, Z.C., Ragimov, Y.H., Tagiyeva, A.M., (1995), "Influence of Addition of Aminocomplex of Crezyliditiophosphoricacid on Polypropylene Thermal Destruction Process", *Fizika*, 1: 56-60.
- [6] Abdullayev, G.B., Ibragimov, N.J., Mamedov, Sh.V., Juvarly, T.Ch., (1966), "ESR Study of Behavior of Oxygen in Selenium", *Phys.Stat.Sol.*, m16, k113.
- [7] Abdullayev, G.B., Ibragimov, N.I., Mamedov, Sh.V., (1967), "Investigation of Charge Transfer States in Selenium by the Electronic Paramagnetic Resonance Method", *Proceeding of the first Int. Conf. physics of Se and Te, Montreal, Canada*: 12-35.
- [8] Abdullayev, G.B., Mamedov, Sh.V., Abutalibova, Z.M., Volchenkov, Y.Y., (1971), "About Applicability of the Tarbidity Spectra in the IR Region for Investigation of the Supermolecular Structure of Amorphous-Selenium", *Izv. Acad.Scient. of Azerb.SSSR, FTMN Series*, 1: 67-75.
- [9] Abdullayev, G.B., Mamedov, Sh.V., Abutalibova, Z.M., Ibragimov, N.J., Volchenkov, Y.Y., (1971), "About Some Peculiarity of the Amorphous Selenium's IR-Absorption", *Izv.AN Azerb.SSSR, FTMN*, 4: 100-113.
- [10] Abdullayev, G.B., Mamedov, Sh.V., Volchenkov, Y.Y., Abutalibova, Z.M., (1974), "About Applicatibility of the Tarbidity Spectra in the IR Region for Investigation of the Supermolecular Structure of Amorphous Selenium", *Izvestiya Acad. Scient. of Azerb. SSSR, FTMN Series*, 4: 67-75.
- [11] Abdullayev, G.B., Ismailov, T.K., Abasov, S.A., Ahmedov, H.H., Mehtiyeva, S.I., Ahmedov, K.R., Pashayev, T.T.A., (1976), *Author's Certificate*, 529182 (SSSR), BJ, 35.
- [12] Abdullayev, G.B., Ahmedov, H.H., Abasov, S.A., Babayev, R.Kh., Sadigov, Sh.F., Mamedov, Sh.V., (1980), *The Rubbers Mixture on the Basic of the Chloroprene Rubber, Author's Certificate*, 790738 (SSSR).

- [13] Abragam, A., Bleaney, B., (1970), *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Pres, Oxford, England.
- [14] Akar, A., (1989), *Polimer Kimyasına Giriş*, İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- [15] Aleksandrov, A.P., Zhourkov, S.N., (1933), *Brittle Fracture*, Gosteortekhzizdat, Moscow (in Russian).
- [16] Aleksandrov, A.P., (1945), *Trudi Pervoy Uvtoray Konferensiy Po Visokomolekulyaznim Soyed Ineniyam*, M.Izd.AN SSSR.
- [17] Altsuler, S.A., Kozirev, B.M., (1972), *Electronmy Paramagnitniy Resonance Soyedineniy Elementov Promejutacmk Grupp*, M:Nauka,.
- [18] Anderson, U, Ifwarson, M., (1998), "Results and Experiences from Tests on PEX, PEM, PP and PVC Pipes Exposed to Different Chemical", *Plastics Pipeline Systems for the Millenium* 14-17 September 1998, Svenska Mössan centre Göteborg, Sweden, Conference Papers.
- [19] Aslanov, R.B., Gasimov, O.K., Nuriyev, S.R., Mamedov, Sh.V., (1995), "Kinetika Rekombinatsii Svobodnih Radikalov v Obluçyonnom Keratine Şersti", *Fizika*, 1, 3: 5-9.
- [20] Avalos, F., Lopez-Manchado, M.A., Arroyo, M., (1998), "Crystallization Kinetics of Polypropylene III.Ternary Composites Based on Polypropylene Low Density Polyethylene Blend Matrices and Short Glass Fibres" *Polymer*, 39: 6173-6178.
- [21] Azizova, O.A., Nikitina, T.H., Tarasov, V.F., Kayuşin, L.P., (1975), "Fotosensibilizirovannoye Obrazovaniye Serusoderjaşşih Radikalov v Aminokislotalah, Peptidah", *Belkeh-V sb.: Biologičeskoye Deystviye UF-Izluçeniya.-M.*, Nauka: 56-61.
- [22] Azizova, O.A., (1979), *İssledovaiye Metodom EPR Perviçnih Fotokimiğeskih Prosesov v Belkah, Nukleinovih Kislotalah, Lipidah.: Diss.Dr.Biol.Nauk, M.: IKF AN SSSR.*
- [23] Baramboin, N.K., (1961), *Mekhanokhimiya Polymerov*, M.: Rostekhzizdat.
- [24] Baramboin, N.K., (1971), *Visokomolekulyarnik soyedineniy*, M.Kimya.
- [25] Bartenev, G.M., (1983), *Fizika İ Mekanika Polimerov*, Vişşaya Şkola, Moskova.
- [26] Baysal, B., (1981), *Polimer Kimyası-cilt 1, Polimerizasyon Reaksiyonları*, Ankara.
- [27] Bellami, L.J., (1954), *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Methum a.co., London.
- [28] Benoit, H., Decker, D., Duplessix, R., Picot, C., Rempp, P., Cotton, J.P., Farnoux, B., Jannink, G., Ober, R., (1976), "Characterization of Polystyrene Networks by Small-Angle Neutran Scattering", *J.Polym. Sci.: Polym.Phys.Ed* 14: 2119-2128.
- [29] Blom, H. P., The, J.W., Bremner, T., Rudin, A., (1998) "Isothermal and Non-Isothermal Crystallization of PP:Effect of Annealing and of the Addition of HDPE" *Polymer*, 39: 4011-4022.

- [30] Blyūmenfeld, L.A., Voyevodskiy, V.V, Semyonov, A.G., (1962), Application EPR in Chemistry, Novosibirsk, AN SSSR.
- [31] Bradley, W.L., Slay, B.J., Self, R.A.(1998) "Time Dependent Crack Growth in Polyethylene", Plastics Pipeline Systems for the Millenium 14-17 September 1998, Svenska Mössan centre Göteborg, Sweden, Conference Papers.
- [32] Brandrup, J., Immergut, E.H. (1989), Polymer Handbook, John Wiley and Sons, New York.
- [33] Bueche, F., (1955), "Tensile Strength of Plastics Above the Glass Temperature", J.Appl.Phys., 26, 9: 1133-1140.
- [34] Bueche, F., (1957), "Tensile Strength of Plastics Below the Glass Temperature", J.Appl.Phys., 28, 7: 784-787.
- [35] Bueche, F., (1958), "Tensile Strength of Plastics: Effects of Flows and Chain Relaxation", J.Appl.Phys., 29, 8: 1231-1234.
- [36] Bullingham, N.C., Calvert, P.D. , (1983), Degradation a Stabilization of Polyolefins, London.
- [37] Casale, A., Porter, R.S., (1979), Polymer Stress Reactions, V.1, V.2, Academic Press, Inc.
- [38] Cauchucy, N., (1958), "Svoystva i Primeneniye sb. Perevodov Statey Iz Inostrannoy Periodicheskoy Literaturi", JIL, M: 272-297.
- [39] Chien, J.C.W., (1968), "Polymer Reactions. II Thermal Decomposition of Polyethylene Hydroperoxide", J.Polymer Sci., partA-1, 6: 375-379.
- [40] Cotton, J.P., Decker, D., Benoit, H., Farnoux, B., Higgins, J., Jannink, G., Ober, R., Picot, C., Cloizeaux, J.D., (1974), Macromolecules, 7, 863, Physical Chemistry of Polymers, A.Tager (Der.), 1978, English Translation, Mir Publishers.
- [41] Devries, K.L., Roylance, D.K., Williams, M.L., (1970), "Uses of Electron Paramagnetic Resonance in Studying Fracture", J.Polymer Sci., partA-1, 8: 237-252.
- [42] Dechant, J., Danz, R., Kimmer, W., Schmolke, R., (1972), Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren, Verlag-Berlin.
- [43] Denisov, Ye.T., (1973), Uspekhi Khimii, 42, 362.
- [44] Dogadkin, B.A., Dontsov, A.A., Shershnev, V.A., (1981), Khimiya Elastomerov, M.: Khimiya.
- [45] Efendiyeva, Z.C., (1996), Strength Properties of Polypropylene with Stabilizing Additions of Dithiophosphateaminocomplexes", Autoreferate for Candidates Degree of Physico-Mathematical Sciences, Baku.

- [46] Eken, M., Turhan, Ş., Kaptan, Y., Güven, O., (1995), "Diffision of Oxygen into Irradiated Polypropylene Films", *Radiat.Phys.Chem.*, 46, 4-6: 809-812.
- [47] Emanuel, N.M., (1964), *Vestnik AN SSSR*, No:5, 65, V.E. Gul, (Der), 1968, "Ves. Electroprovodyaşıye Polimerniye Material", M., "Kimya".
- [48] Emanuel, N.M., Denisov, Y.T., Mayzus, Z.K., (1965), *Tsepniye Reoksii Okisleniya Uglevodorodov u Jidkoy Faze*, M., Nauka.
- [49] Emanuel, N.M., Buchachenco, A.L., (1982), *Kimiçeskaya Fizika Stareniya İ Stabilizatsii Polimerov*, Nauka, Moskova.
- [50] Fischer, E.W., (1974), Mainz, *Polymer Fracture*, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [51] Fischer, E.W., (1976), "Structure of Amorphous Organic Polymers in Bulk", *Proc.Conf. Non-Crystalline Solids*, Clausthal-Zellerfeld, sept.1976.
- [52] Fischer, E.W., (1977), *Europhysics Conf.Abstacts* 2E,71-79, *Polymer Fracture*, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [53] Flory, P.J., (1969), *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, New York, Wiley.
- [54] Flory, P.J., (1976), "Spatial Configuration of Macromolecular Chains", *The Nobel Lecture. Brit.Polymer J.* 8: 1-10.
- [55] Flory, P.J., (1984), Seminar at the polymer laboratory, Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, August 31, *Polymer Fracture*, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [56] Gasymov, O.K., Mamedov, Sh.V., Aslanov, R.B., Nuriyev, S.R., L'vov, K.M., (1989), "Perfumery Free Radical Processes at the Mechanical Destruction of Collagen", 7th All-Union Conference on Magnetic Resonance in Biology and Medicine, Zvenigorod, Moscow: 48-49.
- [57] Gasymov, O.K., Aslanov, R.B., Nuriev, S.P., Mamedov, Sh.V., L'vov, K.M., (1990), "Free Radical Processes at Mechanical Destruction of Keratin and Collagen", *ysokomol. Soedin.*, Ser.B, 31(8): 597-599.
- [58] Gasymov, O.K., Mamedov, Sh.V., L'vov, K.M., (1992), "Free-Radical Processes in the Mechanical Destruction of Proteins" *Polymer Science USSR*, 34(3): 196-204.
- [59] Glasstone, S., Laidler, K.J., Eyring, H., (1941), *The Theory of Rate Processes*, New york, Mc Graw Hill.
- [60] Grassi, N., (1956), *Chemistry of High Polymer Degradation Processes*, İnterscience Publishers, New York.
- [61] Grassie N., Gerald, S., (1988), *Polymer Degradation and Stabilization*, Cambridge University Press, (English Translation).
- [62] Griffith, A.A., (1921), *Phil. Trans.Roy.Soc.*, A, 221, 163, A.Tager, (Der), 1978, *Physical Chemistry of Polymers*, English Translation, Mir Publishers.

- [63] Griffith, A.A., (1924), Proc.Int.Congr.Appl.Mechanics, Physical Chemistry of Polymers, A.Tager, (Der), 1978, English Translation, Mir Publishers.
- [64] Gul, V.E., (1949), Ph.D.Thesis, M., MITXT im.m.v.Lomonosova, Struktura İ Proçnost Polimerov, V.E. Gul, (Der), 1978, Kimya, Moskova.
- [65] Gul, V.E., Sidneya, N.Y., Dogodkin, B.A., (1954), Kolloid J., 13, 2: 422-431, Struktura İ Proçnost Polimerov, V.E. Gul, (Der), 1978, Moskova.
- [66] Gul, V.E. (1968), Ves. Electroprovodyaşıye Polimerkiye Material, M., "Kimya".
- [67] Gul, V.E., (1978), Struktura İ Proçnost Polimerov, Kimya, Moskova.
- [68] Gureviç, I., (1947), J.T.F., t.17: 1431-1453, Polymer Fracture, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [69] Gustafsson, A., Cande Brana, M.T., Gedde, U.W. (1991), "Electrical Degradation of Binary Polyethylene Blends", Polymer, 32, 3: 426-431.
- [70] Haward, R.N. ed., (1973), The Physics of Glassy Polymers, London, Applied Science Publishers.
- [71] Higuchi, Y., Nishimura, H., Tamamura, H., Harada, T., (1998), "Relationship Between Molecular Structure of PE Resins or Additives and Long-Term Performance of PE Pipe", Plastics Pipeline Systems for the Millenium 14-17 September 1998, Svenska Mössan centre Göteborg, Sweden, Conference Papers.
- [72] Hill, M.J., Oiarzabal, L., Higgins, J. S. (1994) "Preliminary Studies of Polypropylene/Linear Low Density Polyethylene Blends by Transmission Electron Microscopy", Polymer, 35, 15: 3332-3337.
- [73] Hosemann, R., (1975), Makromol.chem., Suppl.1: 559-577. Hosemann R., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74: 755-767, 1970, Polymer Fracture, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [74] Hsiao, C.C., (1959), J.Appl.Phys., 30, 1492, Polymer Fracture, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [75] Ifwarson, H., Aoyama, K., (1998), "Results and Experiences From Tests on Polyolefin Pipes Exposed to Chlorinated Water", Plastics Pipeline Systems for the Millenium 14-17 September 1998, Svenska Mössan centre Göteborg, Sweden, Conference Papers.
- [76] Ingram, D.J.E., (1958), Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance, Butterworths Scientific Publications, London.
- [77] Ingram, D.J.E., (1969), Biological and Biochemical Applications of Electron Spin Resonance, Plenum Press, New York.
- [78] Ito, J.I., Mitani, K., Mizutani, Y. (1992), "Annealing of Commercial Block Polypropylene. II. Behavior of Poly(ethylene-co-propylene) Component", Journal of Applied Polymer Science, 46: 1235-1243.

- [79] Ito, J.I., Mitani, K., Mizutani, Y. (1992), "Annealing of Commercial Block Polypropylene. I.Thermal and Physical Properties", *Journal of Applied Polymer Science*, 46: 1221-1233.
- [80] İlyasova, V.B., (1970), *Fotosensibilizirovannoye Obrazovaniye Svobodnih Radikalov v Aminokislotalar u Peptidlar, Avtorev. of Dissert. Kandid. Fiz.- Mat.Nauka.*, Puşşino, 28.
- [81] Jandt, K.D., Buhk, M., Miles, M.J., Peterman, J., (1994), "Shish-kebab Crystals in Polyethylene Investigated by Scanning Force Microscopy", *Polymer*, 35, 11 :2458-2462.
- [82] Janson, L.E., (1996), *Plastics Pipes for Water Supply and Sewage Disposal*, Borealis, sven Axelsson AB/Affisch and Reklamtryak AB, Boras.
- [83] Jenkins, A.D., (1972), *Polymer Science*, ed., North Holland Publishing Company, 2, 1465, *Polymer Degradation and Stabilization*, N.Grassie, S. Gerald, (Derl.), 1988, Cambridge University Press, (English Translation).
- [84] Kaptan, Y., Pekcan, Ö., Arca, E., Güven, O., (1989), "Determination of Diffusion Coefficient of Oxygen into Polymers by Using Electron Spin Resonance Spektroskopy.I.Poly(metyl Methacrylate)", *J.Applied Polym.Sci.*, 37: 2577-2585.
- [85] Kaptan, Y., Pekcan, Ö., Güven, O., (1992), " Determination of Diffusion Coefficient of Oxygen into Polymers by Using Electron Spin Resonance Spektroskopy.II.Poly(vinyl acetate)", *J.Applied Polym.Sci.*, 44: 1595-1599.
- [86] Kaptan, Y., Tatar, L., (1997), "An Electron Spin Resonance Study of Mechanical Fracture of Poly(metyl methacrylate)", *J.Polym.Sci.*, 21: 1161-1167.
- [87] Kaptan, Y., Güven, O., (1997), "Effect of γ -Irradiation Dose for the Oxygen Diffusion into Polymers", *J.Polym.Sci.*, 21: 1291-1294.
- [88] Kargin, V.A., Kitaygorodskiy, A.I., Slonimskiy, G.L., (1958), *Kolloid. J.*, 19, 2: 131-132, *Polymer Fracture*, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [89] Kargin, V.A., Slonimsky, G.L., (1971), *Outlines of the Physical Chemistry of Polymers*, 2nd ed., Khimiya, Moscow.
- [90] Katircioğlu, Y., Kaptan, Y., Güven, O., (1990), " Determination of Diffusion Coefficient of Oxygen into Polymers Through Post-Irradiation Oxidation", 7th Symp.on Radiation Chemistry, 377-384.
- [91] Kausch, H.H., Hsiao, C.C., (1968), "Behavior of Elastic Networks of Various Degrees of Orientation in the Kinetic Theory of Fracture", *J.Appl.Phys.*, 39, 11: 4915-4919.
- [92] Kausch, H.H., (1970), *Kolloid-Z.Z.Polymere*, 236: 48-58, *Polymer Fracture*, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [93] Kausch, H.H., (1970), *J.Macromol.Sci., Revs.Macromol.chem.*, C 4 (2): 243-280, *Polymer Fracture*, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.

[94] Kausch, H.H., (1969), *Kolloid-Z.Z.Polymere* 234, 1148-1149 (1969), 237: 251-266 (1970) and *J.Polymer Sci.C32*: 1-44 (1971), *Polymer Fracture*, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.

[95] Kausch, H.H., Hassel, J.A., Jeffee, R.I., (1973), *Deformation and Fracture of Polymers*, eds, New York/London: Plenum Press 1973, a) Mark H.F.: p.xii. b) Gräter H., Harnbogen R., Petermann J.: p.149 c) Ferry J.D.: p.27 d) Rivlin R.S.: p.71 e) Landel R.F., Fedars R.F.: p.131 f) Pechhold W.: p.301. g) Anthony K.H., Kröner E.: 429.

[96] Kausch, H.H., (1987), *Polymer Fracture*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 456.

[97] Kawai, T., Matsumoto, T., Kato, M., Maeda, H., (1968), *Kolloid-Z.Z. Polymere* 222: 1-10, *Polymer Fracture*, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.

[98] Kawashima, T., Nakamura, M., Shimada, S., Kashiwabara, H., Sohma, J., (1969), *Rep.Prog.Polym.Phys.(Japan)*, 12, 469, *Polymer Stress Reactions*, A.Casale, R.S.Porter, (1979), V.1,V.2, Academic Press, Inc.

[99] Kawashima, T., Shimada, S., Kashiwabara, H., Sohma, J. (1973), *Polym.J.(Japan)*, 5, 2, 135-143, *Polymer Stress Reactions*, A.Casale, R.S.Porter, (Derl.), 1979, V.1,V.2, Academic Press, Inc.

[100] Kayuşin, L.P., Gribova, Z.P., Azizova, O.A., (1973), *Elektronmy Paramagnity Rezonans Fotoprosessov Biologičeskih Soyedineniy*, M.: Nauka.

[101] Keller, A., (1955), *J.Polymer Science*, 15: 32-49, *Polymer Fracture*, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.

[102] Keller, A., (1957), *Phil.Mag.* 2, 1171, *Polymer Fracture*, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.

[103] Keller, A., (1968), *Polymer Crystals*, *Rep.Progr.Phys.* 31, 623-704, *Polymer Fracture*, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.

[104] Kinloch, A.J., Young, R.J., (1988), *Fracture Behaviour of Polymers*, Elsevier Applied Science Publisher Ltd.

[105] Kimmer, W., Schmoltz, F.O., (1959), *Z.analyt.chem.*, 170, 132, *Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren*, J.Dechant, R.Danz, W.Kimmer, R.Schmolke, (Derl.), 1972, Verlag-Berlin.

[106] Kirste, R.G., Kruse, W.A., Schelten, J., (1972), *Makromol.Chem.* 162, 299, *Polymer Fracture*, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.

[107] Kitaygorodskiy, A.I., (1955), *Organiceskaya Kristallogimya*, Akademizdat, Moscow.

[108] Kitaygorodskiy, A.I., Mhyuk, Y.V., (1961), *Kak Postrayeni Polimeri*, Fiziko-Kimya, Moscow.

[109] Knappe, W., Kress, G., (1963), *Kunststoffe*, 53, 346, *Polymer Stress Reactions*, A.Casale, R.S.Porter, (Derl.), 1979, V.1,V.2, Academic Press, Inc.

- [110] Kong, X., Tang, H., Dong, L., Teng, F., Feng, Z. (1998) "Miscibility and Crystallization Behavior of Solution- Blended PEEK/PI Blends", *Journal of Polymer Sciences: Part B: Polymer Physics*, 36: 2267-2274.
- [111] Kozłowski, M.(1995),"Structure and Mechanical Properties of Heterogeneous Polymer Blends", *Journal of Applied Polymer Science*, 55: 1375-1383.
- [112] Krillowa, E.T., Şulgina, E.S. (1988), *Stabilizatsiya Termoplastov, kimya, L.*
- [113] Lee, Y.K., Jeong, Y.T., Kim, K.C., (1991), "Ultralow Density Polyethylene Blends With Polypropylene", *Polymer Engineering and Science*, 31, 13: 944-953.
- [114] Leijström, H, Ifwarson, H, (1998), "Results and Experiences Obtained by Studvik From Long-Term Pressure Tests on Plastic Pipes for Validation of Miner's Rule", *Plastics Pipeline Systems for the Millenium 14-17 September 1998, Svenska Mössan centre Göteborg, Sweden, Conference Papers.*
- [115] L'vov, K.M., (1979), The total laws of formation, accumulation and destruction of free radicals in proteins at UV-irradiation, *Diss.of Dr.biolog.sci.(in Russian), M.:Inst. of chem.Phys., USSR.*
- [116] L'vov, K.M., Gasymov, O.K., Mamedov, Sh.V., (1984),"Mechanical Degradation of Silk Fibroin at 77K", *Vysokomol. Soedin., Ser.A*, 26(9): 1903-1907.
- [117] L'vov, K.M., Gasymov, O.K., Mamedov, Sh.V., (1984), "Photoreaction of Primary Macroradicals During Mechanical Degradation of Silk Fibroin", *Vysokomol. Soedin., Ser.A*, 26(10): 2155-2158.
- [118] L'vov, K.M., Gasymov, O.K., Mamedov, Sh.V., (1985), "Connection of Carbons Oxide to Photoinduced Radicals in Peptides at 77K", *Biofizika*, 30(4): 553-558.
- [119] L'vov, K.M., Gasymov, O.K., Mamedov, Sh.V., (1985), "Photoformation of $N=CH_2$ and HCO radicals in silk fibroin after mechanical destruction at 77K", *Biofizika (in Russian)*, 30, 4: 559-563.
- [120] L'vov, K.M., Gasymov, O.K., Mamedov, Sh.V., (1985), "Photoformation of Radicals $N=CH_2$ and HCO in Peptides after UV-Radiation at 77K", *Biofizika*, 30(5): 758-762.
- [121] L'vov, K.M., Aslanov, R.B., Gasymov, O.K., Mamedov, Sh.V., (1985), "Photoformation of radicals $N=CH_2$ and HCO in the proteins after UV-irradiation at 77K" *Biofizika*, 30, 5: 763-767.
- [122] L'vov, K.M., Gasymov, O.K., Mamedov, Sh.V., Aslanov, R.B., (1986), "Reactions of free radicals, Photo induced in the water solutions of peptited in the presence of calsium ferrisianate", *Biofizika*, 31, 2: 191-194.
- [123] Lyatskaya, Ju.V., Zhulina, E.B., Birstein, T. M. (1992), "Theory of Super Molecular Structures in Polydisperse Block Copolymers: 4.Cylindrical Domains in Binary Mixtures of Diblock Coployomers and Cylinder Lamellae Transtion", *Polymer*, 33, 2 : 343-351.
- [124] Madorsky, S.L., (1964), *Thermal Degradation of Organic Polymers*, Interscience Publishers, New York.

- [125] Mamedov, Sh.V., Abasov, S.A., Ahmedov, H.H., Aslanov, R.B., (1982), "Study of the Influence of the Cremnium-Organic Compounds on the Supramolecular Structure of the Chloroprene Rubbers by Method of EPR and IR Spectroscopy", Thesis of rapors of all Scie., Techn. Conf. on dielectrics Physics, Baku, 12:1-3.
- [126] Mamedov, Sh.V., (1986), "Role of Free-Radicals and Other Paramagnetic Particles in Structural Conformation of Polymer Semiconductors and Dielectrics" Artoreferate of Doctor's Dissertation, Baku: 1-43.
- [127] Mamedov, Sh.V., Abasov, S.A., Kabulov, U.A., Ragimov, Y.G., Mehtiyeva, S.I., Ahmedov, H.H., (1995), "Problems of Physics of Strength and Plasticity", Theses of Rapors of Cong., Dushambe, 96.
- [128] Mamedov, Sh.V., Bayramova, R.L., Lenger, Y., (1997), "The Role of the Surface Phenomena of Structure and Paramagnetic Properties of the Semiconductive and Organic Polymers", 3rd General Conference of the Balkan Physical Union, 2-5 September, Cluj-Napoca, Romania, p.78(No.3P-017).
- [129] Mamedov, Sh.V., Lenger, Y., Alekperov, V.A., Abasov, S.A., Bayramova, R.L., Subaşı, M., Ören, D., (1999), "Comparison of Spectroscopic and Dynamical-Mechanical Characteristic of Some Polymer Composites on PP Base", Polymer Composites, 20, 2: 216-224.
- [130] Mikaylov, N.V., Şerşnev, V.A., Şaray, T.A., Kuleznyov, V.N., Zagrevskaya, I.M., (1977), Osnovi Fiziki I Kimii Polimerov, Moskova, Vısşaya Şkola.
- [131] Milinchuk, V.K., Klinshpont, E.R., Pshejtsky, S.Y., (1980), Makroradikali, M.: Khimiya.
- [132] Morales, E., Salmeron, M., Acosta, J.L.(1996),"Crystallization, Thermal Behavior, and Compatibility of Poly(ethylene oxide)/Poly(propylene oxide) Blends", Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 34 : 2715-2721.
- [133] Nadorsky, S., (1967), Termicheskoy Razlojeniy Organicheskikh Polymerov, M.: Mir, 510.
- [134] Nezbedova, E., Solajka, Z., Kucera, J., (1998), "Relationship Between Toughness and Structural Parameters of PE-Copolymers", Plastics Pipeline Systems for the Millenium 14-17 September 1998, Svenska Mössan centre Göteborg, Sweden, Conference Papers.
- [135] Norman, R.N., (1959), Conductive Rubber, London.
- [136] Patil, R., Reneker, D.H. (1994), "Molecular Folds in Polyethylene Observed by Atomic Force Microscopy", Polymer, 35, 9: 1909-1914.
- [137] Pechhold, W., (1968), Kolloid-Z.Z.Polymere, 228, 1, Polymer Fracture, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [138] Pechhold, W., (1971), "Rotational İsomerism, Microstructure and Molecular Motion in Polymers", J.Polymer Sci: polymer science symposium,C32, 123-148.

- [139] Pekcan, Ö., Demir, Y., Güven, O., (1994), "ESR Studies of Molecular Motions at the Interphase Region of a Blendlike Polymeric Material", *J.Applied Polym.Sci.*, 52: 1539-1547.
- [140] Pekcan, Ö., (1996), "Diffusion and Phase Relaxations Within the Interphase Domain of Polymer Blendlike Particles", 59: 521-529.
- [141] Penning, A.J., Kiel, A.M, (1965), *Kolloid-Z.Z.Polymere*, 205: 160-162, Polymer Fracture, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [142] Peterlin, A., (1973), *J. Macromol Sci.*, B.7, 4: 705-727, Physical Chemistry of Polymers, A.Tager (Der.), 1978, English Translation, Mir Publishers.
- [143] Peterlin, A., (1973), In:Proc.22nd Nobel Symp.,Södergarn Lidingö, 235, Polymer Fracture, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [144] Picot, C., Duplessix, R., Decker, D., Benoit, H., Boue, F., Cotton, J.P., Daoud, M., Farnoux, B., Jannink, G., Nierlich, M., De Vries, A.J., Pincus, P., (1977), *Macromolecules*, 10: 436-442, Polymer Fracture, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [145] Pinter, G., Long, R.W., (1998), "Influence of Various Stabilizer in Poly(ethylene) on Creep Crack Growth Behavior and Pipe Failure", *Plastics Pipeline Systems for the Millenium* 14-17 September 1998, Svenska Mössan centre Göteborg, Sweden, Conference Papers.
- [146] Pirlot, G., (1948), *Bull.Soc.chim.belg.*, 58, 28, Polymer Fracture, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [147] Regel, V.R., Slutsker, A.I., Tomashevskii, E.E., (1974), *Kinetic Nature of the Strength of Solids*, Moscow: Nauka.
- [148] Sajin, B.I., (1977), *Električeskiye Svoystva Polimerov*, Kimya, Leningrad.
- [149] Sakaguchi, M.,Sohma, J., (1975), *Polymer J.*, 7, 4, 490, Polymer Fracture, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [150] Schelten, J., Ballard, D.G.H., Wignall, G.D., Longman, G.W., Schmatz, W., (1976), *Polymer* 17, 751, Polymer Fracture, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [151] Schelten, J., Wignall, G.D., Ballard, D.G.H., Longmann, G.W., (1977), *Polymer* 18/11, 1111, Polymer Fracture, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [152] Schwitz, J., (1974), *Polymer Material Science*, Prentice-Hall, Inc.
- [153] Shlyapintokh, V.Y., (1979), *Fotochimicheskiye Prevkasheniya i Stabilizatsiya Polymerov*, M.: Khimiya.
- [154] Sohma, J.E.A., (1973), In:Proc.22nd Nobel Symp.Södergarn Lidingö, 225, Polymer Stress Reactions, A.Casale, R.S.Porter, (Derl.), 1979, V.1,V.2, Academic Press, Inc.

- [155] Struktura, V.Y., (1978), I Pnočnost Polimero, "Kimya".
- [156] Tager, A., (1978), Physical Chemistry of Polymers, English Translation, Mir Publishers.
- [157] Tanford, Ch., (1961), Physical Chemistry of Macromolecules, N.Y.Wiley.
- [158] Tatar, L., Kaptan, Y., (1997), "Computer Simulation Analysis of the ESR Spectra of Mechanoradicals in PMMA", J.Polymer.Sci.:Part B: Polym.Phys., 35: 2195-2200.
- [159] Till, P.H., (1957), J.polymer Sci., 24,301, Polymer Fracture, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [160] Tobolsky, A.V., Eyring, H., (1943), J.Chem.Phys., 11, 125, Polymer Fracture, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [161] Tomashevskii, E.E., Slutsker, A.I., (1963), zav.Lab., 29, 994, Physical Chemistry of Polymers, A.Tager (Der.), 1978, English Translation, Mir Publishers.
- [162] Tucker, P., George, W., (1972), "Microfibers Within Fibers: A Review", Polym.Eng.Sci., 12, 5: 364-377.
- [163] Tucker, P., George, W., (1974), "Microfibers Formed Ab initio in Extensional Melt Flows", Text.Res.J., 44: 56-70.
- [164] Vladimirov, Y.A., (1965), Fotokimya I Lüminesensiya Belkov.-M., Nauka.
- [165] Vladimirov, Y.A., L'vov, K.M., (1974), "Fotosensibilizirovannoye Obrazovaniye Atomnogo Vodoroda v Vodnih Rastvorah Dimetilformamide I Belkah", Biophysika, 19, B.I.: 182-184.
- [166] Wall, L.A., Madorsky, S.L., Brown, D.W., (1954), a.o./J.Amer.chem.soc., 76, 13, 3430, Polymer Fracture, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [167] Weissberger, A.(ed.), (1956), Technique of Organic Chemistry, V.IX, Chemical Applications of Spectroscopy, Interscience Publishers, New York.
- [168] Wertz, J.E., Bolton, J.R., (1972), Electron Spin Resonance, McGraw-Hill, Book Company.
- [169] Williams, M.L., De Vries, K.L., (1970), Proc.Fifth Internat.Congr.Rheology, S.Onogi, Ed., Vol.3, University of Tokyo Press, Tokyo, Polymer Fracture, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [170] Wunderlich, B., (1980), Macromolecular Physics, Crystal Structure, Morphology, Defect (vol.1), Crystal Nucleation, Growth, Annealing (vol.2), New York and London, Academic Press 1973 Crystal Melting (vol.3).
- [171] Yeh, G.S.Y., (1972), Crit. Rev. Macromol. Chem.,1,173, Polymer Fracture, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.

- [172] Yeh, G.S.Y., (1973), *Polymer Prepr.*, 14, 2, 718, *Polymer Fracture*, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [173] Yılmaz, Ü., (1991), "Effect of Processing Conditions and Blending with Linear Low-Density Polyethylene on Properties of Low-Density Polyethylene Films", 42: 2379-2384.
- [174] Yui, N., Suzuki, Y., Mori, H., Terana M. (1995), "Surface Properties of Polypropylene Films as Biomaterials", *Polymer Journal*, 27,6 : 614-622.
- [175] Zakrewski, V.A., Baptizanskii, V.V., Tomashevskii, E.E., (1968), *Mekhanokhim.Tverd.Tela Ind.*, t10, 6, 1699, *Polymer Stress Reactions*, A.Casale, R.S.Porter, (Derl.), 1979, V.1, V.2, Academic Press, Inc.
- [176] Zaks, Y.B., Lebedinskaya, M.L., Çelidze, V.N., (1970), *Vısoko Molekülyavniye Soyedineniya*, A12.
- [177] Zhourkov, S.N., Narsulaev, B.N., (1953), *J.Tech.Phys.*, USSR, 23, 10, 1677, *Polymer Fracture*, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [178] Zhourkov, S.N., Sanfirova, T.P., (1955), *Dokl.AN SSSR*, 101, 237, G.M.Bartenev, *Izv. AN SSSR, OTN*, 9, 1955: 53-64, *Polymer Fracture*, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [179] Zhourkov, S.N., Tomashevskii, E.E., (1955), *J.T.F.*, 25, 66, *Polymer Fracture*, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [180] Zhourkov, S.N., (1957), *Z.Phys.Chemie* 213, 183, *Polymer Fracture*, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [181] Zhourkov S.N., (1957), *Vestnik AN SSSR*, 11, 78, *Polymer Fracture*, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [182] Zhourkov, S.N., (1960), *Z.Phys.Chemie(Leipzig)*, 213,183, *Polymer Fracture*, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [183] Zhourkov, S.N., (1965), *J.Fracture Mechanics* 1, 311, *Polymer Fracture*, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [184] Zhourkov, S.N., (1965), *Proc.1.st Intern.Conf.Fracture*, Sendai, Japan, Sept.12-17, 2, 1965, 1167, *Polymer Fracture*, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [185] Zhourkov, S.N.,Korsukov, V.E., (1974), "Atomic Mechanism of Fracture of Solid Polymers", *J.Polymer.Sci.:Polym.Phys.Ed.*, 12: 385-398.
- [186] Zhourkov, S.N., Regel, V.R., Sanfirova, T.P., (1984), *Visokomol scd*, t.6, No.6, 1092-1097, *Polymer Fracture*, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [187] Zhourkov, S.N., Tomashevskii, E.E., (1966), *Proceeding of the Conference on the Physical Basis of Yield and Fracture*, Oxford University Press, London.

[188] Zhulina, E.B., Lyatskaya, Yu.V., Birstein, T.M. (1992), "Theory of Supramolecular Structures in Polydisperse Block Copolymers: 3. Cylindrical Layers of Bidisperse Chains", *polymer*, 33, 2 : 332-342.



Ekl 1 Tez çalışması sırasında yapılan konu ile ilgili yayınlar

- 1) SOME PECULIARITIES OF THE PARAMAGNETIC RESONANCE FORMED DUE TO TECHNOLOGICAL FACTORS IN DIFFERENT INDUSTRIAL RUBBERS

Sh.V.Mamedov, R.L.Bayramova, Y.Lenger, D.Ören

Proceedings Supplement of Balkan Physics Letters Vol 5(1997) Part 1 301-304

- 2) THE ROLE OF THE SURFACE PHENOMENA AND HEAT TREATMENT IN THE FORMATION OF STRUCTURE AND PARAMAGNETIC PROPERTIES OF THE SEMICONDUCTIVE AND ORGANIC POLYMERS

Sh.V.Mamedov, R.L.Bayramova, Y.Lenger

Proceedings Supplement of Balkan Physics Letters Vol 5(1997) Part 1 167-170

- 3) SOME PECULIARITIES OF THE STRUCTURE OF PP BASED POLYMER COMPOSITE AND THE RATIO BETWEEN THE DYNAMICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS

Sh.V.Mamedov, Y.Lenger, S.A.Abasov, V.A.Alekperov, R.L.Bayramova, M.Subaşı, D.Ören

Proceedings Supplement of Balkan Physics Letters Vol 5(1997) Part 1 120-123

- 4) COMPARISON OF SPECTROSCOPIC AND DYNAMICAL-MECHANICAL CHARACTERISTIC OF SOME POLYMER COMPOSITES ON POLYPROPYLENE BASE

Sh.V.Mamedov, V.A.Alekperov, Y.Lenger, D.Ören, S.A.Abasov, M.Subaşı, R.L.Bayramova

"Polymer Composite", No:20, V:2, 216-224 April 1999

Katıldığı kongre ve sempozyumlar

- 1) THE COMPARISON OF RELAXATION EVENTS WITH SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES WITH FIBRILLAR DOPINGS ON THE BASIS OF LOW DENSITY POLYETHYLENE AND POLYPROPYLENE

Sh.V.Mamedov, V.A.Alekperov, Y.(Lenger) Özcanlı

THE 3RD INTERNATIONAL SYMPOSIUM "MOLECULAR MOBILITY AND ORDER IN POLYMER SYSTEMS", 7-10 Haziran 1999, Vladimir's Palace, Saint-Petersburg-Rusya); SÖZLÜ bildiri

- 2) THE EFFECT OF POLYOLEPHINE'S MOLECULE AND SUPERMOLECULE STRUCTURES ON SOME INDUSTRIAL PROCESSES

Sh.V.Mamedov, A.Koyun, S.Varol, V.A.Alekperov, Y.(Lenger) Özcanlı

THE 3RD INTERNATIONAL SYMPOSIUM "MOLECULAR MOBILITY AND ORDER IN POLYMER SYSTEMS", 7-10 Haziran 1999, Vladimir's Palace, Saint-Petersburg-Rusya); SÖZLÜ bildiri

- 3) THE MECHANISM OF THE DEGRADATION WITH THE SAME TIME EFFECT ON DYNAMIC-MECHANICAL AND ELECTRIC PROPERTIES POLYOLEFINS BASED FIBRILLAR AND CONDUCTING DOPED POLYMER COMPOSITES

Sh.V.Mamedov, V.A.Alekperov, Y.(Lenger) Özcanlı, N.Can

NATO ADVANCED STUDY INSTITUTE "STRUCTURE DEVELOPMENT IN PROCESSING FOR POLYMER PROPERTY ENHANCEMENT", 17-29 Mayıs 1999, Hotel Porta do Sol, Caminha-Portekiz; POSTER bildiri

- 4) THERMAL REACTIONS OF THE FREE RADICALS IN THE MECHANICALLY DESTRUCTION COLLAGEN AND KERATIN

Sh.V.Mamedov, O.K.Gasymov, E.Alcan, R.B.Aslanov, Y.Lenger, M.Cantürk

XVIIIth ICMRBS (XVIIIth INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETIC RESONANCE IN BIOLOGICAL SYSTEMS; 23-28 Ağustos, 1998-Tokyo Metropolitan Üniversitesi, Hachioji, Tokyo, Japan); POSTER Bildiri

5) COMPARISON OF DESTRUCTION PROPERTIES IN DIFFERENTS IN DIFFERENTLY PIGMENTED KERATINS BY FREE-RADICAL PROCESSES

Sh.V.Mamedov, M.Cantürk, V.A.Alekperov, F.Bülbül, Y.Lenger

XVIII ICMRBS (XVIII INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETIC RESONANCE IN BIOLOGICAL SYSTEMS; 23-28 Ağustos, 1998-Tokyo Metropolitan Üniversitesi, Hachioji, Tokyo, Japan); POSTER Bildiri

6) POLİETİLEN VE POLİPROPİLEN ESASINDA POLİMER KOMPOZİTLERİNİN DİNAMİK-MEKANİK VE ELEKTRİK YIPRANMA ÖZELLİKLERİ

Y.Lenger, Sh.V.Mamedov, S.A.Abasov, V.A.Alekperov, S.Bolcal

TFD-17 (Türk Fizik Derneği 17.Fizik Kongresi-Alanya 27-31 Ekim 1998) SÖZLÜ Bildiri

7) OPTICAL CHARACTERIZATION OF WEAKLY ABSORBING PP, PE AND PP BASED POLYMER COMPOSITE FILMS

F.Ş.Boydag, Sh.V.Mamedov, V.A.Alekperov, Y.Lenger

TFD-17 (Türk Fizik Derneği 17.Fizik Kongresi-Alanya 27-31 Ekim 1998) POSTER Bildiri

8) YÜN KERATİNİNDE SERBEST RADİKALLİ SÜREÇLERLE YIPRANMA OLAYLARININ KARŞILIKLI İLİŞKİSİ

Sh.V.Mamedov, B.Aktaş, V.A.Alekperov, M.Cantürk, Y.Lenger, F.Bülbül

TFD-17 (Türk Fizik Derneği 17.Fizik Kongresi-Alanya 27-31 Ekim 1998) SÖZLÜ Bildiri

9) ISI İŞLEMİ VE "KIRMA" KATKILARININ POLİETİLEN VE POLİPROPİLENİN FİZİKSEL VE TEKNOLOJİK ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

A.Koyun, Sh.V.Mamedov, Y.Lenger, V.A.Alekperov, İ.Teke, S.Varol, H.Belen, S.Öksüz

TFD-17 (Türk Fizik Derneği 17.Fizik Kongresi-Alanya 27-31 Ekim 1998) SÖZLÜ Bildiri

10) DÜŞÜK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN BAZINDA YAPILMIŞ İLETKEN KOMPOZİTLERİN ELEKTRİK VE DİNAMİK-MEKANİK ÖZELLİKLERİ

Sh.V.Mamedov, V.A.Alekperov, Y.Lenger, Ş.Boydag

II:Ulusal Atom ve Molekül Fiziği Sempozyumu-9-11 Eylül 1998; Gazi Üniversitesi-Ankara-SÖZLÜ Bildiri

11) SOME PECULIARITIES OF THE PARAMAGNETIC RESONANCE

FORMED DUE TO TECHNOLOGICAL FACTORS IN DIFFERENT INDUSTRIAL RUBBERS

Sh.V.Mamedov, R.L.Bayramova, Y.Lenger, D.Ören

BPU-3(3rd General Conference of the Balkan Physical Union; 2-5 Eylül 1997;Romania) POSTER Bildiri

12) THE ROLE OF THE SURFACE PHENOMENA AND HEAT TREATMENT

IN THE FORMATION OF STRUCTURE AND PARAMAGNETIC PROPERTIES OF THE SEMICONDUCTIVE AND ORGANIC POLYMERS

Sh.V.Mamedov, R.L.Bayramova, Y.Lenger

BPU-3(3rd General Conference of the Balkan Physical Union; 2-5 Eylül 1997;Romania) POSTER Bildiri

13) SOME PECULIARITIES OF THE STRUCTURE OF PP BASED

POLYMER COMPOSITE AND THE RATIO BETWEEN THE DYNAMICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS

Sh.V.Mamedov, Y.Lenger, S.A.Abasov, V.A.Alekperov, R.L.Bayramova, M.subaşı, D.Ören

BPU-3(3rd General Conference of the Balkan Physical Union; 2-5 Eylül 1997;Romania) SÖZLÜ Bildiri

14) COMPARISON OF THE SPECTROSCOPIC STUDIES OF SOME

INORGANIC AND ORGANIC POLYMERS WITH THEIR DYNAMICAL AND MECHANICAL PROPERTIES

Sh.V.Mamedov, R.L.Bayramova, Y.Lenger

LAMP(International Symposium on Lasers, Atomic and Molecular Physics; 16-20 Eylül 1997; ITU-Türkiye);SÖZLÜ Bildiri

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	24-06-1969	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1980-1986	Etiler Lisesi
Lisans	1987-1991	Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü
Yüksek Lisans	1991-1993	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı
Doktora	1993-2000	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı
Çalıştığı kurum	1992-1999	YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi
	1999-...	YTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Araştırma Görevlisi