

139791

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİOLEFİN KOMPOZİTLERİ VE KARIŞIMLARININ
ELEKTRİK YIPRANMA ÖZELLİKLERİNE DİŞ
FAKTÖRLERİN ETKİLERİ**

-139791-

Fizikçi Nursel CAN

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

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 18.03.2003

Tez Danışmanı

Jüri Üyeleri

: Prof.Dr. Şaval V. MAMEDOV (YTÜ)

: Prof.Dr. Emel ÇINGİ (YTÜ)

Prof.Dr. Sevim AKYÜZ (İÜ)

Prof.Dr.Nurfer GÜNGÖR (İTÜ)

Prof.Dr. Hasan TATLIPINAR (YTÜ)

İSTANBUL, 2003

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Polimerlerin Yapısı.....	3
2.1.1 Polimerlerin Sınıflandırılması.....	7
2.1.2 Polar ve Polar Olmayan Polimerler.....	14
2.2 Polimerlerin Mekanik Gerilme Altında Yıpranmalarının Genel Mekanizmaları.....	19
2.2.1 Yıpranma Süreçlerinin Sınıflandırılması.....	19
2.2.2 Yıpranma Sürecinde Aktif Merkezlerin Doğası.....	21
2.2.3 Katı Polimerlerdeki Fiziksel ve Kimyasal Süreçlerin Özellikleri.....	22
2.2.4 Polimerlerin Parçalanma Teorileri.....	24
2.2.4.1 Eyring'in Sel teorisi.....	25
2.2.4.2 Zhourkov teorisi.....	26
2.3 Polimerlerin Elektrik Özellikleri.....	33
2.3.1 Elektronik İletkenlik.....	33
2.3.2 İyon İletkenliği.....	41
2.3.3 Polimer Dielektriklerde İletkenlik ve Yıpranma Özellikleri.....	42
2.3.4 Polimerlerin Elektrik Alanda Uzun Süreli Yıpranma Olayları.....	42
2.3.5 Dielektriklerin Delinme Mekanizmaları.....	46
2.3.5.1 Isı Delinmesi.....	51
2.3.5.2 Polimerlerin Homojen Elektrik Alanda Delinmesi.....	51
3. ÖLÇÜ METODLARI VE ÖRNEKLER.....	56
3.1 Dinamik- Mekanik Özelliklerin Ölçülme Metodu.....	56
3.2 Elektrik Alanda Uzun Süreli Yıpranma ve Ani Delinme Metodları.....	65
3.2.1 Polimerlerin Elektrik Alanda Uzun Süreli Yıpranma Olayları.....	65
3.3 XLPE Kablo Malzemesinin Elektrik Yıpranması.....	67
3.4 Örneklerin Yapı Değişmelerini İnceleme Metodları.....	68
3.5 Örneklerin Hazırlanması.....	68

4.	PE, PP VE BUNLAR TEMELİNDE OLAN KOMPOZİTLERİN DİNAMİK- MEKANİK VE ELEKTRİK YIPRANMA ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ.....	70
4.1	PP Elyaf Katkılı Kompozitlerin Elektrik Delinme ve Yıpranma Özellikleri.....	70
4.2	Saf PP ve PP Elyaf Katkılı Kompozitlerin Dinamik - Mekanik Özellikleri ve Bunlara Elektrik Yıpranmanın Uzun Süreli Etkisinin Karşılaştırılması.....	72
4.3	Bazı Poliolefinler ve Bunlar Temelinde Yapılmış Kompozitlerin Mekanik ve Elektrik Gerilimlerinin Tek Tek ve Aynı Anda Etkileri Altında Yıpranma Özellikleri.....	74
4.4	Isıl ve Elektrik Gerilim Altında XLPE Güç Kablosu Yalıtımının Ömür Tayini.....	80
5.	TARTIŞMA ve SONUÇLAR.....	104
	KAYNAKLAR.....	106
	ÖZGEÇMİŞ.....	116



KISALTMA LİSTESİ

PP	Polipropilen
DYPE	Düşük yoğunluklu polietilen
PVA	Polivinil alkol
PAN	Poliakrilonitril
PA	Poliakril
PVC	Polivinilklorür
PTFE	Politetrafloretilen
SR	Serbest radikal
ESR	Elektron spin rezonans
PE	Polietilen
PS	Polistiren
YYPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
PETF	Polietilentetraflorat
PMMK	Polimetilmetaklarat
XLPE	Crossling polietilen



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Polimerlerde cis ve trans konfigürasyonları.....	5
Şekil 2.2	PE zinciri benzo halkası.....	6
Şekil 2.3	Farklı polimer makromoleküllerinin şematik yapısı; a) Lineer makromolekül, b) Dallı makromolekül, c) Çapraz bağlı makromoleküller.....	9
Şekil 2.4	Kopolimer makromoleküllerinin şematik yapısı; a) Gelişigüzel kopolimer, b) Alternatif kopolimer, c) Blok kopolimer, d) Aşılansmış kopolimer.....	9
Şekil 2.5	Termoplastlarda son makro radikallerin ESR spektrumu[4]. 1- PE ~ CH ₂ $\dot{C}$ H ₂ ; 2- PVA ~ CH ₂ $\dot{C}$ HOH; 3- PS[CH ₂ $\dot{C}$ H(C ₆ H ₅)] _n	21
Şekil 2.6	Termoplastlarda orta radikallerin ESR spektrumu: 1- PE ~ CH ₂ $\dot{C}$ HCH ₂ ~; 2- PP ~ CH $\dot{C}$ HCH ~; 3- PTFE ~ CF ₂ — $\dot{C}$ FCF ₂	22
	$\begin{array}{cc} & \\ CH_3 & CH_3 \end{array}$	
Şekil 2.7	Çatlakların büyümesi ve $\sigma_{parçalanma}$ 'nın çatlağın enine bağıllığı.....	24
Şekil 2.8	Organik cam için çatlak uzunluğu ile direnç arasındaki bağıllık.....	24
Şekil 2.9	Küçük molekülle reçinede (SKS-30) parçalanma kırılmasının şekli: a- yandan; b- önden görüntüsü.....	32
Şekil 2.10	Polimer zinciri yapısının şematik gösterimi.....	34
Şekil 2.11	Polimerler için geliştirilmiş Brillouin bölge şeması.....	35
Şekil 2.12	1- Teorik; 2- deneysel sonuçları göstermek üzere polimer direncinin frekansına bağıllığı.....	38
Şekil 2.13	İletkenliğin termik aktivasyon enerjisinin frekansa bağıllığı.....	38
Şekil 2.14	PE için farklı sıcaklıklarda 1-) -17°C, 2-) 20°C, 3-) 50°C, 4-) 93°C, 5-) 137°C gerilimin akıma bağıllığı.....	39
Şekil 2.15	Elektrik akımın zamana bağıllığı.....	42
Şekil 2.16	a) Yarıiletkenler, b) İletkenler için öz direncin sıcaklığa bağıllığı.....	47
Şekil 2.17	A=f(E, ΔE) (—) ve B=f(E) (----) orantılıklarının şeması ve delinme kriteri olan ΔE _{1/2} (E _d)=ΔE _p (E _d).....	48
Şekil 2.18	PE'de delinme geriliminin örneğin kalınlığına (μm'lerle) bağıllığı: x- 293K'de transformatör yağında standart elektrodlarla ölçülmüştür, elektrodun eğrilik yarıçapı 75μm ve elektrik dayanıklılığı 3x10 ⁸ V/m iken standart denklemden (Watson vd., 1965; Mason, 1951) hesaplanmıştır.....	50
Şekil 2.19	Örneğin kenarlarında boşalma varken elektrik dayanıklılığın örneğin kalınlığına bağıllığı: 1- PE (x-Ber, 1967; •- Lakernik ve Şarle, 1958); 2- tavlansmış PS (Ber, 1967); 3- tetrafloretlen (TFE) ve hegzaflopropilen kopolimeri (Ber, 1967); 4- getinaks (Ber, 1967).....	50
Şekil 2.20	Homojen elektrik alanda polimerlerin elektrik yıpranmasını ölçmek için örneklerin şematik görünüşü: a- çukurlu örnek, b- eritilerek birleştirilen örnek ve c- dış küresel elektrodlarla olan örnek. 1- Test yapılan polimer; 2- elektrodlar; 3-epoksil mumu; 4- organik cam kılıf.....	52
Şekil 3.1	Camabenzer polimerin boyun oluştuğunda ki σ'nın %ε'ye bağı grafiğı.....	57
Şekil 3.2	Camabenzer polimerin boyun oluşmadığında ki σ'sının %ε'ye bağı grafiğı.....	57
Şekil 3.3	Dinamik mekanik deneylerin yapıldığı manivela kaldırac cihazı. 1- Örnek, 2- Örneğin asıldığı sert çubuğun bağıldığı r ₀ yarıçaplı silindir, 3- Manivela kaldırac, 4- Manivelayı dengeleyen yük, 5- Grafik kağıdına esnekliğı yazan saat mekanizması, 6- İzolasyon ünitesi.....	58

Şekil 3.4	Kapron için farklı sıcaklıklarda dayanıklılığın gerilmeye bağlılığı.....61
Şekil 3.5	Dayanıklılığın logaritmasının farklı sabit gerilmeler için $1/T$ 'ye bağlılığı ($\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$) tipik grafikler.....61
Şekil 3.6	Küçük gerilme aralığında $\log \tau$ 'nın σ 'ya bağlılığı. 1- NaCl (200°C), 2- Al (400°C), 3- PMMA (70°C).....61
Şekil 3.7	Başlangıç aktivasyon enerjisinin (kırılma için) hesaplanmasının tipik grafiği.....61
Şekil 3.8	$\log \tau$ 'nın geniş σ ve T aralığında σ 'ya bağlılığı.....64
Şekil 3.9	a) Uzun süreli elektrik yıpranma deney düzeneği. 1- Yüksek gerilim elektrodu, 2- Cam üzerine püskürtülmüş kalınlığı çok ince olan gümüş tozu tabakası, 3- Boşluk, 4- Örnek, 5- Çelik topraklama elektrodu; b) Cam üzerine püskürtülmüş kalınlığı çok ince olan gümüş tozu tabaka ile kaplı elektrodun dikey görünüşü.....65
Şekil 3.10	Elektrik özelliklerin incelendiği manivela kaldırma cihazı. 1- Örnek, 2- Örneğin asıldığı sert çubuğun bağlandığı r_0 yarıçaplı silindir, 3- Manivela kaldırma, 4- Manivelayı dengeleyen yük, 5- Grafik kağıdına esnekliği yazan saat mekanizması, 6- İzolasyon ünitesi, 7- Topraklama elektrodu, 8- Yüksek gerilim elektrodu.....66
Şekil 3.11	XLPE kablo şekli ve deney düzeneğinin devresi.....67
Şekil 4.1	Saf PP ve PP+%20 PP elyaf için $\log \tau_E$ 'nin $\log E$ 'ye bağlılığı.....83
Şekil 4.2	Saf PP ve PP+%20 PP elyaf için $t=0$ ve $t=5, 10, 15$ saat için $U=0$ ve $U=9$ kV için $\log \tau_E$ 'nin E 'ye bağlılığı.....83
Şekil 4.3	Saf PP ve PP+%20 PP elyaf için $t=0$ ve $t=5$ saat için $U=0, 7, 9, 11$ kV için $\log \tau_E$ 'nin E 'ye bağlılığı.....84
Şekil 4.4	Saf PP ve PP+%20 PP elyaf için E 'nin U ve t 'ye bağlılığı.....84
Şekil 4.5	Uzun süreli elektrik yıpranmasında PP+%20 PP elyaf kompozitlerinin infrared spektrumlarında gözlenen farklılıklar: a) PP+%20 PP elyaf $t=0$ ve $U=0$; b) PP+%20 PP elyaf $t=5$ saat, $U=9$ kV.....85
Şekil 4.6	Polarizasyon mikroskopunda a) yanan kısım; b) elyaf yapının tamamen bozulduğu kısım; c) düzenli bölgede saf elyaf yapısı.....86
Şekil 4.7	Saf PP ve %20 PP elyaf için $t=0$ ve $t=5$ saat için $U=0, 7, 9, 11$ kV için $\log \tau_\sigma$ 'nın σ 'ya bağlılığı.....86
Şekil 4.8	Saf PP ve %20 PP elyaf için $t=0$ ve $t=5, 10, 15$ saat için $U=0$ ve $U=9$ kV için $\log \tau_\sigma$ 'nın σ 'ya bağlılığı.....87
Şekil 4.9	Saf PP ve PP+%20 PP elyaf için σ 'nın U ve t 'ye bağlılığı.....87
Şekil 4.10	Sabit sıcaklıkta gerilmenin geniş değişme aralığında dayanıklılığın gerilmeye bağlılığı.....74
Şekil 4.11	$T=293$ K'de PP+PP elyaf kompozitleri için $\log \tau_\sigma$ 'nın σ 'ya bağlılığı. 1- Saf PP; 2- PP + %10 PP elyaf; 3- PP + %20 PP elyaf; 4- PP + %30 PP elyaf; 5- PP + %40 PP elyaf; 6- PP + %50 PP elyaf.....88
Şekil 4.12	$T=293$ K'de PP+PP elyaf kompozitleri için $\log \tau_E$ 'nin E 'ye bağlılığı. 1- Saf PP; 2- PP + %10 PP elyaf; 3- PP + %20 PP elyaf; 4- PP + %30 PP elyaf; 5- PP + %40 PP elyaf; 6- PP + %50 PP elyaf.....88
Şekil 4.13	Saf PP için $\log \tau_\sigma$ 'nın $1/T$ 'ye bağlılığı.....89
Şekil 4.14	Saf PP için $\log \tau_E$ 'nin $1/T$ 'ye bağlılığı.....89
Şekil 4.15	Saf PP ve PP+%20 PP elyaf için aktivasyon enerjinin σ 'ya bağlılığı.....90
Şekil 4.16a	PP elyaf kompozitlerin mekanik gerilmeye ve γ 'ya bağlılığı.....90
Şekil 4.16b	$T=293$ K'de PP elyaf kompozitlerinin elektrik gerilime ve χ 'ya bağlılığı.....91
Şekil 4.17a	Saf PP ve PP+%20 PP elyaf için $T=293$ K'de $\log \tau_E$ 'nin E 'ye bağlılığı. 1, 4 Saf PP; 1', 4' PP+%20 PP elyaf; 1, 1' $\sigma=0$; 2, 2' $\sigma=20$ MPa;

	3, 3' $\sigma=25$ MPa; 4, 4' $\sigma=30$ MPa.....	91
Şekil 4.17b	Saf PP ve %20 PP elyaf için E ve χ 'nin σ 'ya bağlılığı. 1, 1' saf PP; 2, 2' PP+%20PP elyaf; 1, 2 E-f(σ) ($\tau=1s$); 1', 2' χ_{σ} -f(σ).....	92
Şekil 4.18	XLPE kabloda farklı T değerleri için $\log\tau_E$ 'nin E'ye bağlılığı.....	92
Şekil 4.19	Farklı E değerleri için $\log\tau_E$ 'nin $1/T$ ye bağlılığı.....	93
Şekil 4.20	Farklı sıcaklıklar için $\Delta W(E)$ 'nin E'ye bağlılığı.....	93
Şekil 4.21	XLPE kablo için $\log\tau_E$ 'nin E'ye bağlılığı.....	94
Şekil 4.22	Yaşlanmamış örneğin Infrared spektrumu.....	95
Şekil 4.23	Yaşlanmış örneğin Infrared spektrumu.....	95
Şekil 4.24	Oda sıcaklığında ani delinen örneğe ait yapı.....	96
Şekil 4.25	Oda sıcaklığında kısa süreli yaşlanan örneğe ait yapı.....	96
Şekil 4.26	90 °C sıcaklık altında uzun süreli yaşlanan örneğe ait yapı.....	97



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Polimerlerde genel bağ enerjileri.....	98
Çizelge 2.2 Polimerlerin parçalanma süreçlerinin sınıflandırılması.....	98
Çizelge 2.3 Işınlanmış PTFE’de SR flor alkil radikallerinin karakteristikleri.....	99
Çizelge 4.1 PP+PP elyaf kompozitlerinin dinamik- mekanik özellikleri.....	99
Çizelge 4.2 PP+PP elyaf kompozitlerinin elektriksel özellikleri.....	99
Çizelge 4.3 DYPE+PP elyaf kompozitlerinin dinamik-mekanik özellikleri.....	100
Çizelge 4.4 DYPE+PP elyaf kompozitlerinin elektriksel özellikleri.....	100
Çizelge 4.5 PP+cam elyaf kompozitlerinin dinamik- mekanik özellikleri.....	101
Çizelge 4.6 PP+cam elyaf kompozitlerinin elektriksel özellikleri.....	101
Çizelge 4.7 PP+PP elyaf kompozitleri için E ve σ ’nın aynı anda etkisinin dayanıklılık özellikleri.....	102
Çizelge 4.7 XLPE kablo malzemesine uygulanan gerilim ve ölçülen yaşam ömrü değerleri.....	102
Çizelge 4.8 XLPE kablo için hesaplanan $\Delta W(E)$ değerleri.....	103

ÖNSÖZ

Bu çalışmada tez yöneticiliğimi üstlenen, tezimin her aşamasında vaktini ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgmeden bilgi, tecrübe ve önerileriyle yol gösterip yönlendiren ve bilgilenmemi sağlayan hocam Sayın Prof.Dr. Şaval Mamedov'a minnettarlığımı bildirir, çok çok teşekkür ederim.

Deneylerimin yapımında deneysel tecrübeleriyle bana yol gösteren ve her zaman yardımcı olan hocam Sayın Doç.Dr. Vilayet Alekperov'a çok teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında ve tezimin yazımı sırasında önerileriyle destek olup, beni yönlendiren hocam Sayın Prof.Dr. Emel Çingir'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında destek ve yardımlarını gördüğüm hocalarım Sayın Prof.Dr. Durul Ören'e ve Prof.Dr. Kubilay Kutlu'ya çok teşekkür ederim.

XLPE kablo malzemelerinin temin edilmesinde yardımcı olan Sayın Güneş Yılmaz'a, XLPE kablo malzemeleriyle ilgili deneylerin yapılmasında birlikte deneysel çalışmalar yaptığım Kocaeli Üniversitesi'nde görevli olan Sayın Yrd.Doç.Dr. Faruk Aras'a, örneklerimin Infrared ve polarizasyon mikroskobu ile deneysel ölçümlerimi yapmamda yardımcı olan Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'ne, tez çalışmam boyunca bana yardımcı olan Yıldız Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyeleri ile Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma ve Polimer Fiziği grubundaki çalışma arkadaşlarımdan herbirine çok çok teşekkür ederim.

Tezimin yazım aşamasında yardımcı olan çalışma arkadaşlarım Arş.Gör. Baki Aksakal'a, Arş.Gör. Ünsal Akdere'ye, Yrd.Doç.Dr. Arzu Çilli'ye, sevgili ablacığım Yrd.Doç.Dr. Birsal Can Ömür'e çok teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca her zaman maddi ve manevi desteklerini gördüğüm canım aileme çok teşekkür ederim.

ÖZET

Tezde PP, DYPE, bunların karışım ve kompozitlerinin (PP+PP elyaf, DYPE + PP elyaf, PP+cam elyaf) büyük katkı oranında elektrik ve dinamik- mekanik yıpranma özellikleri hem tek tek faktörlerin (elektrik (E) ve mekanik (σ) gerilimleri, sıcaklık (T), farklı katkıları) hem de aynı anda birkaç faktörün, bu polimerlerin yıpranma olaylarına etkileri deneysel olarak incelenmiş, sonuçların mekanizmaları dinamik- mekanik ve elektrik özelliklerin, Infrared spektrumlarının ve mikrofotografların gözlenilmesi açısından tartışılmıştır. En önemli sonuçlar aşağıdakilerdir:

Hem mekanik hem de elektrik yıpranmasında katkı oranına bağlı olarak özelliklerde ekstremumlar gözlenilmiş, optimal özelliğe sahip katkı miktarları bulunmuş ve olayın polimer fiziği açısından izahı verilmiştir. Polimer malzemesinin yapısındaki aşırı molekül oluşumlarının miktarı ve boyutları polimerin bütün özelliklerini ve onların değişmelerini tayin ettiği düşünülür. Katkının en etkili miktarı, onların bu oluşumların yüzeylerinde tek kat oluşturana kadar ya da polimer - polimer karışımlarında amorf bölgeleri doldurana kadardır;

Sözü edilen bütün örneklerde yalnızca elektrik alanı altında yıpranmanın mekanizmasının aynı olduğu ve $\tau_E = \tau_0 \exp\left(\frac{W_0 - \chi E}{kT}\right)$ denklemine, elektrik ve mekanik gerilimler altında aynı anda etkiler içinse, $\tau_{\sigma, E} = \tau_0 \exp\left(\frac{W_0' - (\gamma \sigma + \chi E)}{kT}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{W_0' - \beta E}{kT}\right)$ denklemine tabi olduğu gösterilmiştir;

Tezde tartışılan deneysel sonuçlar endüstride büyük ölçüde kullanılan XLPE kablo malzemeleri için de uygulanmış, bu sonuçların geçerli olduğu kanıtlanmış ve elektrik alanı –sıcaklık süperpozisyon prensibinin doğruluğu ispatlanmış ve öneriler teklif edilmiştir;

Yukarıdaki polimer ve polimer kompozitlerinin elektrik alanında ani delinme ve uzun süreli yıpranmanın hem bir elektrokimyasal süreç, hem de polimerde olan ve elektrodlerden geçen elektronların bombardımanı sonucu olduğu gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Poliolefinler, kompozitler, elektrik gerilim, mekanik gerilme, aynı anda etkiler, Termofluktasyon teorisi, ASTM Standart.

ABSTRACT

In this thesis, electrical and dynamic-mechanical degradation characteristics of PP, LDPE and their blends and composites (PP+PP fibre, LDPE+PP fibre, PP+glass fibre) at high ratio of additives, both individual and simultaneous effects of a few factors on the degradation processes of these polymers are experimentally examined and the mechanism of the results are discussed in terms of the observation of IR spectra and Microphotographs. The most remarkable outcomes are following:

In both mechanical and electrical degradation depending on the amounts of additives are observed, the amounts of additives having optimal characteristics are determined and it is explained in terms of polymer physics. It is assumed that the amount and the size of supramolecular formations in polymer structure determine all of the polymer characteristics and their variations. Besides, the most effective amount of additives is seen as those create a monolayer on the surface of these formations or until they fill in the amorphous regions in polymer- polymer composites;

It is observed that the degradation mechanism are same for all of the mentioned samples, under the effect of electrical field and it conforms the equation $\tau_E = \tau_0 \exp\left(\frac{W_0 - \chi E}{kT}\right)$ for simultaneous effect of both electrical and mechanical stresses, $\tau_{\sigma, E} = \tau_0 \exp\left(\frac{W_0' - (\gamma \sigma + \chi E)}{kT}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{W_0' - \beta E}{kT}\right)$ is valid.

The experimental results presented in the thesis, are applied to the XLPE cable materials widely used in industry, it is proven that these results are valid and the validity of superposition principle of electric field – temperature. Also some assumptions are presented.

Instantaneous punching and degradation caused by long term period in the electric field on the polymers and their composites mentioned above is an electrochemical process and also the results of bombardment of electrons existing in polymer, passing through electrodes.

Keywords: Polyolefins, composites, electrical strength, mechanical stress, simultaneous effect, Thermofluctuation theory, ASTM Standards.

1. GİRİŞ

Klasik polimerler (özel olarak, lineer poliolefinler) son 40-50 yıldır endüstride çeşitli alanlarda (sentetik boru, ambalaj-örtü teknolojisi, araba ve uçak sanayiinde yedek parçalar yapılması, orta ve yüksek gerilimli kablo endüstrisi v.s.) kullanılmasına rağmen, klasik polimerlerin özellikleri bazı kullanım imkanlarını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle son 15-20 yıldır daha iyi özellikleri olan karışımlar ve kompozitler yapılmakta ve kullanım alanlarının ayrıntılı olarak incelenmesine gerek duyulmaktadır. Literatürde poliolefinlerin özellikleri ve kullanılma teknolojisi hakkında çok sayıda kaynak vardır (Flory, Grassie, Kaush, Stevens, Bueche, Zhourkov, Kazale, Porter, Tager, Gul, Pekcan ve arkadaşları, Mamedov ve arkadaşları, Abasov ve arkadaşları, Bagirov ve arkadaşları v.s.). Referanslardaki bu bilgiler 2.bölüm’de kısaca verilmiştir.

Fakat, klasik polimerler için bile bütün etki mekanizmaları sonuna kadar incelenmemiştir. Örneğin, birkaç dış faktörün, kimyasal saldırganların v.s. aynı anda etkileri çok az incelenmiş, genel mekanizmalar ve denklemler net olarak verilmemiştir. Polimer kompozitlerinin özellikleri ise pratik olarak hiç incelenmemiştir. Yani, hem yapısı hem de özelliklerinin değişme mekanizmaları, geçerli denklemler v.s. verilmemiştir. Bu karışım ve kompozitlerin hem optimal oranları hem de amorf- kristal yapılarının özelliklere etkileri, kullanılma alanları iyi açıklanmamıştır ve bu problemler yeni yeni gelişmektedir. Bu düşünce, özel olarak, hem klasik polimerlerin hem de onlar temelinde hazırlanmış karışım ve kompozitlerin elektrik özelliklerine de aittir.

Yukarıda söylenilenleri gözönüne alarak tezin konusu aşağıdaki gibi formüle edilmiştir: “Poliolefin Kompozitleri ve Karışımlarının Elektrik Yıpranma Özelliklerine Dış Faktörlerin Etkileri”. Konunun amacı, klasik polimerlerin (PP, PE) ve onlar temelinde yapılan kompozitlerin (PP + PP elyaf, DYPE + PP elyaf, PP + cam elyaf) elektrik yıpranma özelliklerinin ve bunlara dış faktörlerin (mekanik ve elektrik gerilimleri, sıcaklık v.s.) etkilerini deneysel olarak incelemek ve etki mekanizmalarını netleştirmektir. Ayrıca, aynı anda, bu sonuçların doğruluğunu bir endüstri örneği için (XLPE kablo) uygulamak ve geçerli olduğunu kanıtlamaktır.

Hem mekanik ve elektrik özelliklerini hem de onların değişmelerine neden olan yapı değişmelerini incelemek için yeterli sayıda metodlar uygulanmalıdır. Bunlardan, Zhourkov çekme deneyi, elektrik yıpranma metodu, Infrared spektroskopisi ve mikroskopik yapı metodu kullanılmıştır. Bu metotlar hakkında ayrıntılı bilgiler tezin 3.bölümünde verilmiştir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Polimerlerin Yapısı

Polimer yapısı ve polimerlerin sınıflandırılması hakkında temel kitaplarda (Kitaygarotskiy ve Mnyuh, 1961; Tanford, 1962; Tager, 1978; Kaush, 1978; Casale ve Porter, 1978; Emanuel ve Buçacenko, 1982; Stepek ve Daoust, 1983; Guillet, 1985; Grassie ve Scott, 1985; Akar, 1989; Stevens, 1990; Akelah ve Mofit, 1990; Anderson ve Imanishi, 1991; Allen ve Edge, 1992; Rosen, 1993; Campbel, 1994; McCrum vd., 1997; Shah, 1998; Callister, 2000) geniş bilgiler verilmektedir. Bu bölümde bu kaynaklardan yararlanılarak kısa bir özet sunulmaktadır.

Polimer kelimesi Yunanca polus (çok) ve meros (boyut) kelimelerinin biraraya gelmesiyle oluşmuştur. Polimerler, uzun kıvrak zincirlerden oluşmuş, ana zincirinde atomlar arasında kovalent bağlar, yandaş zincirleri arasında ise Van-der Waals bağları olan yapıya sahip malzemelerdir.

Polimer veya makromoleküllerin değişmeyen bazı özelliklerini açıklayabiliriz:

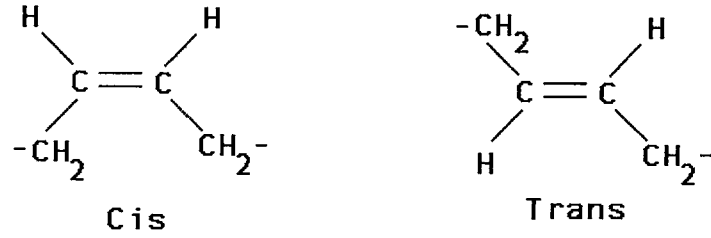
Valans mesafesi: Polimer zincirlerinde atomlar arası bağ uzunluğudur. Örneğin, C — C, H — H ve C — H bağları arasındaki valans mesafesi sabittir. C — C bağı için bu mesafe keyfi polimerlerde 1,53 Å dur. Çift kat bağlı polimerlerde bu uzunluk daha küçüktür.

Valans açıları: Polimer zincirinde atomlar arasındaki kovalent bağların yalnız belli sınırlar içinde valans açılarının değişmesi mümkündür.

Polimerlerin yapısı dörde ayrılır: **a) Konfigürasyon;** **b) Konformasyon;** **c) Makromoleküllerin birbirine oranlı uzayda yerleşmesi;** **d) Düzenli ve düzensiz kısımların uzayda birbirine oranlı yerleşmesi.** Konfigürasyon, makromoleküllerde tekrarlanan kısımların (monomerlerin) ve monomerlerde hangi atomların yerleştiği ile ilgilidir, yani, istenilen maddenin molekülü uzayda atomların bilinen yerleşmesi ve onlar arasındaki bağlarla karakterize edilir. Bu ise, molekülün kimyasal yapısını yani konfigürasyonunu oluşturur. Bunu açıklamak için, etan molekülünde C atomlarının yerleşmesine bakalım. Bunlar, kendi aralarında ve H atomları ile kovalent- σ bağları ile bağlıdırlar. Buna göre de bu yapı yan H atomlarının tetrahidrik yerleşmesine uygun gelir ve σ bağları arasındaki açı (valans açısı) $109^{\circ}28'$ dir. Çift kat bağ ise birbiriyle birleşen iki C atomu arasındaki iki çift elektronla oluşur. Bu elektronlardan bir çifti

basit kovalent- σ bağı, ikinci çifti ise π -bağı oluşturur. Bu durumda π -bağının özel elektron konfigürasyonu iki C atomu arasındaki dört kovalent- σ bağlarının yönünü sabitler. Bu σ -bağları bir yüzey üzerinde birbirleriyle 120° açı altında ve çift kat bağla bağlı C atomlarındaki σ -bağlarının yönüne doğru yönelmişlerdir. Bu tür bağlanmada çift kat bağda iki türlü yerleşme olabilir: Cis-trans-izomerler yani, farklı konfigürasyonlar. Bu konfigürasyonlar stereoizomerler olarak adlanırlar ve bunlar, molekülün bir grup atomunun diğerine oranlı olarak dönmesini oluşturur ki, bu dönme de iç dönme olarak adlanır. İç dönmede ki enerji engelleri çok büyüktür ve çift kat bağlarda dönmenin gerçekleşmesi zordur. Çift kat bağlarda dönme zamanı önce π -bağları kırılmalıdır (bu da büyük enerji gerektirir). Bundan dolayı düşük sıcaklıklarda iç dönme oluşmaz. Yüksek sıcaklıklarda sıcaklık hareketinin enerjisi kimyasal bağ enerjisine eşitlendiğinden dönme oluşur ve cis-trans-izomerlerin birbirine dönüşmesi gözlenir. Neticede, molekülün bir kısmının diğer kısmına oranlı olarak dönmesi, kimyasal bağların kırılması ya da kırılmaması ile olabilir. İkinci halde molekül, dönmeden önce ve dönmeden sonra farklı konfigürasyonlara sahip olur. Sıcaklık hareketi veya dış alanın (elektrik alan, manyetik alan v.s.) etkisi altında kimyasal bağların kırılmaması şartıyla molekülün şeklinin değişmesine konformasyon dönüşmeleri denir. Kimyasal bağların kırılmaması ile molekülün şekilden şekile geçmesine ise konformasyon denir. Makromoleküller farklı konfigürasyona ve konformasyona sahip olabilirler. Örneğin, izopren kalıntılarından (artıkları) oluşmuş ve 1, 4 durumu (4.C atomunda zayıf bağ olma durumu) ile birleşmiş zincirleri cis-konfigürasyonuna (doğal kauçuk) ve trans-konfigürasyonuna (gutta parça) sahip olabilir. İzotaktik, sindiyotaktik ve ataktik PP ve polistirolda stabil konfigürasyona sahiptirler. Bu tür polimerlerde kimyasal bağlar kırılmadan farklı kısımların dönmesi ile farklı konfigürasyonlar mümkün değildir. Fakat, polimer zincirleri sıcaklık hareketi sonucunda konfigürasyonunu değiştirmeden (yani, kimyasal bağlar kırılmadan) farklı konformasyonlarda olabilirler. Bu konformasyonlar aşağıdakiler gibidir: a) Sıcaklık hareketi sonucunda makromolekül kümeleri konformasyonu; b) Çekilerek çubuk şeklinde uzatılmış olan sert konformasyon; c) Nükleik asitler ve proteinler için karakteristik olan sarmal konformasyon; d) Compact küresel globulyar konformasyon; e) Kristal polimerler için karakteristik olan bükülü konformasyon v.s. Kısacası konfigürasyon ve konformasyon polimerlerin kimyasal yapısıdır. Üçüncü ve dördüncü yapılar ise polimerlerin fiziksel yapısı olarak adlandırılırlar. Polimerlerin fiziko-kimyasal özelliklerinin ve bunlardan yapılan malzemelerin kullanılma parametrelerini bu yapılar belirtir. Konformasyon ve konfigürasyon atomlar arası bağlar ve bağ açıları ile yani, polimerlerin geometrik yapısıyla ilgilidir. Konformasyon makromoleküllerin, konfigürasyon ise makromolekülü oluşturan monomer

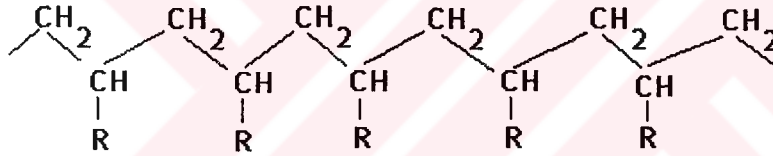
kısımların birbirine orantılı olarak dizilmesidir. Polimer konfigürasyonları *cis* ve *trans* olmak üzere iki çeşittir. *Cis* konfigürasyonunda yer değiştiren gruplar C = C bağının aynı tarafında, *trans* konfigürasyonunda ise çift bağın zıt köşesindedir:



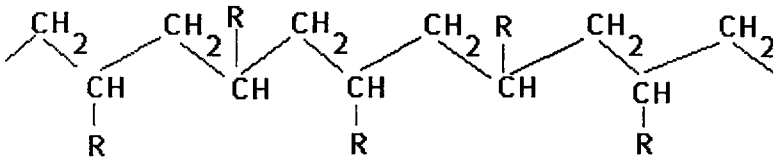
Şekil 2.1 Polimerlerde cis ve trans konfigürasyonları (Tager, 1978)

Bir makromolekülle molekülleri aynı fakat, konformasyonları (yani özellikleri) farklı üç tür polimer yapılabilir:

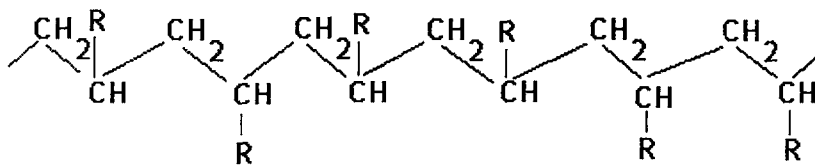
a) İzotaktik polimerler: Yerdeğıştirenlerin (kimyasal radikaller-R) polimer zincirinin hep aynı tarafında olmasıyla (simetriklik var) oluşur.



b) Sindiyotaktik polimerler: Ana zincirin her iki tarafında yandaş grupların periyodik olarak (simetriklik yok) yer değıştirmesiyle oluşur.



c) Ataktik polimerler: Yandaş grupların rastgele (gelişigüzel) dizilmesiyle oluşur.



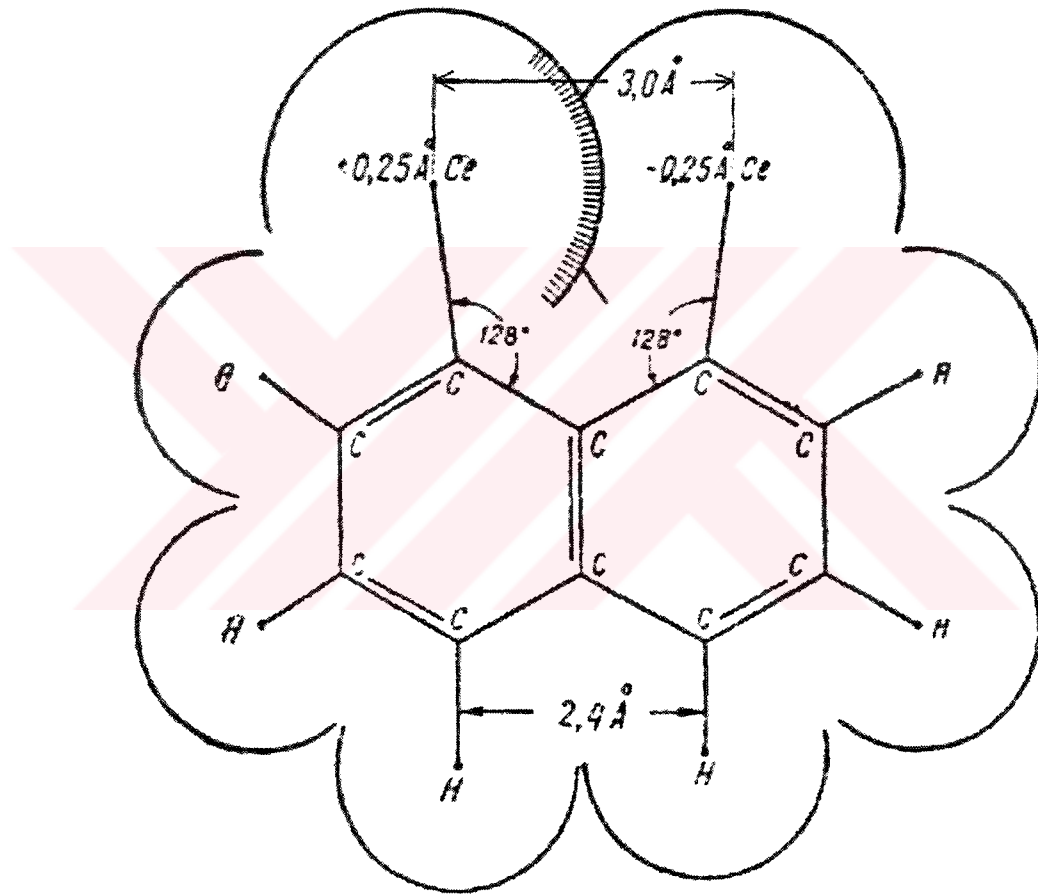
İzotaktik ve sindiyotaktik polimerler büyük oranda kristal yapıya, ataktik polimerler ise amorf yapıya sahiptirler.

Valans açıları dışarıdan bir kuvvet uygulanmadığı sürece az değişir ve çoğu maddeler için aynıdır. Bu değere *ideal açı* denir. Doymuş hidrokarbonlar için (C — C arasındaki bu açı) $109^{\circ}28'$, benzol halkaları için 120° v.s. dir.

Makromoleküllerde atomların valans uzunluğu ve valans açılarına göre gelişigüzel dizilmesi:

$2R_{Cl}=3,6 \text{ \AA}$ (Cl atomlarının merkezleri arasındaki mesafe)

$2R_H=2,4 \text{ \AA}$ (H atomlarının merkezleri arasındaki mesafe)



Şekil 2.2 PE zinciri benzol halkası (Kitaygarotskiy ve Mnyuh, 1961)

Moleküller arası karşılıklı etkilerin olması: Polimerin oluşması için polimer zincirinde atomlar arasında kovalent bağ ve makromolekülleri arasında ise dispersiyon, deformasyon, iyon ve yönlendirilmiş kuvvetler ile π kompleksler v.s. toplamından oluşan karşılıklı etki kuvvetlerinin olması gerekir.

Hidrojen bağının olması: Hidrojen atomu çok küçük olduğu için elektronegatifliği kendinden daha büyük olan atoma doğru kayar ve hidrojen atomu diğer atoma daha çok yaklaşır. Böylece aralarında bir bağ oluşur. Bu bağ kuvveti kovalent bağlardan yüzlerce kez küçük fakat Van-der Waals bağlarından onbinlerce kez büyüktür:



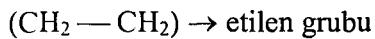
Kıvraklığı: Polimer zincirleri yada makromoleküller büyüdükçe kıvraklık o oranda artar ve uzayda o kadar farklı yerdeğştirmeler oluşur, yani, zincir yapısı ve makromolekülleri aynı fakat konformasyonu farklıdır.

Böylece, yukarıdaki faktörleri gözönüne alarak polimer anlamı tanımlanır.

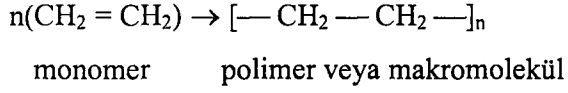
2.1.1 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler genel olarak kimyasal yapılarına ve faz yapılarına göre ikiye ayrılırlar. Kimyasal yapılarına göre organik, anorganik ve elementoorganik polimerler; faz yapılarına göre ise lineer, dallı ve ağı polimerler olarak kısımlara ayrılırlar. Bunları kısaca inceleyelim.

1) **Organik polimerler:** Ana zinciri karbon atomlarından oluşmuş polimerlerdir. Poliolenlerin çoğu bu gruba girer. Polimer malzemeleri sentez edildiğinde kimyasal yapısına göre aynı fakat moleküllerinin büyüklüğüne göre farklı birleşmeler verirler. Polimer yapısının temel düzenliliklerini en iyi şekilde inceleyen ve üzerinde en çok çalışılan polimerler organik polimerlerdir. En basit organik polimer metilenin polimerizasyon ürünü olan polietilen (PE) dir.



Etilenin iki molekülü birleşirse **dimetil (dimer)**, üç molekülü birleşirse **trimetil (trimer)**, dört molekülü birleşirse **tetrametil (tetramer)** v.s. ve n tanesi birleşirse **polietilen** yani polimer veya makromolekül oluşur:



Polimer zincirini oluşturan tekrarlanan kısım *monomer* olarak adlandırılır. Bir çok molekülün birleşerek büyük bir molekül vermesi olayına *polimerleşme* veya *polimerizasyon*, olay sonunda ele geçen büyük moleküllere *polimer* veya *makromolekül* denir. Burada, n - zincirdeki tekrar eden birimlerin sayısı ya da polimerleşme derecesidir. Molekül kütle birleşen monomer kısımların sayısını gösterir ve ortalama sayısına göre $\overline{M}_n$, ortalama kısma göre $\overline{M}_w$, genelde ise M olarak gösterilir.

Polimerizasyon derecesi ile monomerik birimin molekül kütlesinin çarpımı polimerin molekül kütlesine eşittir:

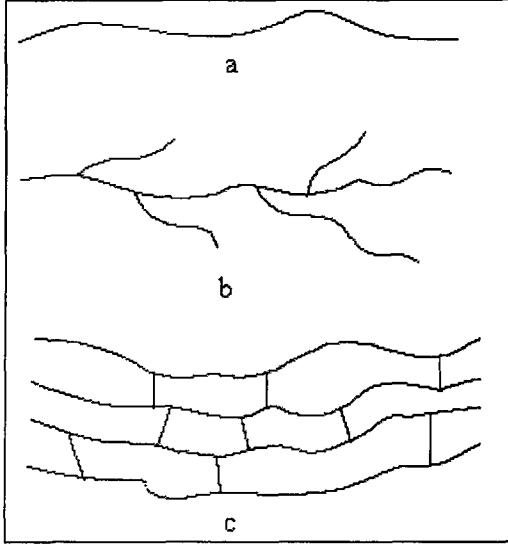
$$nM = M_n$$

$500 > M_n$ bölgesi polimer değildir ve düşük moleküllü birleşmeler olarak adlandırılırlar. $(500 > M_n > 6000)$ bölgesi, PE hariç ($M_n > 3000$) oligamerlerdir. $M_n > 6000$ bölgesi ise yüksek moleküllü birleşmeler yada polimerlerdir.

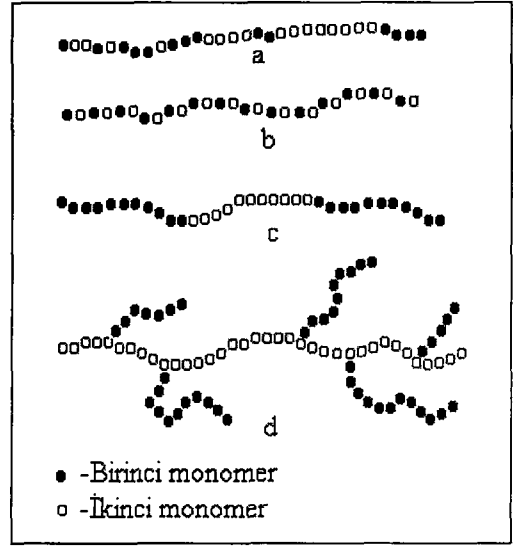
Bir makromolekül aynı yada farklı kimyasal yapıya sahip monomerlerden oluşabilir. Polimer zincirinin içerdiği monomerlerin cinsi bir ise bu polimerler *homopolimer*, iki ve daha fazlaysa *kopolimer*'dir. Genel olarak farklı monomerlerden oluşan polimerler *heteropolimer* adını alır.

Homopolimer ve heteropolimeri birleştiren ortak anlam izomerdir. *İzomer*, aynı atomlardan oluşan monomerlere, aynı molekül kütleye ve aynı zincir uzunluğuna sahip olan fakat konformasyonu ve konfigürasyonu farklı olan birleşmelere denir.

Polimer zincirlerinin dizilişlerine göre polimerler üçe ayrılır (Şekil 2.3 ve Şekil 2.4).

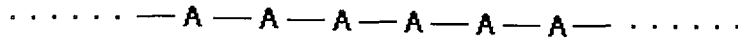


Şekil 2.3 Farklı polimer makromoleküllerinin şematik yapısı; a) Lineer makromolekül, b) Dallı makromolekül, c) Çapraz bağlı makromoleküller (Mikaylov vd., 1977)



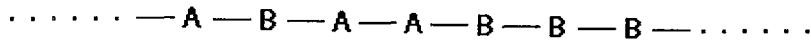
Şekil 2.4 Kopolimer makromoleküllerinin şematik yapısı; a) Gelişigüzel kopolimer, b) Alternatif kopolimer, c) Blok kopolimer, d) Aşılmalı kopolimer (Mikaylov vd., 1977)

Lineer polimerler: Tek boyutta çok uzun ana zincirlerden ibaret ve ana zincirde aynı atom ya da atom gruplarının birbiriyle yer değiştirmesiyle oluşmuş, dalları da olabilen makromoleküllü maddelerdir. A monomer kısmı göstermek üzere lineer polimerin formülü

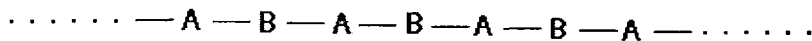


şeklinde dir. Rastgele (gelişigüzel), alternatif ve blok kopolimerler bu gruba girerler.

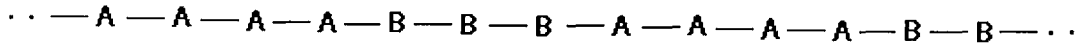
Rastgele (Gelişigüzel) kopolimerler: Ana zincirde farklı monomer kısımların (A ve B) rastgele birbiri ardınca dizilmesiyle oluşan polimerlerdir.



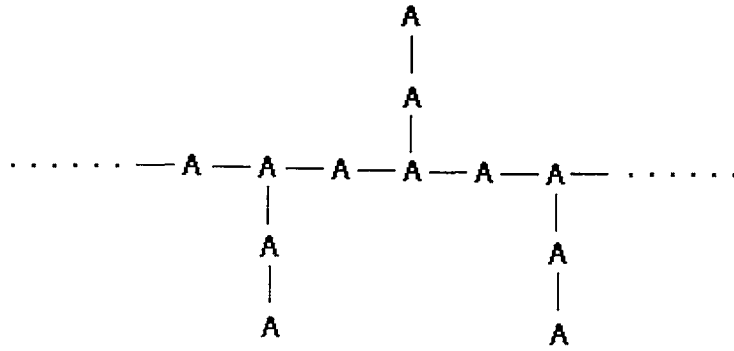
Alternatif kopolimerler: İki farklı monomerin moleküllerinin dönüşümlü olarak dizilmesiyle oluşan polimerlerdir.



Blok kopolimerler: Farklı monomer kısımların ana zincir boyu bloklar halinde birbiri ardınca dizilmesi ile oluşan polimerlerdir.

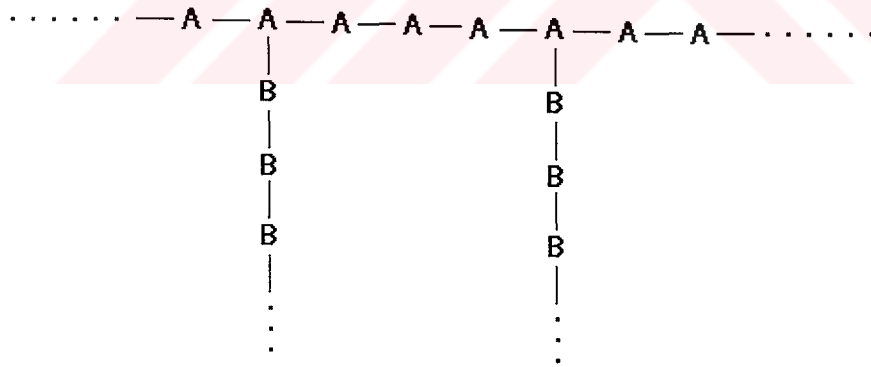


Dallı polimerler: Ana zincirle birlikte yan dallara da sahip polimerlerdir ve

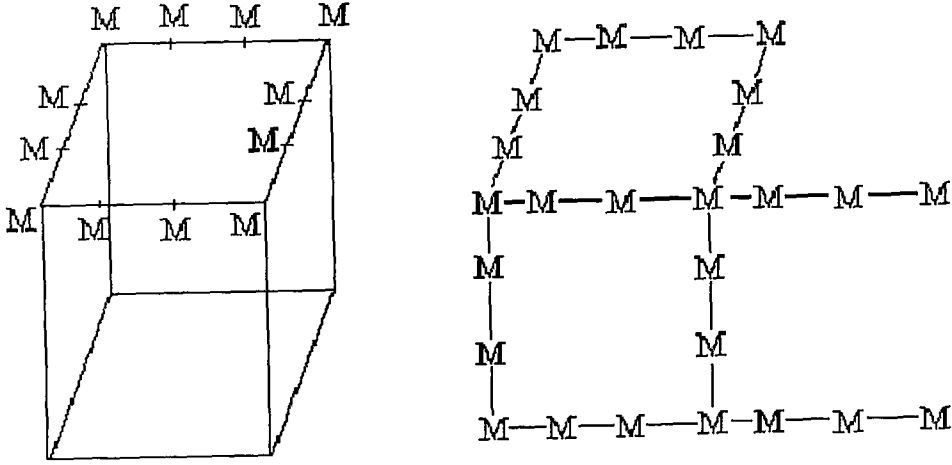


şeklindeirler. Aşılınmış kopolimerler bu gruba dahildir.

Aşılınmış kopolimerler: Ana zincirinde aynı tip, yandaş zincirlerinde farklı tip monomerlerden oluşmuş dallanmaların olduğu kopolimerlere aşılınmış (graft) kopolimerler denir.

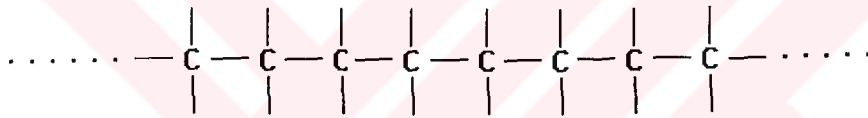


Çapraz bağlı veya ağı polimerler: Zincirleri birbirleriyle kimyasal bağlarla bağlanmış, her bir zinciri bir eksen yönünde yönelmiş, esnekliği küçük buna karşılık direnç özelliği büyük olan polimerlerdir.

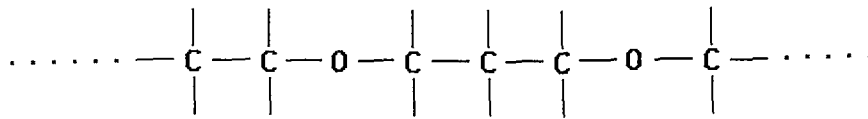


Polimerler ana zincirin yapısına göre homozincirli ve heterozincirli olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Homozincirli polimerler: Ana zinciri aynı (C, S, O, ...) atomlardan oluşan polimerlerdir.



Heterozincirli polimerler: Ana zinciri iki veya daha fazla atomun belirli bir düzen içinde dizilmesiyle oluşan polimerlerdir.



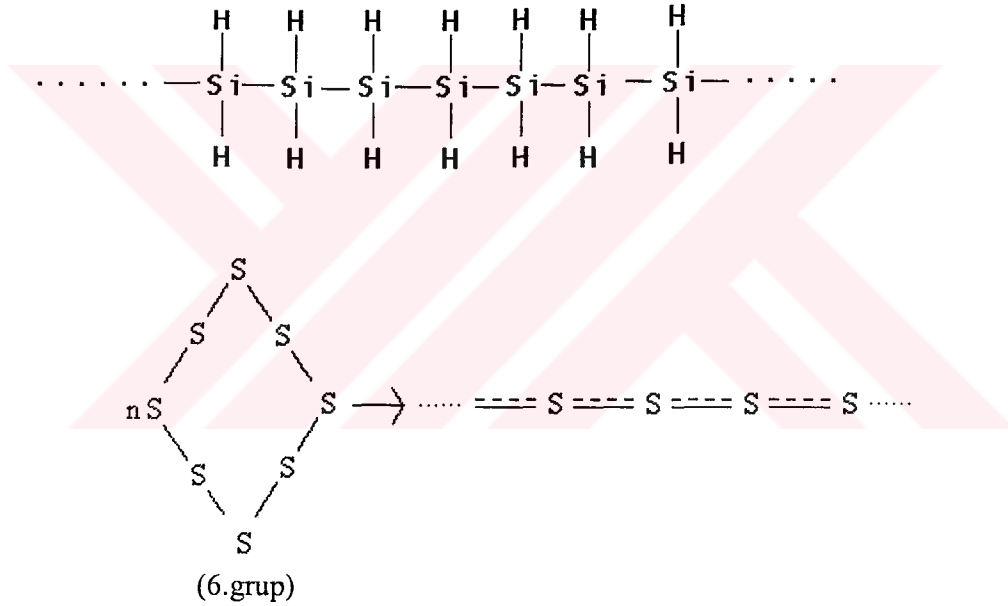
Bir elementin polimerik bileşik oluşturma kabiliyeti periyodik sistemdeki yerine bağlıdır. Polimer zincirinin oluşabilmesi için en az iki valans elektron (bağ) ve atomlar arasındaki bağ enerjilerinin büyük olması gereklidir. Periyodik cetvelde yer alan hidrojen (1.grup) ve halojenler (7.grup) tek valans elektronlu oldukları için polimer oluşturmazlar. Polimerlerde yıpranma olayı bağ enerjilerine bağlıdır (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1'den hangi polimerlerin daha hızlı polimer zinciri oluşturabileceği, polimer zinciri dış etkilere maruz kaldığında hangi polimerlerin daha çabuk yıpranabileceği açıktır. Homozincirli polimerler arasında en dirençli olanı en büyük bağ enerjisine sahip olan karbon

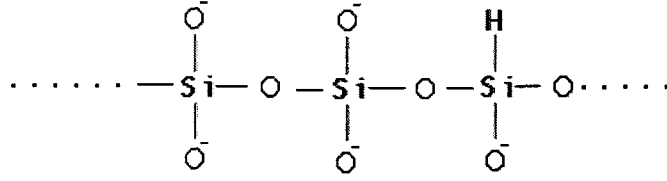
atomları, en zayıf bağ enerjisi ise N ve O atomları arasındadır. Heterozincirli polimerler arasında ise en dirençli olanlar, çok yüksek erime noktasına sahip olan B — O, B — N ve Si — O dir.

2) Elementoorganik polimerler: Zincirleri C atomları ve heteroatomlardan (N, S ve O atomları hariç) oluşmuş bileşikler, zincire doğrudan bağlı karbon atomlu yan gruplara sahiplerse anorganik zincirli bileşiklerdir. Ana zincirleri karbon atomlarından, yan zincirleri heteroatomlardan (N, S, O ve halojen atomları hariç) zincirin karbon atomlarına doğrudan bağlı bileşikler içerirler.

3) Anorganik polimerler: Ana zincirinde karbon atomları olmayan polimerlerdir. En tipik anorganik polimerler periyodik cetvelin: **a)** 4.grup ve 6.grup elementlerinin homozincirli polimerleridir. 4.grup (polisilanlar).



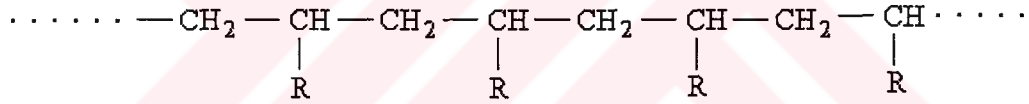
örnek olarak verilebilir. S ve Si lineer homozincirli bileşik oluştururlar. S erimiş halde ısıtıldığında halka lineer polimer şeklinde açılır; **b)** 3.grup ve 4.grup elementlerinin heterozincirli polimerleridir. Zincirde silisyum atomlarının çoğu kovalent ve zincirler iyonik bağlarla bağlıdır.



Böyle bir zincir pyroxene zinciri olarak bilinir.

Doğasına göre polimerler doğal polimerler ve sentetik polimerler olmak üzere ikiye ayrılır. Proteinler, DNA/RNA, selüloz, yağlar, nişasta, jelatin, kallojen, kazein, yün keratini, ipek fibroini v.s. doğal polimerler grubuna, termoplastikler (etilen, stiren, sentetik elyaflar v.s.) ve termosetting-ısı ayarlayıcıları (yüzey kaplamalar, adhesivler, epoxy resin v.s.) ise sentetik polimerler grubuna girer. **Elastomerler** (bütadien ve diğer kauçuklar, polipeptitler, proteinler v.s.) hem doğada vardır, hem de yapay olarak elde edilebilirler. Bu yüzden iki gruba da dahildirler.

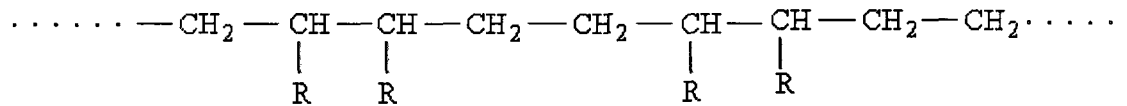
Polimer zincirinin uzayda yer aldığı şekle göre polimerler düzenli ve düzensiz olmak üzere iki türdür. Polimer zincirinde monomer kısımlar birbirini tekrarlayarak polimer zinciri boyunca dizilmişlerse yani, zincirde uzak düzen varsa bu polimerlere *düzenli polimerler* denir.



Burada, R- kimyasal radikal, CH₂ kafa, CH ise kuyruk olarak adlandırılırsa, bu tür



birleşmelere kafa-kuyruk ya da kuyruk-kafa birleşmeleri denir ve düzenli polimerler sınıfına girerler. Eğer polimer zincirinde bu düzenlilik bozulmuş ise, o zaman polimer zinciri düzensizdir ve bu tür polimerlere *düzensiz polimerler* denir.



Kafa-kafa birleşmeleri ya da kuyruk-kuyruk birleşmeleri bu gruba dahildir.

Polimer zincirindeki düzensizlik; 1) Aynı monomer kısımlarının birbiri ardına birleşme türüne bağlı olabilir; 2) Polimer zincirindeki dallanmanın farklı derecesi ile olabilir. Yani, dallanmanın zincire birleşen yeri, birleşme uzunluğu ve dallanma sayısı farklı olabilir; 3) Farklı kimyasal yapıları monomer kısımların düzensiz olarak birbirini tekrar etmesinden olabilir. Bu durum daha çok kopolimerlerde gözlenir.

2.1.2 Polar ve Polar Olmayan Polimerler

Kimyasal bağlar az veya çok polar olabilir. En az polar olan bağ aynı atomların (H_2 , O_2 , Cl_2 moleküllerinde olduğu gibi) oluşturduğu kovalent bağdır. Bu halde elektron bulutu her iki çekirdeğe göre tam simetriktir. Tam kovalent bağ elektronun bir atomdan diğer atoma tam geçtiğinde ve elektriksel yükler tam ayrıldığında oluşan bağlardır. Fakat, elektronun tam geçişi hiçbir zaman (hatta $NaCl$ oluşurken bile) için olmaz. Atomların elektron çekme kabiliyeti aynı olmadığı için farklı atomların alanında elektronların yaşama zamanı farklıdır. Buna göre bir atom çevresinde elektron bulutu çok, diğerinde azdır. Yani, elektron bulutu yoğunluğu farklıdır. Molekül elektriksel q yükünün, yükler arasındaki ℓ mesafesiyle çarpımı olan $\mu_0 = q \ell$ dipol momentine sahip olur. μ_0 dipol momentin değeri 1-10 D aralığında değişebilir (SI birim sisteminde, 1Debye-1D = $3.33567 \cdot 10^{-30}$ coulomb.m). Simetrik yapıları moleküllerin (H_2 , Cl_2 , CH_4 , C_2H_6 v.s.) dipol momentleri sıfırdır. Bütün alifatik hidrokarbonlar simetrik olduğu için dipol momentleri sıfırdır ($\mu_0 = 0$), yani polar olmayan moleküllerdir.

H_2O molekülü simetrik değil, yani polardır ve $\mu_0 = 6.14 \cdot 10^{-30}$ coulomb.m, yani 1.84 D'dir. $C - OH$, $C - COOH$, $C - NH_2$, $C - Cl$, $C - F$, $C = O$ (karbonil), $COOH$ (karboksil) v.s. elektron bulutu simetrik değil ve bunlar polar bağlardır. Molekülün ardına böyle moleküller dahil edildiğinde (eğer onlar birbirini kompanse etmiyorsa), sıfırdan farklı dipol momente sahip olur.

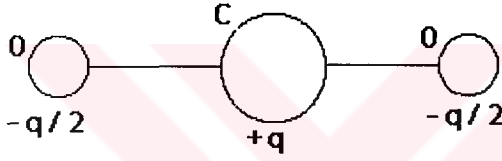
Polimerik hidrokarbonlar (polietilen, polipropilen, polibütadien, poliisopiren ve poliisobüten) polar değildirler. En polar polimerler arasında polivinil alkol (PVA), selüloz, küf sayılabilir. Bunlar, fazla OH polar gruplara sahiptirler, güçlü CN bağı olan poliakrilonitril (PAN), poliakril (PA) ve polimetil asitlerin de $COOH$ grupları vardır. $C - Cl$ bağı olan PVC (polivinil klorür) ve $OCOCH_3$ gruplarına sahip selüloz asetatı polarlıklarına göre aradadır,

yani, orta polarlıdır. Polimer eterler (örneğin, poliakrilatlar ve polimetakrilatlar) daha düşük polarlığa sahiptir. Elastomerler, bütadien kauçukları (SKN- 18, SKN- 26, SKN- 40) polardır.

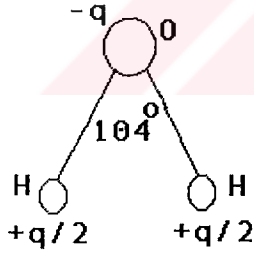
Molekülde polar grupların olması molekülün kesinlikle polar olduğunu göstermeyebilir. Eğer moleküler polar gruplar simetrik yerleşmişse, elektrik yükleri kompanse olur ve molekül polar olmayabilir ($\mu_0 = 0$). 4-klorlü karbonda C — Cl bağları polardır, fakat bunlar simetrik olduğundan $\mu_0 = 0$ 'dır. Birkaç polimerde de böyledir. Örneğin, C — F bağları polardır, fakat politetrafloretilende bu bağlar ve kısmın elektrik alanı simetriktir. Makromolekül tamamen (çok fazla C — F bağlarının olmasına rağmen) polar değildir. Moleküllerarası (zincirlerarası) karşılıklı etkiler makromoleküllerin polarlığına bağlıdır.

Birkaç simetrik molekül gösterelim:

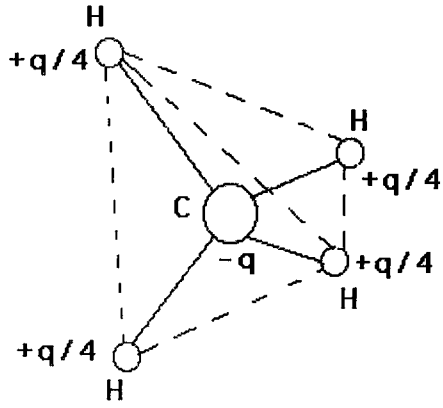
CO₂: Simetrik, polar olmayan.



Su polardır:



CH₄ (metan) molekülü simetrik, polar değildir:



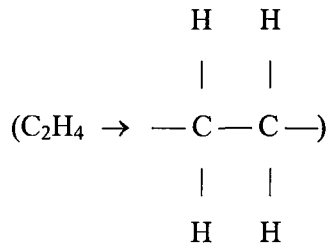
Metanda 1, 2, 3 hidrojeni Cl'la değiştirilirse, Cl'lar asimetrik yerleşir ve molekül polar olur, hidrojenlerin hepsi değişirse polar olmayan olur.

H	H	H	Cl
H—C—Cl	H—C—Cl	Cl—C—Cl	Cl—C—Cl
H	Cl	Cl	Cl
1. CH ₃ Cl	2. CH ₂ Cl ₂	3. Kloroform	4. 4klorlu karbon
(klorlu metil)	(iki klorlu metilen)		(simetrik)
$\mu_0 = 3.8.10^{-30}$	$\mu_0 = 5.17.10^{-30}$	$\mu_0 = 6.2.10^{-30}$	$\mu_0 = 0$

Benzol C₆H₆- polar değil; monoklorbenzol C₆H₅Cl- polardır ($\mu_0 = 5.17.10^{-30}$ coulomb.m).
Benzolda bir H atomu OH grubu ile değiştirilirse C₆H₅-OH (fenol) polar madde alınır.

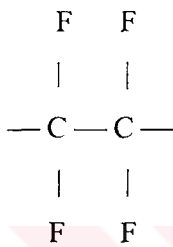
Endüstride çok fazla kullanılan sıvı dielektrik C₁₂H₅Cl₅ polardır (polar olmayan hidrokarbondifenilden- C₁₂H₁₀ klorlaştırma yöntemi ile alınır) (Tager, 1978).

Polar olmayan katı PE:



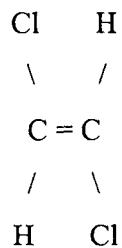
şeklindedir. Her kısımda bir hidrojen klorla değiştirilirse polar PVC alınır.

Katı dielektrik-polimer, politetrafloretilen (PTFE):



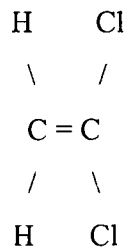
polar değil (F'ler simetrik olduğu için) dir. Bir florla klor değiştirilirse (simetri bozulursa) polar triflorkloretilen alınır. İki florla klor değiştirilirse ve klorlar simetrik değilse yine polar alınır. Örneğin, dikloretilen ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$):

Trans-izomer:



Simetrik, polar değil yani, $\mu_0=0$.

Cis-izomer:



Simetrik değil, polar ve $\mu_0=6.17.10^{-30}$ coulomb.m

Polarlığa bağlı moleküllerarası karşılıklı etkiler de farklıdır (Tager, 1978).

1) Dispersiyon karşılıklı etkileşmenin potansiyel enerjisi:

$$U_{dispersiyon} = -\frac{3}{2} \left(\frac{I_1 I_2}{r^6} \right) \left(\frac{\alpha_1 \alpha_2}{I_1 + I_2} \right) \quad (\text{bütün polar ve polar olmayan moleküller için})$$

Burada; I_1, I_2 - Moleküllerin iyonizasyon enerjileri, α_1, α_2 - molekülün polarlaşma derecesi, r - atomlararası uzaklıktır.

2) Polar moleküller arasında karşılıklı etkileşmenin potansiyel enerjisi (dipol-dipol karşılıklı etki):

$$U_{yönlene} = -\frac{2}{3} \left(\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{k T r^6} \right)$$

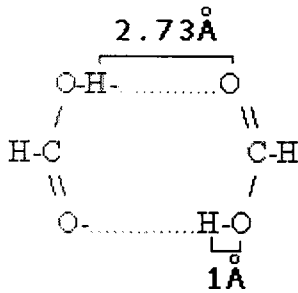
Burada; $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K, Boltzmann sabiti, μ_1, μ_2 - moleküllerin dipol momentleri ve T - mutlak sıcaklıktır.

3) Bir molekül polar diğeri polar değilse, birinci molekülün alanında ikincisi yönlenecek dipol momentine sahip olur ve bunlar arasındaki karşılıklı etkileşmenin potansiyel enerjisi:

$$U_{deformasyon} = -2 \frac{\mu^2 \alpha}{r^6}$$

Burada; α - polar olmayan molekülün polarlaşma derecesi, μ ise polar molekülün dipol momentidir.

4) Hidrojen bağı:



2.2 Polimerlerin Mekanik Gerilme Altında Yıpranmalarının Genel Mekanizmaları

Farklı dış faktörlerin etkisiyle polimerlerin yıpranması çok fazladır. Bu tezde, yalnızca tez konusu ile ilgili olan yıpranma olayları (elektrik gerilim ve mekanik gerilmeler altında) kısaca incelendi.

2.2.1 Yıpranma Süreçlerinin Sınıflandırılması

Kullanılma ve korunma süreçleri sırasında polimerlere çok sayıda fiziksel (ısı, ışık, iyonlaştırıcı ışınlama, mekanik, elektrik gerilimler v.s.) ve kimyasal (oksijen, su ve diğer aggressive (saldırgan) ortamlar) faktörler etki ettiğinden, polimerlerde fiziksel ve kimyasal değişiklikler oluşur. Yani, polimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri kötüleşerek yıpranır. Farklı fiziksel ve kimyasal faktörlerin tek tek ve aynı anda etki etmesiyle, zincire benzer kırılma ve serbest radikalli (SR) oksitleşme reaksiyonları ile parçalanma ve dikilme reaksiyonları oluşur. Yıpranma reaksiyonlarının hızı ve yönü, polimerin molekül ve aşırı molekül yapısına bağlıdır. 1.yapı tekrarlanan kısmın kimyasal yapısına (yani, atom ve moleküllerin makromolekülde yerleşme türü ve şekline, makromolekülde zayıf kısımların yani son grupların, üçlü ve dörtlü karbon atomlarına (bunlar, zincirlerde dallanma düğümleri, oksijen içeren kısımların v.s. birleşme düğümleridir)) bağlıdır. Aşırı molekül yapı (morfoloji), zincirlerin düzenlenmesi (arada katı (blok) polimer ile ayrılmış elementlerde), boyutları, şekli ve zinciri oluşturan elementlerin birbirine oranlı olarak dizilmesiyle oluşur. Örneğin, amorf polimerlerin morfolojisi, düzensiz kısımlarla tekrarlanan düzenli bölgelerin olması şeklindedir. Bunların boyutlarının küçüklüğü karakteristiktir, yani, amorf polimerler dış etkiye daha hassas oldukları için daha çabuk yıpranabilirler.

Polimerlerin yıpranma süreci, parçalanma ve yapılaşma olmak üzere ikiye ayrılır.

Bunlardan parçalanma, düşük moleküllü birleşmeler için moleküllerin parçalanarak daha basit yapıli parçacıklar oluşturmastır. Yüksek moleküllü birleşmeler içinse düşük moleküllü birleşmelerden farklı olarak, makromoleküldeki çok küçük bir değişiklik polimerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde daha büyük değişmelere neden olduğundan, parçalanmanın anlamı daha kapsamlıdır. İkinci süreç ise, çoğunlukla parçalanma ile aynı anda meydana gelen ve daha karmaşık yapıların oluştuğu yapılaşma sürecidir.

Grassie'ye (1964, 1966) göre parçalanma süreçleri, fiziksel ve kimyasal ortamlarla uyarılarak başlanan iki gruba ayrılır. Bu sırada her bir süreç zincirin kırılması ve kırılmaması ile oluşabilir. Zincirin kırılması ile oluşan parçalanma sürecinde, makromolekülün ana zincirinin sürekli olarak daha küçük parçalara ayrılması ve molekül kütlenin azalması oluşuyor.

Parçalanma mekanizmasına göre polimerin parçalanma reaksiyonları aşağıdaki gibi sınıflandırılır.

Tesadüf kanununa göre parçalanma (istatistik): Bu parçalanmada, monomer kısmından oldukça büyük makromolekül parçaları meydana gelir.

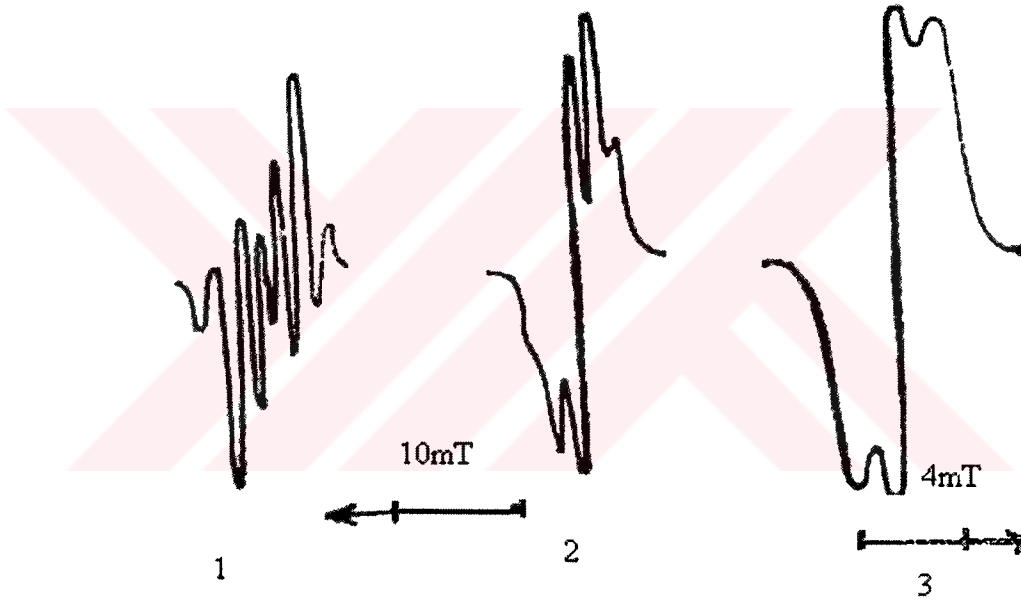
Depolimerizasyon mekanizmasına göre parçalanma: Makromolekülün sonundan başlayarak monomer kısımlarının birbiri ardınca kopması ile meydana gelir. Örneğin, PE (polietilen) ve PP'nin yıpranması istatistik parçalanma mekanizması ile oluşur. PMMK (polimetilmetakralat), poli-d-metilstiren termik yıpranmada depolimerizasyona uğrar. Kırılma olmadan oluşan parçalanma süreçleri polimerebenzer çevrilmelerdeki reaksiyonlara benzer. Bu sırada zincirin uzunluğu değişmeden makromolekülün kimyasal yapısı değişir. Bu reaksiyonlar ana zincirdeki atomların çevresini örten yandaş kısımların kopması ve zincirin izomerizasyonu şeklinde meydana gelir. Parçalanmanın bu şekli, renksiz polistirenin yarıiletken özellikli siyah poliene çevrilmesi sürecinde oluşur. Bu süreç vakumda 300 °C'de PVA'nın ve diğer polimerlerin (yandaş gruplarda heteroatom içeren) termik yıpranması sürecinde oluşur. Ayrılan düşük moleküllü C_6H_6 , H_2O , CH_3COOH gibi birleşmeler zincirlerin sonraki parçalanmasını kataliz eder. Bu tür parçalanma ana zincirdeki $C - C$ bağ kırılmalarını önler.

Yukarıdaki iki tür parçalanma aynı anda da oluşabilir. Çoğu halde yıpranma süreçleri uyarıcı faktörlerin doğasına ve bu faktörlerin makromolekülü etkileme şekline göre sınıflandırılır (Çizelge 2.2). Genel olarak, bütün yıpranma süreçlerinde oksijen vardır, yani, her özel halde aktivasyon enerjisi farklı olan oksitleşme parçalanması oluşur.

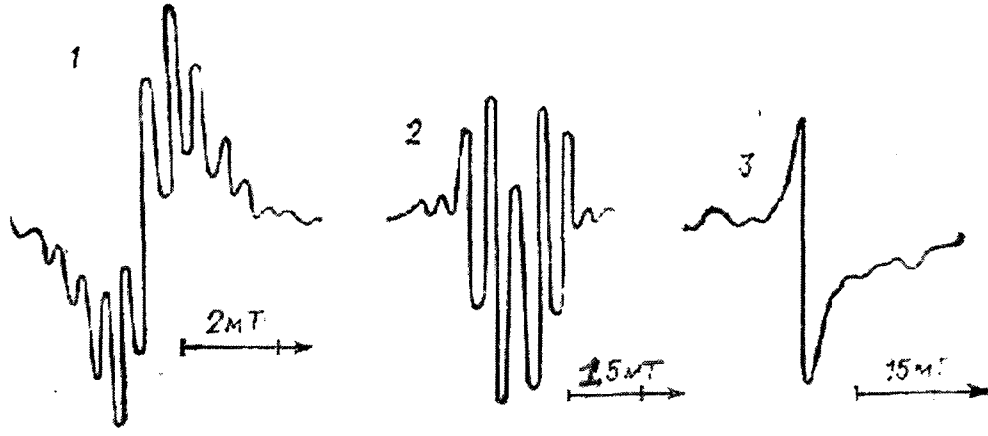
Termoplastlar kullanılma süresinde camabenzler ve kristal, şekil vermede ise viskozite akım durumunda olurlar. Bundan dolayı, termik, termooksitleşme ve ısınlanmaya daha hassastırlar ve bu faktörlerin etkisi altında daha çabuk yıpranırlar. Biz de aşağıda bu yıpranma süreçlerine önem vereceğiz (Kirillova ve Shulgina, 1988).

2.2.2 Yıpranma Sürecinde Aktif Merkezlerin Doğası

Polimerlerin yıpranması, genelde radikal, iyon ve moleküler mekanizmalar vasıtasıyla oluşabilir. Kullanılma sürecinde malzemelerin çoğu atmosfer şartlarında SR'li mekanizma ile oluşur. Adeta, iyon mekanizması agresif asit-baz ortamında oluşuyor. Bu durum yüksek polarlığa sahip gruplara da aittir. Moleküler mekanizma bugüne kadar az gelişmiştir. Polimerlerin yıpranmasında SR'li reaksiyonların rolü çok büyük olduğundan, bu reaksiyonlar daha iyi öğrenilmiştir. Bu olayda ESR (Elektron Spin Rezonans) metodunun rolü büyüktür ve bu yöntemle SR'li makromoleküllerin derişimi ve yorumu yapılabilir. Şekil 2.5 ve 2.6'da termoplastların farklı yıpranma olaylarında orta ve son makroradikallerin ESR spektrumları verilmiştir. Bu metod ile hem kalite açısından SR'li reaksiyonlar aracılığı ile oluşan basit etkiler öğrenilir, hem de SR'nin miktarı hesaplanabilir.



Şekil 2.5 Termoplastlarda son makroradikallerin ESR spektrumu: 1- PE $\sim \text{CH}_2 \dot{\text{C}} \text{H}_2$;
2- PVA $\sim \text{CH}_2 \dot{\text{C}} \text{HOH}$; 3- PS $[\text{CH}_2 \dot{\text{C}} \text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$ (Kirillova ve Shulgina, 1988)



Şekil 2.6 Termoplastlarda orta radikallerin ESR spektrumu: 1- PE $\sim \text{CH}_2 \dot{\text{C}} \text{HCH}_2 \sim$;
 2- PP $\sim \text{CH}(\text{CH}_3) \dot{\text{C}} \text{HCH}(\text{CH}_3) \sim$; 3- PTFE $\sim \text{CF}_2 - \dot{\text{C}} \text{FCF}_2$ (Kirillova ve Shulgina, 1988)

EkspONENTİN KARŞISINDAKİ KATSAYININ (polimer radikallerinin reaksiyon hızı sabiti) geniş aralıkta değiştiği fakat, aktivasyon enerjisi E_a 'nın ise (20-100 kJ/mol) aralığında olduğu belli olmuştur (Çizelge 2.3).

Bu değerlerin sıvı fazlı sistemler için olan değerlerle ($K_{\text{eff}} = 10^{-10} - 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$; $E_a = 0-8 \text{ kJ/mol}$) karşılaştırılması, serbest $\dot{\text{R}}$ 'nin katı fazdaki karşılıklı etki mekanizmasının farklı olduğu ve ayrıca incelenmesi gerektiğini gösterir (Kirillova ve Shulgina, 1988).

2.2.3 Katı Polimerlerdeki Fiziksel ve Kimyasal Süreçlerin Özellikleri

Polimerler, diğer katı cisimler gibi, mükemmel olmayan kusurlu, aşırı molekül yapısına sahiptir. Amorf polimerlerde bu yapı, globüller topluluğu ile, kristal polimerlerde farklı tipli sferolitlerle, bazen ise lamel, fibril ve tek kristallerle oluşturulur. Hem kristal hem de amorf polimerler fiziksel yapı homojensizliği oluşturur ve bu, düzenli ve düzensiz bölgelerin yoğunluklarındaki farkla ayrılır. Amorf polimerlerde (yoğunluğu daha büyük olan düzenli bölgeler ve yoğunluğu küçük olan düzensiz bölgelerden oluşmuş) bu fark %1.5, kristal polimerlerde ise %20'ye ulaşır. Kristal polimerlerde her zaman fibril ve sferolitler aralığında yapısız amorf faz vardır. Bu bölgeler, farklı uzunluklu halkalar, düğümler, geçici zincirler, zincir sonları, düşük moleküllü maddelerin katkıları v.s.'den ibarettir. Hatta, kristal bölgeler çoklu kusurlara, yapı bozukluklarına sahiptir. Bu yapı bozuklukları ve çoklu kusurlar, kristal

örgüye makromoleküllerin son kısımlarının dahil olması veya makromolekül bükümlerinin lamel yüzeylerinden çıkması sonucunda oluşur.

Fiziksel yapı mikrohomojensizliğinin sonuçlarının en önemlileri:

1. Mikrohomojensizlikten dolayı katkılar ve reagentler (kimyasal ajanlar- birbiri ile kimyasal reaksiyona girenlerin herbiri) polimer sisteminde homojen dağılmamaktadır. Örneğin, düşük moleküllü maddelerin (oksijen, oksitleşme imalatları, inhibitörler, plastifikatörler, renklendiriciler v.s.) düşük yoğunluklu (amorf) bölgelerde toplanması gibi, makromoleküllerin en hızlı reaksiyona girme kabiliyetine sahip maddeler de (oksitleşmiş gruplar, dallanmalar, doymamış bağlar v.s.) bu bölgelerde toplanır. Böylece, reagent lokal yoğunluğu ortalama yoğunluktan büyük ölçüde farklılaşır. Sonuçta, bu bölgelerde kimyasal reaksiyonların lokal hızı ortalama hızdan farklı olur;
2. Yapı homojensizliği sonucunda polimerde uzayda geniş toplamli molekül hareketlerinin farklılığı oluşur. Bundan dolayı katı polimerlerde basit reaksiyonlar, daha fazla kinetik katsayılar ve aktivasyon enerjisiyle incelenir. Yani, polimerin yapı homojensizliği yapı- kinetik homojensizliğini meydana getirir;
3. Reagentlerin lokalizasyonu ve yapı - kinetik homojensizlik fiziksel süreçlerinde lokalleşmesini oluşturur (sorbsiyon, difüzyon, çözülme v.s.) hem de kimyasal reaksiyonların bazı bölgelerde (mikroreaktörlere benzer) lokalleştirir.

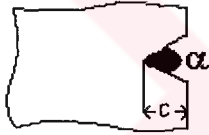
Aşağıdaki örneklerden fiziksel yapı ve morfolojinin kimyasal kinetiğe ve etkileyen parçaların reaksiyon kabiliyetine önemli etkilerini görebiliriz (Emanuel ve Buçacenko, 1982). Mesela, PE'de hidrojenin çözülmesi amorf faza doğrudan bağlıdır. Buradan iki sonuç çıkarılabilir:

1. En küçük boyutlu hidrojen molekülü bile, temelde, amorf fazda dağılmaktadır; 2. Kristal bölgelerde yerleşme, pratik olarak, olumsuzdur. Diğer örnek, yönlenmiş PS (polistiren)'de radikal reaksiyonların hızı, yönlenmemişinkinden daha düşüktür (yani, yönlenmiş PS daha kararlıdır). DYPE'de YYPE (yüksek yoğunluklu politilen)'e oranla 100 defa büyük hızla oluşabilir.

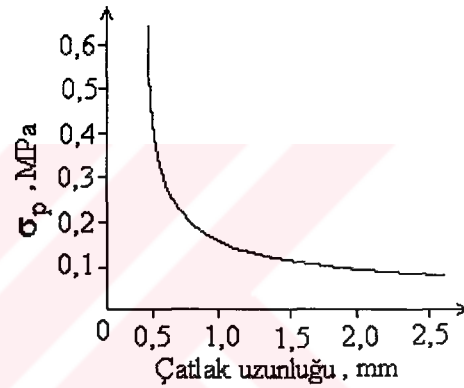
Polimerlerde kimyasal reaksiyonların özelliklerinden biri de, onların polimerin kimyasal yapısına değil, molekül kütlesine bağlılığıdır. Örneğin, her makromolekülde bir tane $C - C$ bağının kırılması sonucunda uzunluğu iki defa azalır ve neticede polimerin esnekliği kaybolabilir (Kirillova ve Shulgina, 1988).

2.2.4 Polimerlerin Parçalanma Teorileri

İlk teoriler, sürekli ortamlar (cisimler) mekaniği temelinde olan ve malzemeleri homojen izotrop gibi kabul eden teorilerdir. Parçalanma, mekanik gerilme(σ)'nin sınır değerinde oluşur ve malzemenin kristal yapı enerjisi ile tayin edilir. Bu sırada $\sigma_{\text{teorik}} \gg \sigma_{\text{deneysel}}$ dir. Bundan dolayı, bu olay malzemelerin tam homojen ve izotrop olmaması ve bunlarda her zaman kusurların (boşluklar, kırılmalar, mikroçatlaklar, katkılar, yapı homojensizliği, aşırı molekül oluşumları v.s. gibi) mevcut olması gerektiğini gösterdi (Griffith, 1921). Bu oluşumlar gerilimenin homojenliğini bozar. Bundan dolayı, mekanik gerilimenin esnekliğe bağlılığını (yani, $\sigma \rightarrow f(\epsilon)$), gözönüne alıp incelemek gerekir. İlk defa Griffith (1921), uzunluğu $2a$ olan çatlağın genişlemesi ile enerji değişmelerin bağlı olduğunu gözönüne aldı.



Şekil 2.7 Çatlakların büyümesi ve $\sigma_{\text{parçalanma}}$ 'nin çatlağın enine bağlılığı (Griffith, 1921)



Şekil 2.8 Organik cam için çatlak uzunluğu ile direnç arasındaki bağıllık (Griffith, 1921)

Griffith (1921), çatlağın uzunluğu büyüdükçe parçalanma gerilme değeri büyük olur sonucuna varmıştır. Çatlağın ucundaki gerilmenin değeri örnekteki ortalama gerilmenin değerini aşarsa malzeme parçalanır. Yani, çatlağın ucunda gerilme konsantrasyonu oluşur. Etkileyen gerilmenin büyük değerine, oluşmuş çatlağın daha küçük eğim yarıçapının uygun olduğu bellidir (Şekil 2.8). Yani çatlak ucu sivrildikçe zayıflatıcı etkisi daha fazla olur. Uçta, gerilmenin değeri gevrek cisimler için binlerce kez büyük olabildiğinden (atomların merkezleri arasındaki mesafe = $\tau_{\text{eğim}}$) deneysel $\sigma_{\text{parçalanma}}$ binlerce defa σ_{teori} 'den küçük olabilir. Gerçekten de Ioffe vd., Mikaylov vd. (1977), NaCl kristalleriyle yaptığı deneyler Griffith'in çatlakların parçalanmadaki önemli rolü düşüncesini kanıtladı. Bu sırada çatlaklardan dolayı esnek deformasyonun toplanmış enerjisinin (U) azalması

$$-dU / dc = \gamma_c dA / dc \quad (2.1)$$

dır. Burada, A- yüzey alanı, γ_c - birim yüzey alanının oluşması için (çatlağın genişlemesi için) gerekli enerji, c- çatlağın uzunluğudur. Eliptik delikli kat ve genel a eksenine dikey yönelmiş gerilme için stabilite kriteri (yani, $\sigma_{\text{parçalanma}}$ ile yüzey enerjisinin bağılılığı) aşağıdaki gibidir.

$$\sigma_p = (2E\gamma_c / \pi c)^{1/2} \quad (2.2)$$

Burada E- Young modülüdür. Bu teori bazı hallerde geçerli olmasına rağmen, bir çok hallerde de (özel olarak, polimerler için) geçerli olmadı.

2.2.4.1 Eyring'in Sel teorisi

Griffith'in defektlerin varlığı anlamıyla, kendi, sıvıların akım (sel) teorisini birleştiren Eyring, "sıvıların akımı moleküllerin dışarıdan etkileyen kuvvetten (gerilmeden) dolayı gerilme boyu hareketi" olduğunu söylemiştir. Sıcaklık denge durumunda sistem dış ortamda termodinamik denge durumundadır ve moleküller denge etrafında kaotik titreşimlerle hareket eder. Bu titreşimlerin genliği her an için değişir. Eğer sıcaklık enerjisi uyarılmış durumların enerjisinden fazla olursa, molekül komşu serbest yere yer değiştirebilir, yani, enerji engelini aşabilir. Bu sırada uyarılmış seviyelerin miktarının azalması

$$\kappa_0 = A \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \quad (2.3)$$

olur. Burada A- yer değiştirme sabiti, yani, uyarılmış komplekslerden kaçının parçalandığını belirten miktar, $h=6.62.10^{-34}$ J.s, Planck sabiti, U_0 - potansiyel enerji kuyusunun yüksekliği, ΔS - genel ve uyarılmış seviyelerin entropi farkı (U ve S 'nin değeri bir parçacığa aittir) dır. Baştaki ve son denge durumlarının potansiyel enerjilerinin eşit olduğu düşünüldüğünden, doğru ve ters yöndeki enerji engellerini ayıran engelden geçen parçacıkların hızı aynı olur. Fakat, dış kuvvetlerin etkisinden dolayı lokal gerilmeler oluşur. Eğer, termik uyarılmış parçacık ψ gerilmenin etkisi ile $\lambda / 2$ mesafesine yer değişirse, bu sırada enerjinin artması

$$w = \psi \lambda S / 2 \quad (2.4)$$

olur. Burada S- parçacıklarla dolmuş hareket yönüne dikey olan kesit alanıdır.

Ters yönde hareket eden parçacıkların enerjisi ise $(-\psi)$ aynı enerjiyi kaybeder. Yani, birinci parçacığın uyarılmış seviyeye geçmesi için ikinci parçacıktan az enerji gerekir. Böylece, parçacıkların enerji engelinden doğru ve ters yöndeki hareketi sırasındaki lokal gerilmenin denge durumuna oranlı kayması

$$\kappa_1 = \kappa_0 \exp\left(\frac{w}{kT}\right) \quad (2.5)$$

$$\kappa_2 = \kappa_0 \exp\left(-\frac{w}{kT}\right) \quad (2.6)$$

dır. Buradan, son toplam sel için

$$\kappa = \kappa_1 - \kappa_2 = 2\kappa_0 \sinh\left(\frac{w}{kT}\right) \quad (2.7)$$

Buradan, w 'nın lokal gerilme ile uyarılmış hacmin çarpımına eşit olduğu görülür.

İkili bağların bu hareketlilik (labile) prensibi, Tobolski ve Eyring (1943) tarafından polimer saplarının tek eksende yük etkilerken kırılması için kullanıldı. Sonuçta $w \gg kT$ için kırılma enerjisi

$$-E_i(-y) = \left[\exp\left(\frac{-y}{y}\right) \right] \left(1 - \frac{1}{y} \right) \quad (2.8)$$

dir. Burada, Ψ_0 - tek eksen boyunca etkileyen gerilme, λ - etkileyen gerilme mesafesi ve N - etkilenen parçacık sayısı olmak üzere $-y = \Psi_0 \lambda / (2NkT)$ dir. Yani, yaşam ömrü $\log t_b$ 'nin w 'ya bağlılığı, yani, σ 'ya bağlılığı doğrusaldır. Bu durum metaller, seramikler ve polimerler için yük etkisi altında geçerli oldu. Bu öneri ve teori sonradan parçalanmanın kinetik temelini oluşturdu (Kaush, 1978).

2.2.4.2 Zhourkov teorisi

Griffith'in (1921) dayanıklılığın

$$\tau = Ae^{-\alpha\sigma} \quad (2.9)$$

tabi olduğunu ifade eden denklemi, yalnız gevrek deformasyonu gözönüne almakta idi. Buna göre dayanıklılık ne parçalanmanın sınır gerilme değerine bağlı, ne de kinetik bir olay olduğu

yani, zamana ve sıcaklığa bağlı olduğu düşünülmüyordu. İlk defa bu sürecin kinetik karakterli olduğunu Aleksandrov ve Zhourkov (1933) açıklamıştır. Daha sonra Zhourkov ve çalışma arkadaşlarının kapsamlı deneyleri ve çalışmaları (1940 yılından başlayarak) ile, özel olarak, polimerler için, bu kanıtlandı ve desteklendi. (2.9) denkleminde α yapıya hassas bir sabittir. Zhourkov bu denklemi daha geniş yazarak, denklemdaki sabitlere fiziksel anlam vermiştir.

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}} \quad (2.10)$$

Burada τ - dayanıklılık yani, yaşam ömrü, τ_0 - atom ve moleküllerin denge konumu etrafında titreşimlerinin periyoduna eşit olan sabit, U_0 - mekanik gerilme uygulanmadığında ($\sigma = 0$) parçalanma aktivasyon enerjisi (metaller için sublimasyon enerjisine, polimerler için ise polimer zincirindeki bağların kırılma enerjisine eşittir), $R=8.31$ J/molK, evrensel gaz sabiti ve γ - yapıya hassas bir parametredir.

Buna benzer denklemler ve olayların açıklamaları da bu denklemi destekledi. Frenkel (1975) ve Tobolsky ve Eyring'in (1943) sıvıların akım teorisinde de atom ve moleküllerin uyarılmış seviyelere sıçrama olasılığı

$$W_{3 \rightarrow 2} = \nu_0 \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) \quad (2.11)$$

denklemi ile tayin edilir. Burada, ν_0 - segmentlerin (polimerin en kıvrak kısmı) denge konumu etrafında titreşimlerinin frekansı, U - 1 mol. segmentin komşularla bağ enerjisidir.

Diğer taraftan, Aleksandrov ve Lazurkin (1939, 1945) polimerlerin dinamik-mekanik özelliklerinin relaksasyon süresinin, sıcaklığa ve moleküllerin yeniden gruplaşması için gerekli olan enerjiye (aktivasyon enerjisine- ΔU) bağlı olduğunu düşünmüşler.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta U - a\sigma}{RT}\right) \quad (2.12)$$

Eğer $a\sigma \ll \Delta U$ ise, (2.12) denklemi $\tau = \tau_0 \exp(\Delta U/RT)$ olur ve gerilme relaksasyon süresini etkilemez. Buradan relaksasyon sürelerinin de yaşam ömrüne uygun denklemle yazıldığı gösterilmiştir.

Zhourkov denklemi, sonradan Bueche (1955, 1958) tarafından da kanıtlandı. Bundan dolayı, (2.10) denklemi ve uygun teori (termofluktasyon teorisi) Zhourkov-Bueche teorisi olarak

bilinir. Fakat, ilk defa Zhourkov ve arkadaşları parçalanmanın termofluktasyon karakterli ve kinetik bir süreç olduğunu kesin olarak gösterdi ve çok sayıda (farklı malzemelerde ve şartlarda) deneylerle kanıtladı. Bu teoriye göre, aynı tipli malzemelerde farklı doğal ve tehlike derecesi farklı olan kusurlar vardır. Test yapılan aynı malzemede farklı sayıda tehlikeli kusur olabilir. Dayanıklılık en tehlikeli kusurla tayin edilmektedir. Böylece parçalanmanın, kusurlu olmayan yani, mikroçatlağı olmayan malzemede de olduğu belli olmuştur. Bunun nedeni yapı homojensizliklerinde (çekirdekler - kristalleşme ve polikristal malzemede, aşırı molekül oluşumları v.b.) oluşan aşırı gerilimlerdir. Bu istatistik teorisinin temelidir. Bu teori hem gevrek hem de yüksek esnek durumlarda oluşan parçalanma için geçerlidir. Önce, gerilimin etkisi altında malzemede esnek deformasyon (yapı elementlerinin yeniden gruplaşması ve gerilimin dağılması) oluşur. Sonra, eğer relaksasyon olaylarının hızı etkileyen yükün ya da kuvvetin etki hızından küçükse en zayıf yerlerde aşırı gerilimler oluşur ve malzeme parçalanır. Bundan dolayı deneysel sonuçlarda gerçek değerlerden sapmalar olur ki, bu da istatistik teorisinin karakteridir. Bu belirtilenler termofluktasyon teorisinde önemli yer tutmaz. Bu teoride malzemelerin dayanıklılık testi, etkileyen yükün sabit değerinde yapılır. Termofluktasyon teorisi kinetik bir süreç olup, zaman geçtikçe yavaş - yavaş (sürekli) oluşması ve gerilimin belli bir değerinde örneğin parçalanmasıdır. Bu sırada parçalanma termofluktasyona göre enerji birikmesiyle oluşan parçalanmadır ve etkileyen gerilim yalnız bu parçalanmanın aktivasyon enerjisini azaltır. Parçalanma süresi gerilimin etki etmeye başladığı andan polimer parçalanana kadar geçen süre (τ) kabul edilir ve bu süre mekanik dayanıklılık (ya da yaşam ömrü) olarak adlandırılır. Parçalanmanın kinetik karakterini, Griffith ve arkadaşlarının önerisiyle, yani, onun kritik karakteri ile bağlamak imkansızdır. Endüstride, parçalanma geriliminin değeri deformasyon ($\sigma \rightarrow \epsilon$) eğrilerinden, örneğin kırılma anındaki sınır geriliminin değerine göre (dayanma sınırı) bulunmaktadır. Griffith'e göre, malzemenin sürekliliğinin bozulması yani, parçalanması yalnız gerilimin kritik sınır değerinde mümkündür ve daha küçük gerilimlerde imkansızdır. Bu önerinin yanlış olduğu ve tüm malzemelerin daha küçük gerilimlerde ancak uzun süreli etki altında (yükün hızlı etkisine aykırı olarak) parçalandıkları belli olmuştur. Yani, parçalanma direnci yükün etki süresine bağlıdır. Statik yük altında dayanmanın zamana bağlılığına, malzemenin statik yorulması dinamik yük altında ise, dinamik yorulması (ya da yıpranma) denir.

(2.10) denkleminde

$$\log \tau = \log \tau_0 + \frac{U_0 - \gamma\sigma}{2.303RT} \quad (2.13)$$

yazılır. Burada γ 'nın fiziksel anlamı şu şekilde verilebilir. $\gamma\sigma$ - dış kuvvetin polimer parçalanırken yaptığı iştir. Eğer parçalanma yani, atomlar arasındaki bağın kırılması, atomlar arasındaki mesafe iki kat arttığında oluşuyorsa (atomlar çapları kadar uzaklaşırsa- ℓ), f_a - her bir atomu etkileyen kuvvet olmak üzere, yapılan iş $\gamma\sigma = f_a \ell$ şeklindedir. Eğer etkileyen kuvvet kesit alanında yerleşen atomlar arasında homojen dağılırsa, her bir atomu etkileyen kuvvet yaklaşık olarak $\sigma \ell^2$ dir ve buradan $\gamma \approx \ell^3 \approx V_a$ (V_a - atomun hacmidir) olur.

Gerçekten de, $U_0 \rightarrow \text{N.m}$, $\sigma \rightarrow \text{Pa}$ ile ifade edildiğinden, γ hacim boyutundadır. Fakat, çoğu malzeme için γ , onlarca ve yüzlerce kez V_a 'nın değerinden büyüktür. Sonuçta, yük malzemede homojen dağılmaz. Kırılma yerindeki gerilme cisimdeki ortalama gerilmeden oldukça fazladır. Yani, (γ / V_a) oranı aşırı gerilim katsayısı olarak kabul edilebilir. Belirtildiği gibi, bu gerilmeler gerçek malzemede bulunan homojensizliklerden oluşur. Bunların boyutları atom ve atomlararası mesafelerden daha fazladır. Yani, bu oluşumlar aşırı atom ve aşırı molekül yapılarına aittir. Böylece γ cismin yapısını tayin eder. Örneğin; aşılama, yönlendirme, plastifikasyon v.s. süreçlerinde yapı değişikçe γ 'da değişir. Bu nedenle, γ 'ya yapıya hassas parametre denir.

Eğer (2.10) denkleminde σ 'yı çekersek,

$$\sigma = \frac{U_0}{\gamma} \left(1 - \frac{RT}{U_0} \log \frac{\tau}{\tau_0} \right) \quad (2.14)$$

alınır. Bu denklem bağ kırılmasında başlangıç aktivasyon enerjisi U_0 ve γ 'nın kırılma gerilmesini nasıl etkilediğini açıklar. Yani, U_0 arttıkça σ artar, γ aynı derecede azalır. γ azaldığında ise yapı daha mükemmel olur ve yük cisimde homojen dağılır.

(2.10) denklemi çoğu polimerler için geçerlidir. Fakat, daha önce de belirtildiği gibi, özel olarak test süresinde, sıcaklık ve gerilme aralıkları genişledikçe deformasyondan dolayı yapı değişiklikleri oluşuyorsa bu denklemde hem kutbun kayması hem de τ_0 'ın (10^{-12} - 10^{-13} s)'den sapması şeklinde farklılıklar olur. Bazen, $\log \tau \rightarrow f(\sigma)$ orantılılığı doğrusal olmayıp eğriseldir ve $T < T_c$ ve $T > T_c$ yüksek esneklik durumunda $\sigma \rightarrow f(T)$ grafiğinin eğiminde aynı doğru için farklı iki ya da daha fazla eğim olabilir. Özde (2.10) denklemi reçineler için geçerli değil ve bu nedenle Bartenyev ve Zuyev (1964); Bartenyev ve Razumovskaya (1964) denklemi kullanılır.

$$\tau = B^{-b} \quad (2.15)$$

Burada, B ve b sabitlerdir.

Reçinelerin dayanıklılığının sıcaklığa bağlılığı ise yarıdeneysel olarak,

$$\tau = C \sigma^{-b} \exp\left(\frac{U_0}{RT}\right) \quad (2.16)$$

denklemini ile ifade edilir. Burada U_0 ve C kauçuğun yapısına ve vulcanization agent (vulkanlaştırıcı ajanta)'nın yapısına bağlı olan sabitlerdir. Katı cisimlerden farklı olarak reçineler için σ , U_0 'ı etkilemez, yalnız $C\sigma^{-b}$ 'yi etkiler. Bu ise dayanıklılığın zamana bağlı süreç olduğunu kanıtlar. Bundan dolayı, dayanıklılık sınırı parçalanma gerilmesi ve anlamlar, formal karakter taşımaktadır. Örneğin ne kadar zamanda parçalanmaması gerektiği belirtilmedikçe polimer malzemenin dayanabileceği yükü söylemek imkansızdır. Bu sırada şöyle bir soru ortaya çıkar: Kırma makinalarında endüstride normal şartlarda yapılan testlerde bulunan σ değeri nedir? Test sürecinde örnekte sürekli σ artıyor, sonuçta (2.9) denklemine göre dayanıklılık eksponansiyel azalır. Bu τ dayanıklılığı test süresine eşit olduğunda örnek kırılır (yani test şartına ve süresine uygun dayanıklılıktır). Buna benzer denklem, elektrik dayanıklılığı için de yazılmıştır ve sonraki bölümlerde bahsedilecektir. Avrupa ve Amerika firmalarının standartlarında ve batı literatürlerinde sonradan, hem mekanik hem de elektrik yıpranması için Miller kuralları olarak bilinen (2.16) denklemin basit matematiksel çevrilmelerle dönüştürülebilen denklemler kullanılmaktadır. Bu denklemleri sonraki bölümlerde verecek ve gerçekten Miller kurallarının başka türlü yazılışının eksponansiyel kanuna uygunluğa karşılık olduğunu göstereceğiz. Ama, Bartenyev denkleminden görüldüğü gibi bu tür denklem yalnız çok-çok esnek olan polimerler (yani elastomerler) için geçerlidir. Esnekliğin çok fazla olmadığı hallerde yine Zhourkov denklemini daha uygundur.

(2.10) denkleminden görüldüğü gibi, moleküllerarası karşılıklı etkilerin ortadan kalkması ve kimyasal bağların kırılması, sıcaklık enerjisinin fluktasyonları (keyfi olarak değişmesi) nedeniyle oluşmaktadır. Kaotik sıcaklık hareketinden dolayı, bazı atomlar üzerinde fazla kinetik enerji toplanmakta, yani sıcaklık enerjisi fluktasyonu (termofluktasyon) oluşmaktadır. Termofluktasyon, atom ve moleküllerin, bunların ortalama enerjisine oranlı enerjisini artırır, bu atomlara komşu atom ve moleküllerin etkisi sonucunda oluşan potansiyel enerji kuyusunu aşmaya imkan verir. Başlangıç U_0 aktivasyon enerjisi ise, yukarıda değinildiği gibi, atomlar

arası bağ enerjisine uygundur, çünkü onun değeri kristallerde ve metallerde sublimasyon enerjilerine, polimerlerde ise termoparçalanma enerjilerine yaklaşık olarak eşittir.

Etkileyen yük bağların kırılma enerjisini azaltır, yani, parçalanma (bağların kırılması) daha az fluktasyon enerjisi ile oluşur. Bağların termofluktasyon kırılmasını kolaylaştırarak, aynı anda dışarıdan etkileyen yük, bağların tekrar oluşmasını zorlaştırır, çünkü atomlar kendilerinin etki yarıçapından daha uzak mesafelere ayrılacaklardır. Bu sırada bağlarda enerji toplanması oluşur. Kırılma önce $\sigma_{\text{lokal}} > \sigma_{\text{ortalama}}$ oluşan yerde olur. Örneğin işlem sürecinin karakterine bağlı olmayarak, $U_0 = \text{sabit} = U_{\text{termofluktasyon}}$ olur. Sonuçta, polimerin parçalanması, öncelikle moleküllerarası etki kuvvetleri enerjisi bağ enerjisinden fazla olursa polimer makromoleküllerdeki kimyasal bağların kırılması nedeniyle olur.

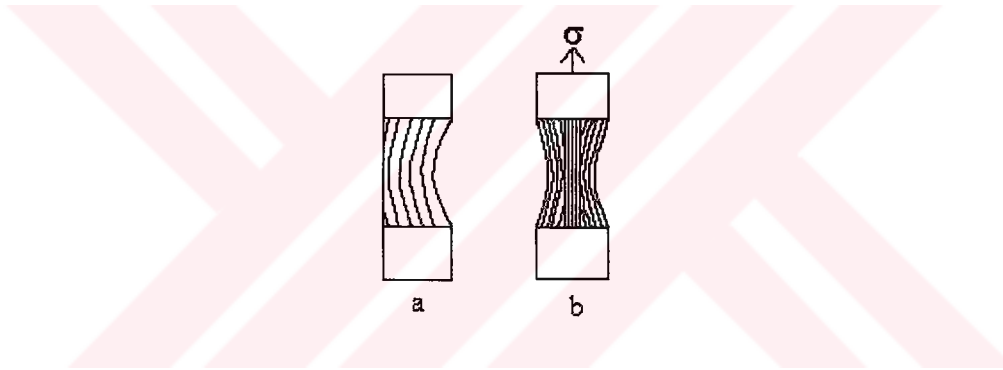
Moleküllerin ve aşırı molekül oluşumlarının kıvraklığı, yıpranma ve parçalanma şartlarına bağlı olduğundan polimerlerin yıpranması karmaşık bir süreçtir. Bundan dolayı, polimerlerin parçalanma mekanizmalarını incelerken farklı şartlara (sıcaklık, fiziksel durum v.s.) bağlı incelemek gerekir. Parçalanma bunun dışında, genelde iki farklı halde, *statik* şartlarda zamana bağlı olarak sabit gerilmenin etkisi altında; *dinamik* halde ise örneği etkileyen kuvvet zamana bağlı olarak değişirse oluşmaktadır. Termofluktasyon teorisi statik teoridir; dinamik yıpranma ve parçalanma ise yorulma olarak adlandırılır. Her iki teorinin temelinde iki genel mekanizma vardır: Statik teoriye uygun termofluktasyon teorisi, aşırı gerilmelerin-mikroçatlakların, makroçatlakların oluşması ve parçalanma; ikincisi ise iç ve dış faktörlerin etkisi altında zincir kırılmaları ile oluşan SR'li reaksiyonlar sonucunda zincire benzer süreçler, sonuçta, yine de mikro ve makroçatlakların oluşması. Aslında, son 30-40 yıldır bu iki olay birleştirilmiş ve parçalanma mekanizması daha detaylı incelenmiştir. Sonuçta, örneğin yalnız Hooke deformasyonu ile karakteristik olan gevrek parçalanma ($T < T_{\text{gevrek}}$) için statik şartlarda parçalanma mekanizması aşağıdaki aşamalarla oluşmaktadır: 1) ayrı-ayrı mikroçatlak bölgelerinde gerilmelerin konsantrasyonu (toplanması); 2) bu gerilmeler altında submikroçatlakların meydana çıkması; 3) submikroçatlakların mikro ve makroçatlaklara büyümesi ve örneğin parçalanması.

Dinamik parçalanma (yorulma) için de bu mekanizma geçerlidir, fakat, önemli bağlantı dış faktörlerin etkisi ile yapı değişimleri ve test şartlarına bağlı parçalanmalardır.

Yüksek esneklik durumunda parçalanma:

Camabenzer durumdan yüksek esnek duruma geçerken ($T > T_c$) segmentlerin kıvraklığı artar, moleküllerarası karşılıklı etki kuvvetleri azalır ve sonuçta, gerilmenin etkisi altında moleküler konformasyonlarını değiştirir. Bu sırada dış gerilmenin etkisi altında polimerlerde büyük tersinir deformasyonlar (binlerce kez) oluşur. Bundan dolayı, polimer moleküllerinin yüksek hareketliliğine göre relaksasyon süreçleri oluşur ve relaksasyon süresi büyür. Sonuçta, bu durumda relaksasyon olayı, çatlakların büyüme hızını azaltır.

Gul ve arkadaşlarının (1952, 1968, 1978) gözlediği gibi kauçuklarda parçalanma iki aşamadan ($T > T_c$) (gevrek parçalanmadaki gibi) oluşur. 2.aşama çabuk ve 1.aşama çok yavaştır. 1.aşama öyle yavaştır ki, çatlakların büyümesini gözlemek zordur, yani, bu aşamada gerilimler toplanır. Bu sırada σ arttıkça kesit alanı azalır, yönlenme oluşur ve dayanıklılık büyür. σ 'nın belli bir değerinde parçalanmanın başladığı yerde (örnek büyük hızla çekilirken) elyaflı yapı oluşur (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 Küçük moleküllu reçinede (SKS-30) parçalanma kırılmasının a- yandan; b- önden görüntüsü (Mikaylov vd., 1977; Gul, 1978)

Bu çekilmiş kısımlar farklı yerlerde kırılır ve parçalanma yerinde pürüzlü (aynalı, parıltılı olmayan) görüntü görünür. Parçalanmanın 2.aşaması yönlenmiş bölgede daha yüksek gerilme değerinde çok çabuk oluşur. Bu aşamadaki kırılma (parçalanma) yerinde aynalı yüzey görünür. Bu olaylar gerilmenin küçük etki hızlarında oluşur. Gerilmenin artma hızı büyükse saplı gerilmeler olmaz, parçalanma 1.aşamadan daha hızlı oluşur ve aynalı yüzey gözlenilir. Böylece, yüksek esneklik durumunda polimerin parçalanması hem termofluktasyon hem de yönlenme faktörlerinin etkisi sonucunda oluşmaktadır (Mikaylov vd., 1977; Gul, 1978).

2.3 Polimerlerin Elektrik Özellikleri

Polimerlerin delinmesi ve uzun süreli yıpranması iletkenlikleriyle ilgilidir ve bunlar arasında belli orantılılıklar vardır. Bundan dolayı, yıpranma ve iletkenlik mekanizmaları birbirine bağlı olarak incelenmelidir. Polimerlerde iletkenlik mekanizmalarını kısaca inceleyelim.

Maddeler elektrik iletkenliği veya direnci açısından iletken, yarıiletken ve dielektrikler olmak üzere kısımlara ayrılırlar. Aslında aralarında kesin bir sınır yoktur ve bu aralıklar birbirleriyle örtüşür. Molekülleri iyon gruplarına kolaylıkla parçalanmayan gruplar veya makrozincirde iki kat bağlara sahip olmayan ve oda sıcaklığında elektrik iletkenliği 10^{-8} (ohm.m)⁻¹'i aşmayan polimerler dielektrikler sınıfına girerler. Polimer yarıiletkenleri, makromoleküllerinde ya iki kat bağlar ya da elektrik yükünün taşınması olan komplekslerin olduğu ve elektrik iletkenliğinin 10^{-8} - 10^{-1} (ohm.m)⁻¹ aralığındaki polimerlerdir. İletken polimer malzemeleri, polimer-iletken kısım kompozitlerinden oluşurlar. Polimer malzemelerde iletkenlik (yani yük taşınması); elektronlarla, iyonlarla ve moliyonlarla (akseptör kompleksi, donör kompleksi) oluşur. Bundan dolayı yük taşıyıcılarının tipi ve taşınma mekanizmalarının açıklanması en önemli sorudur. Yukarıda söylenilmiş iki model için yani, elektrik yüklerinin elektron veya iyonlarla taşınması için olan çağdaş mekanizmaları (Sajin, 1977, 1986) kısaca inceleyelim.

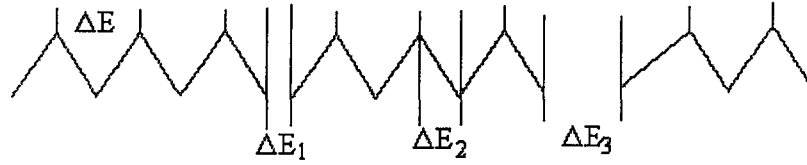
2.3.1 Elektronik İletkenlik

Serbest veya zayıf bağlı elektronların polimerde olması makromoleküllerin termik iyonlaşması, katkı moleküllerinin iyonlaşması, bu moleküllerin ışın, iyonlaştırıcı radyasyon, ve polimere elektronların elektrodlerden enjeksiyonu nedeniyle olabilir. Elektronik iletkenlik, polimer yarıiletkenleri ve iletken malzemeler için geçerlidir. Fakat, polimer dielektrikler için de geçerli olabilir. Bu tür iletkenlikte aynı anda elektron ve delik iletkenliği oluşabilir ve elektron delik iletkenliğinin temel göstergesi, bu malzemelerde Hall Olayının gözlenilmesidir. Fakat, yüklerin mobilitesinin oldukça küçük olmasından dolayı, polimerlerin çoğunluğunda Hall Olayı gözlenmez ve bu mobilite termoelektromotor kuvvetlerin ölçümlerinden hesaplanabilir. Hall Olayından bulunmuş birkaç ölçümden termoelektromotor kuvvetlerinin katsayılarının fotoiletkenlik ve ESR spektrumlarının incelenmesi, polimer yarıiletkenlerde iletkenliğin elektron ve deliklerle oluştuğunu gösterir. Diğer taraftan, basıncın ve kristallik derecesinin artması ile iletkenliğin artması da bu olayı kanıtlar. Çünkü, iyon iletkenliğinde

tamamen ters olay gözlenilir. Elektron ve deliklerin birleşimi polimerin yapısına ve işlem süresine bağlı olup (10^{16} - 10^{26} m⁻³) aralığında değişebilir.

Polimerlerde elektron ve deliklerin, 1) Aktivasyon olmadan band mekanizması, 2) Tünel mekanizması, 3) Aktivasyon sıçrayışlı (engel) mekanizma olmak üzere üç tür hareket mekanizması vardır.

Polimer zinciri (Şekil 2.10)'daki gibi gözönüne alınabilir.



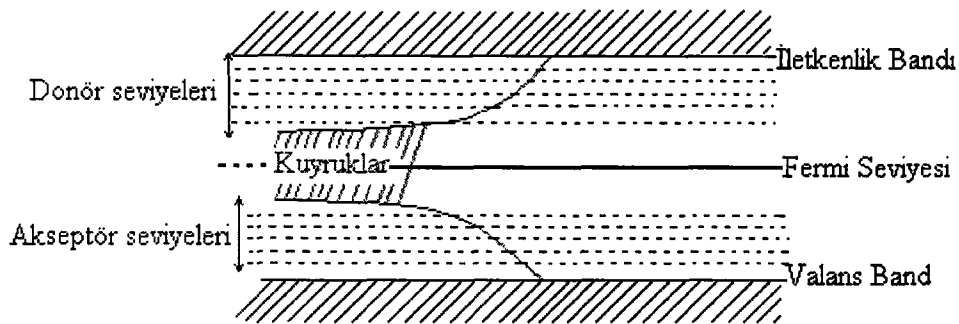
Şekil 2.10 Polimer zinciri yapısının şematik gösterimi (Sajin, 1977)

Elektrik yüklerinin taşıyıcılığı, zincir boyu elektronun hareketinin yaklaşık olarak serbest ve zincirler arasındaki ΔE_1 'in değerinin (0.05-0.3 eV)'lar civarında olması nedeniyle, zincir boyu ve zincirler arasında farklı olabilir. Yani, sıcaklık etkisiyle serbestleşen elektronun hareketi için aktivasyon enerjisi gerekli değil (aktivasyonsuz)'dır. Fakat, zincirler arası mesafeler çok büyük ve farklı olduğundan ((0.5- birkaç eV), yalıtkanlarda (10-15 eV)) her üç mekanizma da oluşabilir. 2.mekanizmada ise aktivasyon enerjisi daha küçüktür. Sonuçta, polimer zinciri boyu yük taşıyıcıların pratik olarak aktivasyonsuz hareket ettiği, zincirler arasında çok derin potansiyel enerji engelinin olduğu düşünülür.

Polimer dielektriklerde ve yalıtkanlarda serbest elektronların miktarı (konsantrasyonu) çok çok küçük olduğundan 2. ve 3.mekanizma geçerli, 1.mekanizma geçerli değildir. Genelde her üç mekanizmanın daha temel teorisi band teorisidir.

Band mekanizması, çapraz bağlı ve yük taşıyıcı kompleks olan polimer sistemlerinde geçerlidir ve yalnız tüm zincir boyu oluşabilir. Tünel mekanizması, yalnız iki zincir arası katın kalınlığı 1 nm ve $E = 10^7$ V/m iken oluşabilir. Buna pratikte çok az rastlanılır ve zincir içi engeller elektron için berraktır. Bundan dolayı, hatta, gerçek polimer yarıiletkenlerde de yük taşıyıcılarının büyük mesafelere hareketi ve efektif mobilitesi pratik olarak sıçrayış mekanizmasındakine uygundur. Bu mekanizma, tüm özelliklerin ölçümlerinin doğru akımla yapılmasını engeller. Engel mekanizmasına göre, akım şiddeti ve özellikleri, zincirler

arasındaki engelin yüksekliğine bağlı olduğu için tüm ölçümler (ϵ , $\tan\delta$, i , v.s.) alternatif akımın frekansına bağlı olmalıdır ve gerçekten de bu gözlenilir. Yani, polimerlerdeki iletkenlik mekanizmasını alternatif akımla ölçülen sonuçlarla ayarlamak gerekir. Bu ise, Hall mobilitésinin $\kappa_{\text{eff}} = (10^{-7}-10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs})$ termoelektromotor kuvvet mobiliteleri ($10^{-3}-10^{-2} \text{ m}^2/\text{Vs}$) ile karşılaştırılması demektir. Yani, çok farklıdır ve bundan dolayı temel mobilité, Hall mobilitésinden hesaplanmış κ_{eff} olmalıdır. Bütün bunlardan, polimerlerde elektronların ve diğer yüklü parçacıkların hareketinin band modeline tabi olması gerektiği açıktır. Polimerlerin elektrik özellikleri iki parametreyle belirlenmelidir. Valans bandının elektronlarla dolma derecesi ve yasak band genişliğine (iletken band ile valans band arasındaki enerji aralığı), hem de elektronlarla olan bütün olaylarda elektronun durumunun değişmesine bağlıdır. Eğer belli bir band elektronlarla tam dolmuşsa, elektronun ne enerjisi, ne hızı, ne de spininin yönü değişmeyeceği için iletkenliğe etkileri olmaz. Metaller için valans bandının bir kısmı dolu ise, yarıiletkenler için $T=0 \text{ K}$ 'de bütün elektronlar valans bandında, $T > 0 \text{ K}$ ise iletkenlik bandının bir kısmı dolu ise iletkenlik oluşur. Band teorisi düzenli maddeler için daha çok geçerli olduğundan, kristal polimerlerde de iyi düzen olduğu için band teorisi geçerlidir. Fakat, amorf-kristal ve amorf polimerlerde (çoğunlukla bütün polimerler bu sınıfa aittirler) deneysel sonuçlardan, band teorisinin çok fazla eksiklikleri olduğu açıktır. Klasik band teorisini, iletkenliğin sıçrayış mekanizmasını gözönüne almakla uygulamak, deneysel sonuçlarda sapmalar olduğu için yeterli değildir. Bundan dolayı, bu tür polimerleri fazla miktarda katkılar olan ve hem kusurların hem de katkılarının yasak band içersinde kendi safsızlık seviyeleri oluşturduğu düşüncesine varılır ve klasik band teorisinin Mott ve Davis'in teorisine uygun olarak aşağıdaki şekilde geçerli olduğu gösterilir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 Polimerler için geliştirilmiş Brillouin bölge şeması (Mott ve Davis, 1981)

Yani, safsızlık seviyeleri (çok miktarda kusurlar, iç gerilimler, antioksidantlar, diğer aditifler v.s.) çok fazladır. Safsızlık seviyeleri birleşerek daha dar bir band oluşturabilirler ve geçişler bu seviyelerden olabilir. Gerçekten de, genel band seviyelerinin geçiş enerjileri 10 ve daha fazla eV olmasına rağmen, iletkenlik ölçümlerinde eV'un ondalari ve birkaç eV geçişleri gözlenilmektedir.

Mobilite çeşitlerinden birkaçının kullanıldığı duruma göre yazılışını kısaca verelim:

1) Hall mobilitesi $\mu_H = R\sigma$ 'dır. Hall olayında Hall katsayısı (R) ölçülür ve

$$R = -\frac{3\pi}{8} \frac{1}{en} \quad (2.17)$$

şeklinde yazılır. Burada e- elektron yükü; n- yük yoğunluğudur. σ - iletkenlik ölçülerek ve (2.17) denklemini kullanılarak μ_H bulunur. Fakat bunun yanında, farklı ölçümlerden bulunan mobiliteler de vardır.

2) Mikroskopik mobilite, yani yükün hareket hızının elektrik alana oranı:

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (2.18)$$

3) Sürüklenme mobilitesi:

$$\mu_D = \frac{d}{T_n E} \quad (2.19)$$

Burada d- yükün aldığı mesafe, T_n - enjekte edilen yüklerin d mesafesini alma süresidir.

4) Dejenere olmamış (yozlaşmamış) izotrop yarıiletken için Hall mobilitesi:

$$\mu_H = -\frac{3\pi\mu_0}{8} \quad (2.20)$$

5) Omik mobilite:

$$\mu_0 = \frac{\sigma}{ne} \quad (2.21)$$

dir ve yük yoğunluğu bulunurken hesaplanabilir. Her bir durum için değeri farklı olabilir.

Yukarıda söylediğimiz gibi, Hall mobilitesinin polimerlerde ölçülmesi zor ve değerler yaklaşıktır (örneğin, $(0.1-0.4 \text{ cm}^2/\text{Vs})$ ($2-12 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$) derişimi için). En iyi değerler, tek kristallerde (örneğin, bakır ftalosianin için $70 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) dir.

Polimer yarıiletkenler için olan model, Germanyum ve Silisyum'da uygulanan sıçrayış mekanizmasıyla öğrenilebilir. Bunun için, özelliklerin frekansa bağılılığı incelenmelidir. Safsızlıklar birbirinden belli bir mesafede olduğunda da sıçrayış mekanizması uygulanabilir. Nihayet, yukarıda söylediğimiz gibi, polimeri çok sayıda kusurdan oluşan bir cisim gibi kabul ediyorsak, kuyruklar modelini uygulamak gerekir. Bu safsızlıklar hem akseptör hem donör olabilir ve zincirin içinde serbest hareket eden çok miktarda yüke sahiptirler. Bu yükler ise alternatif akımla frekans bağılılığıyla tayin edilirler. Polimerlerde daha fazla uygulanan sonuncu mekanizma, yani çekirdeklerle diğer fazın sınırlarında yüklerin frenlenmesi halindeki durum klasik Maxwell- Wagner kondansatörüdür. Bu halde ρ_1 ve ρ_2 özdirençleri, ϵ_1 ve ϵ_2 dielektrik katsayıları yani permitivite ve polimer tabakalarının kalınlığı α_1 , α_2 olan bir kondansatörde eğer hemen elektrodlarda $+\sigma_0$ ve $-\sigma_0$ ilk yüzey yük yoğunluğu olursa, polimer tabakalarında elektrik alanının ani şiddeti

$$\frac{E_1^0}{E_2^0} = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \quad (2.22)$$

dir. Fakat, sonraki anda her tabaka için farklı kaçıcı akım yoğunlukları oluşur:

$$J_1 = \frac{E_1}{\rho_1} \quad J_2 = \frac{E_2}{\rho_2} \quad (2.23)$$

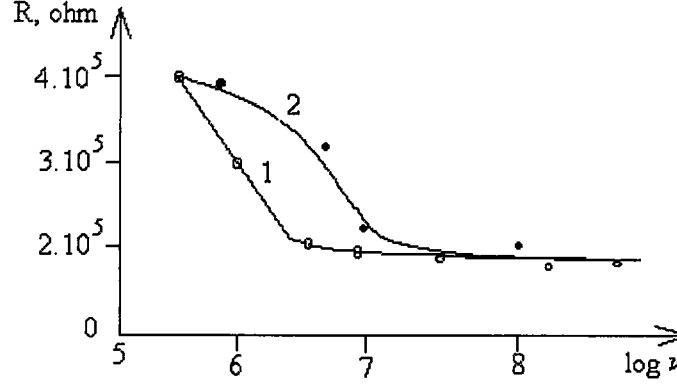
Polimerlerdeki fazların sınırında bu akım yoğunlukları farklı olduğu için bu sınırlarda yük toplamı ve elektrik alan şiddeti oluşur ve bundan dolayı iletken akım yoğunluklarının eşitliği oluşur. Kararlı, durağan durumda, iki katlı dielektrikten $J_1 = J_2$ sürekli akım yoğunluğu geçiyorsa

$$\frac{E_1}{\rho_1} = \frac{E_2}{\rho_2} \quad (2.24)$$

olur ve sınırlarda toplanan yük kondansatöre benzer bir kondansatör oluşturur, onun da kapasitesi,

$$C = \frac{\left(\frac{\varepsilon_1}{\rho_1} - \frac{\varepsilon_2}{\rho_2} \right)^2 d_1 d_2 S}{\left(\frac{d_2}{\rho_1} + \frac{d_1}{\rho_2} \right) (\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1)} \quad (2.25)$$

dir. Aşağıda polimerin direncinin frekansına bağılılığı gösterilmiştir (Şekil 2.12).

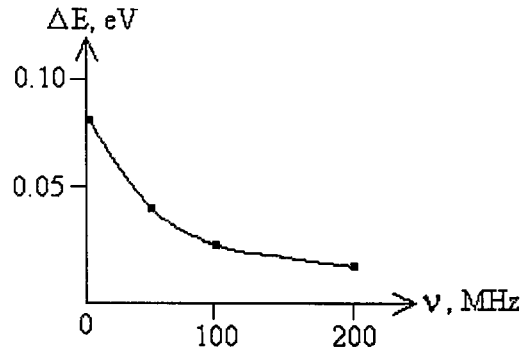


Şekil 2.12 1-Teorik ve 2- deneysel sonuçları göstermek üzere polimer direncinin frekansına bağılılığı (Boguslavskiy ve Vannikov, 1968)

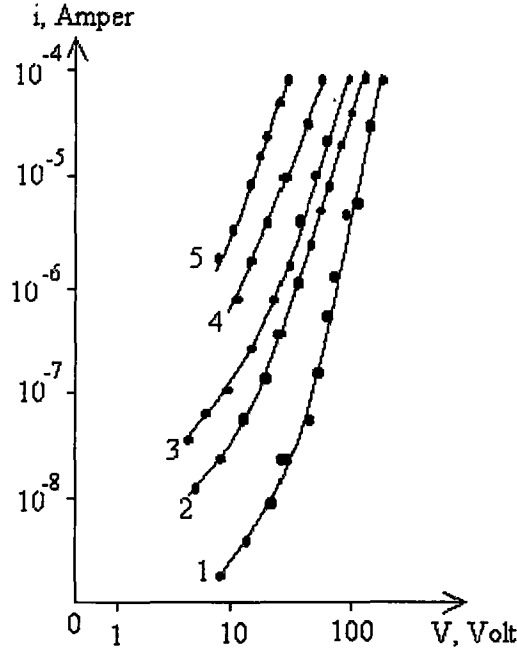
Polimerin klasik heterojen modeli ile band teorisini birleştirerek öz direncinin genel denklemi,

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.26)$$

şeklinde yazılabilir. Burada ρ_0 - 0 K'deki öz dirençtir. Çok yüksek frekanslarda ölçülen ρ_v , ρ' 'ya eşit olacaktır.



Şekil 2.13 İletkenliğin termik aktivasyon enerjisinin frekansa bağılılığı (Boguslavskiy ve Vannikov, 1968)



Şekil 2.14 PE için farklı sıcaklıklarda 1-) -17°C; 2-) 20°C; 3-) 50°C; 4-) 93°C; 5-) 137°C gerilimin akıma bağıllığı (Boguslavskiy ve Vannikov, 1968)

İletkenliğin termik aktivasyon enerjisinin frekansa bağıllığı Şekil 2.13'de, geliştirilmiş PE için V-I karakteristiği ise Şekil 2.14'de gösterilmiştir. Eğer polimer yapısı homojen değilse (gerçekte, değildir), engel mekanizması geçerlidir. Bu durumda zincirler içindeki harekete olan direnci gözönüne alınmayabilir ve akım yoğunluğu aşağıdaki gibi engellere bağlıdır.

$$J = Mep \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right) \exp\left(\frac{e\Delta v}{kT} - 1\right) \quad (2.27)$$

Burada p- yüklerin (deliklerin) zincir içinde orta yoğunluğu, φ - potansiyel engelin yüksekliği, Δv - bir engeldeki gerilim düşmesi, M- φ den bağımsız ve yüklerin sıcaklık hızına eşit bir parametredir. Zayıf elektrik alanlarında yani $\Delta v \ll kT/e$ (2.27) denklemi

$$J = \frac{Mpe^2 \Delta v}{kT} \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right) \quad (2.28)$$

şeklinde yazılır. Eğer zincirlerdeki çaprazlılık derecesi N ise,

$$\Delta v = \frac{v}{N} = \frac{v}{nd} = \frac{E}{n} \quad (2.29)$$

dir. Burada v - örnekteki elektrik gerilimi, d - örneğin kalınlığı, n ise birim uzunlukta olan çapraz bölümlerin sayısıdır.

Güçlü elektrik alanlarında (yani $\Delta v \gg kT/e$), (2.29) ve (2.27) denklemlerinden

$$J = Me p \exp\left(-\frac{\varphi - \frac{ev}{d}}{kT}\right) = Me p \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.30)$$

yazılır, burada $\Delta E = \varphi - Bv$ ve $B = e/nd$ dir. Şekil 2.12'deki 2 eğrisi oda sıcaklığında ve $B=1.6 \times 10^{-3}$ iken,

$$J = 4,8 \cdot 10^{-8} \left[\exp\left(\frac{1,6 \cdot 10^{-3} v}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.31)$$

denklemine göre çizilmiştir. Şekil 2.12'deki doğrusal olmayan kısımlar Frenkel-Pul olayına göre (Frenkel, 1975) ve V-I karakteristiklerinin eğilmesi demektir. Bu olay elektrik alanında hızlanan safsızlık seviyelerinin termik iyonlaşması sonucudur. Bu sırada V-I karakteristiği

$$J = G_0 E \exp\left(-\frac{\varphi' - B' v^{1/2}}{kT}\right) \quad (2.32)$$

dir. Burada G_0 - iletkenlik birimiyle ölçülür, φ' - safsızlık atomlarının iyonizasyon enerjisidir.

$$B' = \left(\frac{e^3}{\pi \epsilon d}\right)^{1/2} \quad (2.33)$$

Eğer, $\sigma = J/E$ yazılırsa (2.28) denklemi

$$\sigma = \frac{epMe}{kTn} \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right) \quad (2.34)$$

şeklinde gösterilebilir.

Burada, p 'den sonraki kısım efektif mobilité,

$$\mu^* = \frac{Me}{kTn} \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right) \quad (2.35)$$

şeklinde gözönüne alınabilir ve sıcaklığa ve diğer faktörlere bağlı olarak değişir. En basit halde;

$$\mu^* = A\mu_c \frac{L}{\ell} \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right) \quad (2.36)$$

$$\sigma = A\sigma_c \frac{L}{\ell} \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right) \quad (2.37)$$

dir. Burada $\ell = \tau_p v_T$ (τ_p - relaksasyon zamanı, v_T - yüklerin sıcaklık hızı, μ_c - iletken yüklerin çapraz bölgelerdeki mobilitesi, σ_c - öziletkenlik ve A- yaklaşık olarak bire eşit bir parametre ve L- çapraz bağlı doğrusal bölgenin boyutudur ve yaklaşık olarak 40 Å dur).

2.3.2 İyon İletkenliği

Polimerlerde elektrik iletkenliğinin iyon mekanizmasının geçerliliği, Faraday'ın temel elektroliz kanununun uygunluğunun geçerliliğiyle kanıtlanır.

$$m = \frac{Mq}{ZF} = kq \quad (2.38)$$

Burada m- elektrodlerde açığa çıkan madde miktarı, q- elektrolitten geçen yük miktarı, Z- valans elektron sayısı, M- atom ağırlığı, F- Faraday katsayısı (96520 coulomb/mol) ve k- elektrokimyasal eşdeğerliktir. Bu denklemin doğruluğunun kanıtı, yüksek ohm'lu dielektrikler (yani polimerler) ($\gamma \leq 10^{-13}$ (ohm.m)⁻¹), düşük hassaslığından dolayı bilinen klasik metodlar yerine özel metodlar önerilmiştir. Bunun için iyonların kaynağı, hem makromoleküller hem de iyon içeren düşük moleküllü safsızlıklar olabilir. Eğer, polimerin iyonizasyon enerjilerinin 10 eV ve daha büyük, safsızlıkların ki ise 0.2 eV ve biraz daha büyük olduğu gözönüne alınırsa, genelde safsızlık seviyelerinde ki elektrik iletkenliği gözönüne alınmalıdır. Yine de, band teorisi ve eksponansiyel orantılılık geçerlidir.

2.3.3 Polimer Dielektriklerde İletkenlik ve Yıpranma Özellikleri

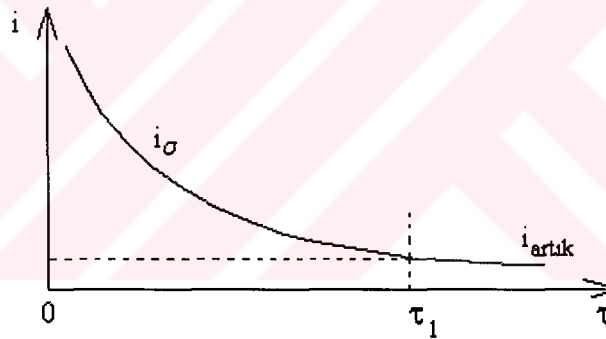
Gerilim-akım karakteristiğine uygun olarak elektrik akımının zamana bağlılığındaki (Şekil 2.15) i- τ çizgisinin azalan kısmına uygun olan $\sigma_{artık}$ öziletkenlik $J_{artık}$ ile aşağıdaki gibi ilişkilidir.

$$\sigma_{artık} = \frac{J_{artık}}{E} \quad (2.39)$$

Yüksek gerilimli polarizasyon olayları gözönüne alınarak temel elektrik iletkenliği σ_{temel} bulunabilir. Bu durumda omik olmayan iletkenlik oluşur ve bu omik olmazlık;

a) Polar grupların yönlenmesi ve serbest yüklerin örneğin kalınlığı boyunca homojen dağılmaması; b) Yüksek elektrik alanlarının etkisi altında olan örneğin dahilindeki elektronlar ve katotdan emisyonu uğramış elektronlar; c) Metal dielektrik sınırından polimerin hacmine elektrolitik katkıların geçmesiyle olan iyonların enjeksiyonu; d) Yük taşıyıcıların elektrik alanlarında gerilimlerinden dolayı mobilitelerinin artması; e) Zayıf bağlı olan iyon çiftlerinin yüksek elektrik alanından parçalanması ile ilgilidir.

Yukarıda açıklanan tüm mekanizmalar ve iletkenlik özellikleri polimerin yapısına, polarlığa, sıcaklığa, dış etkilere v.s. bağlıdır ve bunlar hakkındaki bilgiler klasik (iletkenlik, direnç, ϵ , $\tan\delta$ (kayıplar), kapasite ölçümleri v.s.) ve spektroskopik (ESR, fotoiletkenlik, radyasyon iletkenlik v.s.) ölçümlerden bulunabilir (Sajin, 1977, 1986).



Şekil 2.15 Elektrik akımın zamana bağlılığı (Sajin, 1977)

2.3.4 Polimerlerin Elektrik Alanda Uzun Süreli Yıpranma Olayları

Polimerlerin elektrik alanda uzun süreli yıpranma metodunu vermeden önce, bu olayın teorik temelini kısaca açıklayalım. Bu, olayın metodunun açıklanması için önemlidir. Bu bölümdeki uzun süreli yıpranmayı ve bundan sonraki bölümdeki ani delinme ile ilgili temel bilgi ve metodları Koykov ve Tsikin (1968) ve Sajinin (1990) kitaplarını referans alarak belirteceğiz. Bu referanslar eski tarihli olmalarına rağmen, literatürde bugüne kadar hem teorik açıdan bu konularla ilgili düşünceler değişmemiş, hem de metod sağlam bir temel üzerine oturtulmuştur.

Tezin sonraki bölümlerinde bu olay tartışılacak, hatta, bu kitaplardaki teorik ve deneysel denklemlerin 90'ların sonunda verilen makalelerde de aynı kalmış olduğu gösterilecektir. Bundan dolayı, tezin yapılmasında kullanılan metodlar da pratik olarak aynı olmuş ve deneysel sonuçların tartışılmasında da bu temel bilgiler gözönüne alınmıştır.

Yıpranmanın yani yaşam ömrünün sıcaklığa, elektrik gerilime ve elektrik alanı frekansına bağlılığının kanuna uygunlukları (Koykov vd., 1963; Barabanov vd., 1963) referanslarda polimer dielektrikleri olan PE, PS, PETF (polietilen teraftalat) ve PTFE ince filmleri için oldukça fazla araştırılmıştır. Literatürde olan belli bilgilere göre hatalar hesaplanmış ve $\tau_{orta} = \tau(E, T, \nu)$ grafikleri çizilmiştir. Bundan sonra τ_{orta} yerine sadece τ 'yu kullanacağız. $\tau = \tau(E)$, $\tau = \tau(T)$, $\tau = \tau(\nu)$ orantılıklarının deneysel ölçülmesi ve bu ölçümlerden dielektriğin kullanılma ve test süreçlerinde yaşam ömrü hesaplanır. Yayınlanmış referanslarda (Skanavi, 1958; Uaythed, 1957; Renne, 1959, 1963; Aleksandrov vd., 1961) $\tau = \tau(E)$ orantılığı için iki deneysel ifade kullanılmaktadır:

$$\tau = BE^{-m} \quad (2.40)$$

$$\tau = Ae^{-bE} \quad (2.41)$$

(2.40) ve (2.41) ifadelerinin logaritmaları alınırsa,

$$\log \tau = \log B - m \log E \quad (2.42)$$

$$\log \tau = \log A - bE \log e \quad (2.43)$$

yazılır. Burada A, B, m, b vs. deneylerden bulunan katsayılarıdır. Bu ifadelerden, $\tau = \tau(E)$ orantılığı, eğer E'nin farklı değerlerinde deneysel olarak bulunan τ 'nın sonuçları $\log \tau - f(\log E)$ orantılığı için doğrusalsa, bu orantılık (2.40) denklemini sağlar. Eğer, $\log \tau - f(E)$ orantılığında τ 'nın deneysel sonuçları doğrusal ise o zaman orantılık (2.41) denklemini sağlayacaktır. Deneysel sonuçlar $\log \tau - f(E)$ grafiklerinin doğrusal olmadığını, yani, (2.41) denkleminin kullanılamadığını gösterir. Fakat, $\log \tau - f(\log E)$ deneysel grafikleri ise ya bir ya da farklı eğimli iki doğrusal çizgi verir. Bu, $\tau - f(E)$ (2.40) denklemine uygun demektir ve grafikte iki veya daha fazla eğim varsa, (2.40) denklemi

$$\tau = B_i E^{-m_i} \quad (2.44)$$

dir. Burada, $B_1, m_1 E < E^* (\tau > \tau^*)$ ve $B_2, m_2 E > E^* (\tau < \tau^*)$ doğrunun bükülme noktasının parametreleridir. m katsayısı deneysel sonuçlardan ve (2.42) ile (2.43) denklemlerinden bulunur. Yani, çizilen $\log \tau - f(\log E)$ grafiğinin eğiminden $m = \frac{\Delta \log \tau}{\Delta \log E}$ olarak bulunur. Bu m katsayısı, istatistik ölçüler gözönüne alınarak daha az hatayla bulunmaktadır.

Birçok fiziksel parametrenin sıcaklığa bağlı olarak eksponansiyel orantılığı bellidir. Bundan dolayı, polimerlerin de elektrik alanda yaşam ömrünün sıcaklığa bağlılığını

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta W}{kT}} \quad (2.45)$$

deneysel ifade ile geçerli olduğu deneysel olarak kontrol edilmiştir. Burada τ_0 - eksponentin orantı katsayısı ve ΔW - aktivasyon enerjisidir. (2.45)'de ΔW , eV birimiyle ölçülür ve denklemin logaritması alınırsa,

$$\log \tau = \log \tau_0 + \frac{\Delta W}{kT} \log e = \log \tau_0 + \frac{5040 \Delta W}{T} \quad (2.46)$$

yazılır. Sonuçta, $\log \tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$ 'nin sonuçları doğrusal ise yaşam ömrünün sıcaklığa orantılığı (2.45) denkleminde tabi olacaktır. Çok sayıda polimer dielektriklerdeki gibi, sonuçlar bunu kanıtlamaktadır. Böylece, $E = \text{sabit}$ için (2.40) ve (2.45) denklemleri alınır. Bunlar birleştirilirse,

$$\tau = C E^{-m} e^{\frac{\Delta W}{kT}} \quad (2.47)$$

yazılır. Burada, m 'nin T 'ye bağlı olmadığı ama ΔW 'nin E 'ye bağlı olduğu düşünülmektedir. (2.47) denkleminde logaritma alırsak,

$$\log \tau = \log C - m \log E + \frac{\Delta W}{kT} \log e \quad (2.48)$$

olur. Bu denklem, katsayıların sayısına eşit sayıda deneylerle yazılırsa, o zaman $\log C$, m , $(\Delta W/k) \log e$ bulunur. Bu katsayıların (2.48) denkleminde yerine yazılmasıyla farklı polimerler için uzun süreli yıpranmadan sonraki elektrik alan değeri (E)'yi hesaplanabilir.

Örneğin: PE için;

$$\log \tau = 22 - 11.6 \log E + 6.5 \frac{10^3}{T} \quad (2.49)$$

PS için;

$$\log \tau = 29.2 - 9.91 \log E + 2.64 \frac{10^3}{T} \quad (2.50)$$

PETF için;

$$\log \tau = 23.4 - 13.8 \log E + 10.48 \frac{10^3}{T} \quad (2.51)$$

Bu hesaplanmış değerler, deneysel değerlerle karşılaştırılırken bu tür orantılıkların geçerli olduğu gösterilmiştir. Eğer deneysel sonuçlar iki eğimli doğrusal bir grafikte ifade ediliyorsa,

$$\tau_{hesaplamalı} = \tau_1 \left(\frac{E_1}{E} \right)^{m_1} e^{\frac{\Delta W}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (2.52)$$

yazılır. Burada τ_1 , belli bir E_1 ve T_1 için hesaplanmış değerdir.

Sonuçta, aynı şekilli denklemler ve deney metodları dinamik-mekanik özelliklerin ölçülmesi için önerilen ve Miller kurallarınca desteklenen denklemlere ve onların temelinde olan ISO, DIN, ASTM Standartlarındaki test metodlarına benzer (bak, sayfa 61) olduğu açıktır.

Aynı tür denklemlerin elektrik yıpranması için de geçerli olabileceği önerilebilir (Ragimov, 1988; Mamedov vd., 1999a; 1999b; 1999c):

$$\log \tau_E = \pm A' + D' \log E \quad (\text{Model 1})$$

$$\log \tau_E = \pm A' + \frac{B'}{T} \mp \frac{C'}{T} \log E \quad (\text{Model 2}) \quad (2.53)$$

$$\log \tau_E = \pm A' + \frac{B'}{T} \mp \frac{C'}{T} \log E + D' \log E \quad (\text{Model 3 or 4})$$

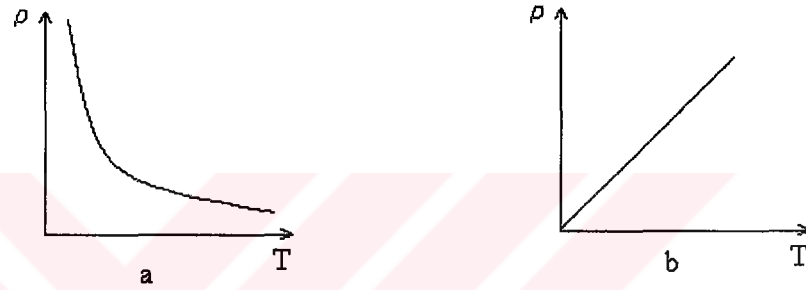
Uzun süreli elektrik yıpranma özellikleri için de aynı tür denklem ve metodlar 1995'den sonra yeniden yazılmış ve bu olay orijinal metinde tartışılacaktır. Bütün bunlara rağmen, bu denklemlerin dışında diğer bir denklemin, dinamik-mekanik özellikler için yazılmış Zhourkov denkleminin, benzerinin uzun süreli elektrik yıpranma özellikleri için daha geçerli olduğunu deneysel sonuçlarımızla kanıtlayacağız.

2.3.5 Dielektriklerin Delinme Mekanizmaları

Katıhaldeki dielektriklerin delinme süreci en azından iki aşamayı kapsar: Hazırlık (elektrik direncin kaybolması) ve son aşama (parçalanma aşaması). Bunlardan hazırlık aşamasının gelişmesi için üç genel delinme şekli önerilir. 1) Elektrik delinmesi: Dielektrikte iletkenlerinin konsantrasyonunun (yoğunluğunun) sel şekilli artmasına getiren ve güçlü elektrik alanda meydana gelen elektron süreçlerinin sonucudur. Bu tür delinmenin tipik özelliği, dielektrik homojen ve elektrik alan homojen dağılmışsa (Skanavi, 1958; Vorobyov ve Vorobyov, 1966; Frans vd., 1961) delinme geriliminin sıcaklıkla, örneğin kalınlığıyla ve gerilimi etkileyen süre ile zayıf orantılı olmasıdır; 2) Sıcaklık delinmesi: Dielektrik kayıplar hesabına dielektrikte şiddetli ve artan sıcaklık ayrılması nedeniyle. Bu tür delinmenin tipik özelliği, delinme geriliminin sıcaklık arttıkça eksponansiyel azalması ve bu sırada dielektriğin aktif direncinin karekökü ile azalmasıdır; elektrik alanına maruz kalma süresinin τ_m (küçük değerlerinde) delinme geriliminin karesiyle ters orantılığı; Dielektriğin sürekli ısınması (bu olay hem sıcaklığın artması ile doğru, hem de dolaylı yolla, yani, zamana bağlı olarak), iletkenliğin ya da dielektrik kayıpların artması ile belirlenebilir (Skanavi, 1958; Vorobyov ve Vorobyov 1966); 3) Delinmenin elektrokimyasal şekli (elektrik yıpranması): Bu delinme elektrik alanının ya da havada elektrik boşalmasının etkisi altında dielektrikte gelişen fiziksel ve kimyasal yapıların değişmesiyle oluşur (Koykov ve Tsikin, 1968). Elektrik yıpranması elektrik ve sıcaklık delinmesine oranlı olarak elektrik geriliminin daha küçük değerlerinde oluşur. Bütün bu durumlarda elektrotları etkileyen U geriliminin etkileme anından delinme anına kadar geçen süreye yaşam ömrü denilir ve yaşam ömrü, U arttıkça ve çoğu durumda sıcaklık arttıkça da azalır.

Delinmenin yukarıda belirtilen ve birbirinden tamamiyle farklı olan üç türü dışında, delinme türleri de vardır. Bunlardan elektromekanik (Stark ve Garton, 1955), elektrotermomekanik (Skanavi, 1958) v.s. göstermek mümkündür. Fakat, bu mekanizmalar bugüne kadar gelişmemiştir. Bu üç delinmeden herhangi birinin oluşması, sadece dielektriğin doğasına değil, aynı zamanda örneğin test metoduna da bağlıdır. Eğer, çok küçük zaman aralığında (10^{-5} - 10^{-6} s veya daha küçük) elektrotlara puls şeklinde gerilim uygulanır, testler gaz veya sıvı ortamındaki elektrot kenarlarında boşalmalar olmayacak şekilde yapılır ve diğer yan olaylar iptal edilirse, o zaman delinmenin elektrik şekli oluşabilir. Eğer, dielektriğin öziletkenliği yüksek ve sıcaklıkla keskin olarak değişirse, örneğin gerilime maruz kalma süresi büyükse (birkaç dakika, saniyeler yada küçük boyutlu örnekler için saniyenin onda, yüzde kısımları ise) dielektriğin sıcaklık delinmesi oluşabilir. Nihayet, gaz ve organik

yalıtkanda kısmi boşalmaların iptali için bir önlem alınmıyorsa, dielektriğin 3.tür delinmesi yani, elektrik yıpranması oluşabilir ve bunun sonucunda, çok uzun sürede dielektriğin parçalanması (tam delinmesi) meydana gelir. Teknik açıdan 3.tür delinme, daha doğrusu elektrik yıpranmasının kanuna uygunluğunu izlemek daha önemlidir, çünkü, bu şartlarda en fazla bu tür delinme polimerin yani dielektriğin kullanılma süreçlerinde oluşur. Bunun dışında polimerin oranlı yüksek sıcaklıklarda kullanılması nedeniyle delinme gerilimlerinin değerini, sıcaklık delinmesi oluşmayacak şekilde ayarlamak gerekir. Bilimsel açıdan ise, bu tür delinmede polimerin elektrik dayanıklılığının maksimum değerlerini bulmak önemlidir. Bu belirtilen testler doğru ve alternatif akımların kullanılma gerilimlerinde yapılır. Eğer etkileyen gerilim büyük ve çok kısa süreli ise, o zaman çok çok büyük gerilimler oluştuğu için polimer dielektriğinin elektrik dayanıklılığının puls şeklindeki gerilimi kullanılmalıdır.

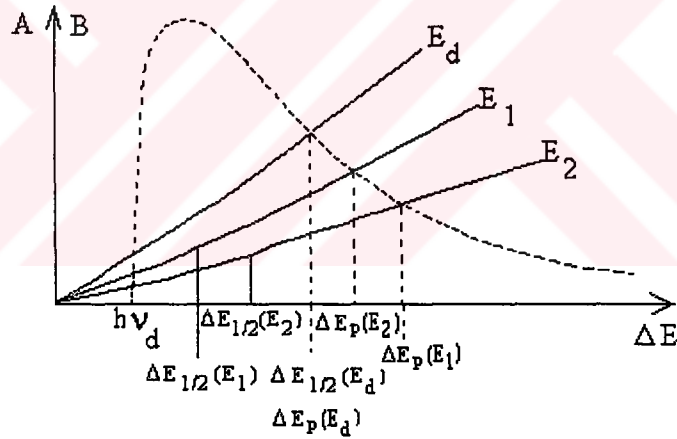


Şekil 2.16 a- Yarıiletkenler, b- İletkenler için özdirencin sıcaklığa bağlılığı (Sajin, 1977)

Yarıiletkenlerde genelde (klasik teoride) özdirencin sıcaklığa bağlı olarak eksponansiyel azalması karakteristiktir (Şekil 2.16). Bu geliştirilmiş Brillouin Bölge teorisi (Şekil 2.11) ile desteklenmiş ve taşıyıcıların valans ve safsızlık seviyelerden iletkenlik seviyelerine geçme mekanizması ile izah edilmiştir. Benzer bir teoride, dielektriklerde elektrik delinmesi için kabul edilmektedir. Araştırmacıların çoğu elektrik delinmesinin elektronlar tarafından maddenin darbeye iyonlaştırılma mekanizmasını kabul etmiştir. Bu teori, darbe sonucunda iletkenlik bandında elektron yoğunluğunun artmasını gözönüne alır ve aşağıdaki gibi izah edilir:

İletkenlik bölgesinde olan elektron aynı anda bir taraftan elektrik alanından A enerjisini alır, diğer taraftan ise örgü titreşimleriyle çarpışmada B enerjisini ısı şeklinde dielektriğe verir. Eğer $A > B$ ise elektron elektrik alanında sürekli olarak enerjisini artırır ve iletkenlik bölgesinin dibine oranlı olarak bir ΔE enerjisi (artık enerji) kazanır. ΔE , iyonizasyon enerjisi (I)'ya eşit (bu ise, yasak band genişliğine eşittir) ve büyük olduğunda bu elektron, valans bandındaki (dolmuş) elektronuna enerjisini vererek onu iletkenlik bandına atabilir ve böylece

iletkenlik bandındaki elektron yoğunluğu hızla artar yani darbeye elektron bombardımanının seli oluşur. $A=f(E, \Delta E)$ ve $B=f(\Delta E)$ fonksiyonları tahmini metodlarla katıhal dielektrikte elektronların özel durumunu gözönüne almakla kuvantum mekaniğine uygun olarak hesaplanır. Farklı araştırmacıların kullandığı farklı yaklaşımlar, farklı sonuçlar verir ama genelde, $A=f(E, \Delta E)$ ve $B=f(\Delta E)$ 'nin Şekil 2.17'de şematik olarak gösterilen grafikleri gözlenir. Elektronun örgüye verebildiği minimum enerji, örgü titreşimlerinin kuvantuma olan $h\nu_d$ fonon enerjisine eşittir (burada ν_d örgü titreşimlerinin debay frekansıdır). Bundan dolayı, $\Delta E > h\nu_d$ durumunda $B=0$ olur yani, elektronun örgü titreşimleriyle çarpışma zamanı enerji kaybı olmuyor. $\Delta E > h\nu_d$ iken, elektron enerji kaybı B hızla artar, elektronun enerjisi $h\nu_d$ 'den birkaç defa büyükse, maksimuma ulaşır, sonra ise ΔE arttıkça azalmaya başlar. Çünkü, elektronun hızı arttıkça, fononlarla çarpışma olasılığı azalır. A değeri ise, tersine, ΔE arttıkça sürekli artar. Bu artış, ayrıca elektrik alanı şiddeti E 'nin artmasıyla da oluşur. $A=f(E, \Delta E)$ ve $B=f(\Delta E)$ grafiklerinin E 'nin belli bir değerinde kesişme noktası $\Delta E = \Delta E_p$ enerjisine uygun gelir; $\Delta E > \Delta E_p$ ise dielektriğin iletkenlik bandında elektron zamana bağlı olarak hızlanır, $\Delta E < \Delta E_p$ durumunda ise, yavaşlar. ΔE_p 'nin değeri E arttıkça azalır (Şekil 2.17).



Şekil 2.17 $A = f(E, \Delta E)$ (—) ve $B = f(\Delta E)$ (-----) orantılıklarının şeması ve delinme kriteri olan $\Delta E_{1/2}(E_d) = \Delta E_p(E_d)$ (Sajin, 1977)

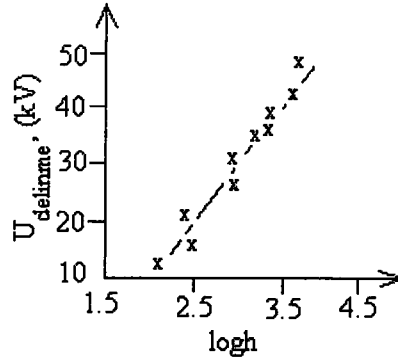
Elektronlar vasıtasıyla darbe ile iyonizasyon teorisinin amacı herşeyden önce delinmenin kriterini belirtir. Yani, elektron enerjisinin $\Delta E = \Delta E_p$, yani $A = B$ şartına uygunluğunu göstermektir. Bu şart, elektrik delinmesinin gelişmesini gösteren şarttır. Bu konuyu ilk defa Hippel ve Fryölih (Skanavi, 1958) formal düşünceler temelinde çözmüştür. Hippel'e göre, elektrik delinmesinin gelişmesi için $A = B$ şartı iletkenlik bandındaki bütün elektronlar için (yani küçük enerjili elektronlar için de) geçerli olmalıdır. Fryölih ise, tersine, $A = B$ şartı

yalnız enerjisi iyonizasyon enerjisine yakın olan hızlı elektronlar için geçerli olduğunu belirtmiştir. Dielektrikte çok yüksek enerjili elektronlar olabildiğinden, Hippel'in şartı delinmenin gelişmesi için geçerli fakat, tam yeterli değildir. Diğer taraftan dielektrikteki darbe ile iyonlaşma sonucunda bir hızlı elektron yerine iki daha yavaş elektron oluştuğundan, Fryölih'in şartı delinme gelişmesi için geçerli değildir. Çünkü, bu durumda dielektriklerde elektron selinin oluşması mümkün değildir (Çuyenkov, 1954). Bunları gözönüne alarak Axiezer ve Lifşits (1940), dielektrikte darbe ile iyonlaşma sonucunda olan elektron artışı konusunu dielektriklerin iletkenlik bandında olan bütün elektronlar için yazılabilen Boltzmann kinetik denklemini temel alarak çözmeyi önermiştir. Bu teorinin tam gelişmesini 1950'lerde Geller, Frans, Yamaşıta ve Vatanabe, Çuyenkov (Skanavi, 1958; Çuyenkov, 1956) yapmışlardır. Bu teoriye göre dielektriğin iletkenlik bandındaki elektronlar için kinetik denklemler, elektronların örgü titreşimlerinde frenlenmesi, elektrik alanında hızlanması, sonra çarpışma ile iyonlaşması ve elektronların rekombinasyonunu (yani, elektronların dolmuş baddan iletken banda geçmesi ve tersine) şartları için de çözülmüştür. Bu durumda öyle bir $E = E_d$ elektrik alan değeri bulunur ki, bu, alanın minimum değeridir ve bu değerin üstündeki değerlerde iletken bandındaki elektronların yoğunluğu zamana bağlı olarak, yavaş elektronların rekombinasyonuna rağmen, artmaya başlar. Diğer taraftan Fröhlich (1947), elektrik delinmesinde tuzaklarda olan elektronlarında rolünü ve iletkenlik bandındaki elektronların lokal seviyelerde olan elektronların yüksek yoğunluk durumunda, bu elektronlarla karşılıklı etkide olmasını fakat, örgü titreşimleriyle olmamasını gözönüne almayı önermiştir. Sonuçta, elektronun temel sıcaklığı artar ve belli seviyelerdeki bağlı elektronlar daha yüksek lokal seviyelere geçerler. Bu teoriye göre, delinme gerilimi sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak azalmaktadır.

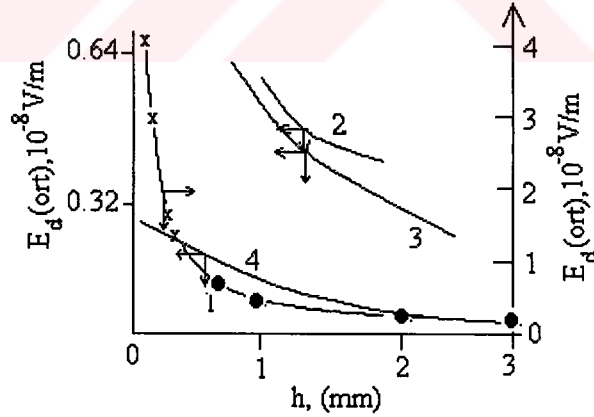
$$E_d = C \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right) \quad (2.54)$$

Burada, C eksponentin orantı katsayısı, ΔE ise iletken bandının dibi ile ortası arasındaki mesafe yani, uyarılmış elektronlar yerleşen daha yüksek lokal seviyelerin ortasıdır. Dielektrikler sırasında yukarıda söylenilen bu tür elektromekanik delinme de burada daha önemli rol oynayabilir.

Anlaşıldığı gibi yıpranma, delinme ve parçalanma mekanizmaları ve bunların gerilim ve sıcaklığa bağlılıkları polimerin kimyasal yapısına, türüne, örneğin kalınlığına, yukarıda belirtildiği gibi deney şartlarına ve safsızlıkların miktarına bağlıdır. Bunlara bağlı olarak yukarıda açıklanan mekanizmaların herbiri geçerli olabilir ve hem elektron hem de iyon geçirgenliği oluşabilir. Şekillerde (Şekil 2.18, 2.19) delinme geriliminin, örneğin kalınlığına bağlılığı verilmiştir (Watson vd., 1965; Mason, 1951; Ber, 1967).



Şekil 2.18 PE'de delinme geriliminin örneğin kalınlığına (μm 'lerle) bağlılığı: x- 293K'de transformatör yağında standart elektrodlarla ölçülmüştür; elektrodun eğrilik yarıçapı $75\mu\text{m}$ ve elektrik dayanıklılığı 3.10^8V/m iken standart denklemden (Watson vd., 1965; Mason, 1951) hesaplanmıştır



Şekil 2.19 Örneğin kenarlarında boşalma oluşurken elektrik dayanıklılığının örneğin kalınlığına bağlılığı: 1- PE (x- Ber, 1967) •- Lakernik ve Şarle, 1958; 2- tavlansız PS (Ber, 1967); 3- tetrafloretilen (TFE) ve hekzaflorpropilenin kopolimeri (Ber, 1967); 4- getinaks (Ber, 1967)

2.3.5.1 Isı Delinmesi

Isı delinme zamanı; 1) Bir U delinme sonsuzluk geriliminden sonraki gerilimlerde ısı denge durumu oluşmadığından bu süreç oluşur. 2) Dielektriğin sıcaklığının bütün kalınlık boyu aynı olduğu zannedilip ve genelde ayrılan ısı miktarı Q_A

$$Q_A = \frac{U^2}{R} = \left(\frac{U^2 S \sigma_0}{2h} \right) \exp(a(T - T_0)) \quad (2.55)$$

Burada $\sigma = \sigma_0 \exp(a(T - T_0))$ polimerin iletkenliği, $2h$ - örneğin kalınlığı ve σ_0 - iletkenliğin $T = T_0$ sıcaklığındaki değeri, S - elektrodların kesit alanı, T_0 - ölçüm yapılan ortamın sıcaklığıdır.

Uzun süreli elektrik yıpranmasında incelemenin birkaç mekanizması vardır. Son zamanlara kadar kullanılan fakat, tartışılan teorileri kısa olarak açıklayalım. Genelde elektrik yıpranmasının elektrik alana bağlılığı iki tür denklemlerle yazılır ve eksponansiyel ifade ile gösterilebilir (2.40) ve (2.41). Burada A , B , m , b v.s. deneylerden bulunan katsayılarıdır. (2.42) ve (2.43) denklemlerinden görüldüğü gibi birinci teori, $\log \tau$ 'nin $f(\log E)$ 'ye bağlılığı doğrusal ise ikinci mekanizma kullanılmalıdır. Son 30-40 yıldır yapılan çok sayıda deneysel sonuçlar ya birinci mekanizmanın ya ikinci mekanizmanın doğru olduğunu gösterir.

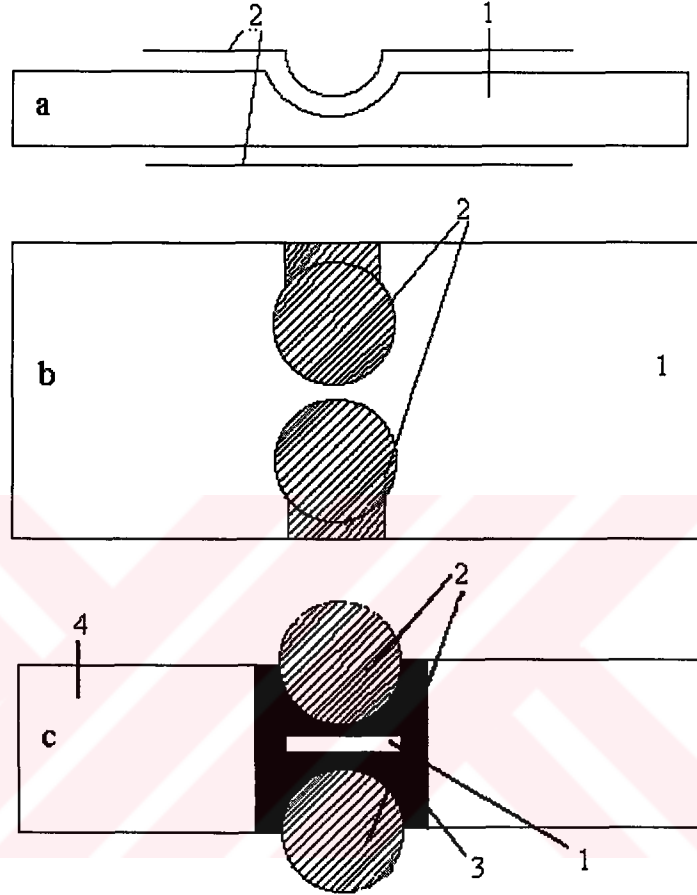
2.3.5.2 Polimerlerin Homojen Elektrik Alanda Delinmesi

Polimerlerin delinme gerilimi deney şartlarına bağlıdır. Bu açıdan polimerlerin iki tür delinmesini açıklayalım:

Delinmenin fiziksel araştırılması ve polimer yalıtkanının teknik delinme testleri: Teknik delinme testlerinde standart olarak kullanılan elektrod tekniği, yeteri kadar elektrik alanının homojenliğini sağlamaz, hava kabarcıklarını tam olarak iptal etmez ve elektrod kenarlarında oluşan boşalmaları yani, “kenar etkileri” önlemez. Bu şartlarda delinme geriliminin değerleri daha düşük alınır. Neticede, bu tür testler yalnız polimer yalıtkanının pratik kullanılması için daha yararlı fakat, fiziksel araştırma için ise güvenli değildir.

Fiziksel araştırmalar için elektrik alanının homojenliğini sağlamak ve elektrodların kenarlarında oluşan boşalmaların delinme gerilimine etkisini iptal etmek gerekir. Bundan dolayı, Oakes'in (1949); Austen ve Pelzer'in (1946); Artbauer ve Griac'ın (1966); Andres ve

Fisher'in (1973) çalışmalarında özel konstruksiyona sahip örnekler kullanılmıştır. 1.tür örneklerde polimer tabakasının bir tarafına metalik küre baskısı vasıtasıyla çukur açılır. Bu çukurun çapı, örneğin h kalınlığından çok büyüktür (Şekil 2.20a). 2.tür örneklerde iki küresel elektrod silindirik polimer örneğine tam eritilerek birleştirilmiştir (Şekil 2.20b). Bu sırada delinme, örneğin en ince yerinde oluşur.



Şekil 2.20 Homojen elektrik alanında polimerlerin elektrik yıpranmasını ölçmek için örneklerin şematik görünüşü: a- çukurlu örnek, b- eritilerek birleştirilen örnek ve c- dış küresel elektrodlarla olan örnek. 1- Test yapılan polimer; 2- elektrodlar; 3- epoksit mumu; 4- organik cam kılıf (Sajin, 1977)

Bu sonuncu metod polimer tabakaları için geçerli değildir. Bundan dolayı, polimer tabakaları test edilirken, iki küresel elektrod arasına yerleştirilirler (Şekil 2.20c- McKeown, 1965). Bu durumda elektrodların dokunma noktasının çevresinde olan boş alan sıvı dielektrikle doldurulur ki, bu kısım da sonradan katı hale gelir. Bunun sonucunda, hava kabarcıkları önlenir ve kenarlardan olan boşalmalar meydana gelmez.

Bazı yazarlara göre, bu şartlarda $E_d = U_d/h$ 'ın değerleri polimerin hakiki ("dahili") elektrik dayanıklılığını gösterir. Çünkü, E_d yaklaşık olarak örneğin kalınlığına, dış ortama ve elektrodların polarlığına bağlı değildir. Fakat, elektrodların malzemesi ve çukurun yapıma kalitesi (bak. Şekil 2.20a), E_d 'yi etkiler (Vorobyov ve Vorobyov 1966; Oakes, 1949). Diğer taraftan, farklı örnekler için alınan E_d değerleri birbirlerinden biraz farklıdır. Bundan dolayı, polimerlerin delinme testlerinde, tamamen aynı şartlarda çok fazla miktarda örnek ölçülmeli, istatistik olarak incelenmeli ve E_d 'nin en tipik değerleri alınmalıdır. Maalesef farklı yazarlar, farklı istatistik inceleme metotları seçtiğinden (ya ortalama aritmetik (Oakes, 1949; Austen ve Pelzer, 1946), ya E_d 'nin toplumunun medyanı (Artbauer, 1966) ya da E_d 'nin $\Psi = 0.9$ olasılığındaki değerleri (Vorobyov ve Vorobyov, 1966) E_d 'nin polimerler için dağılımı normal, logaritmik normal ya da iki kat eksponansiyel olabilmektedir.

Polimerlerin elektrik dayanıklılığı, sıcaklığa ve test yapılan gerilimin frekansına bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda polar polimerler daha yüksek elektrik dayanıklılığına ($11 \cdot 10^8$ - $15 \cdot 10^8$ V/m), polar olmayan polimerler ise daha düşük ($5 \cdot 10^8$ - $7 \cdot 10^8$ V/m) elektrik dayanıklılığına sahiptirler. Sıcaklık arttıkça çoğu polimerler için E_d 'nin değerleri önce çok az değişir ve sonra ise kesin olarak azalır (2-5 ve daha fazla, eğer camsı geçit sıcaklığına yaklaşırsa- amorf polimerler için, ve erime sıcaklığına yaklaştıkça- kristal polimerler).

Polimerlerin elektrik dayanıklılığının sıcaklığa bağlılığı polimerin sertliğini arttırdıkça önemli ölçüde değişir. Örneğin; radyasyon sonucunda PE crossling (dikiliyor) olur ki, bu da esneklik modülünün artmasına ve bundan dolayı elektrik dayanıklılığın da yüksek sıcaklıkta artmasına neden olur.

Polimerlerin elektrik dayanıklılığı örneğin kalınlığına da bağlıdır (Watson vd., 1965). $E_d = f(h)$ orantılığı PE için sabit alanda hem de puls elektrik alanda oda sıcaklığında, hem E_d 'nin maksimal değerleri, hem de orta değerleri h 'nın 450 μm 'den 25 μm 'ye kadar azaldığında %20 - % 40 kadar artar, fakat, E_d 'nin minimum değerleri h 'ya bağlı olmaz. Diğer makalede ise h 'nın 30 μm 'den 5 μm 'ye azalması durumunda PMMK ve selüloz için E_d 'nin daha kesin artması gözlenilmiştir (Inuishi ve Powers, 1957). Bu yazarlar, polimer tabakalarının kalınlığının 1 μm ve onun altındaki değerlerinde E_d 'nin değişmesini iyi inceleyememiştir. Böylece, E_d 'nin değerleri polimer malzemeleri için test örneğinin kalınlığına bağlıdır ve her test zamanı bu durum gözönünde bulundurulmalıdır.

Şimdi, polimerlerin homojen elektrik alanında delinme mekanizması hakkında biraz ayrıntılı bilgiler verelim. Yukarıda açıklandığı gibi, polimerlerin elektrik dayanıklılığının sıcaklığa bağlılığını açıklamak için amorf maddelerin delinmesi hakkında Fröhlich (1947) teorisi kullanılırdı. Bu teoriye göre, sıcaklık arttıkça polimerin elektrik dayanıklılığı eksponansiyel olarak azalmalıydı. Fakat, Fröhlich'in teorisi, polimerin elektrik dayanıklılığının sertliği arttıkça azalmasını, hem de yüksek sıcaklıklarda gerilimin etki süresinin artmasıyla azalmasını izah edemiyordu. Buna göre de, son zamanlarda, yüksek sıcaklıklarda polimerlerin elektromekanik delinmesi düşüncesini daha fazla desteklenmeye başlandı (Stark ve Garton, 1955; Inuishi ve Powers, 1957; Dimitriyevsky ve Merkulov, 1971). Fakat, deneyler sonucunda bu düşünce tam ispatlanmamıştır.

E_d 'nin sıcaklığa bağlı olarak kesin azalması ve $E_d = f(\tau)$ 'nin yüksek sıcaklıklarda mevcut olması dielektriklerin ısı delinmesinin tipik özelliğidir. Buna göre de, son zamanlarda, polimer malzemelerinin yüksek sıcaklıklarda delinmesi ısı delinmesi olarak değerlendirilir. Örneğin, bir dizi polimerlerde, delinme süresinde sıcaklık artırılarak delinmedeki önemi gösterilmiştir (Wilkelnkemper vd., 1974). Lawson (1965), PE'nin öz direncinin sıcaklığa ve elektrik alana bağlılığını inceleyerek sonraki hesaplamalarla delinme şeklinin ısı delinmesi olduğunu göstermeye çabalamıştır. Fakat, hesaplama denklemleri çok yaklaşıktır. Bu denklemler ısı delinmesi teorisine göre daha netleştirilir ve öz direncin sıcaklığa ve elektrik alana bağlılığı

$$\rho = \rho_0 \left(\frac{E}{E_0} \right)^m \exp(a(T - T_0)) \quad (2.56)$$

şeklinde kabul edilirse, E_d için

$$E_d = E_0^{2+m} \sqrt{\frac{2\alpha_T}{e a \rho_0 E_0^2 h}} \quad (2.57)$$

denklemleri alınır. Bu denklemlerde ρ_0 , E_0 , m ve T_0 , E ve T 'ye bağlı olmayan parametreler, α_T ise polimerin yüzeyinden ısı transferini karakterize eden katsayıdır. Bu denklemlerden hesaplanmış deneysel sonuçlar PE ve PS için yüksek sıcaklıklardaki E_d 'ye yakındır ve buna göre de bu tür polimerler için ısı delinmesi düşüncesi anlamsız değildir. Artbauer'in çalışmalarında ise polimerde olan serbest hacmi gözönüne almanın daha önemli olduğu gösterilmiştir. Fakat, onun da düşüncelerinde tartışmalı kısımlar çoktur. Örneğin, elektron klasik ve kesin olarak elektrik alan yönünde hareket eden parçacık gibi kabul edilmektedir ki,

bu da doğru değildir. İkincisi ise, elektrik alanının alan tek bir elektronun darbe iyonizasyonu oluşabileceği şartıyla hesaplanmıştır. Fakat, darbe iyonizasyonu için elektron selinin oluşması, yani, çok sayıda boş hacimlerin olması gerekir. Böylece, bu teorileri geliştirip, toparlarsak aşağıdaki düşünce meydana çıkmaktadır. Elektrik delinmesinin mekanizması karmaşıktır ve şu ana kadar tam olarak incelenmemiştir. Orijinal metinde deneysel sonuçlar temelinde açıklayacağımız düşünceye göre, elektrik alandaki polimerin delinmesi için tek bir olay değil, birkaç faktörün aynı anda etkisi gözönüne alınmalıdır. Bu tartışmayı, deneysel sonuçları incelerken daha da ayrıntılı vereceğiz.

Homojen olmayan elektrik alanlarında polimerin delinmesini incelemek için eğrilik yarıçapı küçük olan elektrodlar kullanılır. Bu sırada örneğin kalınlığının küresel elektrodun yarıçapına oranı arttıkça alanın homojensizliği artar. Bunun da yanısıra buna benzer birçok olumsuz olaylar oluşabilir. Bundan dolayı, biz kendi deneylerimizde bu tür elektrodlar kullanmadık, aşağıda açıkladığımız gibi, büyük çaplı tabaka elektrodları kullandık. Literatürden belli olduğu gibi, elektrik alanı bütün elektrodlar arası uzayda homojene çok yakındır ve çoğunlukla elektrodların kenarından olan boşalmalar oluşmaz. Bu olayın daha belirgin oluşmaması amacıyla bazen örnekler elektrodlarla beraber sıvı dielektriğe (transformatör yağı) daldırılmıştır (Sajin, 1977, 1986).

3. ÖLÇÜ METODLARI VE ÖRNEKLER

3.1 Dinamik- Mekanik Özelliklerin Ölçülme Metodu

Polimerlerin yıpranma mekanizmalarından yıpranmanın, farklı dış faktörlerin ayrı ayrı ve aynı anda etkisi altında olduğu bellidir. Polimerlere elektrik yıpranması süresinde aynı anda hem mekanik gerilme hem de elektrik gerilim etki ederken, elektrik boşalması sırasında oluşan ısılanmanın etkisi de meydana gelir. Bundan dolayı, polimerlerin elektrik yıpranmasını aynı anda mekanik gerilmenin etkisiyle de incelemek gerekir. Tezde bu tür incelemeler de yapılmış ve mekanik yıpranmanın ölçülmesi metodu da kullanılmıştır. Aynı zamanda deneysel sonuçlar Avrupa ve Uluslararası Standartlar açısından da incelenmiştir. Bu nedenle bu bölümde, bu tip deneysel araştırmaların yöntemlerinin incelenmesine yer verilmiştir. Aşağıda bunlar hakkında kısa bilgiler verilmektedir.

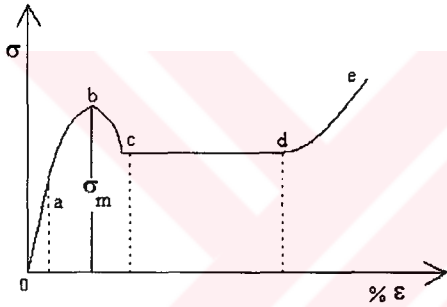
Örneğin dış kuvvetlerin etkisiyle atomlar, moleküller, iyonlar,.. v.s. arasındaki bağların kırılması sonucunda kısımlarına ayrılmasına *parçalanma*, parçalanmaya karşı gösterdiği dayanıklılığı ise *mekanik direnç* denir. Parçalanma gevrek ve plastik olmak üzere iki çeşittir. Örnekte dış kuvvetlerin etkisiyle oluşan deformasyonlar esnek deformasyonlar ise, yani, tersinirse, gevrek parçalanma gözlenir ve σ_{gevrek} gerilimi ile tayin edilir. Plastik parçalanma, yapı elementlerinin yer değiştirmesi sonucunda meydana gelir. Deformasyonlar oluşurken karakteristik özellikler gösterirler. Bu deformasyonlar amorf polimerlerde bazen tersinir olur, kristal malzemelerde ve düşük moleküllü camlarda ise tersinir olmaz.

Deformasyon sırasında örneğin boyutları değişir. Örnekte oluşan gerilme hesaplandığında etkileyen kuvvetin her andaki kesit alanına oranını bulmak mümkündür. Böylece, gerçek gerilme değeri bulunur. Fakat, endüstride, bazen polimerin dayanma özellikleri kuvvetin etki etmeden önceki örneğin kesit alanına oranı ile ifade edilir. Bu orana *şartlı gerilme* denir. Polimerlerin parçalanma anındaki deformasyonuna (oranlı uzamasına) *maksimum oranlı deformasyon* ($\epsilon_{\text{kırılma}}$) denir. Bu değer polimerin yapısına, faz ve fiziksel durumuna bağlıdır. Örneğin, esnek polimerin kırılma anındaki uzaması %1000'lere ulaşır. Diğer taraftan ϵ_k dış faktörlere de yani, sıcaklığa, deformasyon türüne, gerilmenin etkileme hızına v.s. bağlıdır. Kırılma anındaki gerilmeye parçalanma gerilmesi, kırılma gerilmesi σ_k veya kırılma dayanıklılığı denir. Deney şartlarına bağlı olarak cisimde farklı deformasyonlar oluşabilir. Örneğin, σ 'nın ya da ϵ 'nin sabit değerinde statik şartlardaki deformasyon, deformasyona

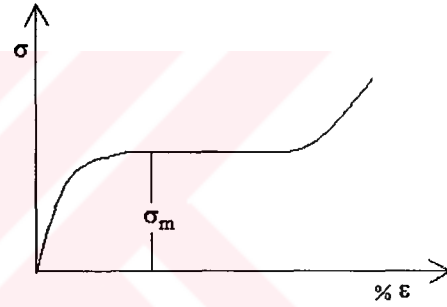
neden olan kuvvetin etkileme süresi (dış kuvvetin etkisiyle örnek kırılana kadar geçen süre) ile değerlendirilir. Bu değere *dayanıklılık süresi* denir ve τ_k statik yorulma olarak adlandırılır. Kuvvetin zamana bağlı olarak değiştiği dinamik şartlardaki parçalanma dinamik yorulma olarak adlandırılır. Eğer malzemeyi etkileyen kuvvet 5-20 m/dak. ve daha büyük hızla değişiyorsa, bu tür parçalanmaya *darbe ile parçalanma* ve parçalanmanın her birim yüzey alanına harcanan enerji değerine, *özel darbe viskozitesi* denir. Dinamik halde kuvvet defalarca etki eder ve örnek parçalanır. Bu olay yorulma veya örneğin yorulmaya dayanıklılığı olarak bilinir.

Dış faktörlerin dışında polimerin dayanıklılığı iç özelliklerine özellikle, yapısına (yani, polimerin işlem süreçlerine, sentez süreçlerine v.s.) bağlıdır.

Parçalanma türlerinden gevrek parçalanmayı, camabenzet polimerin mekanik gerilmesi ile esnekliğine bağlı eğrilerini açıklayarak kısaca inceleyelim.



Şekil 3.1 Camabenzet polimerin boyun oluştuğunda ki σ 'nın $\% \epsilon$ 'ye bağlı grafiği (Mikaylov vd., 1977)



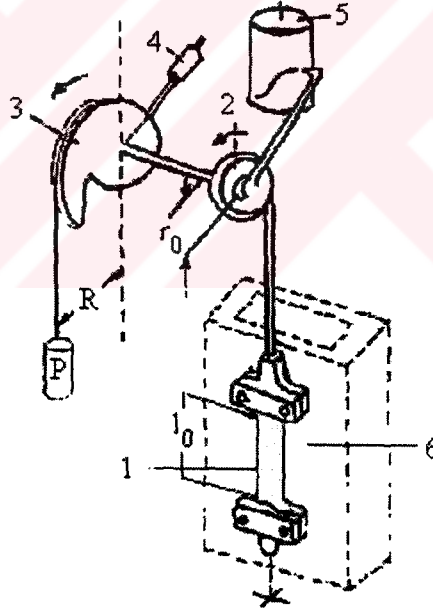
Şekil 3.2 Camabenzet polimerin boyun oluşmadığında ki σ 'nın $\% \epsilon$ 'ye bağlı grafiği (Mikaylov vd., 1977)

Bu eğriler Oa, ab, bc, cd, de olmak üzere beş ayrı bölgeden oluşmaktadır. Oa- Küçük deformasyonların görüldüğü Hooke Bölgesi'dir; ab- Çok büyük gerilmenin (σ_m - mecburi esnekliği oluşturan gerilme) etkisi ile çok büyük deformasyonun olduğu mecburi esneklik bölgesidir. Kuvvet kaldırılrsa bile deformasyonun dönme hızı çok küçük olur ve camabenzet durumda kayıp olmaz ($T < T_c$), fakat $T > T_c$ 'de polimer kendi haline döner, yani, camabenzet polimerlerin deformasyonu her zaman tersinirdir. Camabenzet polimerlerin deformasyonuna *soğuk çekme* veya *çekilme* denir. Gerilme arttıkça bir süre sonra örneğin en kesiti küçülerek boyun oluşur ve deformasyon artar (bc bölgesi). Boyun oluşuktan sonra ise $\sigma = \text{sabit}$ iken örneğin tamamında etkili olur (cd bölgesi). Gerilmenin b noktasındaki değerine *mecburi esnekliğin sınır değeri* denir. de bölgesi, boyunun örnek hesabına son uzamasına uygundur.

Sıcaklık arttıkça σ_m artar. Çünkü, zincirlerin yeniden gruplaşması için daha büyük gerilmeler gerekir. Eğer, yaşam ömrü (dayanıklılık süresi) σ_m 'den büyükse, örnekte mecburi esnek deformasyon oluşur. Fakat, öyle bir düşük sıcaklık ve zincir kısımlarının yeniden gruplaşması için gerilmenin değeri öyle küçük yaşam ömrüne uygun olur ki (çok küçük sıcaklıklarda) $\sigma_m = \sigma_{\text{gevrek}}$ olur ve örnek gevrek parçalanır. Bu sıcaklığa *gevrek parçalanma sıcaklığı* ya da *gevrekleşme sıcaklığı* denir ve T_g ile gösterilir. T_g sıcaklığında σ_m 'nin sınır değeri σ_g 'ye eşit olmaktadır. σ_m 'nin değeri ise polimerin yapısına yani, moleküllerarası karşılıklı etki enerjilerine, makromoleküllerin istiflenme yoğunluğuna ve molekül kütlesine bağlıdır.

Önce Griffiths (1921), sonra ise Aleksandrov ve Zhourkov (1933), dayanıklılığın (2.9) ve (2.10) denklemlerini, daha sonra Frenkel ve Eyring (2.11) denklemini vermişlerdir.

Örneklerin yük altında dayanıklılığının ölçülmesi yani, dinamik-mekanik özelliklerini incelemek için: Archimedes kanununa dayalı yüzen cisim mekanizması veya örneğin kesit alanı değişirken σ 'sının sabit kalmasını sağlayan manivela (kaldıraç) cihazı (Şekil 3.3) kullanılır.



Şekil 3.3 Dinamik-mekanik deneylerin yapıldığı manivela- kaldıraç cihazı. 1-Örnek, 2- Örneğin asıldığı sert çubuğun bağlandığı r_0 yarıçaplı silindir, 3- Manivela kaldıraç, 4- Manivelayı dengeleyen yük, 5- Grafik kağıdına esnekliği yazan saat mekanizması, 6- İzolasyon ünitesi (Zhourkov ve Tomaşevskiy, 1966; Tomaşevskiy ve Slutsker, 1963)

İkinci tip yani, manivela- kaldırıcı cihazı, hem çekme hem de Zhourkov deneylerini kullanmakla çekmenin farklı hızlarında, gerilmelerinde ve sıcaklıklarda polimerin dinamik-mekanik özelliklerini ölçmek ve sonuçları termofluktasyon teorisi ile incelemek mümkün olduğundan, daha çok kullanılır. Kısaca bu mekanizmayı açıklayalım: Örnek Şekil 3.3'de gösterildiği gibi sikaçlara ve esnek tartı yardımıyla 2 numaralı kısma bağlanır. r_0 yarıçaplı bu blok, bir silindir çubukla manivela- kaldırıcı mekanizmasına sıkı bir şekilde bağlanır. Kaldırıcın profili boyunca esnek tartı gerilir ve çekici rolü oynayan P yükü asılır. Örneğin uzaması süresinde 2 bloğu şekil üzerinde belirtilen eksen yönünde 3 manivela-kaldırıcı ile birlikte döner. Bu ise manivela-kaldırıcın R kolunun küçülmesine, dolayısıyla örneği etkileyen kuvvetin küçülmesine neden olur. Manivela-kaldırıcın şekli, R kolu örneğin kesit alanının değişmesine uygun olarak değişecek şekilde hesaplanarak yapılmalıdır.

Örneğin homojen deformasyonu için hacim sabitse, Poisson parametresi yaklaşık olarak 0.5 ve kesit alanı S , bağıl deformasyona bağlı olarak; $S_0 \ell_0 = S \ell$ ve $S = S_0 (\ell_0 / \ell) = S_0 (\ell_0 / (\ell_0 + \Delta \ell))$ yazılırsa,

$$S = S_0 (1/(1+\epsilon)) \quad (3.1)$$

şeklinde değişir. Burada S_0 - örneğin ilk kesit alanı, $\Delta \ell$ - mutlak uzaması, ℓ_0 - ilk uzunluğu ve ℓ - çekme anındaki uzunluğudur. Örneğin uzama sürecinde sabit F 'nin etkisiyle oluşan gerçek gerilme değeri,

$$\sigma = F/S = F(1+\epsilon)/S_0 \quad (3.2)$$

ile artar. Sabit σ 'da ise, örnek uzarken kuvvet,

$$F(\epsilon) = F_0/(1+\epsilon) \quad (3.3)$$

şeklinde değişiyorsa manivela- kaldırıcı mekanizmasına göre örneği,

$$F = PR/r_0 \quad (3.4)$$

kuvveti etkiler. Buna göre de, $\sigma = \text{sabit}$ şartını sağlamak için kol, ϵ deformasyonu arttıkça

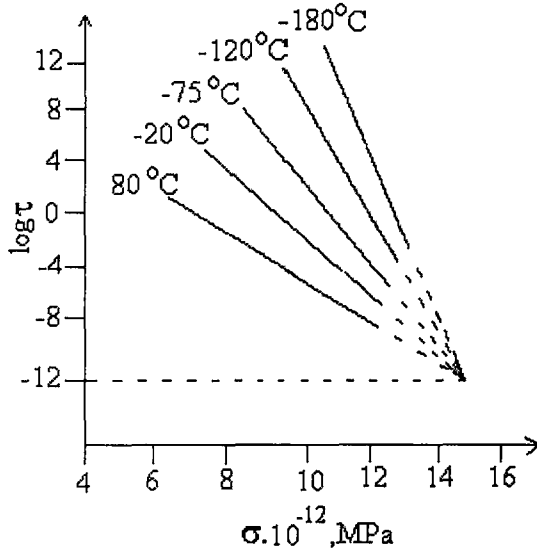
$$R = R_0 / (1+\epsilon) \quad (3.5)$$

şeklinde azalmalıdır. Burada R_0 - kolun ilk uzunluğudur. Emanuel ve Buçaçenko (1982), (3.5) şartını sağlayan manivela- kaldırıcın polar koordinatlarda ki denklemini bulmuşlardır:

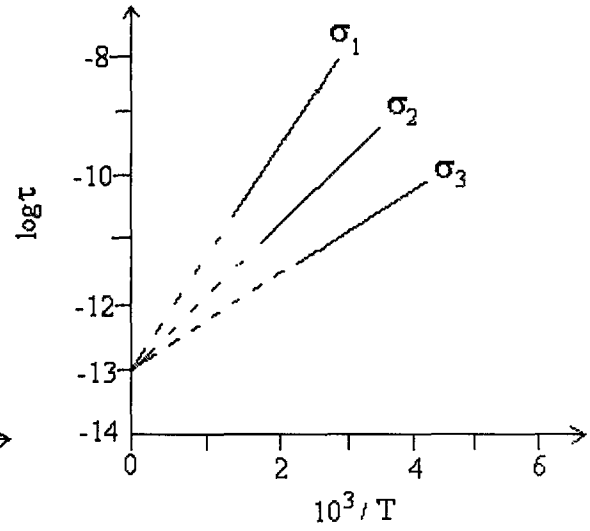
$$\rho = \frac{R_0}{1 + \varepsilon} \sqrt{1 + \left(\frac{r_0}{l + (1 + \varepsilon)} \right)^2} \quad (3.6)$$

Örneğin özelliklerine bağlı olarak cihazın parametreleri değiştirilebilir. Örneğin, eğer malzemenin esnekliği çok küçükse ($\varepsilon \ll 1$), $r_0 \equiv \ell_0$, eğer büyük ise (reçineler ve plastikler için $\varepsilon \approx 2-10$) r_0 / ℓ_0 oranı 2-3 kat fazla olmalıdır. Pratik olarak maksimum dönme ile (yani 270°C) cihaz yapılabilir. Manivela-kaldıraç cihazının hassas olması için, boyutlarının yeteri kadar büyük olması yani, R_0 / r_0 kollar oranı 5- 10 arası seçilmelidir. Manivela mekanizması hazır olduktan sonra şekildeki manivelayı dengeleyen yük (4) keyfi bir denge durumunda olacak şekilde dikkatle ayarlanmalı ve manivelayı döndürürken denge durumunda olmalıdır. Cihazda sıcaklık hücresi vardır ve 196°C 'den 1000°C 'ye kadar ölçü yapılabilir.

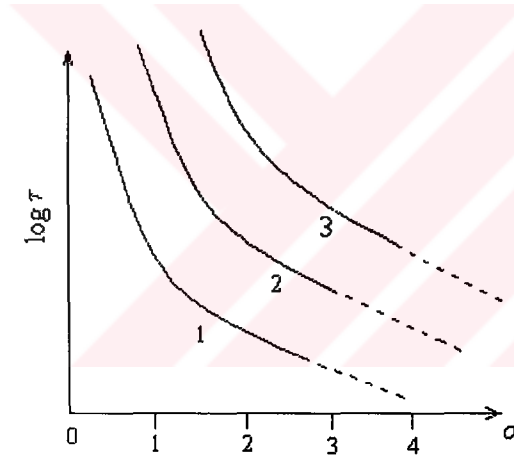
Örneklerin dayanma parametrelerini tayin etmek için (2.9) ya da (2.10) denklemlerinden dayanıklılığın (τ) farklı gerilimlerde ve farklı sıcaklıklarda değişimleri bulunur ($A = \tau_0 \exp(U_0/kT)$ ve $a = \gamma/kT$ alınırsa, (2.10) denklemi (2.9) denkleme benzer hale gelir). $T = \text{sabit}$ için farklı sıcaklık değerlerinde $\log \tau_\sigma - f(\sigma)$, $\sigma = \text{sabit}$ için σ 'nın birkaç değerinde $\log \tau_\sigma - f(1/T)$ grafikleri çizilmiştir (Şekil 3.4 ve Şekil 3.5). Görüldüğü gibi, bu grafikler doğrusaldır ve her bir doğrunun $\log \tau_\sigma$ ekseninde kesişmesi “kutup” olarak adlandırılan noktayı verir. Tüm katı cisimler için (ayrıca, polimerler için) kutup noktasının, τ 'nın 10^{-12} ; 10^{-13} s, yani, $\log \tau$ 'nın $(-12); (-13)$ değerine uygun olduğu şekillerden açıktır. Bu tesadüf değildir, çünkü τ_0 (2.11) denklemindeki v_0 'ın, yani, atomların denge durumu etrafındaki titreşimlerinin tersi, yani, periyottur. Bu gözönüne alınırsa, $U_0 - \gamma\sigma = \Delta U$ katı polimerin parçalanma hızına uygun efektif potansiyel sınırı, parçalanmanın kendisi ise zamana bağlı olan aktivasyon süreçtir. (2.10) denkleminin logaritması alınarak (2.13) denklemi yazılır. Bu şekillerdeki doğrusallığın teorik olarak da çıkacağı açıktır. $\log \tau_0$ - her bir doğrunun ordinat ekseninde kesiştiği değerdir, doğruların eğim açısı ise ΔU 'yu verir ve ΔU , σ ile ters orantılıdır, yani, σ küçüldükçe ΔU artar ya da tam tersi olur (Tager, 1978).



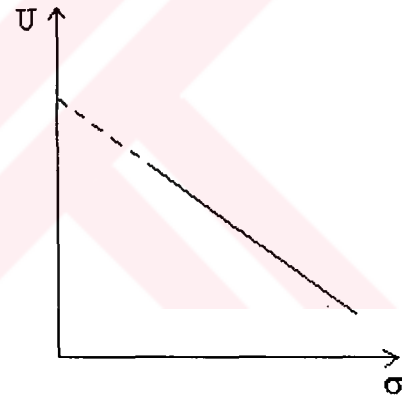
Şekil 3.4 Kapron için farklı sıcaklıklarda dayanıklılığın gerilmeye bağlılığı (Tager, 1978)



Şekil 3.5 Dayanıklılığın logaritmasının farklı sabit gerilmeler için $1/T$ 'ye bağlılığının ($\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$) tipik grafiği (Tager, 1978)



Şekil 3.6 Küçük gerilme aralığında $\log \tau$ 'nın σ ya bağlılığı: 1-NaCl (200°C); 2- Al (400°C); 3- PMMA (70°C) (Tager, 1978)



Şekil 3.7 Başlangıç aktivasyon enerjinin (kırılma için) hesaplanmasının tipik grafiği (Tager, 1978)

Şekil 3.4'deki $\log \tau \rightarrow f(\sigma)$ doğrusal olma durumu, σ 'nın yalnız orta değerlerinde geçerli olup, σ 'nın çok küçük τ 'nın çok büyük aralıklarında ya da σ 'nın çok büyük ve τ 'nın çok küçük aralıklarında geçerli değildir (Şekil 3.6). Gerçekten de, eğer şekildeki her bir doğru ekstrapole edildiğinde, $\sigma = 0$ değerinde örneğin kendi kendine parçalanması, eğer bu doğruların uç kısımları eğilerek ordinat eksenine asimtotik yaklaşıyor bu defa da örneğin sonsuza dek yaşayabileceği olasılıkları gözönüne alınmalıydı. Her iki olasılığın olması çok az ihtimallidir.

Fakat, deneysel olarak $\log \tau$, $\sigma \rightarrow 0$ iken çizilen eğriler doğrusal değil, eğriseldir. $\log \tau$ 'nın σ 'nın büyük değerlerinde doğrusallıktan sapması, katı cisimlerde esnek dalgaların yer değişme hızının düşük olması ile açıklanabilir. Bu düşünce orantılılığın darbe değerli yüklerde incelenmesi ile kanıtlanmıştır.

Sabit sıcaklıklarda ($T = \text{sabit}$) $\log \tau \rightarrow f(\sigma)$ 'nin doğrusal olmasının öğrenilmesi malzemenin parçalanmasında sıcaklık faktörünün rolünü, yani, parçalanma sürecini anlamaya imkan verir. Şekil 3.4'den görüldüğü gibi, farklı sıcaklıklar için bu orantılılık kutup'da kesişen doğrusal grafiklerdir. Sıcaklık arttıkça doğruların eğim açısı azalır ya da tam tersidir. Şekil 3.4'den $\log \tau \rightarrow f(1/T)$ orantılığı alınır, yine bir noktadan (kutup) çıkan doğrular toplamı alınır (Şekil 3.5). $\Delta U = U_0 - \gamma \sigma$ denkleminde, ΔU 'nın σ 'ya bağlılığının da doğrusal olduğu (Şekil 3.7)'den görülür. Doğrunun ordinat eksenini kestiği değer U_0 'a, eğim açısı ise γ 'ya eşittir. Yani, bu orantılılıktan polimerin diğer dayanıklılık özelliklerini bulmak mümkündür.

Polimerlerin kendini karakterize etme durumu çok çeşitlidir. Bundan dolayı, bunların bu karakterini teorik olarak incelemek belli bir idealleştirme haline uygundur. Uzun süreli dayanıklılığın değerlendirilmesi için çeşitli deneysel metodlar sunulmuştur (Manson ve Haferd, 1953; Sherby vd., 1954). Fakat, güvenli yaklaşım metodları yoktur.

Bu türlü çalışmalar son yıllarda da devam etmektedir.

Örneğin, Ragimov vd. (1988) ve Mamedov vd. (1999a; 1999b; 1999c) çalışmalarında (ISO/TR9080, ISO/DIS13760, ISO4937, ISO4427, NBNT42-106, ASTM, DIN, CEN ve TÜRK standartlarına uygun olan aşağıdaki Miller kurallarını kullanarak (Anderson ve Ifwarson, 1998; Ifwarson ve Aoyama, 1998; Janson, 1996; Leijström ve Ifwarson, 1998; Vanspeybroeck, 1998; ISO 1167-1973; ISO/DIS 13760; ASTM D-3895; ISO 10146; ISO 1167-1996; ISO TC 138SC5; ISO TR 9080; CEN 155N743E; TS ISO 10196, 1997; DIN 16892 (8); ISO 4437; ASTM D 1598; ASTM E-29; ASTM D 2837-98)), $\log \tau_\sigma$ — $\log \sigma$ orantılılığının şekillerini vermiştir:

$$\log \tau_\sigma = \pm A + D \log \sigma \quad (\text{Model 1})$$

$$\log \tau_\sigma = \pm A + \frac{B}{T} \mp \frac{C}{T} \log \sigma \quad (\text{Model 2}) \quad (3.7)$$

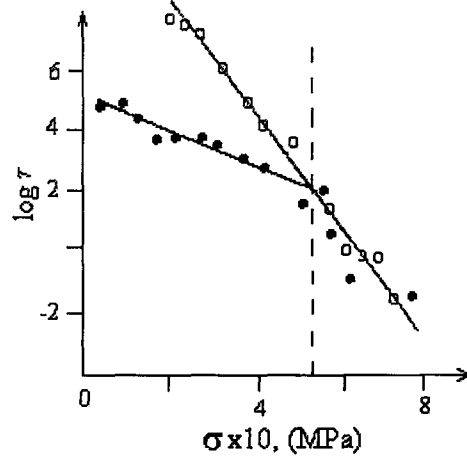
$$\log \tau_\sigma = \pm A + \frac{B}{T} \mp \frac{C}{T} \log \sigma + D \log \sigma \quad (\text{Model 3 or 4})$$

Bu sırada 1.modelden 4.modele geçerken deneysel sonuçların Arenius denklemiyle daha uyumlu olduğu sonucuna varılmaktadır. Gerçekten de basit matematiksel dönüşümler yaparken (3.7) ve daha sonra elektrik yıpranma özellikleri için yazılacak benzer denklemler daha karmaşık eksponansiyel denklemlere çevrilebilir. Ama bundan önce söylediğimiz Bartenyev, (1964) denklemini (2.16), aynı şekilde fakat elastomerlerin dinamik-mekanik özellikleri için geçerli olduğu yazılmaktadır. Fakat, bilindiği gibi, Zhourkov denklemindeki τ_0 , U_0 ve γ 'nın net olarak fiziksel anlamları olup, bunlar polimerin doğasına ve yapısına bağlıdır ve buna uygun bu parametreler deneysel grafiklerden kolayca bulunabilir. (3.7) denklemlerindeki A, B, C, D sabitlerinin fiziksel anlamları yoktur ve τ_0 'nın polimerin doğasına ve zaman geçtikçe dış faktörlerin etkisiyle oluşan yapı değişmelerine bağlı değildir, bu ise olumsuz bir durumdur.

Bu ifadeden anlaşılacağı gibi, polimerin, bir faktörün etkisi ile oluşan yıpranmasının bile geniş yaşam ömrü ve gerilimler için önceden bilinmesinin teorik ve yarıdeneysel denklemleri yoktur. Bu olay iki ve daha fazla etki için daha da karmaşıklaşır. Mekanik gerilmenin etkisine diğer etkinin eklenmesi çeşitli etkiler için tamamen farklıdır. Örneğin; aynı zamanda mekanik gerilme, UV ve radyasyonun etkisi sırasında, dayanıklılığının kinetik doğasına göre, termofluktasyon (V) ve radyasyon (V_r) yıpranma hızlarının cebirsel olarak toplanabilir olduğu tahmin edilmektedir.

$$V_t = V + V_r \quad (3.8)$$

Her iki parçalanmanın temelinde polimer makromolekllerinde kimyasal bağların basit kırılma aktlerinin durduğu düşünülüyor. Bu sırada belli bir sınır gerilme değerinin (σ_s) olduğu ve $\sigma < \sigma_s$ değerlerinde bir etkinin önemli olduğunu, $\sigma > \sigma_s$ değerlerinde ise diğer etkinin önemsiz olduğu ve yıpranmanın σ gerilimi ile tayin edildiği gösterilebilir (şekil 3.8).



Şekil 3.8 $\log \tau$ 'nın geniş σ ve T aralığında σ 'ya bağıllığı

(3.8) kuralını gözönüne alarak, dayanıklılığın

$$\frac{1}{\tau_t} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_r} \quad (3.9)$$

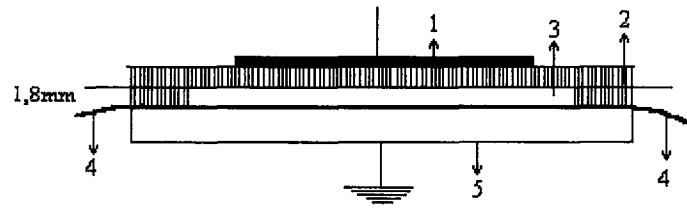
denklemini yazılır. Fakat, diğer ek etkiler için bu denklemler deneysel sonuçlara göre tekrar tartışılmalıdır ve Regel vd., 1974 gösterdiği gibi, çeşitli etkiler için bunlar değişebilir. Önemli olan şudur ki, bütün etkilerle oluşan yıpranma ve parçalanma süreçleri termofluktasyon kinetik kavramına tabidir ve genel denklem (2.9) şeklinde kabul edilebilir. Bu sırada değişen parametreler A ve α olur. Genelde A - yapıya hassas olmayıp γ 'ya değil, ısıнын şiddetine (J) ve T 'ye bağılıdır ($A_J \sim 1/J$; $\lg A_J \sim 1/T + \text{sabit}$), α ise yapıya hassas parametre olup γ 'ya (polimerin yapısına) bağılı, J ve T 'ye bağılı değildir.

Uzun süreli dayanıklılığın kaynaklardan belli olan sıcaklık-zaman orantılılıklarının fazlası kimyasal reaksiyonların hızı için olan Arrhenius denklemiyle desteklenmiştir. Bundan dolayı, biz de iki faktörün etkisi, daha karmaşık hale ait olduğu için σ 'nın ve t 'nin belli aralıklarında bu orantılılığı kullandık (çünkü parçalanma mekanizmasının kinetik anlamıyla uyarlı termofluktasyon teorisine tabi olduğunu kabul ettik).

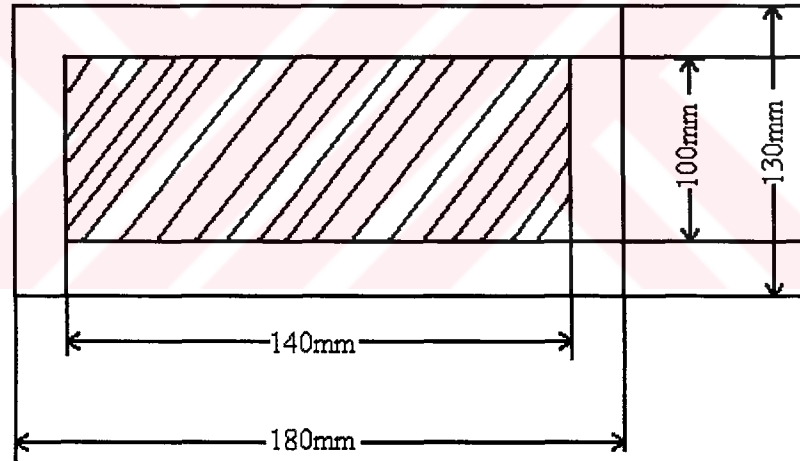
3.2 Elektrik Alanda Uzun Süreli Yıpranma ve Ani Delinme Metodları

3.2.1 Polimerlerin Elektrik Alanda Uzun Süreli Yıpranma Olayları

Uzun süreli elektrik yıpranma sürecinde (Şekil 3.9), elektrodlar arasındaki mesafe örneğin yanlarından 1.8 mm hava boşluğu kalacak şekilde alınmıştır. Alt elektrod çelik olup, üzerinde kalınlığı (30-70 μm) olan ince polimer filmi yerleştirilmiş, onun üzerinde ise yüksek gerilim elektrodu (cam üzerine püskürtülmüş çok ince kalınlıklı gümüş tozu tabakası- iletken tabaka) yerleştirilmiştir.



a)



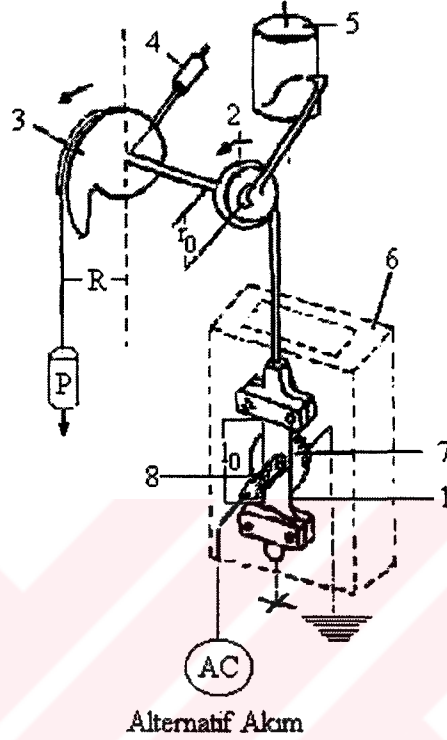
b)

Şekil 3.9 Uzun süreli elektrik yıpranma deney düzeneği: a) 1- Yüksek gerilim elektrodu; 2- Cam üzerine püskürtülmüş çok ince kalınlıklı gümüş tozu tabakası; 3- Boşluk; 4- Örnek; 5- Çelik topraklanma elektrodu; b) Cam üzerine püskürtülmüş çok ince kalınlıklı gümüş tozu ile kaplı çelik elektrodun dikey olarak görünüşü (Sajin, 1977)

Uzun süreli elektrik yıpranma deneyleri iki şekilde yapılmıştır: 1) Sabit elektrik geriliminde ($U=9 \text{ kV}$) örnekler farklı zamanlarda (5 saat, 10 saat, 15 saat) uzun süreli yıpratılmış, sonra ani elektrik delinme deneyleri yapılmıştır; 2) sabit elektrik yıpranma zamanında ($t = 5 \text{ saat}$)

örnekler farklı elektrik gerilimleri için (5 kV, 7 kV, 9 kV, 11 kV) yıpratılmış, sonra ani elektrik delinme deneyleri yapılmıştır.

Tüm hallerde $\log \tau_E$ 'nin E 'ye bağlılığını veren grafikler çizilmiştir. Bu grafiklerden E 'nin U ve t 'ye bağlılık grafikleri bulunmuştur.



Şekil 3.10 Elektrik özelliklerin incelendiği manivela- kaldıraç cihazı. 1-Örnek, 2- Örneğin asıldığı sert çubuğun bağlandığı r_0 yarıçaplı silindir, 3- Manivela kaldıraç, 4- Manivelayı dengeleyen yük, 5- Grafik kağıdına esnekliği yazan saat mekanizması, 6- İzolasyon ünitesi, 7- Topraklama elektrodu, 8- Yüksek gerilim elektrodu (Zhourkov ve Tomaşevskiy, 1966; Tomaşevskiy ve Slutsker, 1963)

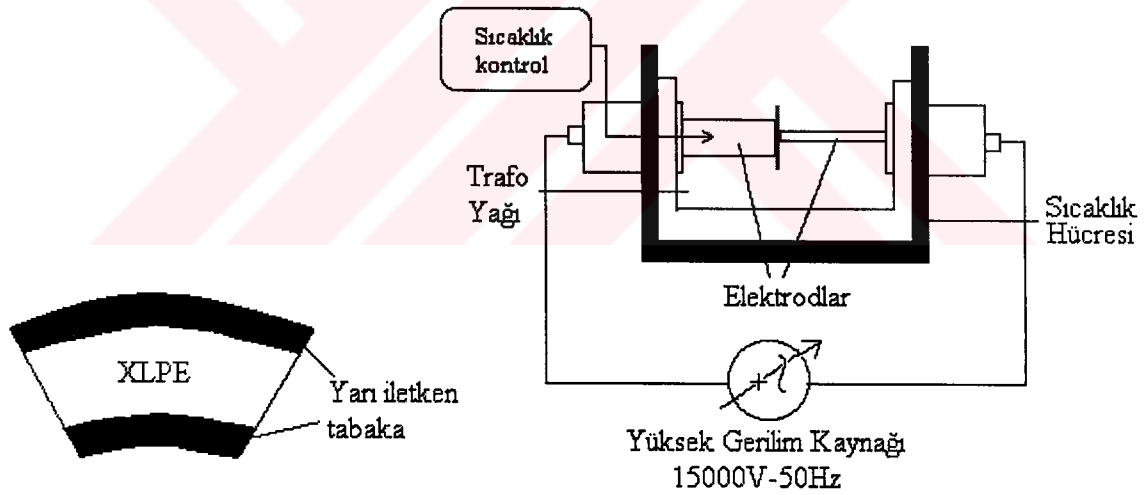
Örneklerin elektrik delinme, uzun süreli yıpranma, elektrik ve dinamik-mekanik yıpranmalarının aynı anda etkilerinin ölçülebilmesi için manivela-kaldıraç cihazına elektrik hücresi (Şekil 3.10) eklenmiştir. Elektrik hücresinin elektrodlarından biri (çapı 30 mm) toprağa, diğeri (çapı 10 mm) gerilim kaynağına (0-15 kV ve frekansı 50Hz) bağlanmış ve etkileyen gerilim otomatik olarak ayarlanmıştır. Örnek, iki elektrod arasına sıkıştırılmış ve şekli elektrodların kenarlarından elektrik boşalması oluşmayacak şekilde alınmıştır. $\sigma = 0$ iken elektrik delinmede termofluktasyon teorisinin geçerliliğini değerlendirmek için $\log \tau_E \cdot f(E)$ grafiği çizilmiş ve bu grafiklerden etki altında değilken ki delinme aktivasyon enerjisi W_0 ve yapıya hassas parametreler χ ve β hesaplanmıştır. Benzer deneylerden σ 'nın

sabit değerinde mekanik ve elektrik gerilimlerin aynı anda etkisi halinde de, farklı σ ($\sigma = \text{sabit}$) değerlerinde $\log \tau_{E, \sigma} - f(E)$ grafiği çizilmiş ve parametrelerin belli aralığında termofluktasyon kuralının ve denklemlerin geçerliliği düşüncesi sonucuna varılmıştır.

3.3 XLPE Kablo Malzemesinin Elektrik Yıpranması

Elektrik endüstrisinde kullanılan polimer malzemelerinin elektriksel yıpranması halen tartışılmaktadır. Bu sorun aynı zamanda diğer dış faktörlerin (örneğin sıcaklığın) bu yıpranmaya etkisi ve karşılaştırılması açısından da oldukça önemlidir. XLPE kablo örneği için, Şekil 3.11'de görülen deney düzeneği kullanılarak farklı kalınlığa sahip örnekler alınmıştır.

Örnekler, kalınlıkları mikrometre ile ölçülüp, deney düzeneğine elektrik yıpranması ölçülmek üzere yerleştirilmiştir. Önce oda sıcaklığında (20 °C) 1000 mm² kablodan alınan örnekler üzerinde ani delinme süreci incelenmiş, sonra ani delinme değerinden daha kısa ve uzun süreli yıpranma süreçleri incelenmiştir.



Şekil 3.11 XLPE Kablo şekli ve deney düzeneğinin devresi (Aras, 2000)

Benzer işlemler diğer sıcaklık değerleri 60 °C, 75 °C, 90 °C ve 105 °C için de yapılmış fakat. kullanılan kaynağın gücünün az olması ve daha yüksek sıcaklıklarda örneğin yapısında bozulmalar olması nedeniyle, ince örneklerle çalışılmış daha yüksek sıcaklıklara çıkılmamıştır.

3.4 Örneklerin Yapı Değişmelerini İnceleme Metodları

Bütün örneklerin yapı değişmeleri; FTIR (A Mattson 1000 Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ve Polarizasyon Mikroskobu (Olympus) ile incelenmiştir.

Infrared (IR)'de (high resolution değeri 8 cm^{-1} ayarlanarak): PP, DYPE ve bunların oluşturduğu kompozit ve blendlerini gösteren genel piklerin olduğu aralık ($500 - 2700 \text{ cm}^{-1}$) ile NH ve OH grupları için özel olan bölge ($2700-3800 \text{ cm}^{-1}$) taranmıştır.

Polarizasyon mikroskobunda ise; her bir örneğin filmi, büyütmesi 200 olan polarizasyon mikroskobuyla çekilmiş ve yapı değişmeleri mikroskopik mikrofotografılardan gözlenilmiştir.

3.5 Örneklerin Hazırlanması

Deneylerde: 1) toz şeklinde; 2) elyaf şeklinde; 3) hazır olarak firmalardan alınmış örnekler ve 4) XLPE kablo örneği kullanılmıştır.

Toz yada elyaf şeklinde olan örnekler:

Deneylerde hem saf hem de farklı yüzdeli (%10, %20, %30, %40 ve %50) PP ve (%0.1, %0.3, %0.5, %0.7, %1 ve %5) cam elyaf katkılı toz şeklinde PP ve DYPE kullanılmıştır. Elyaf katkılar hem büyük (3-5 cm) hem de küçük uzunluklu (1-3 mm) parçalar şeklinde katılmıştır. PP ve DYPE'e birinci halde (3-5 cm) elyaflar paralel demet şeklinde yerleştirilmiş, ikinci halde ise (1-3 mm) ezicilerde uzun süre dikkatlice ezilerek mekaniksel olarak karıştırılmış ve her iki hal için de sıcak presleme (15MPa, 453K, 10 dakika) yöntemi ile (50-100 μm) kalınlıklı örnekler (ince film şeklinde) yapılmıştır. Örnekler, mikrotome ile kaşık şeklinde kesilerek deney şartına uygun hale getirildikten sonra mikrometre yardımıyla kalınlıkları ölçülüp, deney düzeneğine bağlanmıştır. Mekanik ve elektrik gerilimlerin aynı anda etkileri deneylerinde önce elektrik hücresinde yıpranma olayı gerçekleşmiş, sonra ise belli bir mekanik gerilme (σ) altında elektrik delinme gerilimi ölçülmüştür.

Hazır olarak firmalardan alınmış örnekler:

PPRC (polipropilen random kopolimer); Repsal, Targor ve Borealis firmalarından alınmış orijinal hammadde kullanılmıştır. Kompozitte ve blendlerde PP elyaf oranları (%10, %20, %30, %40 ve % 50) olarak kullanılmış ve bütün deneyleri incelenmiştir. Ancak,

çalışmalarımızda en büyük güçlenme PP + %20PP elyaf oranında gözlenildiği için yalnız bu oranla deney sonuçları verilmiştir.

Kablo crossling XLPE malzemesi:

Deneyler, İstanbul'da enerji iletim amacı ile kullanılan 154 kV'luk XLPE kablo örnekleri için de yapılmıştır. XLPE kablosundan mikrotome cihazı ile farklı kalınlıklarda (70-100 μm) örnekler Şekil 3.11'de görüldüğü gibi alınmıştır. Yaşlanma sürecinin belirlenmesi amacıyla örnekler farklı zamanlarda uzun süreli yaşlandırılmış, sonra ise bunlarda elektrik delinme özellikleri incelenmiştir (Şekil 3.11). Örneklerin dayanıklılığı ve kalınlığı fazla olduğu için, hava ortamında boşalmayı önlemek amacıyla delinme deneyleri, elektrik delinmesi havadan çok çok büyük olan transformatör yağ ortamında incelenmiştir.

Bütün örneklerin dinamik-mekanik özellikleri (σ , τ), elektrik delinme gerilimi (U) ve küçük (kırılma sınırından çok küçük) σ 'larda $E_{E,\sigma}$ 'si (yani, mekanik gerilmenin ve elektrik alanının aynı anda etkileri için) ölçülmüştür.

Yaşlanma sürecinin belirlenmesi amacıyla Şekil 3.11'de verilen deney düzeneği ile örneklerle büyüklükleri farklı (50-150 kV/mm) alanlar uygulanmıştır.

4. PE, PP ve BUNLAR TEMELİNDE OLAN KOMPOZİTLERİN DİNAMİK-MEKANİK ve ELEKTRİK YIPRANMA ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

4.1 PP Elyaf Katkılı Kompozitlerin Elektrik Delinme ve Yıpranma Özellikleri

Polimerlerin elektrik delinme ve uzun süreli elektrik yıpranması üzerinde çok sayıda çalışma olmasına rağmen mekanizmaları hala tartışılmaktadır. Örneğin; daha eski kaynaklarda (Koritskiy, 1979; Sajin, 1986; Korschwitz, 1988) bu olayların izahı için birkaç mekanizma sunulmaktadır. Bunlar: 1) Elektrodlardan polimere geçen elektronların polimer zincirlerini bombardımanı sonucundaki yıpranma (deney süresi 1 s'den küçük sürelerde delinme); 2) deney süreleri 1 s'den çok çok fazla olduğundaki uzun süreli yıpranmadır ki, bunun da polimerin yapısındaki değişikliklerle ilgili olduğu düşünülmektedir. Buna rağmen bu mekanizmalar sonradan da tartışılmış, halen tartışılmakta ve son 20 yılda Azerbaycan Fizikçileri tarafından yeterince geliştirilmiştir (Abasov vd., 1978; Bagirov vd., 1982; Mamedov vd., 1986; Rahimov vd., 1988). Bu gelişmelerin en önemli sonuçları: 1) Belli bir E , T ve τ aralıklarında elektrik delinmesinin ve uzun süreli yıpranmasının klasik poliolefinler için (PE, PP) mekanik gerilme için geçerli olan termofluktasyon teorisindeki denkleme (Aleksandrov ve Zhourkov, 1933) uygun elektrik alandaki delinme için

$$\tau_E = \tau_0 \exp\left(\frac{W_0 - \chi E}{RT}\right) \quad (4.1)$$

denkleminin geçerliliği kanıtlanmıştır (Abasov vd., 1978; Bagirov vd., 1982; Mamedov vd., 1986; Rahimov vd., 1988). Burada; τ_E - elektrik alanda polimerin yaşama ömrü, W_0 - elektrik alanı uygulanmadığında ($E=0$) yıpranmanın ilk aktivasyon enerjisi, χ - yapıya hassas parametredir. Buna rağmen bu denklem bu çalışmalarda da farklı şekillerde kullanılmış, hem de polimerin delinme ve uzun süreli yıpranma (elektrik dayanıklılık) mekanizmaları netleştirilmemiştir. Bütün bu sorunlar polimer kompozitleri, özel olarak elyaf katkılı kompozitler için hiç incelenmemiştir. Diğer taraftan uzun süreli elektrik yıpranmasının ani elektrik delinme sürecine etkisi de hiç incelenmemiştir. Bu ise kablo endüstrisinde en önemli süreçlerden biridir. Biz bu son süreçlerin incelenmesine 1999 yılında polimer kompozitleri ile

başladık (Mamedov, Can vd., 1999a; 1999b; 1999c, 2000a; 2000b, 2002; Boydag, Can vd., 2002) ve devam ettirdik. Bu çalışmadaki son incelemelerin sonuçları aşağıda verilmiştir.

Uzun süreli elektrik yıpranması ve delinmesinin farklı mekanizmalarına uygun farklı denklemler gösterilmektedir (Koritskiy, 1979; Sajin, 1986; Korschwitz, 1988; Abasov vd., 1978; Bagirov vd., 1982; Mamedov vd., 1999; Koykov ve Tsikin, 1968). Bu mekanizmalara göre yaşama ömrü yani, yıpranma dayanıklılığı hem üstlü fonksiyon (örneğin, elektrik alana bağlılık için)

$$\tau_E = \tau_0 (E_0/E)^m, \quad (4.2)$$

ve sıcaklığa bağlılık için eksponansiyel fonksiyon (2.45) denklemi, hem de farklı tür bunların toplamından oluşmuş denklemler verilmektedir. Fakat, bu denklemlerdeki katsayıların fiziksel anlamları yoktur. Diğer taraftan farklı yazarlar farklı polimerler için farklı üstlü fonksiyonlar vermektedirler. Bizim (Abasov vd., 1978; Bagirov vd., 1982; Mamedov vd., 1986; Rahimov vd., 1988; Mamedov, Can vd., 1999a; 1999b; 1999c, 2002; Boydag, Can vd., 2002) çalışmalarımız, klasik polimerlerde elektrik delinmesi için katsayılarının fiziksel anlam taşıdığı (4.1) denkleminin daha geçerli olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada bu denklemleri hem elektrik alanda uzun süreli yıpranma hem de delinme olayları için inceleyeceğiz. Bu açıklamalardan anlaşılacağı gibi, deneysel sonuçlardan $\log \tau_E - f(\log E)$ grafiği (Şekil 4.1) ve $\log \tau_E - f(E)$ grafiği (Şekil 4.2) çizilmiştir. Şekil 4.1'den görüldüğü gibi, bu doğrusal değildir yani, (4.2) üstel fonksiyonu geçerli değildir. Şekil 4.2'de $U = 9$ kV için farklı uzun süreli yıpranma sürelerinde ve $U = 0$, $t = 0$ (delinme) için $\log \tau_E - f(E)$ grafikleri ve Şekil 4.3'de uzun süreli yıpranma süresi $t = 5$ saat ve bu durum için $U = 0$ ve $t = 0$ için $\log \tau_E - f(E)$ grafikleri verilmiştir. Yani, iki durum için de deneylerin (sabit gerilimlerde ve farklı yıpranma sürelerinden sonra delinme ve sabit yıpranma süresinde ve farklı yıpranma gerilimlerinden sonraki delinme) sonuçları verilmiştir. Her iki orantılığın ($\log \tau_E - f(E)$ eksenlerinde) doğrusal olduğunu görürüz. Diğer taraftan, $\log \tau_E - f(1/T)$ grafiği de doğrusaldır. Bu her iki orantılık ekstrapole edildiğinde doğrular $\tau_0 = 10^{-12}$ - 10^{-13} s noktasında ("kutup") kesişmektedirler. $\log \tau_E - f(1/T)$ grafiklerinden bulunmuş yıpranmanın ilk aktivasyon enerjisi W_0 'ın da sabit olduğunu bulduk. Tüm bu sonuçlar hem yıpranma olmadan ani delinme için hem de uzun süreli yıpranmadan sonraki ani delinme için (4.1) denkleminin geçerliliğini kanıtlar. Yani, genelde uzun süreli yıpranma sürecindeki ve ani yıpranmadaki mekanizma termofluktasyon teorisine tabidir. Bu düşüncüyü Şekil 4.3 esasında çizilmiş Şekil 4.4'deki $E -$

$f(U)$ grafikleri de destekler. Gerçekten de, delinme elektrik alanının (E) ve geriliminin (U) geniş aralıklarında bu orantılık genelde doğrusal olmayıp eğriseldir (1 ve 2 çizgileri).

Hesaplamalarımız uzun süreli yıpranma ve delinme süreçlerinde değişen faktörün yapıya hassas parametre χ olduğunu göstermiş, yani, bu iki süreçte kompozitlerin yapısı değişmektedir. Gerçekten de E 'nin yıpranma süresi t 'ye bağlılığı (Şekil 4.4)'de doğrusal olmaktadır. Yani, uzun süreli yıpranmada kompozitlerin yapısının değişimleri belli olmaktadır. Bu sonucumuz IR spektrumlarından (Şekil 4.5) ve mikroskopik mikrofotografılardan da (Şekil 4.6) gözlenmektedir. IR spektrumlarında 1680 cm^{-1} ($C = C$ bağlarına uygun titreşimler), $(1715-1780\text{ cm}^{-1})$ (karboksil, karbonil, aldehit ve keton gruplarına uygun titreşimler) ve amorf ve kristal piklerin şiddetleri değişmektedir. Yıpranma süresi arttıkça 1680 cm^{-1} ve $(1715-1780\text{ cm}^{-1})$ piklerinin hem de amorf bölgelere ait piklerin şiddetleri artmaktadır. Şekil 4.6'dan görüldüğü gibi delinme alanında malzemenin yanması, sonra ise elyaf yapının bozulması oluşmaktadır. Tüm bu sonuçlara desteklenerek uzun süreli yıpranma ve ondan sonraki elektrik alandaki delinmenin mekanizması hakkında açıklama yapılabilir. Uzun süreli elektrik yıpranmasında yukarıda belirtildiği gibi, her üç mekanizma etki etmekte, yani, hem elektron bombardımanı, hem ısı yıpranması hem de elektrokimyasal yapı değişiklikleri kısa süreli delinmede (ani) ise delinme elektron bombardımanı sonucunda oluşmaktadır. Bu sırada ani delinmede elektrik yıpranmasının rolü W_0 delinme aktivasyon enerji kuyusunun yüksekliğinin azalmasına yönelmiştir (Mamedov, Can vd., 2000a; 2000b).

4.2 Saf PP ve PP Elyaf Katkılı Kompozitlerin Dinamik-Mekanik Özellikleri ve Bunlara Elektrik Yıpranmanın Uzun Süreli Etkisinin Karşılaştırılması

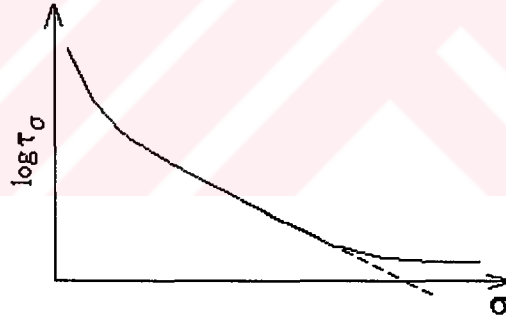
Polimer malzemeleri son yıllarda çokca kullanılmaktadır ve bu süreçte farklı dış faktörlerin etkisi altında uzun süreli yıpranmaya maruz kalırlar. Bu sırada malzemenin ani parçalanma özellikleri de değişir. Diğer taraftan, farklı faktörler aynı anda etki edebilir. Teknoloji geliştirilmesinde bu durum gözönüne alınmalıdır. Bu sorunların bazıları klasik polimerler için az incelenmiştir (Bagirov vd., 1982; Mamedov vd., 1986; Ragimov vd., 1988; Koritskiy, 1979; Sajin, 1986; Korschwitz, 1988). Birkaç faktörün aynı anda etkisi konusu son zamanlarda bizim tarafımızdan incelenmektedir (Mamedov, 1999a; 1999b; 1999c). Bu çalışmamızda uzun süreli elektrik yıpranmasının PP elyaf katkılı PP kompozitlerinin dinamik-mekanik özelliklerine (yaşam ömrü, ani kırılmadaki mekanik gerilme vs.) etkisi incelenmiştir.

Çünkü, kabloların kullanılması sürecinde diğer faktörlerin dışında bunlar, elektrik yıpranması sürecinde mekanik gerilmelerin etkisine de maruz kalmaktadır.

Farklı elyaf katkılı kompozitlerde mekanik parçalanma için termofluktasyon teorisinin ve (2.10) denkleminin geçerliliğini kanıtlanmıştı (Mamedov vd., 1986). Bu teoriye göre, polimerin yıpranma ve parçalanması kinetik bir süreç olup zamana ve sıcaklığa bağlıdır ve sıcaklık fluktasyonları sonucunda oluşur, mekanik gerilme ise parçalanmanın aktivasyon enerjisini azaltır. Bunları gözönüne alarak hem saf PP hem de elyaf katkılı kompozit için bu teorinin geçerliliği deneysel olarak incelendi ve karşılaştırıldı. Daha sonra, uzun süreli elektrik yıpranmasının bu olaya etkisi incelendi. Bu nedenle iki tür deney yapıldı: Yıpranma süresini sabit tutarak U geriliminin (E alanının) değişen değerlerinde $\log \tau_\sigma - f(\sigma)$ grafikleri (Şekil 4.7) ve U = sabit için t'nin değişen değerlerinde (Şekil 4.8) çizildi. Şekillerden görüldüğü gibi, bu grafikler hem saf PP hem de kompozit için doğrusaldır. $\log \tau_\sigma - f(\sigma)$ grafiği doğrusaldır ve bu çizgilerin kesişmesi $\log \tau_0 = -13$ noktasındadır, yani $\tau_0 = \text{sabittir}$. Neticede, mekanik gerilme ile aynı anda etki eden elektrik gerilim durumunda da termofluktasyon teorisinin ve (2.10) denkleminin geçerliliği görülmektedir. Bu grafiklerden $\sigma - f(U)$ (t = sabit) (Şekil 4.9; 1, 2) ve $\sigma - f(t)$ (U = sabit) (Şekil 4.9; 1', 2') orantılıkları çizilmiştir. Görüldüğü gibi, $\sigma - f(t)$ grafikleri doğrusaldır. σ 'nın U'ya bağlılığı ise doğrusal değildir ve U değiştikçe eğimleri değişmektedir (U arttıkça azalır ve tam tersi). Eğer, $\Delta W = W_0 - \chi E$ orantılılıklarını çizersek, onların da doğrusal olduğunu görebilirdik. Bu, girişte belirtildiği gibi, (2.10) denkleminde bulunmuş $\Delta U = U_0 - \gamma \sigma$ 'nın da doğrusal olması olayına benzer. Gerçekten de, orada da U_0 sabit, τ_0 sabit, fakat değişen yalnız γ 'dır, yani yukarıdaki grafiklerdeki doğruların eğimleridir. Bu sonuçları karşılaştırdığımızda, PP+PP elyaf kompozitleri için de termofluktasyon teorisinin ve (2.10) denkleminin hem de buna uygun olarak, bizim sunduğumuz (4.1) denkleminin de geçerliliği kanıtlanmaktadır. Bu sırada, uzun süreli yıpranmada kompozitin kimyasal ve fiziksel yapısı değişir yani, elektrokimyasal süreç oluşur. Elektrik alan etkisi altında zincir kırılmaları, kusurlar ve kusurlarda aşırı iç gerilimler oluşur. Sonuçta, mekanik gerilme (σ) ve elektrik alan (E) değerlerinin artması ile mekanik kırılmanın (ΔU) ve elektrik delinmenin (ΔW) aktivasyon enerjileri azalır.

4.3 Bazı Poliolefinler ve Bunlar Temelinde Yapılmış Kompozitlerin Mekanik ve Elektrik Gerilimlerinin Tek Tek ve Aynı Anda Etkileri Altında Yıpranma Özellikleri

Kullanılma alanına bağlı olarak polimer malzemeleri aynı anda birkaç faktörün etkisinde (örneğin; sentetik boruların sulama ve inşaat işlerinde kullanılması sırasında aynı anda mekanik gerilme, UV ışını ve sıcaklığın etkisinde kalması gibi) kalabilir. Polimerler ve bunlar temelinde yapılan polimer kompozitleri kablo endüstrisinde kullanılırken elektrik gerilim, mekanik gerilme ve elektrik boşalması sırasında oluşan ısı ve ışın etkilerinin aynı anda etkisinde kalabilir. Kaynaklarda polimerlerin yıpranmasında bu faktörlerin tek tek rolleri incelenmiş (Regel vd., 1974; Tager, 1978; Goldman, 1994; Kaush, 1978; Kinloch ve Young, 1988), fakat, klasik polimerler için bu faktörlerin aynı andaki etkisi hem deneysel hem de teorik olarak çok az incelenmiştir. Bununla ilgili PE ve polikaprolaktam için yapılmış iki çalışma Bagirov vd. (1982) ve Ragimov vd. (1988) dır. İlk çalışmada Bagirov vd. (1982) yıpranma olayının mekanizması netleştirilmediği gibi, sunulan denklem birim açısından da geçerli değildir. İkinci çalışmada (Ragimov vd., 1988) ise, deneysel açıdan doğru olan sonuçlara rağmen sunulan denklemdeki parametrelerin matematiksel modelleri bulunmamıştır.



Şekil 4.10 Sabit sıcaklıkta gerilmenin geniş değişme aralığında dayanıklılığın gerilmeye bağlılığı (Regel vd., 1974)

3.bölümde belirtildiği gibi, (2.10) denklemine göre, sabit gerilme için yarılogaritmik koordinatlarda parçalanmaya kadar geçen sürenin $1/T$ 'ye bağlılığı tek kutupta toplanan doğrusal çizgilerdir (Şekil 3.5). Bu denklem, gerilme olmazsa τ 'nın sınırlı değerinin olduğunu ve $\sigma = U_0/\gamma$ olduğunda τ 'nın sıcaklığa bağlı olmadığını gösterir. Bundan dolayı, bu denklem gerilmenin belli aralığında geçerli olup, bunun dışında ekstrapole edilemez (Şekil 4.10). Bir çok halde dayanıklılık eğrilerine, yaklaşım metodu uygulandığında, kutbun kaydığı

ve kutupta kesişen doğruların paralel hale geçtiği gözlenmektedir. Bu iki durum için (2.10) denklemi

$$\tau = \tau_0 \exp \left[(U - \gamma\sigma) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) / R \right] \quad (4.3)$$

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{U}{RT} - d\sigma \right) \quad (4.4)$$

şeklinde yazılır. (2.10), (4.3) ve (4.4) denklemlerinin teorik ve deneysel hesaplamalarda en iyi uygunluğu, ($T \leq T_{\text{gevrek}}$) gevrek maddeler için geçerlidir (Regel vd., 1974).

Sonuçta, katı cisimlerin parçalanmasının termofluktasyon karakterine dayanan dayanıklılığın kinetik görüşüne göre, malzemeler mekanik gerilme etkisiyle parçalanır. Literatürde, bu tip farklı denklemler de vardır. $T_{\text{gevrek}} \leq T \leq T_{\text{erime}}$ (T_{erime} - ergime yada akma sıcaklığıdır) aralığında hem termofluktasyon hem de esnek olmayan deformasyonlar için parçalanmanın relaksasyon mekanizmaları geçerlidir (Tager, 1978; Goldman, 1994; Kaush, 1978; Kinloch ve Young, 1988; Bagirov vd., 1982). Mikrodefektler hem makrozincirlerin kırılması hem de makromoleküllerin kayması sonucunda oluşurlar; uzun süreli dayanıklılık hem kimyasal hem de moleküllerarası bağların kırılması nedeniyle oluşur (Mamedov vd., 1999)

$$\sigma_b = \sigma_x + \kappa v_d \exp \left(\frac{U}{RT} \right) \quad (4.5)$$

burada σ_b - dayanıklılık; σ_x - kimyasal bağların kırılmaya karşı dayanıklılığı; v_d - örneğin deformasyon hızı v_e ile

$$v_d = A v_e^n \quad (4.6)$$

denklemi ile bağlı olan kusurların büyüme hızıdır. Belli şartlarda (4.6) denklemi daha genel

$$\ln \tau = \left[\frac{\ln(\kappa c'')}{mn} + \frac{U_0}{mnRT} \right] - \frac{\ln(\sigma_b - \sigma_x)}{mn} - \frac{a\sigma_0}{mnRT} \quad (4.7)$$

denkleminde dönüşür. Burada c, m, n, A, a- deneysel katsayılarıdır. Bu denklemin daha basit şekli aşağıdaki gibidir:

$$\tau = \left[\frac{B}{(\sigma - \sigma')^\alpha} \right] \exp \left[\frac{\beta(U - \gamma\sigma)}{RT} \right] \quad (4.8)$$

burada B , σ' , α , β - deneysel katsayılarıdır. Bu denklemin (2.10) denkleminden farkı, gerilimin azalması ile dayanıklılığın artmasıdır. Bu ise, çoklu sonuçlara uygundur.

$\frac{a\sigma_b}{mnRT} \gg \frac{\ln(\sigma_b - \sigma_x)}{mn}$ şartında (4.7) denklemi (2.10) tipli eksponansiyel denkleme, aksi halde, elastomerler için geçerli olan üstel fonksiyona çevrilir.

Böylece, katı cisimlerin parçalanmasının termofluktasyon karakteriyle desteklenen teorilerdeki ilişkiler farklı yazarlar tarafından incelenen maddelere bağlı olarak farklı yorumlanmıştır (Robotnov, 1966; Mamedov vd., 1999). Hatta, aynı polimer için, yani aynı sınıf polimer malzemeleri için farklı sıcaklık aralıklarında bu denklemlerin kullanılması parçalanmanın farklı mekanizmalara sahip olduğunu gösterir.

Polimerin fiziksel durumuna bağlı olarak aşağıdaki genel kanuna uyum gözlenilir. Malzeme gevreklik durumuna yaklaştıkça dayanıklılığın gerilmeye bağlılığı güçlenir, sıcaklığa bağlılığı ise zayıflar. Gevrek cisimler için $\tau \sim \exp(-\gamma\sigma)$, yüksek esnek cisimler için $\tau \sim \sigma^{-b}$, viskozite akım durumu ise $\tau \sim \log\sigma$ (Mamedov vd., 1999) olduğu farzedilir. Sonuçta, polimerlerin dayanıklılığının sıcaklık-zaman orantılığı için farklı denklemleri kullanmak gerekir.

Yukarıdaki kısa incelemeye ve diğer kaynaklara göre, polimerlerin uzun süreli dayanıklılığının önceden belirlenmesi için (geniş gerilme ve sıcaklık aralığında) gösterilen net denklemlerin kullanılmasının faydalı olmadığı belirtilmelidir. $\log\tau - f(\sigma)$ ve $\log\tau - f(\log\sigma)$ eğrilerinin S- şekilli karakterine göre (Şekil 4.11) bu denklemler mühendislik hesaplamaları için yaşam ömrünün büyük değerlerinde (küçük gerilmelerde) ya da yaşam ömrünün küçük değerlerinde (yükleme hızı malzemede sesin yayılma hızına yakınen) geçerli değildir. Deneysel değerlerin hataları ve yaklaşımın dakikliğine bağlı olarak bu doğrusal fonksiyonlar iki kutupta; a) dayanıklılığın E 'nin küçük ve σ 'nın büyük değerlerinde, b) σ 'nın küçük ve τ 'nın büyük değerlerinde, kesişebilir. Bu sırada dayanıklılığın önceden belirlenmesi pek mümkün değildir. Bu durumu çözmek için kısmi(belli aralıkta)- lineer yaklaşım metodu sunulmuştur. Bu da farklı parçalanma mekanizmalarının olduğu haller için doğrudur. Buna rağmen, şimdiye kadar (2.10) denkleminin geliştirilmesi ve τ 'nın σ ve T 'ye bağlılığını aşağıdaki daha genel hale getirmek için çalışmalar sürdürülmektedir.

$$\tau(\sigma, T) = \tau_0(\sigma, T) \exp\left\{\frac{U(\sigma, T) - \gamma(\sigma, T)\sigma}{RT}\right\} \quad (4.9)$$

Aslında, deneylerin çok uzun süreli olması nedeniyle, polimerlerin uzun süreli dayanıklılığının incelenmesi çok yüksek sıcaklıklarda kısa sürede yapılması ve tam geçerli denklemlerin bulunması için büyük çabalar harcanmıştır. Ancak, böyle orantılılıklar bulunamamıştır (Larson ve Miller, 1952).

İlk defa Regel vd. (1974)'de klasik polimerler için mekanik gerilme ile aynı anda etkileyen kimyasallar ve radyasyon için deneylerin sonuçları verilmiş, bazı incelemeler yapılmış, fakat geçerli temel bir denklem verilmemiştir. Hem elektrik alanında, hem de aynı anda mekanik ve elektrik gerilimlerinin etkisi altında yıpranma olayı, polimer kompozitleri için hiç incelenmemiş, klasik polimerler için söylenilmiş mekanizmaların ve denklemlerin bu halde geçerliliği kanıtlanmamıştır.

Polimerin tek bir faktörün etkisi ile oluşan yıpranmasının bile geniş yaşam ömrü ve gerilimler için önceden belirlenmesinin teorik ve yarı deneysel denklemleri yoktur. Bu olay iki ve daha fazla etki için gittikçe karmaşıklaşır. Mekanik gerilmenin etkisine diğer bir etkinin eklenmesi çeşitli etkiler için tamamen farklıdır. Örneğin, aynı anda mekanik gerilme, UV radyasyonun etkisi sırasında, termofluktasyon ve radyasyon yıpranma hızlarının toplanabilir ve yaşam ömürlerinin ise ters değerlerinin toplanabilir (3.9) olduğu sanılmaktadır. Önemli olan şu ki, bütün etkilerle oluşan yıpranma ve parçalanma süreçleri termofluktasyon kinetik kavramına tabidir ve mekanik gerilmenin etkisi altında yıpranma için genel denklemler (Regel vd., 1974; Tager, 1978; Goldman, 1994; Kaush, 1978), (2.9) ve (2.10) şeklinde kabul edilebilir. Burada, değişen parametreler γ ya da A ve α olur. Fakat, diğer ek etkiler için bu denklemler deneysel sonuçlara göre tekrar tartışılmalıdır. (Regel vd., 1974; Tager, 1978; Goldman, 1994; Kaush, 1978)'de gösterildiği gibi, çeşitli etkiler için bunlar değişebilir.

Bu çalışmada saf DYPE, saf PP ve bunlar bazında yapılmış (PP+PP elyaf, DYPE+PP elyaf ve PP+cam elyaf) kompozitler için hem ani elektrik delinme özellikleri, hem de elektrik ve mekanik gerilimin aynı anda etkilerinin yıpranma mekanizmalarındaki rolü incelenmiştir. Uzun boyutlu elyaflarla yapılan kompozitlerin σ 'sının artmasına rağmen gevrek malzemeler olduğundan, bunlardaki deneylerin sonuçları burada tartışılmayacaktır. Şekil 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 ve 4.15'de PP+PP elyaf, DYPE+PP elyaf ve cam elyaf karıştırılarak yapılan örnekler için $\log \tau_{\sigma} - f(\sigma)$, $\log \tau_E - f(E)$ ($\sigma = \text{sabit}$), $\log \tau_{\sigma} - f(1/T)$, $\log \tau_E - f(1/T)$ ve $U - f(\sigma)$ 'nin tipik (yani, sadece PP+PP elyaf için) grafikleri çizilmiştir.

Görüldüğü gibi, belli σ , E ve τ aralığında, hem mekanik gerilme altında yıpranma, hem de elektrik delinme için (2.10)ve (4.1)'deki şekli geçerlidir, çünkü U_0 , W_0 = sabit ve τ_0 = sabittir.

Bu grafiklerden bulunan değerler PP+PP elyaf kompozitleri için Çizelge 4.1 ve 4.2'de, DYPE+PP elyaf kompozitleri için Çizelge 4.3 ve 4.4'de, PP+cam elyaflar için ise Çizelge 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.

Görüldüğü gibi, σ ve E değerleri PP elyaf katkının %20- %30, cam elyaf katkının ise %0.3 - %0.5 değerinde maksimumdan, buna karşılık γ ve χ değerleri ise minimumdan geçer (Şekil 4.16a, 4.16b). (Mamedov vd., 1997, 1998, 1999a; 1999b; 1999c; Mamedov, 1986; Koyun vd., 1998; Abdullayev vd., 1966, 1971, 1974; Lenger vd., 1998; Mamedov vd., 2002) gözlenilen olay bu hallerde de gözlenilmiştir. Bu çalışmalarda olduğu gibi, bu olayı cam kompozitleri için kompozitlerde aşırı oluşmaların mevcudluğu ve bu oluşumların yüzeyleri (sınırları) ile anorganik katkının en efektif karşılıklı etkisiyle (tek kat oluşturmak şartıyla), PP elyaflar içinse katkıların amorf yapı bölgelerini %20 - %30 oranında doldurabilmeleri şeklinde açıklanmaktadır. Kompozitlerde ve karışımlarda en iyi özelliklerin anorganik katkıların %0.2 - %0.5 ve polimer katkının %20 - %30 değerinde oluştuğunu daha sonra, son yıllarda diğer yazarlar tarafından da gözlenmiş (Avalos vd., 1996; 1998; Blom vd., 1998; Kozlowski, 1995; Triolo vd., 1998; Morales, 1996) fakat, uygun bir açıklama yapılmamıştır.

Yukarıdaki sonuçları gözönüne alarak elektrik ve mekanik gerilimlerin aynı anda etkisi deneylerinde PP elyaf katkının yalnız %20 (en iyi özellikler) ve %50 (en kötü özellikler) katkılı örneklerin yıpranma özelliği incelendi. Şekil 4.11, 4.12, 4.13 ve 4.14'de saf PP ve PP kompozitleri için tipik grafikler verildi. Şekil 4.13 ve 4.14'den görüldüğü gibi, σ ve E'nin bütün değerlerinde doğru orantılık gözlenmekte ve çizgiler τ_0 noktasına toplanmaktadır. Ayrıca W_0 ve τ_0 'ın bu durum için sabitliğinden aşağıdaki sonuç çıkarılabilir: Elektrik ve mekanik gerilimlerin aynı anda etkisi halinde de belli σ ve E aralığında termofluktasyon teorisi ve ona benzer elektrik delinme denklemi (4.1) geçerlidir. Bizim deneylerimiz, bu σ ve E aralıklarında yapıldı, bundan dolayı bu durum için son denklem (4.1) eksponansiyel olarak yazıldı. Bu sonuçların doğruluğunu kanıtlamak için, E = 0 değerinde yıpranma aktivasyon enerjisinin sabitliğini ve yapıya hassas parametrenin değişmesini gözlemek gerekir. Bu parametreleri W_0' ve β ile gösterelim. Aynı anda etki halinde $\log \tau_E - f(1/T)$ grafiğinin deneysel olarak çizilmesi zor olduğundan bu parametreleri (Tomaşevski, ve Slutsker, 1963) hesapladık.

Eğer (2.10) ve (2.9) denklemlerini karşılaştırsak, $A = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0}{RT}\right)$ ve $\alpha = \frac{\gamma}{RT}$ ve

$\log \tau_E - f(E)$ doğrusunun $\log \tau_E$ eksenine ile kesişme değeri A 'nın değerine, eğimi ise α 'nın değerine eşit olur. Bu değerler (4.1) denkleminde yazılmış

$$W'_0 = 2.3RT(\log A - \log \tau_0) \quad \text{ve}$$

$$\beta = \alpha RT \quad (4.10)$$

denklemlerinde yerine konularak W'_0 ve β 'nın değerleri bulunur. Bu hesaplamaların sonuçları Çizelge 4.7'de verilmiştir. Görüldüğü gibi, iki etkiyle yıpranma halinde de τ_0 ve W'_0 değişmez, yani yıpranma mekanizması termofluktasyon olup değişmez. Değişen yalnız yapıya hassas parametre β 'dır ve σ 'nın etkisi ile elektrik yıpranma özellikleri kötüleştiğinde β artar.

Neticede, dayanıklılık denklemi

$$\tau_{E,\sigma} = \tau_0 \exp\left(\frac{W'_0 - \beta E}{RT}\right) \quad (4.11)$$

şeklinde yazılabilir. Deneysel sonuçlara (Çizelgeler 4.1 - 4.7) göre ve $W'_0 \cong W_0 \cong U_0 = \text{sabit}$ iken,

$$\tau_{E,\sigma} = \tau_0 \exp\left(\frac{W'_0 - \beta E}{RT}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{W'_0 - (\gamma\sigma + \chi E)}{RT}\right) \quad (4.12)$$

şeklinde geçerli olabilir. Böylece, çizelgelerdeki orantılıklarda konulan uygunluk izah edilir. Şekil 4.17a'da saf PP ve PP+%20 PP elyaf kompoziti için farklı σ 'lar etkilerken $\log \tau_E - f(E)$ 'ye bağıllığı verilmiş; yani, E ve σ 'nın aynı anda etkisi gösterilmiştir. Şekil 4.17b'de de aynı örnekler için E ve χ 'nın σ 'ya bağıllığı verilmiştir. Görüldüğü gibi, σ ve E 'nin aynı anda etkisi halinde hem $\log \tau_E - f(\sigma)$ çizgilerinin eğimleri hem de yaşama ömürleri önemli bir şekilde azalmaktadır. Yani yıpranmanın potansiyel kuyusunun yüksekliği (U_0 ya da W_0) daha kesin olarak azalır. Şekil 4.17b'den görüldüğü gibi her iki faktörün etkisi altında değişen parametre sadece χ (1', 2')'dır ve E 'nin σ 'nın etkisi altında değişmesi de buna uygundur. Yani, kompozit için daha yavaştır. Bu sonuçlar ise yarıdeneysel olarak ya eksponansiyel üzerinde $\gamma\sigma + \chi E$ (bak (4.12)) ya da τ 'nın iki eksponent'den oluşması halinde uygundur. Polimerlerin uzun süreli dayanıklılığın incelenmesi (deneylerin çok uzun süreli

dayanıklılığının nedeniyle) çok büyük deneysel zorluklar gösterir. Bundan dolayı, düşük sıcaklıklardaki testlerin yüksek sıcaklıklarda kısa sürede yapılması ve tam geçerli denklemlerin bulunması için büyük çabalar harcanır.

Deneysel sonuçlar gözönüne alınarak, bilgisayar programının uygulaması da $\sigma = \text{sabit iken } \log \tau_E, \sigma - f(E)$ grafiğinin doğrusal, yani (4.12) denkleminin σ , E ve τ 'nın belli aralığında geçerli olduğunu kanıtladı. Diğer taraftan, yapıya hassas parametreler γ , χ ve β kesin olarak değişmektedir, yani, aynı anda iki faktör polimerin yapısını etkiler. Polimeri mekanik gerilme etkilerken önce makromoleküllerde aşırı gerilmelerin, kusurlu bölgelerde mikroçatlakların ve sonra makroçatlakların oluştuğu ve elektrik parçalanma aktivasyon enerjisini azaltması düşüncesi kabul edilirse, aynı anda iki etki altında parçalanma mekanizması izah edilebilir. Diğer taraftan, elektrik alanında delinmenin bu çatlakların sınırlarında elektrodlerden polimere geçen ya da polimer yapısındaki yüklerin toplanması ve polimer zincirlerini bombardımana maruz koyarak polimerin mekanik gerilmenin etkisi altında parçalanmasını kolaylaştırdığı düşünülebilir.

4.4 Isıl ve Elektrik Gerilim Altında XLPE Güç Kablosu Yalıtımının Ömür Tayini

Emniyetli, güvenilir ve estetik düşünceye bağlı olarak, elektrik güç endüstrisi, iletim ve dağıtım ağı için nüfusun yoğun olduğu kentsel alanlarda yer altı güç kablolarını kullanır. Yalıtım malzemeleri ve üretim tekniklerindeki gelişmelerin sonucu olarak yüksek voltaj güç kablosu teknolojisi son yıllarda büyük ölçüde gelişme göstermiştir. Fakat, kablo üretimi ve montajına bağlı olarak, hala hava hattından çok daha pahalıdır. Kablonun ve kablounun zemine döşenmesinin çok masraflı olması, ağın ömrü için özel bir ilginin düşünülmesini gerekli kılmıştır. Yeraltı kablosunun kullanışlı olarak çalışması kendi çalışma sıcaklığından ters olarak etkilendiği için, kablo aşırı ısınma olmadan büyük miktarda akımı taşıyabilecek nitelikte olmalıdır. Fazla iletim ısısı kablo yalıtımına geri dönülmez bir şekilde zarar verebilir. Böylece, güç kablosunun yüklenebilirliği, kablonun izin verilen maksimum iletim ısısı ve yüklenmiş olan akımı taşıyan iletkenin ısı etkisi yüzünden yalıtım ömrü kaybı (yaşlanma) ile sınırlıdır. İletkenin sıcaklığı yalıtımı ve kılıfı korumak için sınırlandırılmamalıdır.

Günümüzde, XLPE (Peroksit Crossling PE) yüksek voltaj kablosu için yalıtım malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılır. XLPE mükemmel dielektrik özellikler ve iyi termokimyasal davranış gibi çekici özellikler gösteren bir polimerdir. XLPE yalıtımlı güç

kabloları 90 °C normal yükleme ve 130 °C acil yükleme sıcaklığına sahiptir. Bu tip güç kabloları genellikle yüksek voltaj ve yüksek sıcaklıktan dolayı elektrik ve ısıl strese maruz kalırlar. Bu problemler ve yukarıda elektrik alanında yıpranma için yazılan denklemler, son zamanlarda yeniden geniş tartışılmaktadır (Dakin, 1960; Occhini, 1971; Angood, 1978; Kiersztyn, 1981; Bahder, 1982; Simoni, 1981; Mazzanti vd., 1994; Dang vd., 1996; David vd., 1996; Da Silva, 1998; Endicott, 1965) ve evrensel denklemler bulunmamaktadır.

Deneyde elde edilen log τ yaşam süresinin elektrik ve sıcaklık gerilimleri altındaki değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir. Belli sıcaklık değerleri için Şekil 4.18’de görülen log τ_E - $f(E)$ grafiği ve belirli E değerleri için de Şekil 4.19’da görülen log τ_E - $f(1/T)$ grafiği çizilmiştir. Çizilen eğrilerin kesişme noktası τ_0 ’ı verir. Elde edilen sonuçlardan yaşam ömrü τ ’nın sıcaklığa bağlılığının literatürde verildiği gibi eksponansiyel karakterde olduğu bir kez daha kanıtlanmaktadır.

(4.1) denkleminde verilen ($W_0 - \chi E$) ifadesi ΔW parametresi ile gösterilirse, (2.45) gibi yeniden yazılabilir. (2.46) denkleminde ΔW ifadesine ait eşitlik aşağıdaki gibi yazılarak, farklı sıcaklık değerlerinde her bir E için ölçülen τ_E değerleriyle gerekli hesaplamalar yapılır ve Çizelge 4.9 oluşturulur. Çizilen ΔW - $f(E)$ grafiğinden, W_0 aktivasyon enerjisinin sabit olduğu görülür ve grafiğin eğiminden χ hesaplanır (Şekil 4.20).

Ters üstel kanunun geçerli olup olmadığını anlamak için, deney verilerinden Şekil 4.21’de görüldüğü gibi log τ_E - logE çizildiğinde, bunun doğrusal olmadığı görülmektedir. Oysa, eşitlik, ters üstel kanununa göre, (2.42) denkleminin verdiği eğri doğrusal olmalıdır. Bu yüzden, ters üstel kanunun kabloları yaşlanma süresi için geçerli olamayacağı anlaşılmaktadır.

Yaşlanma süresinin, literatürde verilen üstel kanuna uygunluğu konusu üzerindeki görüş birliği, bu deneylerden elde edilen sonuçlar ve çizilen Şekil 4.18 ile bir kez daha kanıtlanmaktadır. Ancak, verilen çoğu üstel modellerdeki bilinmeyen sabitler bu modellerin kullanımını zorlaştırmaktadır ve literatürde bu sabitlerin ne olduğu açıklanmamaktadır. Buna karşın, burada kullanılan Zhourkov’un termofluktasyon modelinin uygunluğu ve parametrelerin bulunması deneyler ile açıklanmakta ve geçerliliği gösterilmektedir.

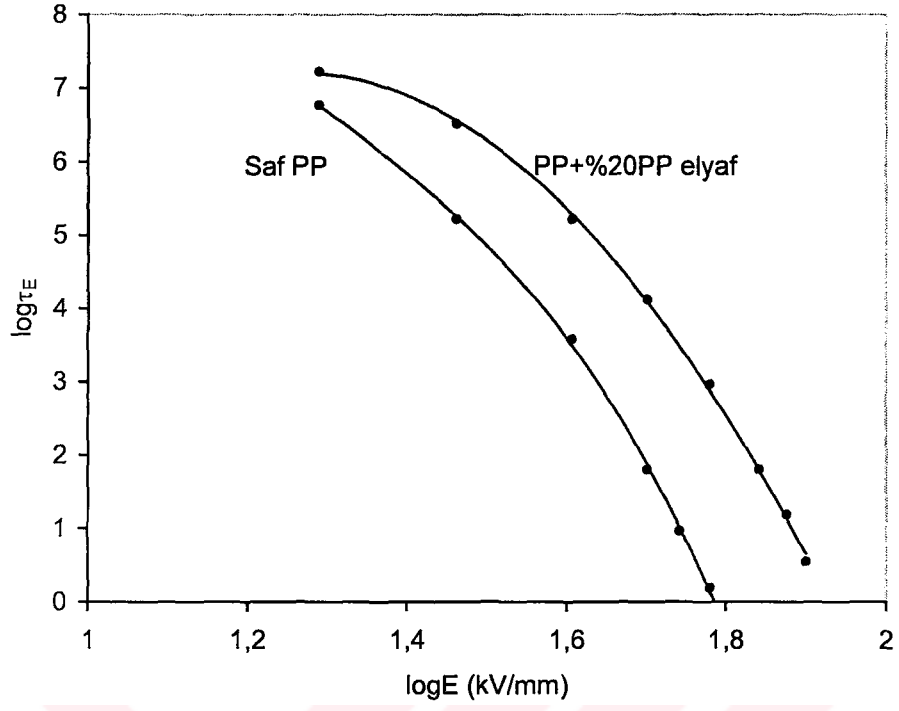
Elektrik ve ısıl gerilimler XLPE yalıtkanlı kabloların ömür tayini için aşağıdaki model önerilmektedir:

$$\tau = 10^{-13} \exp\left(\frac{18247 - 48E}{T}\right) \quad (4.13)$$

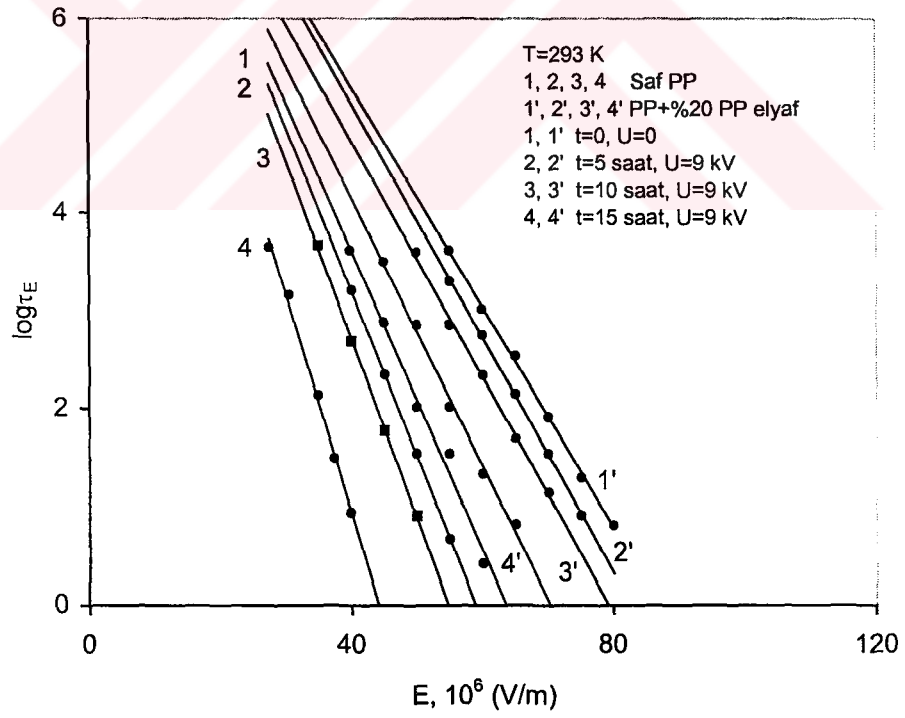
Bu görüş doğrultusunda, yıpranma ve delinmenin kinetik bir süreç olduğu, zamana, elektrik alanına ve sıcaklığa bağlı bulunduğu söylenebilir.

Şekil 4.22’de yaşlanmamış ve Şekil 4.23’de yaşlanmış örneğe ait görülen IR spektrumlarının karşılaştırılmasından, çapraz bağın kopup hem C = C bağının oluştuğu (karbonlaşmaya uygun olan) gösteren 1685 cm^{-1} pikinin, hem de C = O titreşimlerine uygun ($1710 - 1780 \text{ cm}^{-1}$) piklerinin önemli artış gösterdiği görülmektedir.

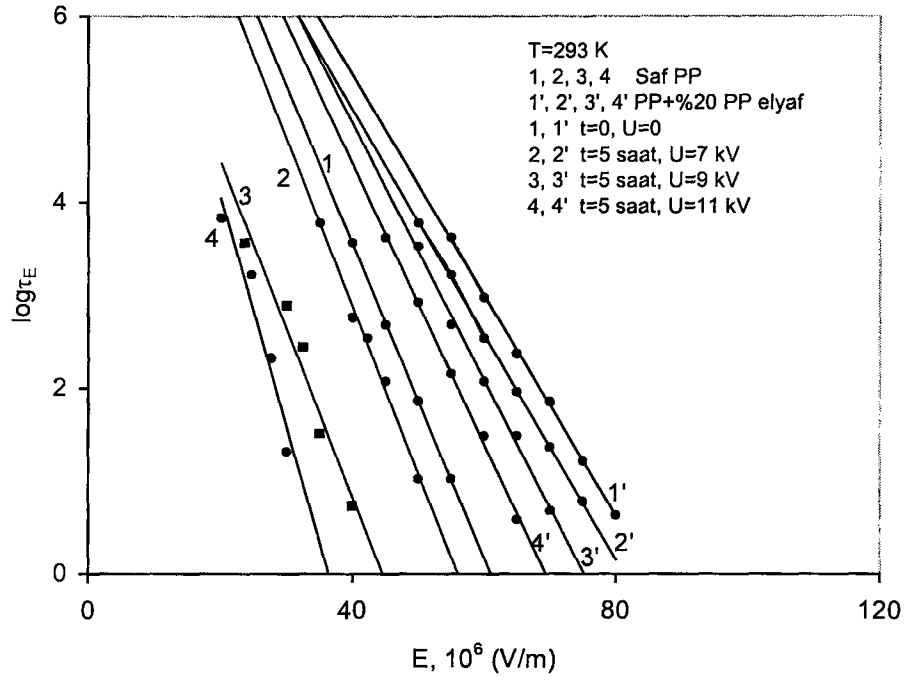
Şekil 4.24’de oda sıcaklığında bir örneğe ait ani delinme sonrası yapının resmi görülmektedir. Bu yapı gözleminden, sadece delinme bölgesinde bozulmanın olduğu diğer bölgelerde ise fibril yapının düzgünlüğü görülmektedir. Şekil 4.25’de, yine oda sıcaklığında kısa süreli yaşlanma deneyinden alınan bir örneğe ait yapı görülmektedir. Burada, delinme noktasının etrafında ve yapının zayıf noktalarında zamanla oluşan mikroçatlaklar gözlenebilmektedir. Şekil 4.26’de ise $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de sıcaklık altında uzun süreli yaşlanma deneyi sonrası, örneğe ait yapı gözleminden yüksek sıcaklığın yapıyı oldukça olumsuz etkilediği ve yapının tamamında bozulmalar ve yanmalar olduğu görülmektedir.



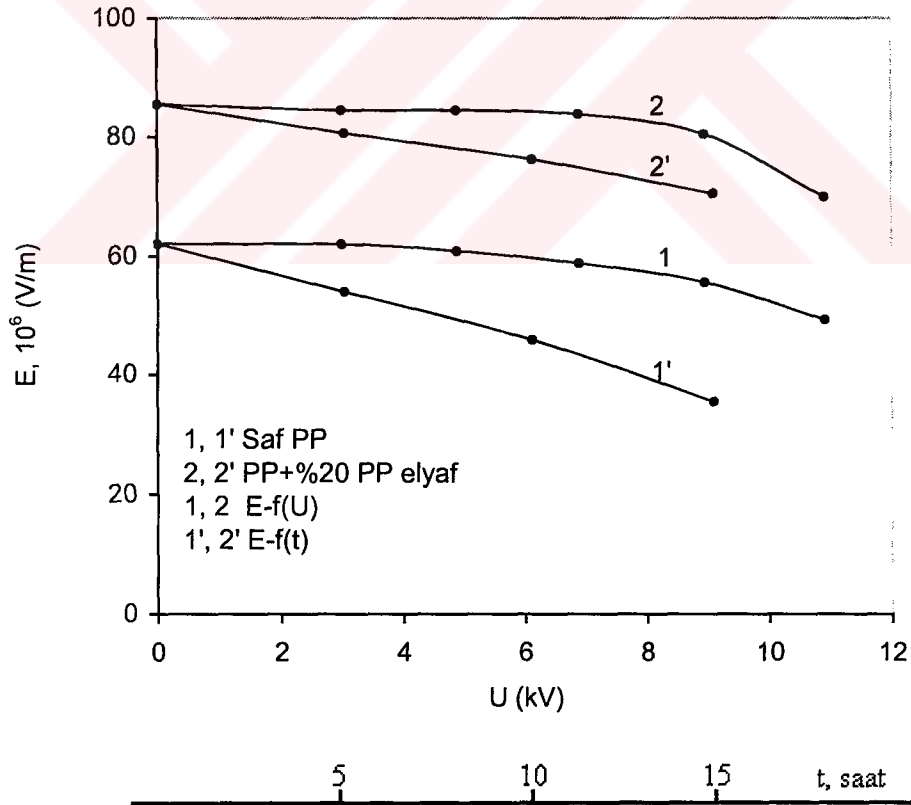
Şekil 4.1 Saf PP ve PP+%20PP elyaf için $\log \tau_E$ 'nin $\log E$ 'ye bağılılığı



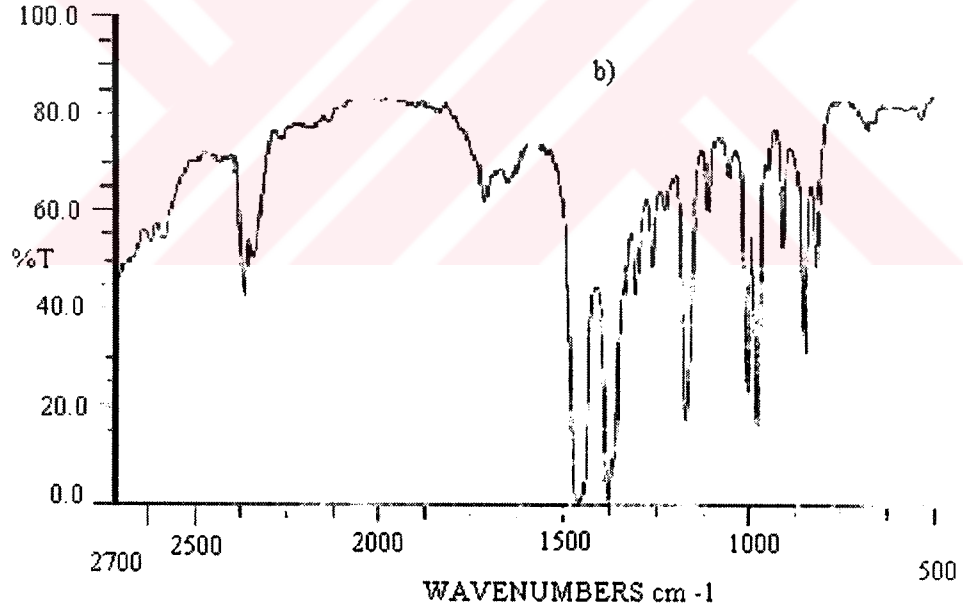
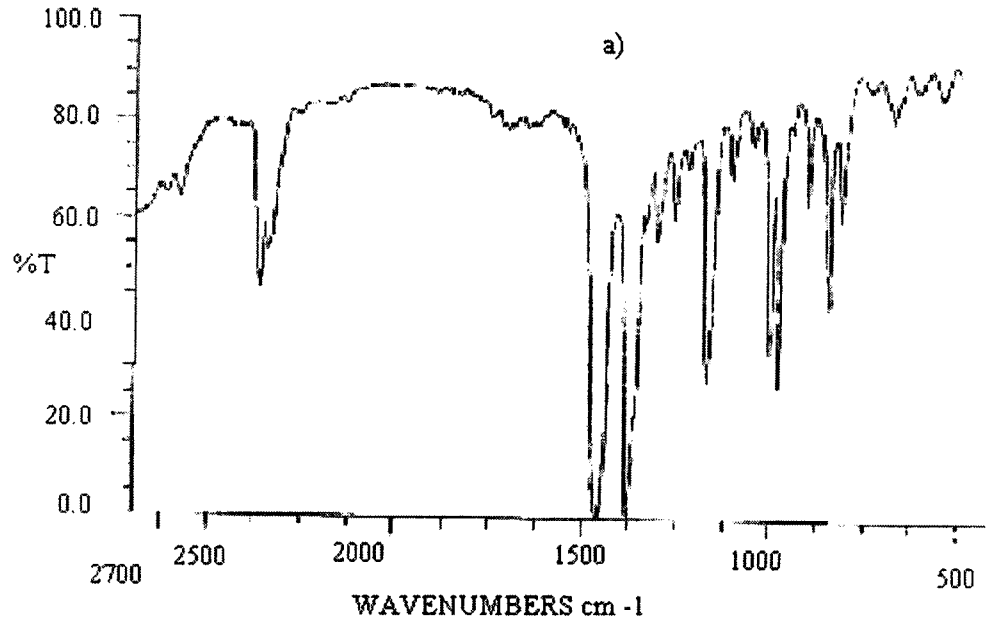
Şekil 4.2 Saf PP ve PP+%20 PP elyaf için $t=0$ ve $t=5, 10, 15$ saat için $U=0$ ve $U=9$ kV için $\log \tau_E$ 'nin E 'ye bağılılığı



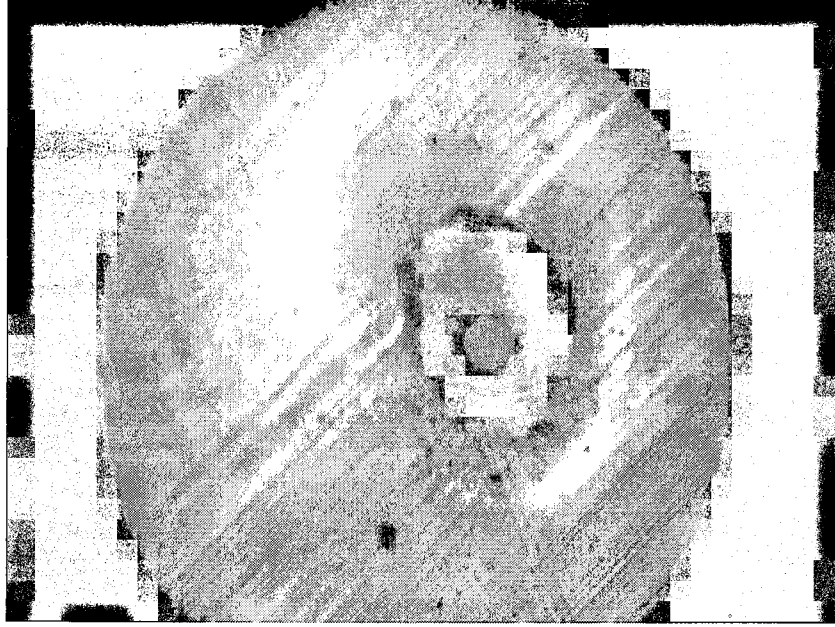
Şekil 4.3 Saf PP ve PP+%20 PP elyaf için $t=0$ ve $t=5$ saat için $U=0, 7, 9$ ve 11 kV için $\log t_E$ 'nin E 'ye bağılılığı



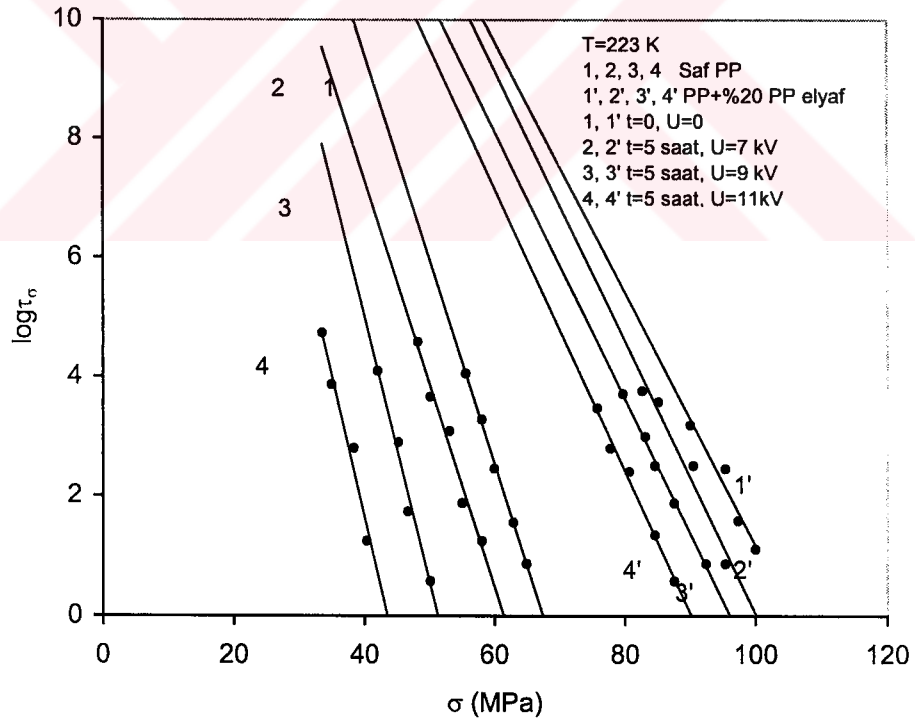
Şekil 4.4 Saf PP ve PP+%20 PP elyaf için E 'nin U ve t 'ye bağılılığı



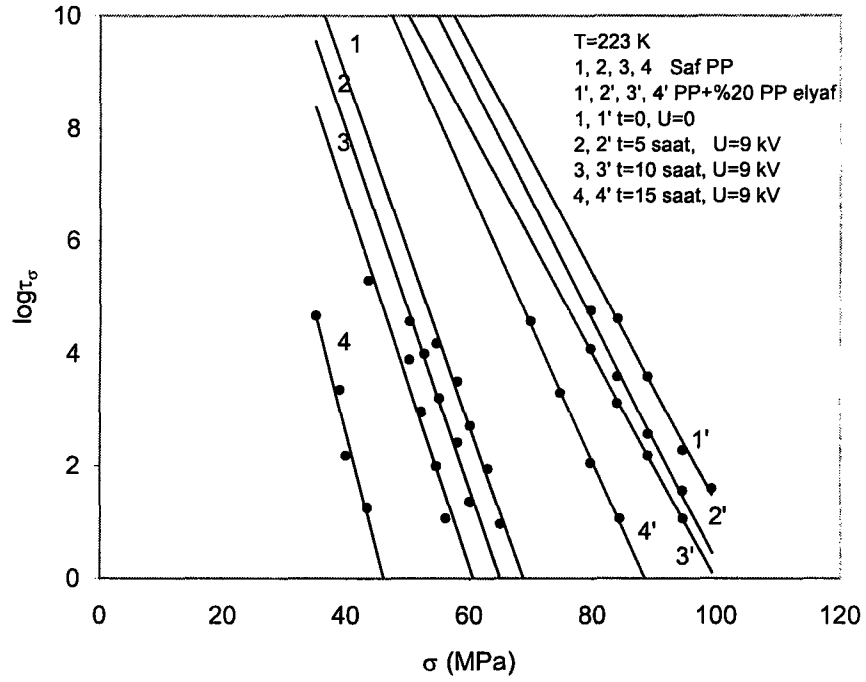
Şekil 4.5 Uzun süreli elektrik yıpranmasında PP+%20 PP elyaf kompozitlerinin infrared spektrumlarında gözlenen farklılıklar: a) PP+%20 PP elyaf $t=0$ ve $U=0$;
b) PP+%20 PP elyaf $t=5\text{saat}$, $U=9\text{ kV}$



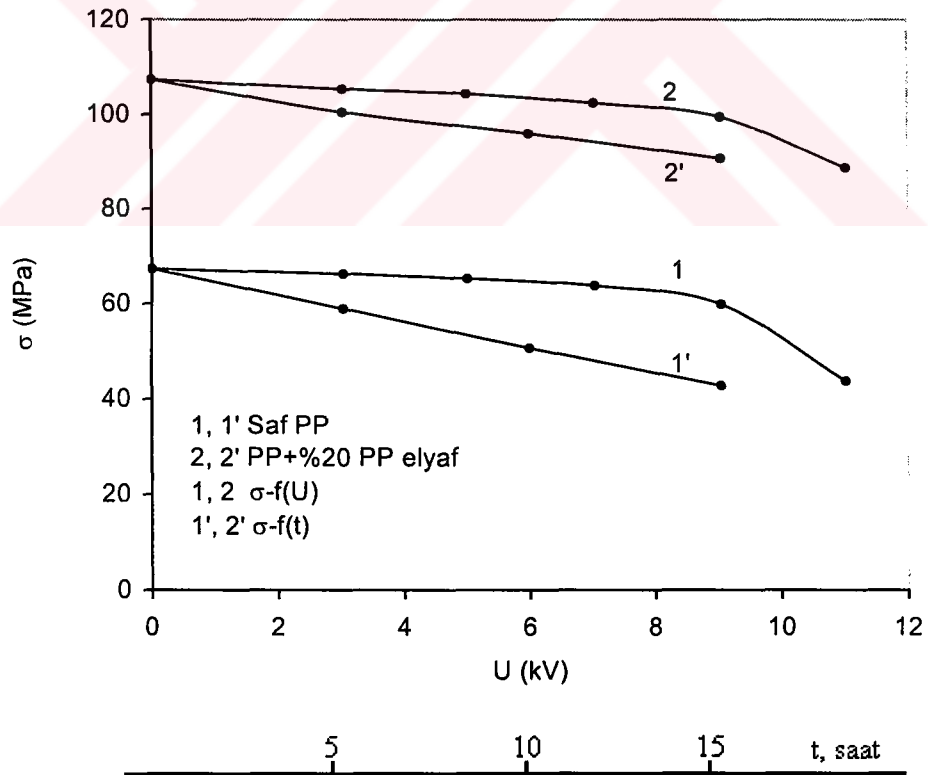
Şekil 4.6 Polarizasyon mikroskopunda a) yanan kısım; b) elyaf yapının tamamen bozulduğu kısım; c) düzenli bölgede saf elyaf yapı



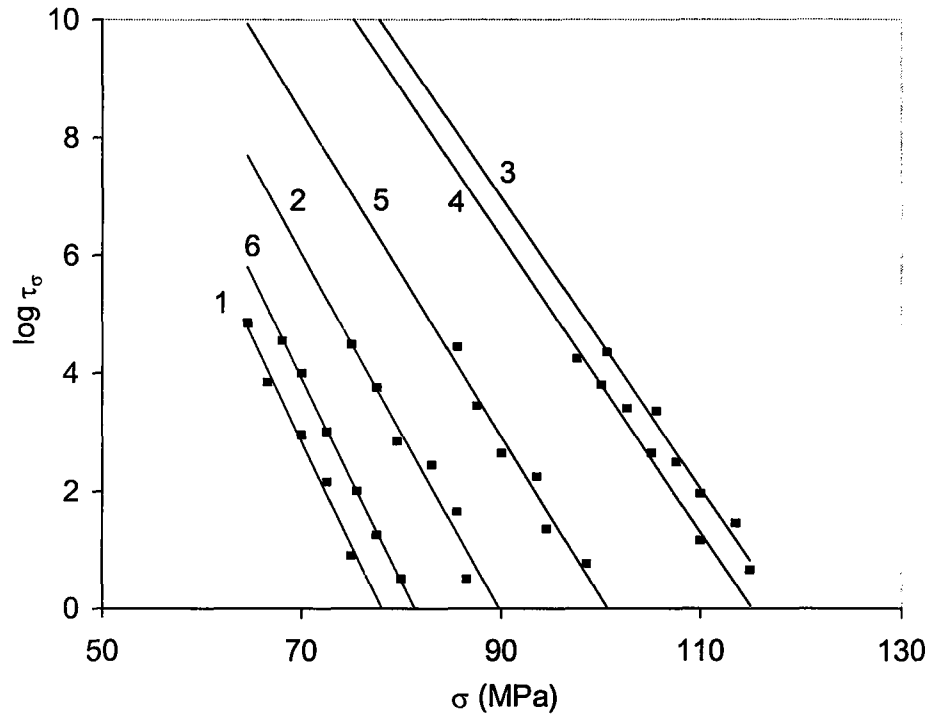
Şekil 4.7 Saf PP ve %20 PP elyaf için $t=0$ ve $t=5$ saat için $U=0, 7, 9, 11\text{ kV}$ için $\log \tau_0$ 'nın σ 'ya bağılılığı



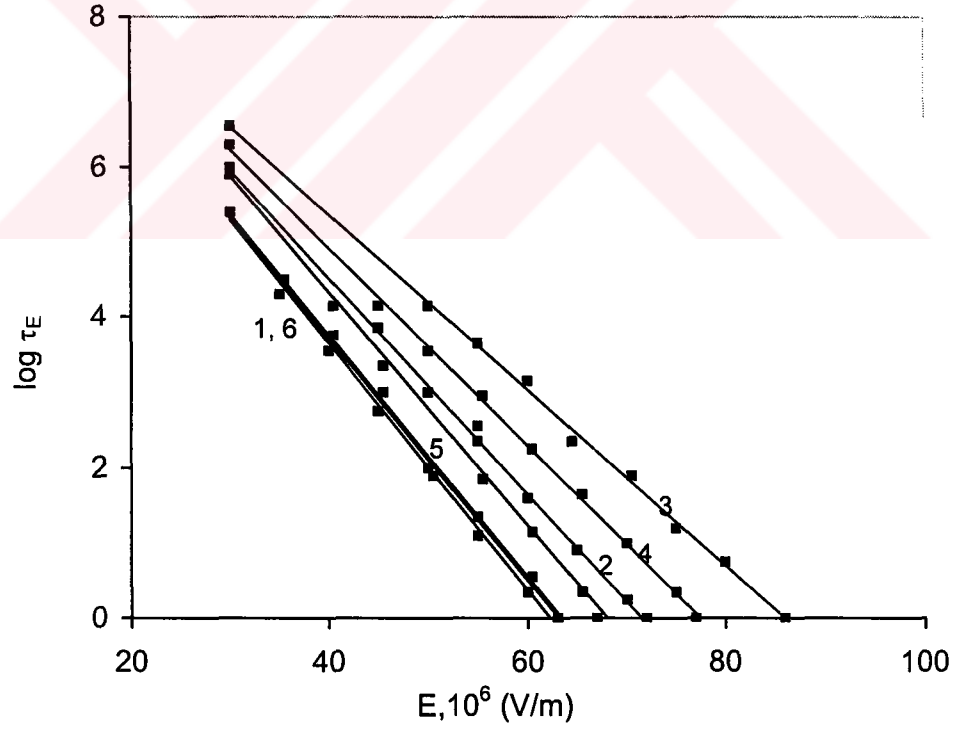
Şekil 4.8 Saf PP ve PP+%20 PP elyaf için $t=0$ ve $t=5, 10, 15$ saat için $U=0$ ve $U=9$ kV için $\log \tau_\sigma$ 'nın σ 'ya bağılılığı



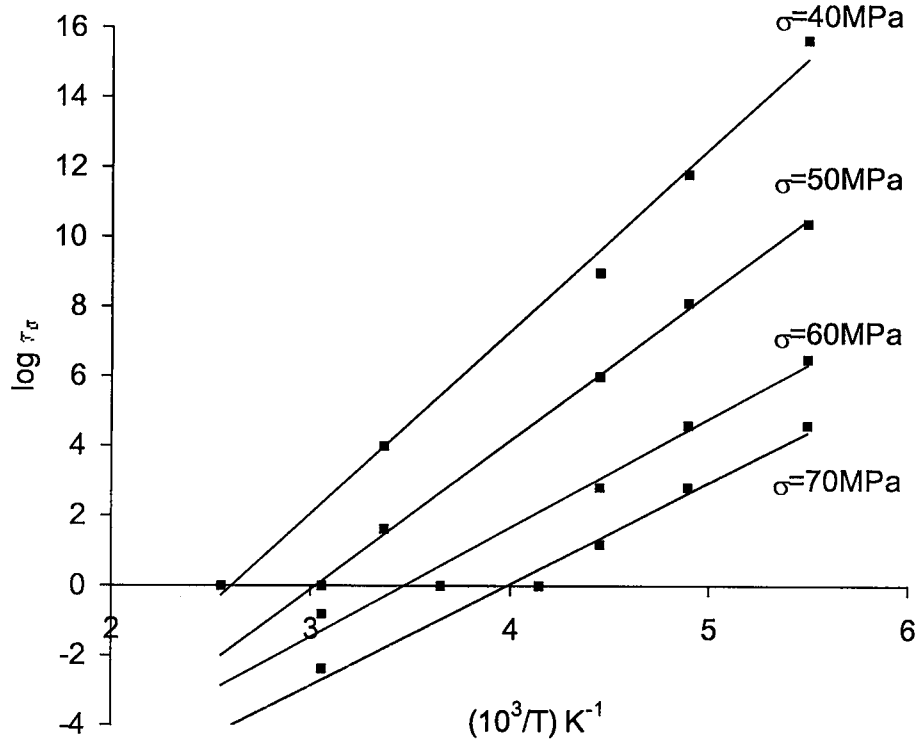
Şekil 4.9 Saf PP ve PP+%20PP elyaf için σ 'nın U ve t 'ye bağılılığı



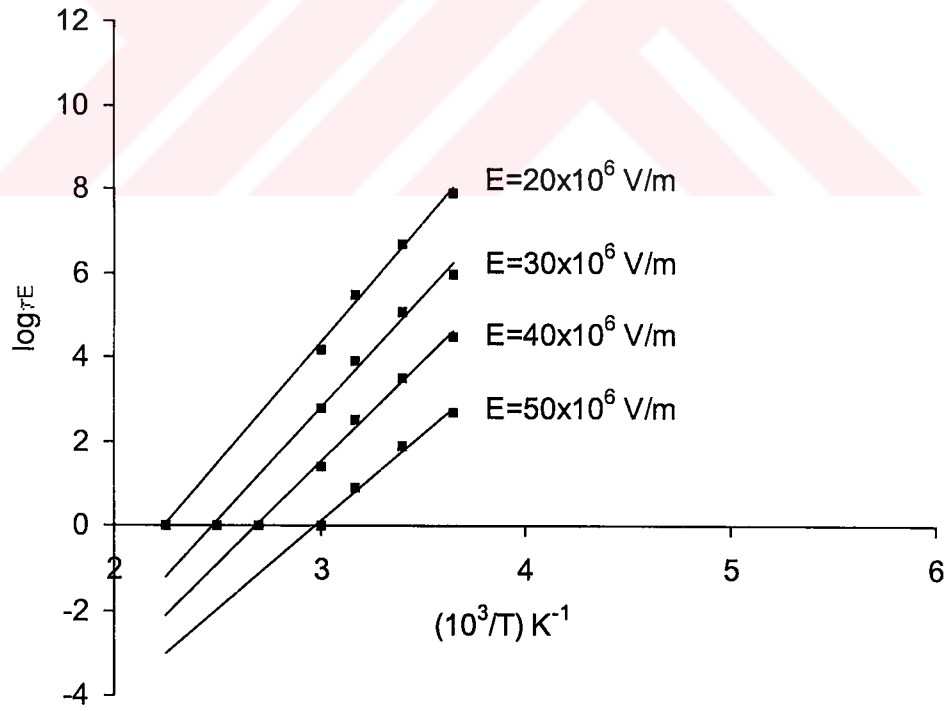
Şekil 4.11 T=293 K'de PP+PP elyaf kompozitleri için $\log \tau_{\sigma}$ 'nin σ 'ya bağılılığı. 1- Saf PP; 2- PP+%10PP elyaf; 3- PP+%20PP elyaf; 4- PP+%30PP elyaf; 5- PP+%40PP elyaf; 6- PP+%50PP elyaf



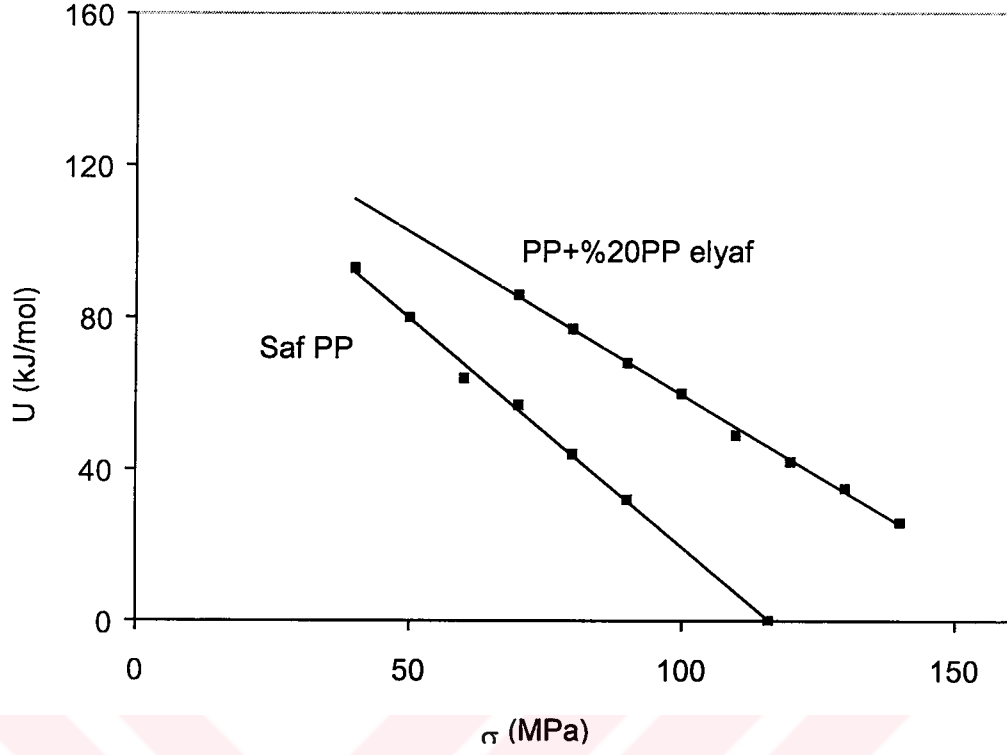
Şekil 4.12 T=293 K'de PP+PP elyaf kompozitleri için $\log \tau_E$ 'nin E'ye bağılılığı. 1- Saf PP; 2- PP+%10PP elyaf; 3- PP+%20PP elyaf; 4- PP+%30PP elyaf; 5- PP+%40PP elyaf; 6- PP+%50PP elyaf



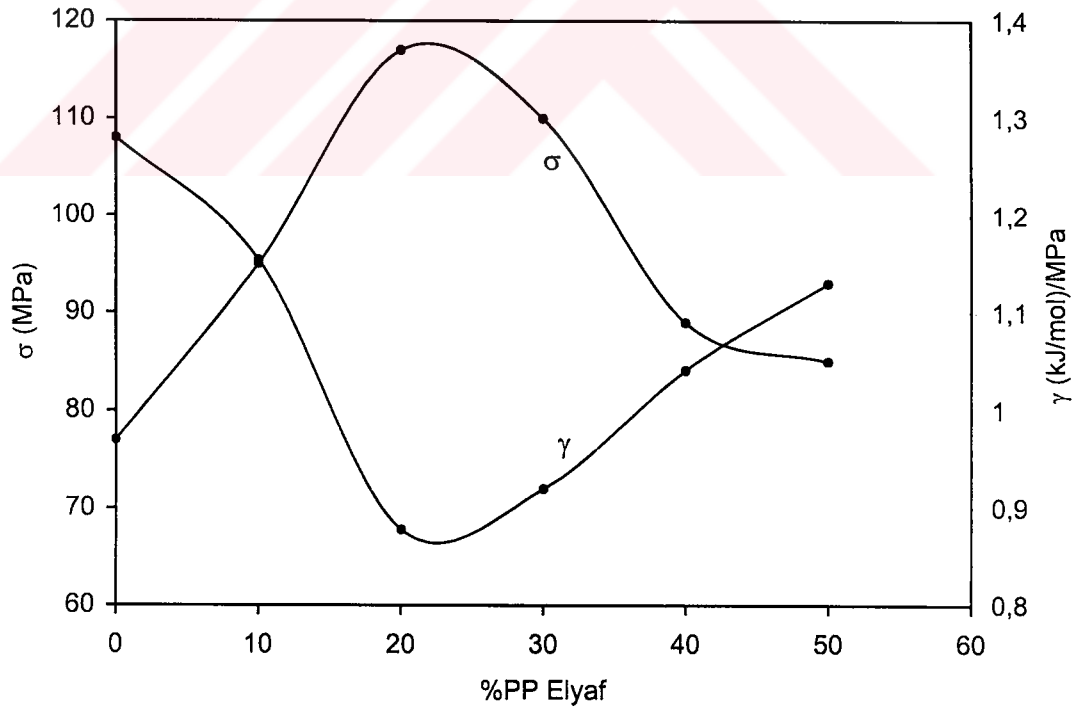
Şekil 4.13 Saf PP için $\log \tau_\sigma$ 'nin $1/T$ 'ye bağılılığı



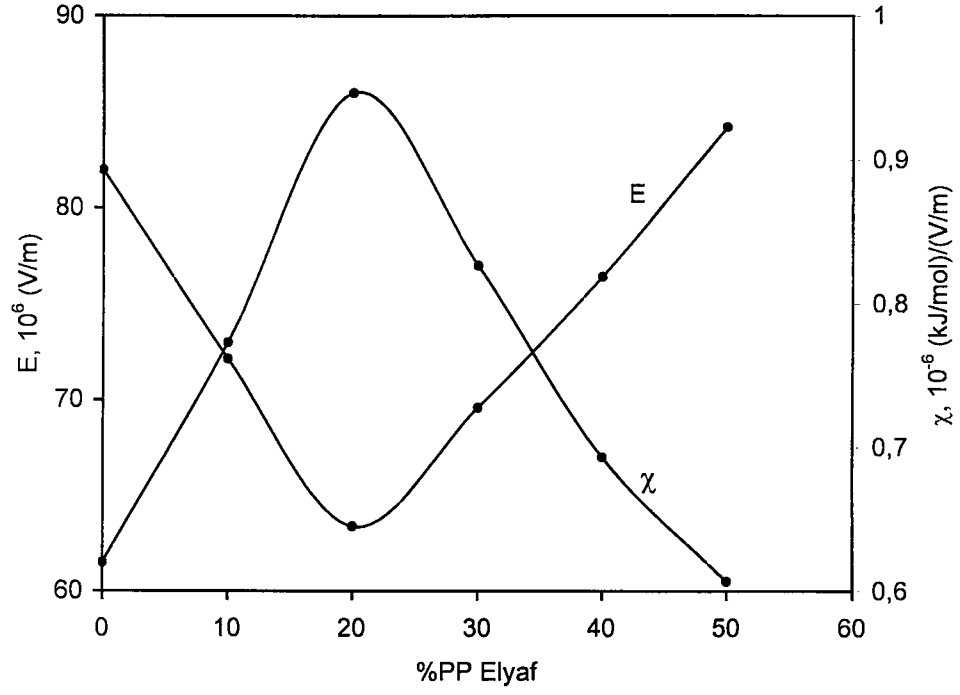
Şekil 4.14 Saf PP için $\log \tau_E$ 'nin $1/T$ 'ye bağılılığı



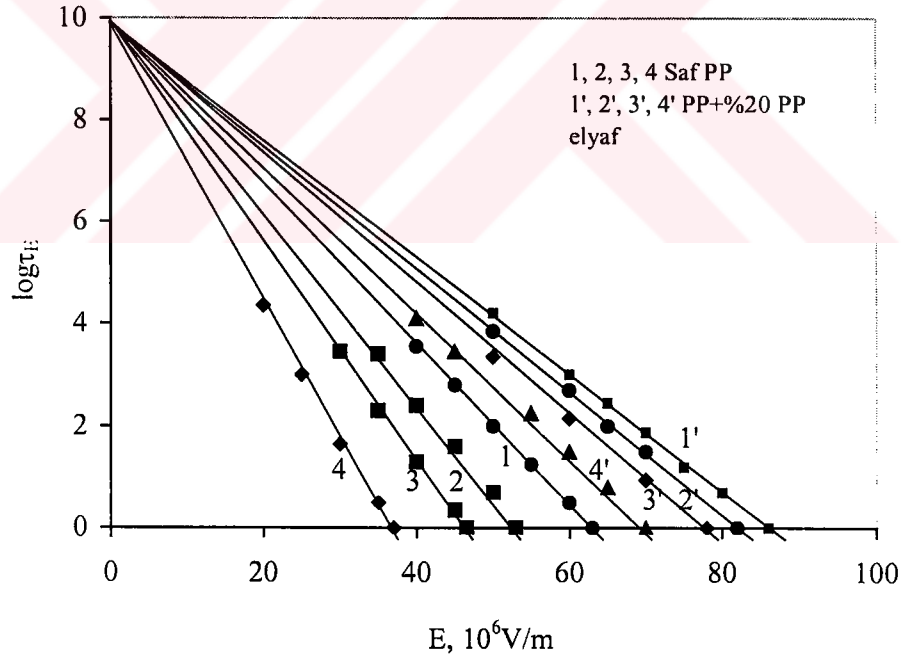
Şekil 4.15 Saf PP ve PP+%20PP elyaf için aktivasyon enerjinin σ 'ya bağılılığı



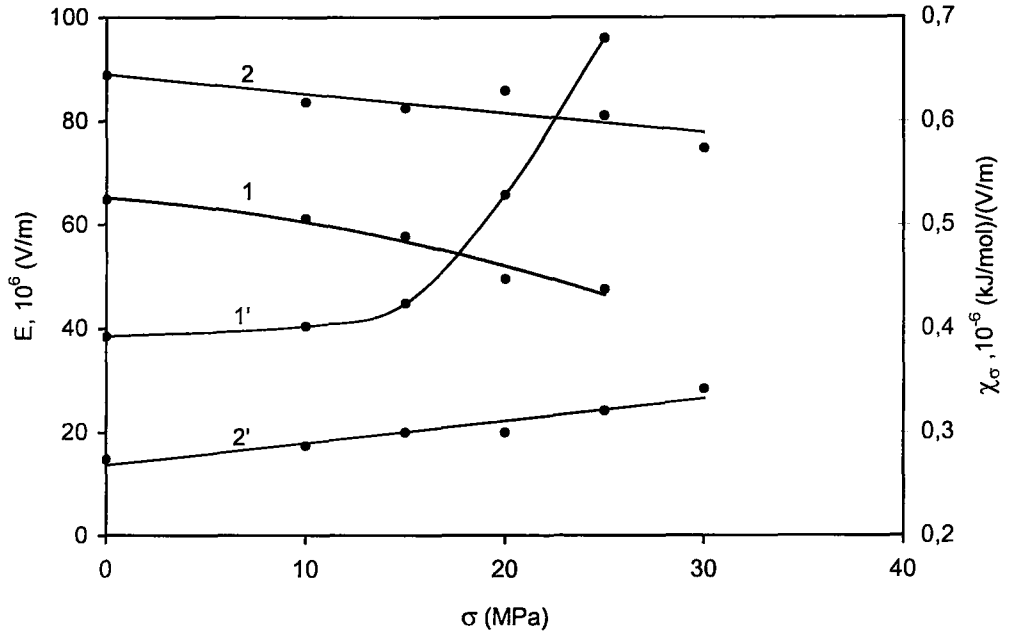
Şekil 4.16a PP elyaf kompozitlerin mekanik gerilmeye ve γ 'ya bağılılığı



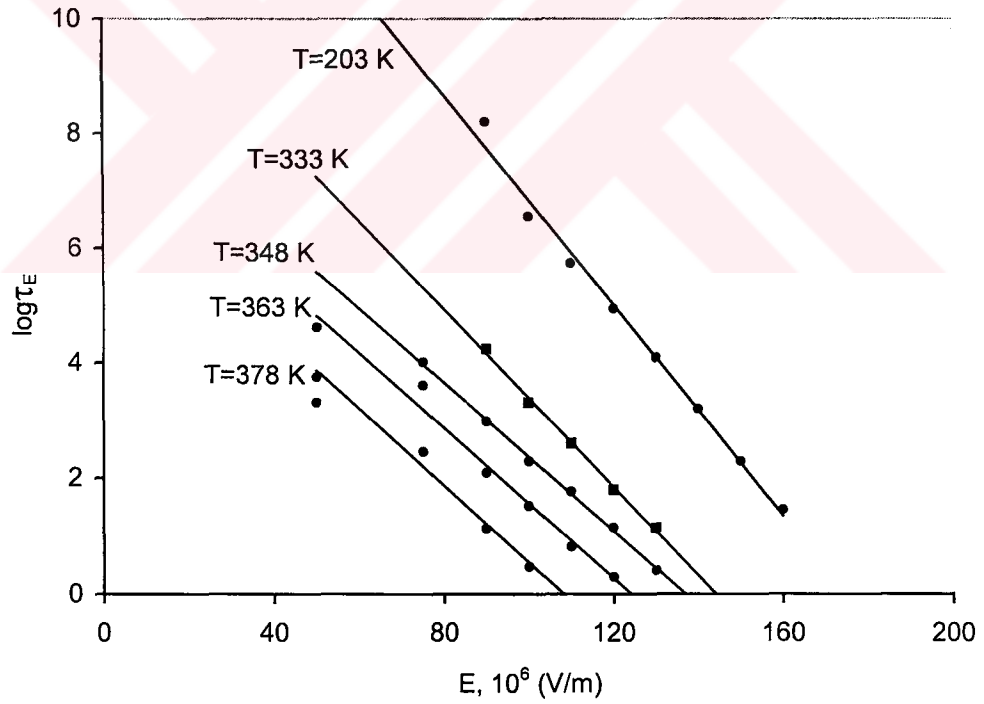
Şekil 4.16b T=293 K'de PP elyaf kompozitlerinin elektrik gerilime ve χ 'ya bağılılığı



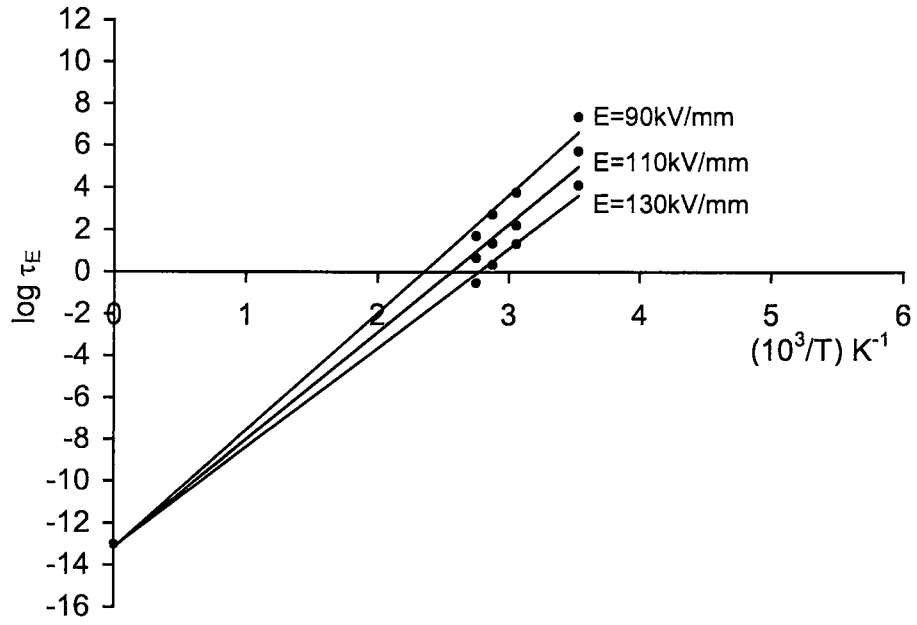
Şekil 4.17a Saf PP ve PP+%20 PP elyaf için T=293 K'de $\log\tau_E$ 'nin E'ye bağılılığı. 1,4 Saf PP; 1',4' PP+%20 PP elyaf; 1,1' $\sigma = 0$; 2,2' $\sigma = 20$ MPa; 3,3' $\sigma = 25$ MPa; 4,4' $\sigma = 30$ MPa



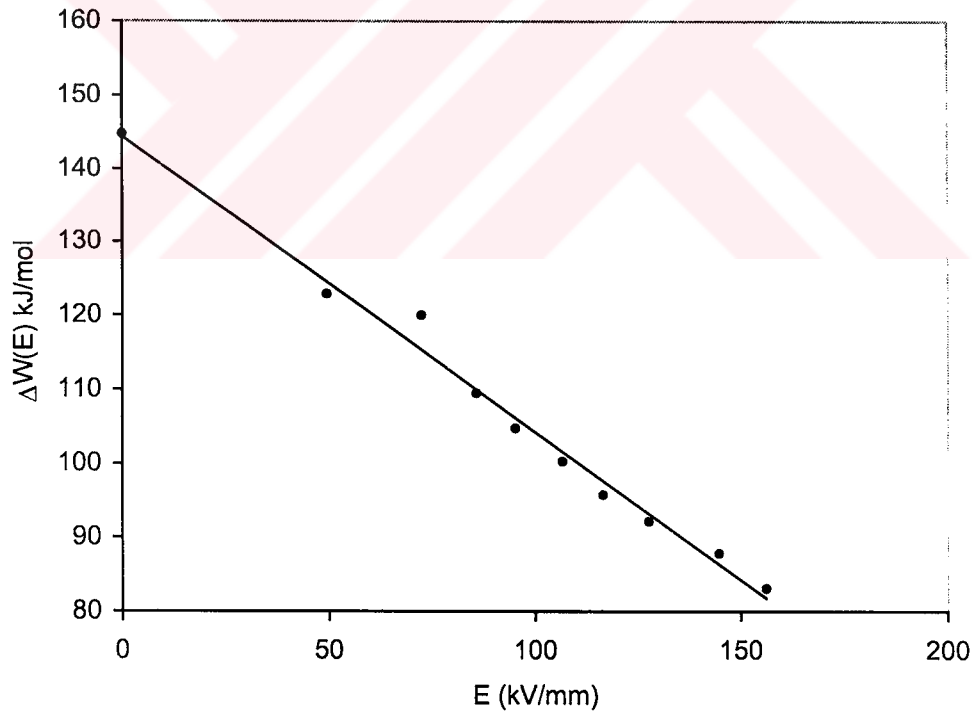
Şekil 4.17b Saf PP ve PP+%20 PP elyaf için E ve χ_σ 'nin σ 'ya bağılılığı. 1,1' Saf PP; 2,2' PP+%20 PP elyaf; 1,2 E - $f(\sigma)$ ($\tau=1s$); 1', 2' χ_σ - $f(\sigma)$



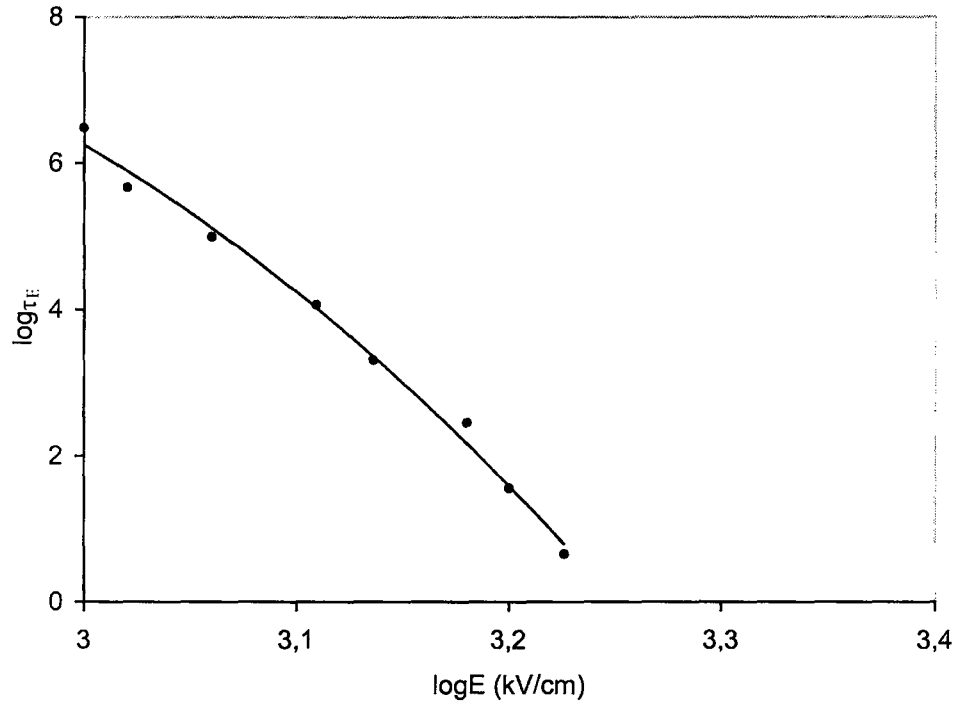
Şekil 4.18 XLPE kabloda farklı T değerleri için $\log\tau_E$ 'nin E 'ye bağılılığı



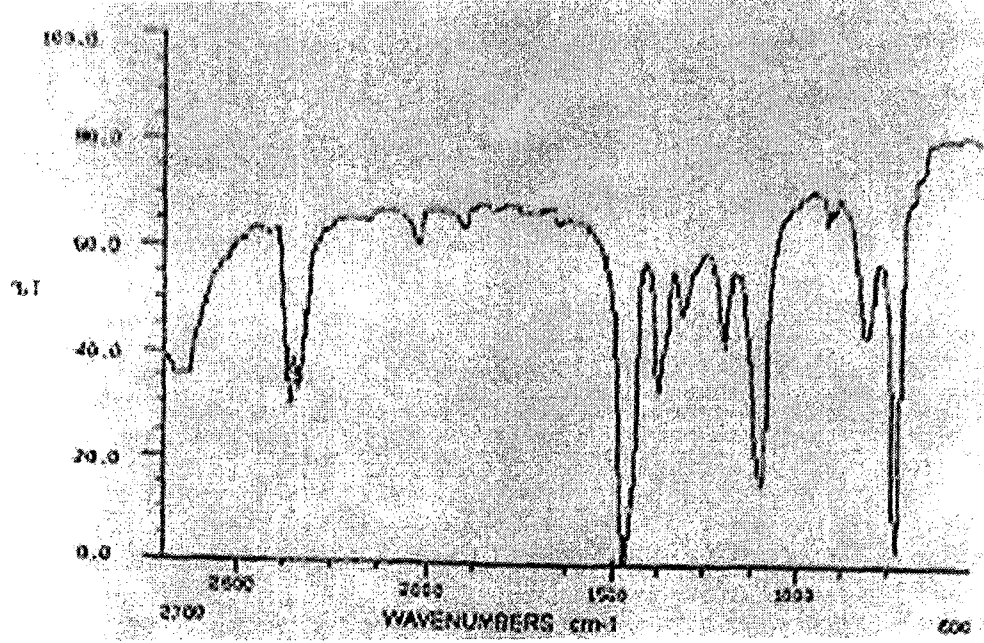
Şekil 4.19 Farklı E değerleri için $\log \tau_E$ 'nin $1/T$ 'ye bağılılığı



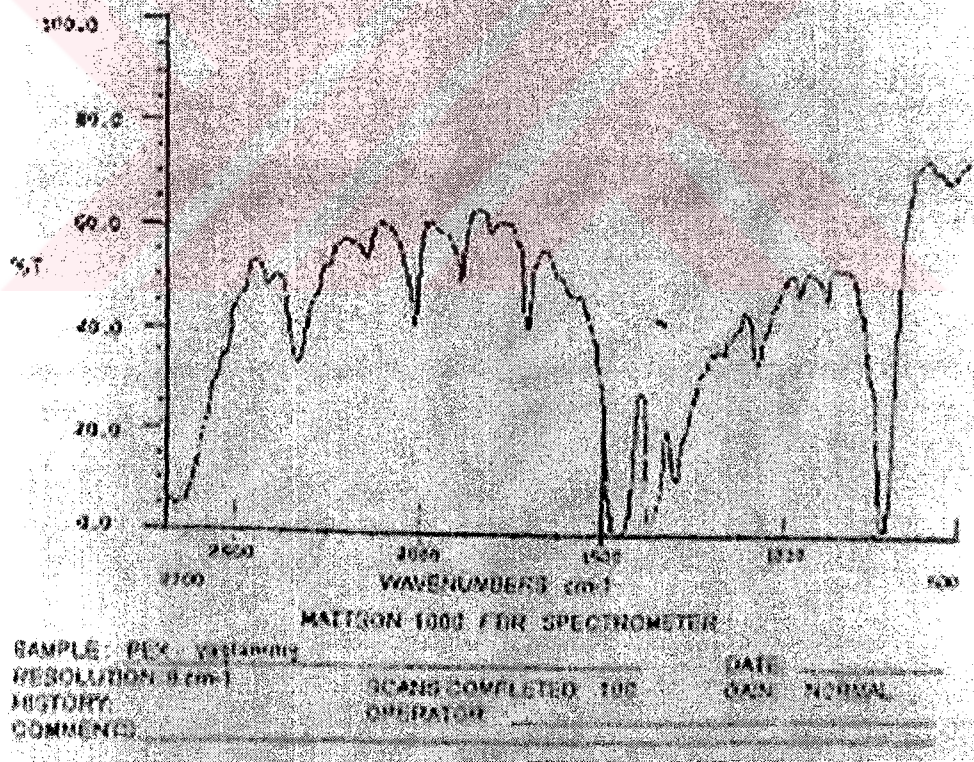
Şekil 4.20 Farklı sıcaklıklar için $\Delta W(E)$ 'nin E 'ye bağılılığı



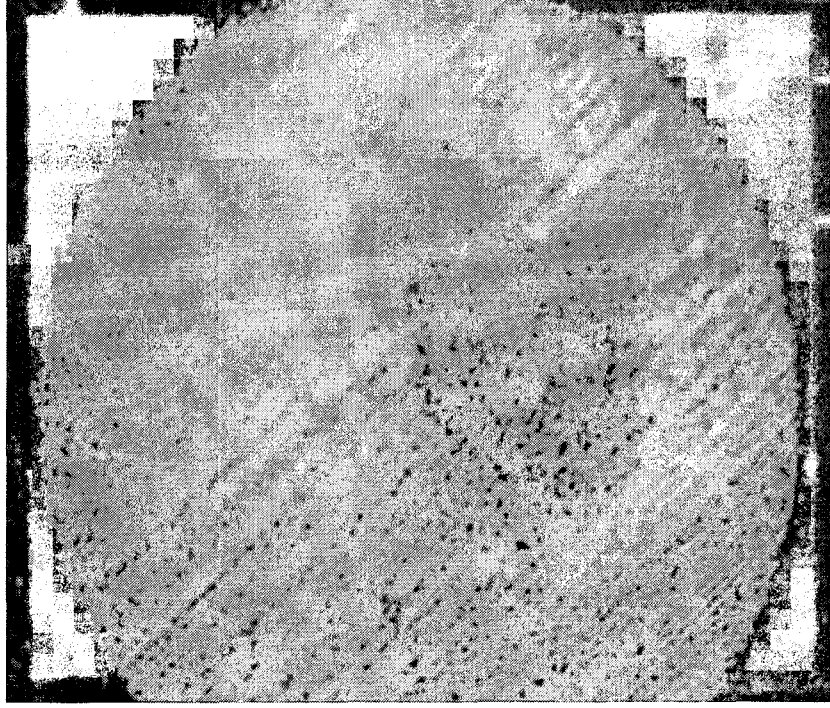
Şekil 4.21 XLPE kablo için $\log\tau_E$ 'nin $\log E$ 'ye bağılılığı



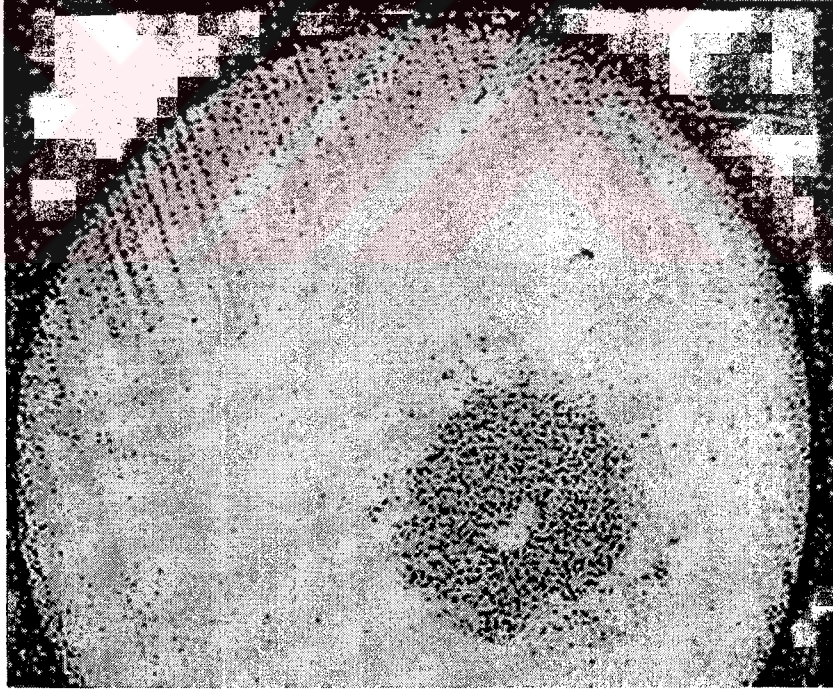
Şekil 4.22 Yaşlanmamış örneğin infrared spektrumu



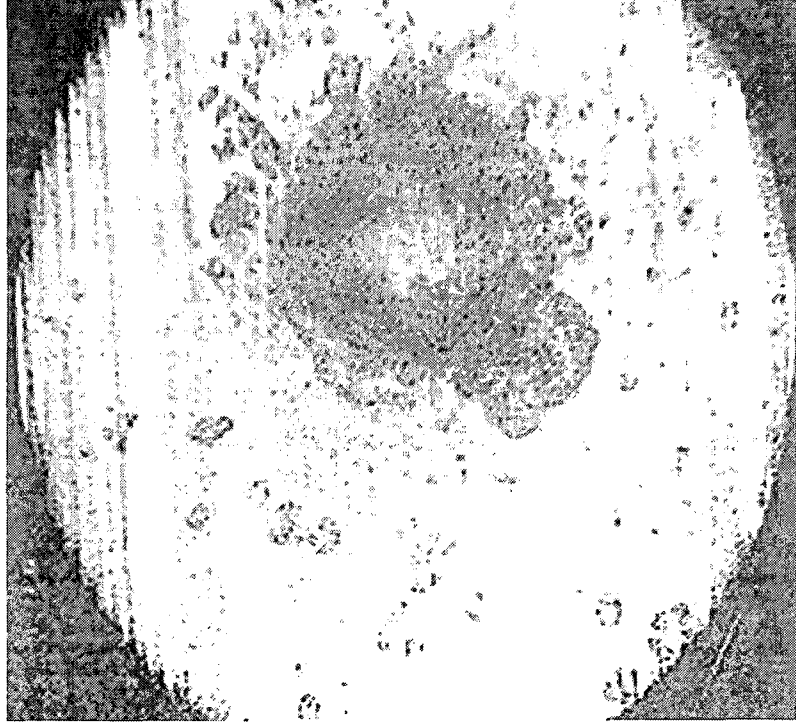
Şekil 4.23 Yaşlanmış örneğin infrared spektrumu



Şekil 4.24 Oda sıcaklığında ani delinen örneğe ait yapı



Şekil 4.25 Oda sıcaklığında kısa süreli yaşlanan örneğe ait yapı



Şekil 4.26 90°C sıcaklık altında uzun süreli yaşlanan örneğe ait yapı

Çizelge 2.1 Polimerlerde genel bağ enerjileri Emanuel ve Buçaçenko, 1982; Krillowa ve Şulgina, 1988; Stevens, 1990)

Bağ	E(kJ/mol)	Bağ	E(kJ/mol)
C≡N (Nitrit)	875	C-C (alifatik)	335
C≡C	837	C-O (ether)	331
C=O	729	C-Cl	327
C=C	607	Si-H	314
H-F	562	Si-C	293
C=S	540	C-N (nitrometan)	285
C-C (aromatik)	519	As-O	271
C-H (asetilen)	507	O-O	268
B-O	501	S-S	264
C-F	498	Al-C	259
O-H	461	C-S	258
C-H (eten)	444	Si-S	256
B-N	438	C-N (amid)	222
H-Cl	428	P-P	222
C-H (metan)	410	Se-Se	209
B-C	374	Te-Te	205
Si-O	373	Si-Si	189
C-O	364	H-I	176
S-H	364	Ge-Ge	164
N-H	352	As-As	163
P-O	343	N-N	155

Çizelge 2.2 Polimerlerin parçalanma süreçlerinin sınıflandırılması (Krillowa ve Şulgina, 1988)

Yıpranma türü	Aktifleştirici	Süreçte yardımcı faktör
Isı	Sıcaklık	-
Termooksitleşme	Sıcaklık	Oksijen
Işınlanma	Işın	Oksijen
Metallerle zehirlenme aktifleşmesi	Metal	Oksijen
Yorulma	Mekanik etki	Oksijen, deformasyon
Atmosfer	Ozon	Çekme
Radyasyon	Yüksek enerji ile ısıtılma	Oksijen

Çizelge 2.3 Işınlanmış PTFE’de SR flor alkil radikallerinin karakteristikleri
(Emanuel ve Buçaçenko, 1982; Krillowa ve Şulgina, 1988)

Reaksiyon	Deney sıcaklığı °C	ESR spektrumunda gözlenen değişiklikler	Reaksiyon parametreleri	
			$K_{eff.}, \text{cm}^2/\text{s}$	$E_a, \text{kJ/mol}$
$R\cdot + O_2$	0-30	Singlete geçiyor	10^{-15}	24
$R\cdot + H_2$	20-150	tersinir olmayan azalma	50	35
$R\cdot + CH_4$	100-250	tersinir olmayan azalma	10^{-3}	22
$R\cdot + R\cdot$	200-250	Signal yoktur	10^{-3}	120
$R\cdot + R\cdot$	180-220	Signal yoktur	10^{-7}	90

Çizelge 4.1 PP + PP elyaf kompozitlerinin dinamik- mekanik özellikleri

Örnekler	σ, MPa $T = 183 \text{ K}$ $\tau = 1 \text{ s}$	τ_0, s	U_0 kJ/mol	γ (kJ/mol) $(\text{MPa})^{-1}$	τ, s $\sigma = 70 \text{ MPa}$ $T = 183 \text{ K}$
Saf PP	77	10^{-13}	152,82	1,290	8.10^2
PP + % 10 PP elyaf	89	10^{-13}	152,82	1,150	$2,5.10^6$
PP + % 20 PP elyaf	118	10^{-13}	152,82	0,879	$1,5.10^{12}$
PP + % 30 PP elyaf	116	10^{-13}	152,82	0,920	$8,5.10^{11}$
PP + % 40 PP elyaf	100	10^{-13}	152,82	1,040	$3,2.10^8$
PP + % 50 PP elyaf	82	10^{-13}	152,82	1,130	$2,8.10^4$

Çizelge 4.2 PP + PP elyaf kompozitlerinin elektriksel özellikleri

Örnekler	$E, 10^6 \text{ V/m}$ $T = 293 \text{ K},$ $\tau = 1 \text{ s}$	τ_0, s	W_0 kJ/mol	$\chi, 10^{-6}$ $(\text{kJ/mol})(\text{V/m})^{-1}$	τ, s $E = 55.10^6 \text{ V/m}$ $T = 293 \text{ K}$
Saf PP	62	10^{-13}	129,58	0,90	3.10^1
PP + % 10 PP elyaf	72	10^{-13}	129,58	0,77	$3,5.10^{-2}$
PP + % 20 PP elyaf	86	10^{-13}	129,58	0,65	$3,5.10^3$
PP + % 30 PP elyaf	77	10^{-13}	129,58	0,73	10^3
PP + % 40 PP elyaf	67	10^{-13}	129,58	0,82	8.10^1
PP + % 50 PP elyaf	61	10^{-13}	129,58	0,92	$1,5.10^1$

Çizelge 4.3 DYPE + PP elyaf kompozitlerinin dinamik- mekanik özellikleri

Örnekler	σ , MPa T = 183 K $\tau = 1$ s	τ_0 , s	U_0 kJ/mol	γ (kJ/mol)(MPa) ⁻¹	τ , s $\sigma = 70$ MPa T = 183 K
Saf DYPE	73	10 ⁻¹³	177	1,800	10
DYPE+% 10 PP elyaf	80	10 ⁻¹³	177	1,615	9.10 ³
DYPE+% 20 PP elyaf	96	10 ⁻¹³	177	1,423	1,2.10 ⁸
DYPE+% 30 PP elyaf	87	10 ⁻¹³	177	1,495	10 ⁶
DYPE+% 40 PP elyaf	83	10 ⁻¹³	177	1,540	3.10 ⁴
DYPE+% 50 PP elyaf	80	10 ⁻¹³	177	1,615	8.10 ³

Çizelge 4.4 DYPE + PP elyaf kompozitlerinin elektriksel özellikleri

Örnekler	E, 10 ⁶ V/m T = 293K $\tau = 1$ s	τ_0 , s	W_0 kJ/mol	χ , 10 ⁻⁶ (kJ/mol)(V/m) ⁻¹	τ , s E=55.10 ⁶ V/m T = 293 K
Saf DYPE	60	10 ⁻¹³	121,1	0,40	3,6.10 ¹
DYPE + % 10 PP elyaf	72	10 ⁻¹³	121,1	0,34	1.10 ³
DYPE + % 20 PP elyaf	80	10 ⁻¹³	121,1	0,30	7,2.10 ⁴
DYPE + % 30 PP elyaf	76	10 ⁻¹³	121,1	0,32	3.10 ³
DYPE + % 40 PP elyaf	68	10 ⁻¹³	121,1	0,36	5.10 ²
DYPE + % 50 PP elyaf	63	10 ⁻¹³	121,1	0,38	2.10 ²

Çizelge 4.5 PP + cam elyaf kompozitlerinin dinamik- mekanik özellikleri

Örnekler	σ , MPa T=183K $\tau = 1$ s	τ_0 , s	U_0 kJ/mol	γ (kJ/mol)(MPa) ⁻¹	τ , s $\sigma = 70$ MPa T=183K
Saf PP	77	10 ⁻¹³	152,57	1,39	8.10 ²
PP + % 0.1 cam elyaf	84	10 ⁻¹³	152,57	1,25	10 ⁵
PP + % 0.3 cam elyaf	90	10 ⁻¹³	152,57	1,19	5.10 ⁶
PP + % 0.5 cam elyaf	95	10 ⁻¹³	152,57	1,14	10 ⁹
PP + % 0.7 cam elyaf	90	10 ⁻¹³	152,57	1,19	5.10 ⁶
PP + % 1.0 cam elyaf	84	10 ⁻¹³	152,57	1,25	10 ⁵
PP + % 5.0 cam elyaf	72	10 ⁻¹³	152,57	1,50	10

Çizelge 4.6 PP + cam elyaf kompozitlerinin elektriksel özellikleri

Örnekler	E, 10 ⁶ V/m T=293K $\tau = 1$ s	τ_0 , s	W_0 kJ/mol	χ , 10 ⁻⁶ (kJ/mol) (V/m) ⁻¹	τ , s E=40.10 ⁶ V/m T=293 K
Saf PP	62	10 ⁻¹³	129,58	0,90	3,5.10 ³
PP + % 0.1 cam elyaf	66	10 ⁻¹³	129,58	0,82	9.10 ³
PP + % 0.3 cam elyaf	72	10 ⁻¹³	129,58	0,77	3.10 ⁴
PP + % 0.5 cam elyaf	83	10 ⁻¹³	129,58	0,70	2.10 ⁵
PP + % 0.7 cam elyaf	75	10 ⁻¹³	129,58	0,75	7.10 ⁴
PP + % 1.0 cam elyaf	56	10 ⁻¹³	129,58	0,99	3,5.10 ²
PP + % 5.0 cam elyaf	49	10 ⁻¹³	129,58	1,07	9.10 ⁴

Çizelge 4.7 PP + PP elyaf kompozitleri için E ve σ 'nın aynı anda etkisinin dayanıklılık özellikleri

Örnekler	E, 10^6 V/m T = 293 K, $\tau = 1$ s				β , 10^{-6} (kJ/mol)(V/m) $^{-1}$				W ₀ kJ/mol	τ_0 , s	$\sigma = 30$ MPa azalma % ε
	$\sigma=0$ MPa	$\sigma=20$ MPa	$\sigma=25$ MPa	$\sigma=30$ MPa	$\sigma=0$ MPa	$\sigma=20$ MPa	$\sigma=25$ MPa	$\sigma=30$ MPa			
Saf PP	62	54	46,5	37	0,9	1,18	1,31	1,68	121	10^{-13}	40
PP+%20 PP elyaf	86	82	77	70	0,65	1,03	1,12	1,22	121	10^{-13}	18
PP+%50 PP elyaf	61	53	47	34	0,92	1,15	1,30	1,80	121	10^{-13}	44

Çizelge 4.8 XLPE kablo için deney ölçüm değerleri

E (kV/mm)	$\log \tau_E$				
	T=293 K	T=333 K	T=348 K	T=363 K	T=378 K
50	-	-	-	4,6	3,7
75	-	-	4,0	3,5	2,6
90	7,4	4,1	3,0	2,1	1,3
100	6,5	3,3	2,3	1,5	0,7
110	5,7	2,6	1,7	0,8	0,1
120	5,0	1,9	1,1	0,2	-0,7
130	4,1	1,2	0,4	-0,4	-
140	3,3	-	-	-	-
150	2,5	-	-	-	-
160	1,5	-	-	-	-

Çizelge 4.9 XLPE kablo için hesaplanan $\Delta W(E)$ değerleri

E (kV/mm)	$\Delta W(E)$ kJ/mol			
	T=293 K	T=333 K	T=348 K	T=363 K
50	-	-	-	123,1
75	-	-	-	115,85
90	115,18	109,73	107,30	105,62
100	110,10	104,58	102,61	101,43
110	105,58	100	98,59	96,53
120	104,5	95,61	94,56	92,34
130	95,53	91,13	89,87	88,11
140	92	-	-	-
150	87,21	-	-	-
160	81,87	-	-	-

5. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Sonuçları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

1) Saf PP ve %10, %20, %30, %40 ve %50 PP elyaf katkılı, PP karışım ve kompozitlerinin elektrik alanının etkisi altında yaşam ömrünün (τ_E) etki zamanına (t) ve elektrik geriliminin (U) değerine bağlılığı incelenmiştir. Tüm hallerde $\log \tau_E$ 'nin U'ya bağlılığı belli U aralığında doğrusaldır ve deneysel sonuçlardan bulunmuş parametrelere göre (W_0 - başlangıç delinme aktivasyon enerjisi, τ_0 - atomların denge etrafındaki titreşimlerinin periyodu, ve χ - yapıya hassas parametre) yıpranma ve delinmenin $\tau_E = \tau_0 \exp\left(\frac{W_0 - \chi E}{kT}\right)$ denklemine tabi olduğu gösterilmiştir.

2) PP elyaf katkılı örneklerde elektrik dayanıklılık %10 - %30 oranı için incelenmiş, fakat optimal güçlenme %20 - %25 oranında bulunmuştur. Elektrik alanının etkisinde parçalanma gerilimi, zaman ve gerilimle lineer olarak azalmaktadır ve bu sırada %20 - %30 PP elyaf oranında yıpranma ve delinme gerilimlerinin değerleri her zaman saf PP'nin değerinde %40 - %50 kadar fazladır. En iyi güçlenme özellikleri elyaf katkı parçacıklarının (0.1 - 0.3 mm) boyutlarında oluşmaktadır. Aynı olay elektrik ve mekanik gerilimlerin aynı anda etkisi için de gözlenmiştir. Elektrik delinme ve parçalanmasının yapı değişikliklerine bağlı olduğu gösterilmiştir. Belirtilen katkı miktarları ve boyutlarında amorf-kristal polimerde aşırı molekül oluşumların ve amorf- kristal bölgelerin optimal boyutları ve miktarları oluşur. Bu ise, yapının en iyi istiflenmesini ve mikroçatlakların en az oluşmasını sağlar, yani, malzemenin elektrik dayanıklılığını güçlendirir. Katkının optimal değerinin, aşırı molekül oluşumlarının yüzeylerini tek kat örtünce en etkili olduğu düşüncesi ile izah edilmiştir.

3) %20 - %30 PP elyaf optimal oranı ve saf PP için uzun süreli elektrik yıpranmasının dinamik-mekanik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Parçalanma geriliminin (σ) her iki durum için hem elektrik geriliminin değerine, hem de gerilim süresine bağlılığı belirtilmiş, σ 'nın elektrik gerilimi ve zaman arttıkça, önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir. Diğer taraftan, optimal katkılı PP için σ 'nın azalması her iki durum için de (U ve t) oldukça düşüktür.

4) Uzun süreli elektrik yıpranmasının elektrokimyasal bir süreç olduğu vurgulanmıştır.. Elektrik ve mekanik gerilim altındaki etki süresinde, yıpranma olayının oluşmakta, yani bir

tarafından mekanik gerilim etkisi sonucunda mikroçatlaklar oluştuğu ve diğer taraftan elektrik yıpranma aktivasyon enerjisinin azaldığı düşünülebilir. Elektrik alanının etkisi altında hem darbe etkisine sahip elektronların yoğunluğu artıyor hem de, bu elektronların bombardımanı sonucunda polimer zincirlerinin kırılma aktivasyon enerjileri azalmakta, zincirlerarası ve zincir içi bağlar kırılmakta ve daha küçük σ 'larda polimer yıpranmaktadır. Gerçekten de, yıpranma süresinde IR spektrumlarında C = C ve C = O bağlarına ait 1680 cm^{-1} ve $(1720 - 1760 \text{ cm}^{-1})$ piklerin optik yoğunluklarının önemli ölçüde arttığı gözlenmektedir.

5) PP ve DYPE temelinde PP elyaf ve cam elyafın farklı oranlı kompozitleri için, hem elektrik delinme özellikleri hem de elektrik ve mekanik gerilimlerin aynı anda etkisinin yıpranma mekanizmalarındaki rolü deneysel olarak incelenmiştir. Mekanik ve elektrik gerilimlerin yıpranma süresinde toplanma yoluyla birlikte etkilendiği gösterilmiştir. Elektrik ve mekanik gerilimlerin aynı anda etkisiyle ortaya çıkan yıpranma

$$\tau_{\sigma,E} = \tau_0 \exp\left(\frac{W'_0 - (\gamma \sigma + \chi E)}{kT}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{W'_0 - \beta E}{kT}\right) \text{ denkleminde karakterize edilebilir.}$$

6) Yukarıdaki maddelerde deneysel sonuçların açıklanmasındaki yapı değişimleri aynı örneklerdeki IR spektrumları ve polarizasyon mikroskobu ile alınmış mikrofotografılarla da kanıtlanmıştır.

7) XLPE kablo malzemesinde yıpranmanın elektrik alanına ve sıcaklığa bağlılığı elektrik delinme deneyleri, IR spektrumları ve mikrofotografılarla incelenmiştir. Literatürde tartışılan çok sayıda yarı deneysel denklemlerden, bu elektrik alanı-sıcaklık süperpozisyonuna en uygunu yukarıda açıklanmış ve Zhourkov'un mekanik gerilim için yazdığı denkleme benzer bir denklem olduğu belirlenmiştir. Deneysel sonuçların modellenmesine uygun olarak XLPE kablo malzemesinin daha düşük gerilimlerde ve daha yüksek sıcaklıklarda kullanılması önerilmiştir.

Tez konusu dışında, dinamik- mekanik özelliklerin incelenmesi ve mekanik gerilim altında yıpranmanın termofluktasyon teorisinin ve bu teoride olan (2.10) denkleminin, elektrik yıpranması için kanıtladığımız (4.1) denkleminin benzer şekli nedeninden bu teorisinin ve uygun denkleminin boru üretim süreçlerinde sanayide uygulamaları da yapılmış, endüstride bu tip denklemlerin geçerli olduğu kanıtlanmıştır. Fakat, deneylerin sonuçlarına, tez konusu ile doğrudan ilgili olmadığı için, tez içerisinde yer vermedik. Bu çalışmalarla ilgili yayınlarımız kaynaklarda verilmiştir (Mamedov, Can vd., 1998a; 1998b).

KAYNAKLAR

Akar, A., (1989), Polimer Kimyasına Giriş, İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları.

Abasov, S.A.; Mehtiyeva, S.I.; Ahmetov, K.R.; Rahimov, Ya.H.; İsmailov, İ.M., (1978), An Investigation of Selenium on the Effect of the Electrical and mechanical Strength of the Polymer Materials (Rubber and Polyethylene) and the Process of the Electrical and Mechanical Ageing, *Izv. AN Azerb. SSR, Seriya FTIMN*, 1: 74-79.

Abdullayev, G.B.; Mamedov, Sh.V.; Abutalibova, Z.M.; Ibragimov, N.I.; Volchenkov, Y.Y., (1971), About Some Peculiarity of the Amorphous Selenium's IR- Absorption, *Izvestiya AN Azerb. SSR, FTMN*, 4: 100-113.

Abdullayev, G.B.; Mamedov, Sh.V.; Volchenkov, Y.Y.; Abutalibova, Z.M., (1974), About Applicability of the Tarbility Spectra in the IR Region for Investigation of the Supermolecular Structure of Amorphous Selenium, *Izvestiya Acad. Science. Of Azerb., SSR, FTMN Series*, 4: 67-75.

Abdullayev, G.B.; Ibragimov, N.I.; Mamedov, Sh.V., (1966), ESR Study of Behaviour of Oxygen in Selenium, *T. Ch. Juvarly. Phys. Stat. Sol.*, M.16: K113.

Akelah, A.; Moft, A., (1990), *Functionalized Polymers and Their Applications*, Chapman and Hall, London, New York, Tokyo, Melbourne, Madras.

Aleksandrov, A.P.; Zhourkov, S.N., (1933), *Brittle Fracture (Rusca)*, Gosteortekhnizdat, Moskova.

Aleksandrov, A.P.; Lazurkin, Yu.S., (1939), *Journal Technical Physics*, V.9, 13: 1250-261, *Physical Chemistry of Polymers*, A.Tager (Der.), 1978, Mir Publishers, Moskova.

Aleksandrov, A.P., (1945), *Trudi Pervoy Uvtoray Konferensiy Po Visokomolekulyaznim Sayed Ineniyam*, M. Izd.AN SSSR.

Aleksandrov, N.V.; Kalinina, E.A.; Trubaçyov, S.G., (1961), *Elektro Yalıtkan Materyallerin Farklı Metodlarla Taç Şekilli Boşalmasının Dayanıklılığının Tayini*, *Electriçest vo*, No.4.

Allen, N.S.; Edge, M., (1992), *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization*, Elsevier Applied Science, London, New York.

Anderson, B.C.; Imanishi, Y., (1991), *Progress in Pacific Polymer Science Proceedings of First Pacific Polymer Conference*, Springer-Verlag, Berlin, Heidenberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, *Results and Experiences from Tests on PEX, PEM, PP and PVC Pipes Exposed to Different Chemical, Plastics Pipeline Systems for the Millenium*, U.Anderson, M.Ifwarson (Derl.), 1998, Svenska Mössan Centre, Goteborg, Sweden.

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, Svenska Mössan Centre, Goteborg, Sweden, *Conference Papers*, p.611-620.

Andres, B., Fischer, P., (1973), Röhl P., Elektrotechn. Z., V.A94:553-556, Electrical Properties of Polymers, (in Russian), B.İ.Sajin (Der.), 1977, L., Kimya, 59-85, Katı Dielektriklerin Elektrik Yıpranması (Rusca), S.N.Koykov, A.N.Tsikin, 1968, Energia, Leningrad.

Angood, D.P., (1978), Dielectric Aging- Overview and Comment, Proceeding of 1978 IEEE International Symposium on El. p.17- 21.

Aras, F., (2000), Elektrik ve Isıl Gerilimler Altında 154 kV XLPE Yer altı Güç Kablosunun Deneyisel İncelenmesi ve Ampasite ile İlişkilendirilmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

Artbauer, J.; Griac, J., (1966), Acta Technica CSAV, V.11: 416-439, Electrical Properties of Polymers, (in Russian), B.İ.Sajin (Der.), 1977, L., Kimya, 59-85, Katı Dielektriklerin Elektrik Yıpranması (Rusca), S.N.Koykov, A.N.Tsikin (Derl.), 1968, Energia, Leningrad.

ASTM Standards: D 1598, Test Method for Time-to Failure of Plastic Pipe Under Constant Interval Pressure, Annual Book of ASTM Standards, V.08.04.

ASTM Standards: E-29, Practice for Using Significant Digits in Test Data to Determine Conformance With Specifications, Annual Book of ASTM Standards, V.14.02.

Austen, A.E.W., Pelzer, H.J., (1946), Inst. Electr. Eng., V.93, Part. 1, 71: 525-532, Electrical Properties of Polymers, (in Russian), B.İ.Sajin (Der.), 1977, L., Kimya, Katı Dielektriklerin Elektrik Yıpranması (Rusca), S.N.Koykov, A.N.Tsikin (Derl.), 1968, Energia, Leningrad.

Avalos, F.; Lopez-Manchado, M.A.; Arrayo, M., (1998), Crystallization Kinetics of Polypropylene III.Ternary Composites Based on Polypropylene Low Density Polyethylene Blend Matrices and Short Glass Fibres, Polymer, 39, 24: 6173-6178.

Axiezer, A.; Lifşits, İ., (1940), DAN SSSR, V.27: 785-787, Electrical Properties of Polymers, (in Russian), B.İ.Sajin (Der.), 1977, L., Kimya, 59-85, Katı Dielektriklerin Elektrik Yıpranması (Rusca), S.N.Koykov, A.N.Tsikin (Derl.), 1968, Energia, Leningrad.

Bagirov, M.A.; Abasov, S.A.; Ragimov, Ya.H.; Abbasov, T.F.; Safiev, E.S.; Ismailov, I.M., (1982), The Effect of Mechanical Load on the Kinetics of the Electrical Destruction Process of Polymer Films at Different Temperatures, Izvestiya AN Azerb. SSP, 1: 74-79.

Bahder et al., (1982), Physical Model of Electric Aging and Breakdown of Extruded Polymeric Insulated Power Cables, IEEE Trans. Power App. Syst., V.101: 1378-1388.

Barabanov, N.N.; Koykov, S.N.; Fomin, V.A.; Tsikin, A.N., (1963), Geniş Sıcaklık, Gerilim ve Frekans Aralığında Polimer İnce Filmlerinin İyonizasyon Yıpranması, (Rusca), Elektrotehnika, No.12.

Bartenyev, G.M.; Razumovskaya, I.V., (1964), About the Theory of the Time Dependence of Durability of Solid Polymers, Fizika tvrgordotela, V.6, 3: 657-661.

Bartenyev, G.M.; Zuyev, Yu.S., (1964), Durability and Degradation of High Elasticity Materials, Moskova, Leningrad, Energiya (in Russian).

Ber, E., (1967), *Plastmasların Konstrüksiyon Özellikleri*, (Rusca), M.: Kimya, 464s.

Blom, H.P.; Tek, 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, 17: 4011-4022.

Boguslavskiy, L.İ.; Vannikov, A.V., (1968), *Organic Semiconductors and Biopolymers*, M., Nauka, p.180.

Boydag, F.S.; Mamedov, Sh.V.; Alekperov, V.A.; Can, N.; Gundogdu, O.F.; Ozcanli, Y.L., (2002), Comparison of the Optical Properties and Mechanical-Electrical Degradation on Some PE-PP Based Polymer Composites, ERS-12, General Conference Trends in Physics, 26-30 August, Budapest, P1-77-C.

Bueche, F., (1955), Tensile Strength of Plastics Above the Glass Temperature, *Journal Appl. Phys.*, 26, 9: 1133-1140.

Bueche, F., (1957), Tensile Strength of Plastics Below the Glass Temperature, *Journal Appl. Phys.*, 28, 7: 784-787.

Bueche, F., (1958), Tensile Strength of Plastics: Effects of Flows and Chain Relaxation, *Journal Appl. Phys.*, 29, 8: 1231-1234.

Callister, W.D., (2000), *Materials Science and Engineering, An Introduction*, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chishester, weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto.

Campbel, I.M., (1994), *Introduction to Synthetic Polymers*, Oxford University Press, Oxford, New York, Tokyo.

Casale, A.; Porter, R.S., (1978), *Polymer Stress Reactions Volume 1*, (1979), Volume 2, Academic Press, New York, San Francisco.

Çuyenkov, V.A., (1954), *Uspexi fiz. Nauk.*, V.54: 185-230, Electrical Properties of Polymers, (in Russian), B.İ.Sajin (Der.), 1977, L., Kimya, 59-85, Katı Dielektriklerin Elektrik Yıpranması (Rusca), S.N.Koykov, A.N.Tsikin (Derl.), 1968, Energia, Leningrad.

Çuyenkov, V.A., (1956), *Izv. TPI im. S.M.Kirova*, V.91: 45-67, Electrical Properties of Polymers, (in Russian), B.İ.Sajin (Der.), 1977, L., Kimya, 59-85, Katı Dielektriklerin Elektrik Yıpranması (Rusca), S.N.Koykov, A.N.Tsikin (Derl.), 1968, Energia, Leningrad.

Dakin, T.W., (1960), Electrical Insulation Deterioration, *Electrotechnology*, 123- 130.

Dang, C.; Parpal, J.; Crine, J.P., (1996), Electrical Aging of Extruded Dielectric Cables, *IEEE Trans. On Dielectric and Elec.Insul.*, V.3, 2: 237-247.

Da Silva, E. et al., (1998), Diagnosis of XLPE Insulated Cables Aged Under Conditions of Multiple Stresses, *Proc. Of the 1998 IEEE International Symp. On El.*, 117- 121.

David, E.; Parpal, J.; Crine, J.P., (1996), Aging of XLPE Cable Insulation Under Combined Electrical and Mechanical Stresses Conference Record of the 1996 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, 16- 19 June, Montreal, Quebec, Canada.

Dimitriyevsky, V.S.; Merkulov, V.I., (1971), Izv. TPI im. S.M.Kirova, V.207: 64-65, Electrical Properties of Polymers, (in Russian), B.I.Sajin (Der.), 1977, L., Kimya, 59-85, Katı Dielektriklerin Elektrik Yıpranması (Rusca), S.N.Koykov, A.N.Tsikin (Derl.), 1968, Energia, Leningrad.

Elias, H.-G., (1997), An Introduction to Polymer Science, VCH Publishers, Inc., Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo.

Emanuel, N.M.; Buçacenko, A.L., (1982), Chimiceskaya Fizika Stareniya Stabilizatsi Polimerov (Russian), M.Nauka.

Endicott et al., (1965), Application of the Eyring Model to Capacitor Aging Data, IEEE Trans. On Component Parts, V.12: 34-41.

Flory, P.J., (1969), Statistical Mechanics of Chain Molecules, New York, Wiley.

Frans, V., (1961), Dielektriklerin Delinmesi, (İngilizce- Rusca), Moskova, İ.L., 207p.

Frenkel, Ya.I., (1975), Kinetic Theory of Liquid, Leningrad, Nauka (in Russian).

Fröhlich, H., (1947), Proc. Roy Soc., V.138: 521-532, Electrical Properties of Polymers, (in Russian), B.I.Sajin (Der.), 1977, L., Kimya, 59-85, Katı Dielektriklerin Elektrik Yıpranması (Rusca), S.N.Koykov, A.N.Tsikin (Derl.), 1968, Energia, Leningrad.

Grassie, N., (1964), Thermal Degradation of Polymers, Chemical Reactions of Polymers, E.M.Fettes (ed.), Interscience, 565-644.

Grassie, N., (1964), Degradation of Polymers, Encyclopaedia of Polymer Science and Technology, Interscience, pp.647-716

Grassie, N.; Scott, G., (1985), Polymer Degradation and Stabilisation, Cambridge University Press, Cambridge, London, New York, New Rochelle, Melbourne, Sydney.

Griffith, A.A., (1921), Phil. Trans. Roy. Soc., 221, p.163, Polimerlerin Fiziko-kimyasının Temelleri(Rusca), H.B.Mikaylov, B.A.Şerşnev, T.A.Şaray (Derl.), 1977, Vişşaya Şkola, 212.

Guillet, J., (1985), Polymer Photophysics and Photochemistry, An Introduction to the Study of Photoprocesses in Macromolecules, Cambridge University press, Cambridge, London, New York, New Rochelle, Melbourne, Sydney.

Gul, V.Y., (1952), DAN SSSR, V.85, 1: 145-148, Polimerlerin Yapısı ve İstikrarı, V.Y.Gul, 1978, Kimya, Moskova.

Gul, V.Y., (1968), Mexanika Polimerov (in Russian), 3: 474-482, Polimerlerin Yapısı ve İstikrarı, V.Y.Gul, 1978, Kimya, Moskova.

Gul, V.Y., (1978), Polimerlerin Yapısı ve İstikrarı, Kimya, Moskova.

Ifwarson, M.; Aoyama, K., (1998), Results and Experiences from Tests on Pololefin Pipes Exposed to Chlorinated Water, Plastic Pipeline Systems for the Millenium, 14-17 September, Svenska Mössan Centre, Göteborg, Sweden, Conference Papers, 691-699.

Inuishi, I.; Powers, D.A., (1957), J. Appl. Phys. V.28: 1017-1022, Electrical Properties of Polymers, (in Russian), B.İ.Sajin (Der.), 1977, L., Kimya, 59-85, Katı Dielektriklerin Elektrik Yıpranması (Rusca), S.N.Koykov, A.N.Tsikin (Derl.), 1968, Energia, Leningrad.

ISO 1167-1973; ISO/DIS 13760; ASTM D-3895; ISO TR 9080; CEN 155N743E; ISO TC 138 SC5; ISO TR 9080; CEN 155N743E; ISO 10196: 1997(7); DIN 16892(8); ISO 4437; ASTM D 1598; ASTM E-29; ASTM D 2837-98.

Janson, L.E., (1996), Plastics Pipes for Water Supply and Sewage Disposed, Borealis, Swen Axelsson AB/Affisch and Reklomtryak AB, Boras

Kaush, K.K., (1978), Polymer Fracture, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

Kiersztyn, S.E., (1981), Formal Theoretical Foundation of Electrical Aging of Dielectrics, IEEE Trans. Power App. Syst., V. PAS-100, 11: 4333-4341.

Kitaygarotskiy, A.I.; Mnyuh, Yu.V., (1961), Polimerler Nasıl Oluşmuştur (Rusca), Fiziko-kimya, Moskova, Znaniye

Koritskiy, Y.V., (1979), The Fundamentals of Dielectric Physics (in Russian), Basın Energiya, M., 250p.

Korschwitz, J.I.(Editor), (1988), Electrical and Electronic Properties of Polymers, A State of the Art Compendium, Wiley, New York

Koykov, S.N.; Fomin, V.A.; Tsikin, A.N., (1963), Polimer İnce Film Yalıtkanının Yaşam Ömrünün Önceden Söylenilmesinin Pelspektifleri ve İyonlaştırıcı Yıpranmanın Temel Kanuna Uygunlukları, Enstitüde Sunulan Makaleler Toplamı “İyonlaştırıcı Yıpranma, Taç Şekilli Deşarj Dayanıklılığı ve Yüksek Gerilim Yalıtkanının Test Metodları”, (Rusca), TSİNTİ, p.36.

Koykov, S.N.; Fomin, V.A.; Tsikin, A.N., (1963), PTFE'nin Elektrik Yıpranması, (Rusca), Üniversite Yayınları, Fizika, No.12.

Koykov, S.N.; Tsikin, A.N., (1968), Katı Dielektriklerin Elektrik Yıpranması, (Rusca), Energia, Leningrad, p.186

Koyun, A.; Mamedov, Sh.V.; Lenger, Y.; Alekperov, V.A.; Teke, I.; Varol, S.; Belen, H.; Öksüz, S., (1998), Isı İşlemi ve “Kırma” Katkılarının Polietilen ve Polipropilenin Fiziksel ve Teknolojik Özelliklerine Etkileri, Türk Fizik Derneği, 17.Fizik Konferansı (TFD17), 27-31 Ekim, Alanya, s.243.

Kozlowski, M., (1995), Structure and Mechanical Properties of Heterogenous Polymer Blends, Journal of Appl. Polymer Science, 55: 1375-1383.

Krillowa, E.T.; Şulgina, E.S., (1988), Stabilizatsiya Thermoplastov, L., Kimya.

Lakernik, P.M.; Şarle, D.L., (1958), PE ve Onun Kablo Tekniğinde Uygulaması, M.-L., Gosenergoizdat, 144s.

Lawson, W.G., (1965), Brit. J. Appl. Phys., V.40:288-293, Results and Experiences Obtained by Studswik from Long-Term Pressure Tests on Plastic Pipes or Validation of Miller's Rule, H. Leijström, M. Ifwarson (Derl.), (1985), *Plastics PipesX*, Göteborg, The Plastics and Rubber Institute.

Larson, R.F.; Miller, I.A., (1952), Trans ASME, 74, 5:765-771, Results and Experiences Obtained by Studswik from Long-Term Pressure Tests on Plastic Pipes or Validation of Miner's Rule, H. Leijström, M. Ifwarson, (Derl.), (1985), *Plastics PipesX*, Göteborg

Leijström, H.; Ifwarson, M., (1985), Results and Experiences Obtained by Studswik from Long-Term Pressure Tests on Plastic Pipes or Validation of Miller's Rule, *Plastics PipesX*, Göteborg, The Plastics and Rubber Institute.

Leijström, H.; Ifwarson, M., (1998), Results and Experiences Obtained by Studswik from Long-Term Pressure Tests on Plastic Pipes for Validation of Miller's Rule, Plastic Pipeline Systems for the Millenium, 14-17 September, Svenska Mössan Centre Göteborg, Sweden, Conference Papers

Lenger, Y.; Mamedov, Sh.V.; Alekperov, V.A.; Bolcal, S., (1998), Polietilenin ve Polipropilenin Esasında Polimer Kompozitlerinin Dinamik-Mekanik ve Elektrik Yıpranma Özellikleri, Türk Fizik Derneği, 17.Fizik Konferansı (TFD-17), 27-31 Ekim, Alanya, s.245.

Madorsky, S.L., (1964), Thermal Degradation of Organic Polymers, Interscience Publishers, New York.

Mamedov, Sh.V., (1986), Role of Free-Radicals and Other Paramagnetic Particles in Structural Conformation of Polymer Semiconductors and Dielectrics, Avtoreferat of Doctor's Dissertation, Baku, 1-43.

Mamedov, Sh.V.; Nuriyev, E.Sh.; Rahimov, Y.H.; Alekperov, V.A.; Abasov, S.A., (1986), Electric Discharge Effect on Silk Mechanical Durability, Dokl. AN Azerb. SSR, V.XLIV, 5: 26-29.

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, Proceedings Supplement of Balkan Physics Letters, 5, Part 1: 167-170.

Mamedov, Sh.V.; Lenger, Y.; Abasov, S.A.; Alekperov, V.A.; Bayramova, R.L.; Subasi, M.; Oren, D., (1997), Proceedings Supplement of Balkan Physics Letters, 5, Part 1:120-123

Mamedov, Sh.V.; Alekperov, V.A.; Lenger, Y.; Boydag, S., (1998), Düşük Yoğunluklu Polietilen Temelinde Yapılan İletken Kompozitlerin Elektrik ve Dinamik-Mekanik Özellikleri, 2.Ulusal Atom ve Molekül Fiziği Sempozyumu, 9-11 Eylül, Ankara, B-25.

Mamedov, Sh.V.; Varol, S.; Teke, İ.; Alekperov, V.A.; Belen, H.; Öksüz, S.; Can, N., (1998), Boru Üretimindeki Kaynak Süreçlerinde Isı Olayları, 2.Ulusal Atom ve Molekül Fiziği Sempozyumu, 9-11 Eylül, Ankara, B-34.

Mamedov, Sh.V.; Alekperov, V.A.; Can, N.; Belen, H., (1998), Boru Üretim Sürecinde Ekstrüderin Polietilenin Dinamik-Mekanik Özelliklerine ve Yapısına Etkileri, Türk Fizik Derneği, 17.Fizik Kongresi, 27-31 Ekim, Alanya, UF42, s.24

Mamedov, Sh.V.; Alekperov, V.A.; Özcanlı, Y.L.; Can, N., (1999), The Mechanism of the Degradation With the Same Time Effect on Dynamic- Mechanical and Electric Properties Polyolefins Based Fibrillar and Conducting Doped Polymer Composites, NATO ASI-Structure Development in Processing For Polymer Property Enhancement, Book of Abstracts, Oral Communication- 9, 17- 27 May, Caminha, Minho, p.11.

Mamedov, Sh.V.; Varol, S.; Alekperov, V.A.; Kutlu, K.; Can, N.; Özcanlı, Y.L., (1999) Birkaç Dış Faktörün Aynı Anda Etkisiyle Polimer Kompozitlerinin Yıpranmasının Önceden Söylenilmesi Problemleri, Türk Fizik Derneği, 18.Fizik Konferansı (TFD-18), Adana, 25- 28 Ekim, s.86.

Mamedov, Sh.V.; Varol, S.; Alekperov, V.A.; Can, N.; Özcanlı, Y.L., (1999), Elyaf Katkılı Poliolefin Polimer Kompozitlerinin Elektrik ve Mekanik Gerilimlerinin Aynı Anda Etkisiyle Yıpranma Özellikleri, Türk Fizik Derneği, 18.Fizik Konferansı (TFD-18), Adana, 25- 28 Ekim, s.85.

Mamedov, Sh.V.; Alekperov, V.A.; Lenger, Y.; Oren, D.; Abasov, S.A.; Subası, M.; Bayramova, R.L., (1999), Comparison of Spectroscopic and Dynamical-Mechanical Characteristics of Some Polymer Composites on PP Base, Polymer Composites, 20, 2: 216-224.

Mamedov, Sh.V.; Alekperov, V.A.; Can, N., (2000), Electrical Punching and Fatigue Properties of Fibers Doped PP Composites, Eighth International Conference on Fibre Reinforced Composites (FRC2000), Newcastle, UK, 636- 646.

Mamedov, Sh.V.; Alekperov, V.A.; Can, N.; Ozcanli, Y.L., (2000), The Comparison of Dynamical and mechanical Properties of Pure PP and Doped Fiber PP Composites and The Long-Term Effects of Electrical Degradation on This Process, Eighth International Conference on Fibre Reinforced Composites (FRC2000), Newcastle, UK, 597- 603.

Mamedov, Sh.V.; Alekperov, V.A.; Can, N.; Gunes, S.Y.; Aras, F.; Yilmaz, G., (2002), Both Simultaneous and Individual Effects of Mechanical and Thermal Stresses on Electrical Degradation Characteristics of Polyolefines and the Composites Prepared in Their Bases and Crosslinked XLPE Materials, 21st Discussion Conference of P.M.M., 9th International Conference ERPOS, Electrical and Related Properties of Polymers and Other Organic Solids, 14-18 July, Prague, P17

Manson, S.S.; Haferd, A.N., (1953), NACA Techn. Note, 90: 28, Electrical Properties of Polymers, (in Russian), B.İ.Sajin (Der.), 1977, L., Kimya.

Mason, J.H., (1951), Proc. IEE, V.98: 44-57, Electrical Properties of Polymers, (in Russian), B.İ.Sajin (Der.), 1977, L., Kimya.

Mazzanti, G.; Montanari, G.C.; Simoni, L., (1994), Multistress Endurance Characterisation of EPR Cable Models, IEEE International Symp. On El., 264- 268.

McCrum, N.G.; Buckley, C.P.; Bucknall, C.B., (1997), Principles of Polymer Engineering, Oxford University Press, Oxford, New York, Tokyo.

McKeown, J.J., (1965), Proc. Inst. Electr. Eng., V.112: 824-828, Electrical Properties of Polymers, (in Russian), B.İ.Sajin (Der.), 1977, L., Kimya.

Mikaylov, H.B.; Şerşnev, B.A.; Şaray, T.A., (1977), Polimerlerin Fiziko-kimyasının Temelleri (Rusca), Vişşaya Şkola, 212.

Montanari, G.C.; Motori, A., (1990), Time Behaviour and Breakdown of XLPE Cable Models Subjected to Multible Stresses, Conference Record of the 1990 IEEE (International Symposium on Electrical Insulation, 3- 6 June, Toronto, Canada, 257-260.

Montanari, G.C.; Motori, A.; Bulinski, A.; Bamji, S.; Densley, J., (1992), Oxidative Stability and Compensation Effect in Laboratory, AGED XLPE Cable Insulation, Conference Record of the 1992 IEEE (International Symposium on Electrical Insulation, 7- 10 June, Baltimore, MD USA.

Morales, E.; Salmeron, M.; Acosta, L.A., (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.

Motori, A.; Sandrolini, F.; Montanari, G.C., (1988), Chemical, Physical and Microstructural Properties of Thermally Aged XLPE Cable Models, IEEE Int. Symp. On Prop. And Appl. of Dielectric Materials, 12- 16 Sept., Beijing (China).

Mott, N.; Davis, E., (1981), Electron Processes in Non Crystalline Materials, Wiley, New York, London Publication, V.1; V.2.

Oakes, W.G., (1949), Proc. Inst. Electr. Eng., V.96: 37-44, Electrical Properties of Polymers, (in Russian), B.İ.Sajin (Der.), 1977, L., Kimya, 59-85.

Occhini, E., (1971), A Statistical Approach to the Discussion of Electric Strength in Electric Cables, IEEE Trans. Power App. Syst., PAS-90: 2671-2678.

Özcanlı, Y.L., (2000), Polietilen, Polietilen-Polipropilen Kompoziti, SKN lastikleri ve Analoji Biyopolimerlerde Spektroskopik ve Dinamik-Mekanik Özelliklerin Araştırılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, İstanbul.

Pekcan, Ö.; Demir, Y.; Güven, O., (1994), ESR Studies of Molecular Motions at the Interphase Region of a Blendlike Polymeric Materials, J.Applied Poly. Scien., 52: 1539-1947.

Pekcan, Ö., (1996), Diffusion and Phase Relaxations Within the Interphase Domain of Polymer Blendlike Particles, 59: 521-529.

Ragimov, Ya.H.; Mamedov, Sh.V.; Abasov, S.A.; Alekperov, V.A., (1988), High Electrical Field Effect on Molecular Mechanism of Polyethylene Destruction, Dokladi AN Azerb. SSR, XLIV, 5: 40-43.

Regel, V.R.; Slutsker, A.L.; Tomaşevskiy, E.Y., (1974), The Kinetic Nature Solidity of Solid State (Rusca), Nauka, Moskova, p.560.

Renne, V.T., (1959), Elektrik Kondansatörleri, (Rusca), Gosenergoizdat.

Renne, V.T., (1963), Organik Sentetik Dielektrikler Bazında Olan İnce Filmli Kondansatörler, Gosenergoizdat.

- Robotnov, Y.N., (1966), The Construction of Elements (in Russian), M.: Nauka, p.752.
- Rosen, S.L., (1993), Fundamental Principles of Polymeric Materials, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley&Sons.Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- Sajinin, M.P., (1990), Polymer Chemistry, An Introduction, Oxford, New York.
- Sajin, B.İ. (Editor), (1977), Electrical Properties of Polymers, (in Russian), L., Kimya.
- Sajin, B.İ.(Editor), (1986), Electrical Properties of Polymers (in Russian), L., Kimya, 224p.
- Shah, V., (1998), Handbook of Plastics Testing Technology, Second Edition, A Volume in the SPE Monograph Series, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley&Sons.Inc., New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto.
- Sherby, O.D.; Orr, P.L.; Dorn, I.E., (1954), J. Trans. Amer. Soc. for Metals, 6: 71-80, Electrical Properties of Polymers, (in Russian), B.İ.Sajin (Der.), 1977, L., Kimya.
- Simoni, L., (1981), A General Approach to the Endurance of Electrical Insulation Under Temperature and Voltage, IEEE Trans. Elec. Insul., V.E1-16: 277-289.
- Skanavi, G.İ., (1958), (Güçlü Elektrik Alanlarında) Dielektrikler Fiziği, (Rusca), GİFML.
- Standard Test Method for Obtaining Hydrostatic Design Basis for Thermoplastic Pipe Materials, D 2837-98a.
- Stark, K.H.; Garton, C.G., (1955), Nature (London), V.176: 1225-1226, Electrical Properties of Polymers, (in Russian), B.İ.Sajin (Der.), 1977, L., Kimya.
- Stepek, J.; Daoust, H., (1983), Additives for Plastics, Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin.
- Stevens, M.P., (1990), Polymer Chemistry An Introduction, Oxford University Press.
- Tager, A., (1978), Physical Chemistry of Polymers, Mir Publishers, Moscow.
- Tanford, C., (1961), Physical Chemistry of Macromolecules, By John Wiley&Sons, Inc., New York, London.
- Tobolsky, A.; Eyring, H., (1943), J.Chem.Phys., 11: 125, Polymer Fracture, H.H.Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- Tomaşevskiy, E.E.; Slutsker, A.L., (1963), Zav. Lab., 29, 994, Physical Chemistry of Polymers, A. Tager, (Der.), 1978, English Translation, Mir Publishers.
- Triolo, A.; Silvestre, C.; Cimmino, S.; Martuscelli, E.; Caponetti, E.; Trido, R., (1998), 39, 8-9: 1697-1702.
- Türk Standardı: TS ISO 10146, (1997), Çapraz Bağlı Polietilenin (PE-X) Borular, Zaman ve Sıcaklığın Beklenen Mukavemete Etkisi.

Uaythed, S., (1957), Katıhal Dielektriklerin Delinmesi, (İngilizce-Rusca), Gosenergoizdat.
 Vanspeybroech, P., (1998), State of the Art of the Standard Extrapolation Method for Analysing Rapture Data and Applications, 455-468, Results and Experiences from Tests on Pololefin Pipes Exposed to Chlorinated Water, M.Ifwarson, K.Aoyama (Derl.), (1998), Plastic Pipeline Systems for the Millenium, Svenska Mössan Centre, Göteborg, Sweden, Conference Papers, 691-699.

Vorobyov, A.A.; Vorobyov, G.A., (1966), Katıhal Dielektriklerinin Delinmesi ve Parçalanması, (Rusca), Moskova: Vışsayaşkola, 222p.

Watson, D.B., Heyes, W., Kao, K.C., e.a. IEEE Trans. Electr. Insulat., (1965), V. 1: 30-37, Electrical Properties of Polymers, (in Russian), B.İ.Sajin (Der.), 1977, L., Kimya.

WilkeInkemper, H.; Kalkner, W., (1974), Electrotechn. Z., V.A94: 261-265.

Yech, G.S.Y., (1973), Polymer Prepr., 14, 2, 718, Polymer Fracture, H.H.Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin.

Zhourkov, S.N.; Tomaşevskiy, E.E., (1966), Proceeding of the Conference on the Physical Basis of Yield and Fracture, Oxford University Press, London.



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	02.01.1970	
Doğum yeri	Çayırılı / Erzincan	
Lise	1984-1987	Şişli 50.yıl Çağlayan Lisesi
Lisans	1988-1992	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü
Yüksek Lisans	1992-1995	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü
Doktora	1999-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü
Çalıştığı Kurumlar	1994-1995	Özel Yeni Yıldız Lisesi
	1995-Devam ediyor	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Araştırma Görevlisi

