

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

106247

**ALÇAK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN VE ONUN
TEMELİNDEKİ AYPE+%20PP ELYAF
KOMPOZİTİNİN DİNAMİK-MEKANİK
ÖZELLİKLERİNE VE ANİ ELEKTRİK DELİNMESİNE
NEMİN, UV IŞINLARININ VE SICAKLIĞIN
ETKİLERİ**

Serap YILMAZ

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Shaval V. MAMEDOV

İSTANBUL, 2001

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

106247

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
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 Amorf Yapısı.....	9
2.1.2 Polikristalin ve Kristalin Polimerler.....	11
2.1.2.1 Lameler Tek Kristaller.....	13
2.1.2.2 Fibrilyar Kristaller.....	15
2.1.2.3 Globular Kristaller.....	15
2.1.2.4 Spherulitler.....	15
2.2 Polimerlerin Mekanik Yıpranma Özellikleri.....	16
2.3 Polimerlerin İletkenlik Mekanizmaları.....	20
2.3.1 Elektron İletkenliği.....	20
2.3.2 İyon İletkenliği.....	26
2.3.3 Polimer Dielektriklerde İletkenlik Özellikleri.....	26
2.4 Polimerlerin Elektrik Delinme ve Uzun Süreli Yıpranma Mekanizmaları.....	27
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE TARTIŞMA.....	31
3.1 Polimerlerin Yıpranmasının Termofluktasyon Kuramı ve Dinamik-Mekanik Özelliklerin İnceleme Yöntemleri ve Örneklerin Hazırlanması.....	31
3.1.1 Çekme Deneyleri.....	31
3.1.2 Polimerin Yıpranma Mekanizmaları ve Dinamik-Mekanik Özelliklerin Ölçme Yöntemleri.....	33
3.1.3 Örneklerin Hazırlanması.....	47
3.2 Farklı Kalınlıklı AYPE Filmlerinin Dinamik-Mekanik Özelliklerine Nemin , UV ışınlarının Ayrı Ayrı Etkilerinin Deneysel Sonuçları.....	48
3.3 Farklı Kalınlıklı AYPE Filmlerinin Ani Elektrik Delinmesinin Deneysel Sonuçları.....	49
3.4 Farklı Kalınlıklı AYPE Filmlerinin Dinamik-Mekanik Özelliklerine Nemin , UV etkisinin Deneysel Sonuçları...	50

	Sayfa
3.5	AYPE+%20PPelyaf kompozitinin Elektrik Özelliklerine Nem ve Sıcaklığın Etkilerinin DeneySEL Sonuçları.....
	51
3.6	DeneySEL Sonuçların Tartışılması.....
	52
3.6.1	Parçalanmanın Genel Mekanizması.....
	52
3.6.2	Dinamik-Mekanik ve Elektrik Özelliklerin UV'nin Etkisine Bağlılık Mekanizması.....
	54
3.6.3	Dinamik-Mekanik ve Elektrik Özelliklere Nemin Etkisi.....
	58
4	SONUÇLAR.....
	80
KAYNAKLAR.....	82
ÖZGEÇMİŞ.....	84



SİMGE LİSTESİ

$A_{\text{yükleme}}$	Yükleme sırasında yapılan iş
$A_{\text{boşalma}}$	Boşalma sırasında yapılan iş
M_i	i. zincirin molekül kütlesi
N_i	M_i kütleli zincirlerin sayısı
T_g	Camsı geçit sıcaklığı
Q_A	Dielektrikte ayrılan ısı miktarı
U_0	$\sigma=0$ iken kırılma aktivasyon enerjisi
W_0	$E=0$ halinde elektrik yıpranmasının aktivasyon enerjisi
τ	Dayanıklılık
τ_0	Atom ve moleküllerin denge konumu etrafındaki titreşimlerinin periyodu
γ	Yapıya hassas parametre
σ	Mekanik gerilme



KISALTMA LİSTESİ

AMB	Aşırı Molekül Birleşimleri
AYPE	Alçak Yoğunluklu Polietilen
ESR	Elektron Spin Rezonans
MFI	Melt Flow Index
PE	Polietilen
PMMA	Poli(metil metakrilat)
PP	Polipropilen
SR	Serbest Radikal



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Polimerlerde cis ve trans konfigürasyonları..... 3
Şekil 2.2	(a)İzotaktik; (b)sindiotaktik; (c) ataktik polimer..... 4
Şekil 2.3	Amorf polimer yapısının Yech modeli..... 9
Şekil 2.4	Amorf polimer yapısının röntgenogramı..... 11
Şekil 2.5	Oryente polimer yapısının Peterlin modeli..... 12
Şekil 2.6	Polietilen lameler kristalinde kristolografik eksenlerin dizilişi..... 14
Şekil 2.7	Polimer kristalinde kat yüzeylerinin iki boyutlu şematik gösterimi..... 14
Şekil 2.8	(a)Radyal; (b)halka tipli spherulitler..... 16
Şekil 2.9	Polimer zincir yapısının şeması..... 21
Şekil 2.10	Mott ve Davis'in teorisine uygun olan klasik band teorisi..... 22
Şekil 2.11	Elektrik iletkenlik aktivasyon enerjisinin elektrik gerilim frekansına bağlılığı..... 23
Şekil 2.12	Polietilen için gerilim-akım karakteristiği..... 24
Şekil 3.1	(a)Amorf cama benzer polimerlerin çekme eğrisi; (b)amorf cama benzer polimerlerin test sıcaklığı değişirken çekme eğrisinin değişimi; (c)çek-me süresinde kristalleşen polimerin deformasyon eğrisi; (d) kristalin polimerin çekme eğrisi; e)amorf polimerin çekme(I,II) ve boşalma(III) eğrileri..... 32
Şekil 3.2	Küçük yük aralığında $\log \tau$ 'nın σ 'a bağlılığı 1)AgCl-200 °C, 2)Al-400 °C, 3)PMMA-70 °C..... 36
Şekil 3.3	Sabit sıcaklıkta $\log \tau$ 'nın σ 'a bağlılığı..... 36
Şekil 3.4	Farklı sıcaklıklarda kapron için $\log \tau$ 'nın σ 'a bağlılığı..... 37
Şekil 3.5	Farklı σ değerleri için ($\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$), $\log \tau$ 'nın sıcaklığın tersi ile değişiminin incelenmesi..... 39
Şekil 3.6	Kırılmanın ilk aktivasyon enerjisini bulmak için kullanılan ΔU 'nun σ 'a bağlılığı..... 39
Şekil 3.7	Dayanıklılığı ölçen manivela cihazının şeması..... 44
Şekil 3.8	Asetat selülozunun farklı katkılı su çözeltilerinde (RbCl, CaCl ₂)elektrik iletkenliği $\log \gamma$ 'nın permitiviteye bağlılığı..... 59
Şekil 3.9	Polietilende alternatif gerilimin etkisi altında oluşan su dendritlerinin ℓ Uzunluğunun etki zamanı t 'e bağlılığı..... 61
Şekil 3.10	Kırılmadaki maksimal yükün filmin kalınlığına bağlılığı..... 63
Şekil 3.11	Farklı süreli nemlendirilmiş ve nemlendirilmemiş AYPE örneklerinin kırılma gerilmesinin filmin kalınlığına bağlılığı..... 63
Şekil 3.12	Farklı kalınlıklı AYPE örneklerinin kırılma gerilmesinin nemlendirme zamanına bağlılığı..... 64
Şekil 3.13	Farklı süreli nemlendirilmiş AYPE örneklerinin kırılması için gerekli olan işin filmin kalınlığına bağlılığı..... 64
Şekil 3.14	Farklı kalınlıklı AYPE örneklerinin kırılması için gerekli olan işin nemlendirme zamanına bağlılığı..... 65
Şekil 3.15	24 saat nemlendirilmiş AYPE örneği için tipik çekme eğrisi..... 65
Şekil 3.16	Farklı süreli UV'li yaşlandırılmış AYPE örneklerinin kırılma gerilmesinin filmin kalınlığına bağlılığı..... 66
Şekil 3.17	Farklı kalınlıklı AYPE örneklerinin kırılma gerilmesinin UV'li yaşlandırılma zamanına bağlılığı..... 66

	Sayfa
Şekil 3.18 Farklı süreli UV'li yaşlandırılmış AYPE örneklerinin kırılması için gerekli olan işin filmin kalınlığına bağlılığı.....	67
Şekil 3.19 Farklı süreli nemlendirilmiş ve nemlendirilmemiş AYPE örneklerinin elektrik delinme alanının kalınlığa bağlılığı.....	67
Şekil 3.20 Farklı kalınlıklı AYPE örneklerinin kırılması için gerekli olan işin UV ile yaşlandırma zamanına bağlılığı.....	68
Şekil 3.21 Farklı kalınlıklı AYPE örneklerinin elektrik delinme alanının filmin kalınlığına bağlılığı.....	68
Şekil 3.22 Farklı süreli UV'li yaşlandırılmış AYPE örneklerinin elektrik delinme alanının filmin kalınlığına bağlılığı.....	69
Şekil 3.23 Farklı kalınlıklı AYPE örneklerinin elektrik delinme alanının UV ile yaşlandırılma zamanına bağlılığı.....	69
Şekil 3.24 Aynı anda nem ve UV etkisine bırakılmış farklı kalınlıklı AYPE örneklerinin elektrik delinme alanının filmin kalınlığına bağlılığı.....	70
Şekil 3.25 Farklı kalınlıklı AYPE örneklerinin elektrik delinme alanının aynı anda nem ve UV etki süresine bağlılığı.....	70
Şekil 3.26 Aynı anda UV ve nem etkisindeki AYPE örneklerinin kırılma gerilmesinin filmin kalınlığına bağlılığı.....	71
Şekil 3.27 Farklı kalınlıklı AYPE örneklerinin kırılma gerilmelerinin aynı anda nem ve UV etki süresine bağlılığı.....	71
Şekil 3.28 (a)Saf AYPE ve AYPE+%20PPelyaf kompozitinin farklı sıcaklıklarda Elektrik delinme yaşam ömrünün elektrik alan şiddetine bağlılığı; (b)AYPE+%20PPelyaf kompozitinin farklı sıcaklıklarda elektrik delinme yaşam ömrünün elektrik alan şiddetine bağlılığı.....	72
Şekil 3.29 Oryente olmuş saf AYPE filminin elektrik delinme yaşam ömrünün elektrik alan şiddetine bağlılığı.....	73
Şekil 3.30 Saf AYPE VE AYPE+%20PPelyaf kompoziti için elektrik delinme yaşam ömrü-elektrik alan şiddeti orantılılığına nemin etkisi.....	74
Şekil 3.31 Saf AYPE ve AYPE+%20PPelyaf kompozitinin kırılma aktivasyon enerjisinin σ 'a bağlılığı.....	74
Şekil 3.32 Saf AYPE VE AYPE+%20PPelyaf kompozitinin elektrik delinme aktivasyon enerjisinin elektrik alan şiddetine bağlılığı.....	75

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1	PP'nin vakumda UV ile ışınlandırılması..... 57
Çizelge 3.2	Orijinal AYPE'nin elektrik delinme özelliklerine nemin etkisi..... 76
Çizelge 3.3	Orijinal AYPE'nin dinamik-mekanik özelliklerine nemin etkisi..... 76
Çizelge 3.4	Orijinal AYPE'nin dinamik-mekanik özelliklerine nemin ve UV ışınlaraının aynı anda etkisi..... 77
Çizelge 3.5	Orijinal AYPE'nin elektrik delinme özelliklerine nemin ve UV ışınlaraının aynı anda etkisi..... 77
Çizelge 3.6	Orijinal AYPE'nin elektrik delinme özelliklerine UV ışınlaraının etkisi.. 78
Çizelge 3.7	Orijinal AYPE'nin dinamik-mekanik özelliklerine UV ışınlaraının etkisi 78
Çizelge 3.8	Orijinal AYPE'nin çekme deneylerine nemin etkisi..... 79
Çizelge 3.9	Orijinal AYPE'nin çekme deneylerine nem ve UV ışınlaraının aynı anda etkisi..... 79
Çizelge 3.10	Elektrik istikrarının kalınlığa bağılılığı..... 79



ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca beni yönlendiren ve destekleyen sayın danışman hocam Prof. Dr. Shaval V. Mamedov'a teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarımın deneysel bölümünde bana yardımcı olan sayın hocam Doç. Dr. Vilayet Alekberov'a, deneyde kullanılan polimer ve kompozit örneklerinin hazırlanmasında, çekme ve MFI deneylerinin gerçekleştirilmesinde her türlü olanağı ve desteği sağlayan "Vatan Plastik" firmasına, ayrıca "Polimer Fiziği" ekibine teşekkür ederim.

Tez çalışmamın her aşamasında beni destekleyen aileme ve eşime teşekkür ederim.



ÖZET

Ekstruzyon ve presleme yöntemleriyle yapılmış farklı kalınlıklı AYPE ve AYPE+%20PP elyaf kompozit filmlerinde dinamik-mekanik özelliklere ve ani elektrik delinmesine sıcaklığın, UV ışınlarının, su absorpsiyonunun ayrı ayrı ve aynı anda etkileri incelenmiştir.

Bu çalışmada, farklı dış faktörlerin (UV ışınları, sıcaklık, su absorpsiyonu) ayrı ayrı ve aynı anda etkilerinin polimer özelliklerini nasıl etkilediğinin araştırılması ve etki mekanizmalarının açıklanması amaçlanmıştır. Farklı dozlarda UV ile ışınlandırılmış ve nem etkisine maruz kalmış filmlerin özellikleri karşılaştırılmış ve su absorpsiyonunun bütün dozlarının polimerin bütün özelliklerini kötüleştirdiği gözlenmiştir. Fakat UV ışınlaması yapılmış örneklerin özelliklerinin en fazla kötüleştiği saptanmıştır. Polimerin dinamik-mekanik ve elektrik özelliklerine su absorpsiyonunun etki mekanizmalarının AYPE+%20PP elyaf kompozitlerinde de geçerli olduğu deneysel olarak gösterilmiştir. Saf AYPE filmlerinin yaşam ömürleri farklı sıcaklıklarda incelenmiş ve $\log \tau_E - f(1/T)$ ve $\log \tau_\sigma - f(1/T)$ eğrilerinden faydalanılarak çizilen $\Delta U - f(\sigma)$ ve $\Delta W - f(E)$ eğrilerinden saf AYPE ve AYPE+%20PP elyaf kompoziti için aktivasyon enerjileri U_0 ve W_0 hesaplanmıştır. $\Delta U - f(\sigma)$ ve $\Delta W - f(E)$ grafiklerinin eğimlerinden yapıya hassas parametreler γ ve χ hesaplanabilmektedir.

Tezin deneysel çalışmalarının çoğu “Vatan Plastik” firmasında ekstruzyon yöntemiyle yapılmış farklı kalınlıklara sahip AYPE örneklerinde yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: UV ışınlaması, nem, sıcaklık, su absorpsiyonu, dinamik-mekanik özellikler, ani elektrik delinmesi

ABSTRACT

Both simultaneous and individual effects of UV-irradiation, water absorption and temperature on dynamical-mechanical properties and instantaneous electrical puncture of different thicknesses (10-70 μm) of LDPE and LDPE+%20PP fibre composite films prepared by extrusion and pressing methods have been studied.

In this study, it is aimed to research how individual and simultaneous effects of different external factors (UV-irradiation, temperature, water absorption) affect the properties of polymers and to explain their influence mechanisms. The properties of LDPE films that are UV-irradiated and exposed to the different doses of water absorption are compared. It is observed that all doses of water absorption make all the polymer properties deteriorate but the properties most deteriorate under the individual effects of UV-irradiation. The validity of influence mechanisms of water absorption on dynamical-mechanical and electrical properties of LDPE and LDPE+%20PP fibre composites is, experimentally, introduced. From the curves ΔU v.s. $f(\sigma)$ and ΔW v.s. $f(E)$ drawn, using $\log \tau_E$ v.s. $f(1/T)$ and $\log \tau_\sigma$ v.s. $f(1/T)$ curves, activation energies- U_0 and W_0 are obtained for LDPE and LDPE+%20PP fibre composites. Using the slopes of ΔU v.s. $f(\sigma)$ and ΔW v.s. $f(E)$ curves, structure sensitive parameters γ and γ_c can be calculated.

Most of the experimental works of this thesis are performed at “Vatan Plastic” firm on different thicknesses (10-70 μm) of LDPE films.

Keywords: UV-irradiation, temperature, water absorption, dynamical-mechanical properties, instantaneous electrical puncture

1. GİRİŞ

Polimer malzemeleri kullanılma ve depolanma süreçlerinde farklı dış faktörlerin (mekanik gerilme, sıcaklık, radyasyon, elektrik ve manyetik alanlar v.s.) etkilerine maruz kaldıklarından özellikleri önemli ölçüde kötüleşir. Polimerlerin mekanik gerilme ve elektrik alanları altında parçalanmalarının genel mekanizmaları literatürde uzun yıllardır tartışılmaktadır (Koritski, 1979; Koykov, 1968; Sajinin, 1986). Lokal yıpranma ve parçalanmanın serbest radikallerin meydana gelmesi ve onların sonraki zincire benzer reaksiyonları nedeniyle olduğu Elektron Spin Rezonans metoduyla gözlenilmiş ve kanıtlanmıştır. Düşük sıcaklıklarda mekanik gerilme, UV ışınları, güçlü elektrik alanları v.s.'nin etkisi altında 77 °K'de önce orta ve son alkil ve alkinil radikallerinin meydana geldiği ve sıcaklık arttıkça bunların oksijenle reaksiyonları sonucunda asil ve peroksit radikallerine dönüştüğü gözlenilmiştir. Diğer taraftan polimerlerin parçalanmasının çağdaş polimer fiziğinde kabul edilmiş bazı mekanizmalar vardır. Bu mekanizmalar, Eyring ve Frenkel'in sel teorisi ve Arrhenius denklemine dayanan Jourkov teorisidir. Jourkov teorisine göre parçalanma kinetik bir süreçtir yani zamana ve sıcaklığa bağlıdır. Son yıllarda bu mekanizmalar birleştirilmiş ve genel bir mekanizma sunulmuştur. Polimer sistemlerinde ilk önce dış faktörlerin etkisiyle serbest radikalli reaksiyonlar meydana gelir ve bunlar ortadan kaldırılmazsa zincire benzer reaksiyonlar oluşur, parçalanmanın aktivasyon enerjisi azalır. Bunun sonucunda da termofluktasyondan dolayı parçalanma kolaylaşır. Yapılan araştırmalar sonucunda polimerlerin iki önemli mekanizma ile: Dış faktörlerin etkisi altında meydana gelen serbest radikallerin reaksiyonu ve sıcaklığın etkisi altında polimer zincirinin en zayıf yerlerinde ana zincirdeki C-C ve yan gruplardaki C-H bağlarının kırılması yollarıyla yıprandıkları ve parçalandıkları sonucuna varılmıştır.

Mekanik gerilme altında yıpranma için bazı hallerde eksponansiyel fonksiyon (sınırlı mekanik gerilme σ ve yaşam ömrü τ aralıklarında) bazı hallerde ise $\log \tau - f(\log \sigma)$ orantılılığını kapsayan lineer denklemler sunulmaktadır. Bu ve buna benzer denklemler sonuçta eksponansiyel fonksiyona dönüşmektedir.

Elektrik alan altındaki yıpranma ve delinme için de hem elektrik alanı ve sıcaklığı içeren eksponansiyel fonksiyon hem de alanın E^m ve sıcaklığın $\exp(1/kT)$ şeklinde olduğu toplam bir fonksiyon kabul edilmektedir.

UV'nin ve nemin polimerlerin mekanik ve elektrik yıpranmalarına etkilerinin araştırılması önemlidir. Çünkü polimer malzemeleri kullanılma süreçlerinde hem mekanik gerilmelerin ve elektrik alanlarının hem de aynı anda güneş ışınlarının (özelde UV aralığında), sıcaklığın ve nemin etkilerine maruz kalırlar. Poliölefinlerin UV'nin etkisi altında yıpranması konusunda literatürde birçok bilgi vardır. Fakat ayrı ayrı hallerde deney ve kullanılma şartlarına bağlı olarak hem deneysel hem de teorik olarak bu konu tartışılmaktadır ve tam olarak anlaşılamamıştır. Poliölefinlerin yıpranma mekanizmalarına nemin etkisi çok az incelenmiştir. Literatürde bu konuda birkaç makale vardır (Champion, 1998; Danjaji, 2001). ve bu yayınlarda nemin etkisine ait kesin bir mekanizma önerilmemiştir. Fakat hammaddenin yapısında su absorpsiyonu olduğunda oluşan ürünlerde çeşitli yapı bozuklukları ortaya çıkar. Bunun sonucunda ürünler pürüzlü, delikli (farklı çaplı) bir yüzeye sahip olurlar. Boru malzemeleri ve kablolar uzun süre su ortamında kullanılabilirler ve uzun süreli nem ortamının bütün özellikleri kötüleştireceği düşünülmektedir. Nemin söylenilen etkileri ve literatürde bu konunun çok az incelendiği göz önüne alınarak tezdeki araştırmalar bu yönde yoğunlaşmıştır. Diğer taraftan polimer ürünleri, kullanılma süreçlerinde sıcaklığın, UV ışınlarının ve nemin aynı anda ve ayrı ayrı etkilerine maruz kaldığından, bu özel hallerde, UV'nin ve nemin ayrı ayrı ve aynı anda etkisini incelemek ve yukarıdaki mekanizmalardan hangisinin geçerli olduğunu kanıtlamak polimer malzemelerinin kullanılma parametrelerini istenilen şartlara göre ayarlamak açısından çok önemlidir.

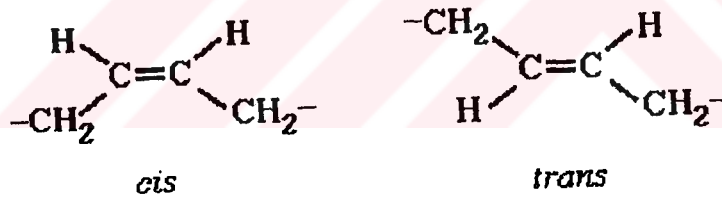
Tezin konusu, bu amaca yönelmiştir yani, farklı kalınlıklı alçak yoğunluklu polietilen örneklerinde UV ışınlarının, sıcaklığın ve nemin farklı oranlarının dinamik-mekanik ve elektrik yıpranma özelliklerine etkilerinin araştırılması ve etki mekanizmalarının tartışılmasıdır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Polimerlerin Yapısı

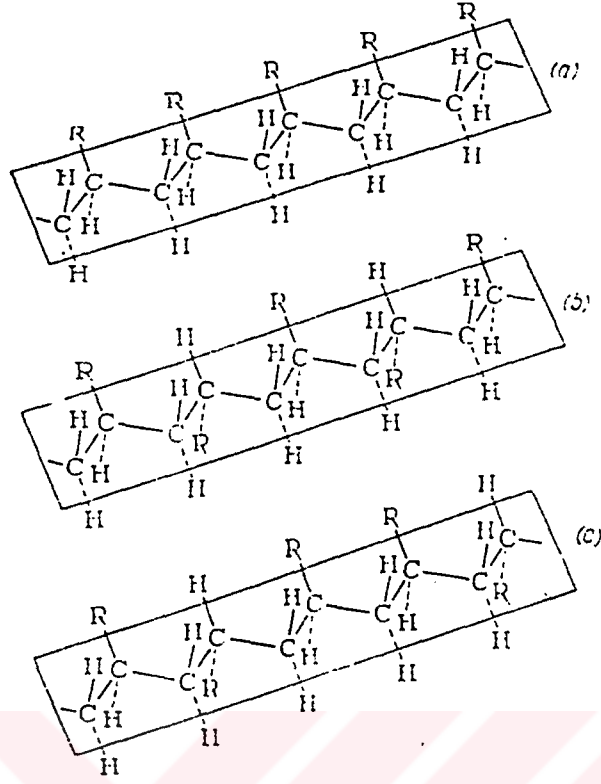
Aynı tür atom ya da atom gruplarının birbirini tekrar etmesiyle, uzun zincirlerden oluşmuş ve bu zincirlerde atomlar arasında kovalent, moleküller arasında ise zayıf Van Der Waals bağları olan birleşmelere denir.

Polimerlerin yapısını dört açıdan incelenebilir (Anderson, 1989; Campbell, 1997; Eisele, 1990; Kelah, 1990; Mccrum, 1997, Stevens, 1990; Tager, 1978; Yech, 1973). İlk yapı, polimerlerin kimyasal yapısı yani polimer zincirinin hangi atomlardan ve atom gruplarından oluştuğudur. İkinci yapı, uzayda makromoleküllerin dizilişidir yani konfigürasyon ve konformasyon. Konfigürasyon, polimer makromoleküllerinin segmentlerinin (en kıvrak kısımlarının ya da monomerlerinin) birbirine oranlı yerleşmesidir. Polimer konfigürasyonları cis ve trans olmak üzere iki türdür. Cis konfigürasyonu yerdeğiştiren gruplar C-C çift bağının aynı tarafındaysa oluşur. Trans konfigürasyonu ise yer değiştiren gruplar çift bağın zıt köşesindeyse oluşur(şekil 2.1).



Şekil 2.1 Polimerlerde cis ve trans konfigürasyonları

Bunun sonucunda üç farklı yapı elde edilir. İzotaktik yapı, yer değiştiren grupların polimer zincirinin aynı tarafında olduğu diziliştir. Sindiotaktik yapı, ana zincirin her iki tarafında yandaş grupların düzenli (periyodik) olarak yer değiştirmesiyle oluşmuştur. Ataktik yapı ise yandaş grupların rastgele kombinasyonudur (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 (a) izotaktik (b) sindiotaktik (c) ataktik polimer

Konformasyon ise makromoleküllerin uzayda birbirine oranlı dizilişine denir. Değişik konformasyonlar, bağ etrafında dönen atom ya da gruplar arasında değişen uzaklıkları gösterdiği için ve bu uzaklıklar bitişik (komşu) atom ya da gruplar arasındaki etkileşmelerin tipini ve miktarını belirlediğinden, farklı konformasyon, moleküllerin farklı potansiyel enerjilerini temsil eder. Konfigürasyon ve konformasyon polimerlerin geometrik yapısını tarif etmek için kullanılan terimlerdir. Üçüncü yapı, polimer zincirlerinin uzayda birbirine göre yerleşmesidir. Dördüncü yapı ise fiziki yapıdır yani düzenli ve düzensiz polimer kısımlarının birbirine oranlı olarak yerleşmesi (amorftan kristalin yapı) ve bunların büyüklükleridir.

Polimerlerin farklı özelliklerine göre sınıflandırılması:

Polimerler, genel olarak, homopolimerler ve heteropolimerler olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

Homopolimerler, zincirleri aynı atom ya da atom gruplarından oluşmuş yani tamamıyla aynı kimyasal yapıya zincirlerden oluşmuş polimerlerdir. Heteropolimerler ise zincirlerinde farklı atom ya da atom grupları içerirler. Homo ve heteropolimerler de kendi aralarında zincirlerinin

dizilişine, yapısına, makromoleküller arasındaki bağların türüne göre lineer, dallanmış ve ağı polimerler olarak sınıflandırılırlar.

Lineer Polimer: Atom ya da atom grupları birbirine zincir düzeninde bağlanmışlardır.



Dallanmış Polimer: Ana zincirle beraber keyfi dağılmış yandaş zincirli atom ya da atom gruplarından oluşmuş polimerlere denir.

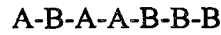
Ağı Polimerler: Zincirler birbiri ile Van Der Waals bağlarıyla değil, düzenli olarak kimyasal bağlarla bağlıdır.

Çapraz Bağlı Polimer: Makromoleküllerin yandaş atomların vasıtasıyla kimyasal bağlarla birbirine bağlanmasıyla oluşan polimerlere denir. Çapraz bağı yandaş atomlar ya da atom grupları oluşturabilir.

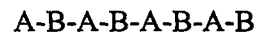
Çapraz bağlara sahip polimerlerin dayanıklılık özellikleri (mekanik ve elektrik yıpranması, uzun süreli yıpranma v.s.) orijinal polimerlere oranla daha yüksektir. Bu yüzden dünya polimer teknolojisinde çapraz bağlı polimerlere daha büyük önem verilmektedir.

Eğer bir polimer zincirinin içerdiği monomerlerin sayısı iki veya daha fazla ise buna kopolimer denir.

Gelişigüzel Kopolimer: Ana zincirde farklı monomer kısımlarının rastgele şekilde düzeni ile oluşan polimere denir.



Alternatif Kopolimer: Ana zincirde farklı monomer kısımlarının düzenli şekilde birbirini tekrar etmesiyle oluşur.



Blok Kopolimer: Ana zincirde farklı monomer kısımlarının toplam yani blok şeklinde dizilişine denir.



Polimerler kimyasal yapısına göre organik, elemento-organik (ya da heteroorganik) ve inorganik olarak sınıflandırılabilir. Bununla birlikte üçü arasında kesin bir sınır çizmek zordur.

Organik polimerler, ana zinciri karbon atomlarından oluşmuş polimerlerdir. Hidrojen, oksijen, azot, sulfur ve halojen atomları da ana zincirde olabilir fakat diğer element atomları katılamaz. Örn: poliolefinlerin çoğu (PE, PP, PMMK v.s.) bu sınıfa aittir.

Elemento-organik ya da heteroorganik polimerler;

a)Zincirleri karbon atomlarından ve heteroatomlardan (azot, sulfur, oksijen atomları hariç) oluşan bileşikler;

b)Ana zincirleri karbon atomlarından ve yandaş grupları doğrudan zincirin karbon atomlarına bağlı heteroatomlardan oluşmuş bileşikler;

c)Doğrudan zincire bağlı karbon atomlu yan gruplara sahiplerse inorganik zincirli bileşikler içerirler;

İnorganik polimerler ana zincirde hiç karbon atomu içermeyen polimerlerdir.

Kimyasal yapıya göre sınıflandırmadan başka polimerler doğasına göre doğal ve sentetik olarak ikiye ayrılır.

Makromolekülleri isopren artıkları, selüloz, nişasta, protein ve nükleik asitten oluşmuş doğal lastik, doğal polimerler sınıfına aittir.

Proteinler, yüzlerce ve binlerce aminoasit biriminden oluşmuş yüksek moleküllü bileşiklerdir. Molekül kütleleri milyonlar mertebesinde. Proteinler, yan radikal R'nin doğasıyla ayırd edilen aminoasit artıklarından oluşan lineer polimer veya kopolimerlerdir. Bunlara biyopolimer denir ve yirmi tane aminoasitten oluşurlar.

Kazein,kazeinojenden oluşan (süt, peynir, süt kesığının en önemli bileşeni) kompleks proteindir. Karbon, hidrojen, oksijen ve azottan başka fosfor içerir.

Keratinler, hayvan organizmalarının (deri, boynuz, saç ve yün) en temel koruyucu dokularıdır. Keratin yüksek sulfur içeriğiyle karakterize edilir.

Kalojen birleştirici dokudur. Hayvan kemiklerinde bol miktarda bulunur.

İpek fibroini, ipek kurdunun vücudunda sentez ettiği özel maddeden oluşur ve yapısındaki en önemli aminoasit artıkları alanin ve glisindir.

Polimerlerin bazı önemli özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir;

a)Polimerlerin deformasyon özellikleri: Malzemeye dışarıdan bir mekanik gerilme uygulandığında malzemenin içinde iç gerilmeler oluşur. Dışarıdan etkileyen bu yükün, kesit alanına oranına σ gerilmesi denir. Newton'un kanununa göre dışarıdan bir σ uygulanırsa içeriden buna ($-\sigma$) şeklinde bir karşılık verilir. O halde gerilme, malzemenin içinde dış kuvvetin etkisiyle oluşan σ 'ya denir. Malzemenin yüzeyinde her zaman mikroçatlaklar vardır. σ etkilerken önce zincirin zayıf yerlerini, yüzeydeki mikroçatlakları etkiler. Gerilimenin belli bir değerinden sonra mikroçatlaklar büyüyerek makroçatlaklara dönüşür ve sonuçta polimer örneği parçalanır.

b)Polimerlerin elektrik özellikleri: Polimerlerin elektrik iletkenliği χ kimyasal olarak makromoleküle bağlı olmayan serbest iyonların varlığına dayanır. Camısı durumda polimerin iletkenliği, yaklaşık 10^{-13} 'ten 10^{-19} ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ 'e kadardır. Sıcaklığın artmasıyla eksponansiyel olarak artar. Bunlar ileride ayrıntılı incelenecektir.

c)Polimerlerin reolojik özellikleri: Bütün sentetik polimer malzemelerinin yapılma süreci mutlaka malzemenin eritilmesine bağlıdır. Bu olay incelenirken, formalite olarak, sıvı katlara bölünebilir (çok ince katlar) ve sıvının içinde bulunduğu kap biraz döndürüldüğünde çekim kuvvetinin yönünde sıvının bir katı değerine oranlı olarak kaymaya başlar yani polimer akar. Akım için bu katlar arasındaki kuvvetler yenilmelidir. Böylece bu sınırı aşp katlar kaymaya başlar. Bu kuvvetleri belirleyen özelliğe viskozite özelliği denir. $\eta = K M^n$ ile gösterilir (η -viskozite, n-melt flow indeks (erime akma indeksi), M-molekül kütlesi, K-hız sabitidir). Viskozite melt flow indekse tam olarak bağlıdır.

d)Molekül kütle anlamı: Polimerlerin en temel özelliği yüksek molekül kütleleridir. Polimerlerde iki tane molekül kütle anlamı vardır:1)Polimer makromoleküllerinin miktarıyla incelenen 2)Ortalama kütleleri birbirine yakın olan fraksiyonların sayısı ile ilgili olan.

Bütün endüstri süreçleri için molekül kütle ölçmek çok önemlidir. Molekül kütle ölçümü tek bir yöntemle ölçmek eksik sonuçlar verebilir:

1.yöntem: Ortalama molekül katsayısından tahmin edilmiş molekül kütle (Akar, 1989).

$$M_n = \sum \left(\frac{N_i}{\sum N_i} \right) M_i = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + \dots + N_n M_n}{N_1 + N_2 + \dots + N_n} \quad (2.1)$$

M_i -i. zincirin molekül kütlesi, N_i - M_i kütleli zincirlerin sayısıdır.

2.yöntem: Molekül katsayısıyla değil asıl ortalama molekül kütlesiyle hesaplanır. Polimer bir kısım aynı uzunluklu zincirlerden oluşmuştur. Polimer fraksiyonlara bölünmüştür:

$$M_w = \sum \left(\frac{w_i}{\sum w_i} \right) M_i = \frac{w_1 M_1 + w_2 M_2 + \dots + w_n M_n}{w_1 + w_2 + \dots + w_n} = \frac{N_1 M_1^2 + N_2 M_2^2 + \dots + N_n M_n^2}{N_1 M_1 + N_2 M_2 + \dots + N_n M_n} \quad (2.2)$$

Molekül kütlesi değiştikçe polimerin hem yapısı hem de özelliği değişmektedir. Molekül kütlesinin en önemli özelliği camsı geçit sıcaklığına bağlı olmasıdır. Molekül kütlesi ne kadar büyükse polimer o kadar dayanıklıdır.

e)Camsı geçit sıcaklığı T_g : Camsı geçit sıcaklığında ve bu sıcaklığın altında polimer zincirlerinin segmentlerinin hareketi donmuştur yani, bu sıcaklıktan itibaren segmentler hareket etmeye başlar. Bunun sonucunda da makromoleküller hareket eder ve polimer esnek hale gelir.

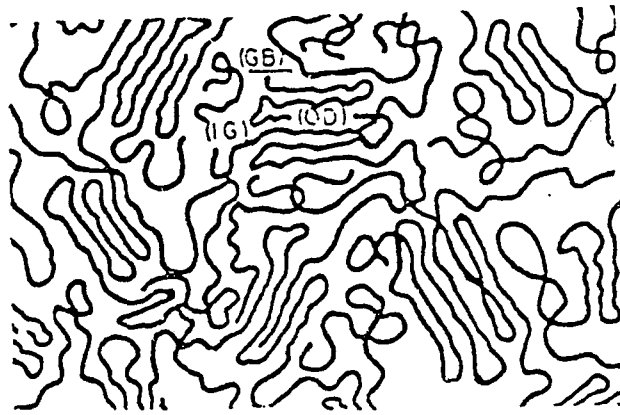
Camsı geçit sıcaklığı, hem zincir esnekliğini hem de iç moleküler etkileşim enerjisini etkileyen polimer yapısı ve polaritesine bağlıdır. Polar olmayan polimerler yüksek zincir esnekliğine sahiptir ve dönme potansiyel enerji bariyerleri yüksek olmadığından zincirleri çok düşük sıcaklıklara kadar esnek kalır. Bu nedenden dolayı polar olmayan esnek zincirli polimerler -70°C 'lik düşük camsı geçit sıcaklığına sahiptir. Örn: PE için $T_g \cong (-70)-(-110)^\circ\text{C}$; PP için $+10-(-10)^\circ\text{C}$.

Polimerlerin sıcaklığı camsı geçit sıcaklığının altına düştüğünde gevrek davranışa, bu sıcaklığın üstüne çıktığında ise lastiksi davranışa sahip olurlar. T_g 'nin bilinmesi değişik uygulamalar için malzeme seçiminde önemlidir. Bütün bunlar göz önüne alınarak T_g altındaki sıcaklıklarda polimer katı cisimdir ve yüksek kırılgenliğe sahiptir. Esneklik yoktur, rijidlik büyüktür ve metallere yakın özellik gösterirler. Bu sıcaklığın üstünde ise polimer esnekleşmeye başlar ve sıcaklık arttıkça esnekliği artar.

2.1.1 Polimerlerin amorf yapısı

Amorf durum, atom ve moleküllerin dizilişinde hiçbir düzeni olmayan duruma denir (1940-1950'lere kadar). Zincirler birbirine düğüm oluşturacak kadar yakın bağlanmışlardır. Küçük uzunluklu zincirler küçük hacim aralığında birbirine geçmiştir. Bu durum sıvılara da uygulanmıştır. 50'lerin ortalarında Frenkel-Eyring teorisinden sonra sıvılarda belli bir fluktasyon olduğu ortaya çıkmıştır.

Elektron mikroskobunda Yech amorf kısımda eksen boyu bazı düzenlerin olduğunu görmüş (Şekil 2.3). amorf polimerlerde de önemli bir düzen olduğu anlaşılmıştır ve bunun sonucunda da amorf ve kristalin durumların aslında birbirine yakın durumlar olduğu fikrine ulaşılmıştır (Yech. 1973). Amorf ve kristalin durumların yoğunluk farkları çok azdır. Amorf durum sıvıdaki duruma benzerdir ama sıvıda, farklı olarak, fluktasyon vardır.



Şekil 2.3 Amorf polimerlerin Yech modeli: OD-düzenli bölgeler; GB-damarlı bölgeler; IG-içgranüler bölge

Amorf polimerlerde ve hatta sıvı polimerlerde belli bir düzenin olduğu görüşleri ve elektron mikroskobu, ESR ile alınmış sonuçlar Yech'ten birkaç sene önce Mamedov ve arkadaşları tarafından yayınlanmıştır (Abdullaev. 1969; Kirillova 1988, Mamedov, 1966). Mamedov ve arkadaşlarına göre amorf polimerlerde de belli bir düzen vardır fakat bu düzen kristalin polimerlerdeki düzenden farklıdır. Kristalin polimerlerdeki düzen her üç eksen boyunca. Amorf polimerlerde bir yüzeyden diğer yüzeye geçtikçe düzen farklılaşır yani, zincirler arasındaki açılar değişir. Amorf polimerin kristalleşmesi için amorf kısımlardaki zincirlerin yönelme açılarına belli miktarda enerji harcanması gerekir. Bu durumda düzenli kısımlar latis oluşturmazlar. Bundan dolayı, katı cisimlerde olduğu gibi polimerler için bu durumlar aşırı molekül birleşimleri (AMB) (supramolecular formation) olarak adlandırılmıştır. Bu yazarlar, sonradan yaptıkları geniş araştırmalar sonucunda bu aşırı molekül yapılarının farklı faktörlere (prehistory, termik işlem, sıcaklık v.s.) bağlı olduğunu deneylerle kanıtlamışlar ve polimerlerin özelliklerinin bu yapılara önemle bağlı olduğu anlaşılmıştır.

Hem kristalin hem de amorf polimerlerde düzenli bölgeler vardır ve amorf polimerlerdeki düzenli bölgelerin büyüklükleri, kristalin polimerlerde ise amorf bölgelerin büyüklükleri hakkında bilgi edinmek gerekir. Polimer tek kristallerinin daha fazla düzenli bölgelere ve üç eksenli daha saf düzene sahip olmalarına rağmen, ideal bir düzen olmayan amorf kısımlara da sahip oldukları belirlenmiştir. Amorf polimerler yakın düzene sahiptir.

Kristalizasyona sahip olmayan birçok polimer, amorf durumdadır (Tager, 1978). Kristalizasyon prosesinin yavaş kinetiğinden dolayı, kristalize polimerler hızlı soğutulabilir ve birçok polimer için ortak durum olan amorf duruma geçerler.

Sıcaklığa bağlı olarak, amorf düşük moleküllü maddeler iki durumda olabilirler: camsı ve sıvı, yine sıcaklığa bağlı olarak amorf lineer polimerler üç fiziksel durumda olabilir: camsı, lastiksi ve viskossıvı

Camsı durum, zinciri oluşturan atomların denge konumu etrafında titreşimleri ile karakterize edilir. Bu durumda monomerlerin titreşim hareketi yoktur ve dolayısıyla zincirin bütün olarak hareketi söz konusu değildir. Lastiksi durum ise monomerlerin titreşim (torsional titreşim) hareketiyle karakterize edilir ve sonuç olarak zincir esnek hale gelir.

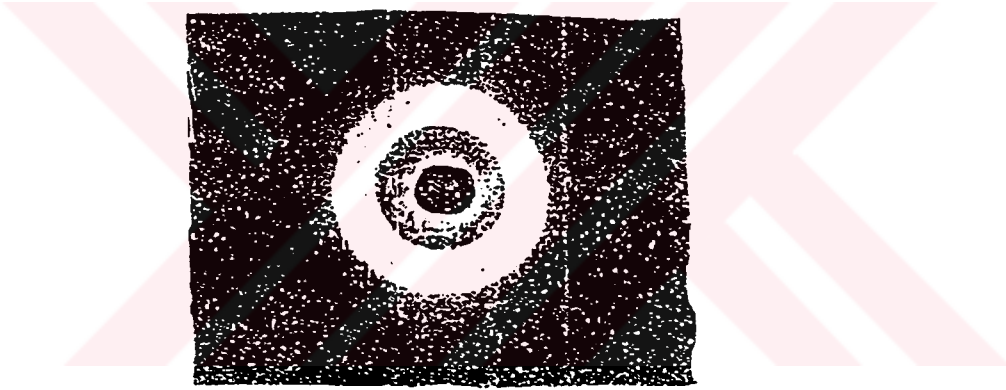
Polimerler ısıtıldığında, ilk önce segmentleri titreşim hareketi kazanırlar, zincirler ise yüksek sıcaklıklarda hareket etmeye başlar. Böylece sıcaklık artışıyla amorf lineer polimer, camsı durumdan lastiksi duruma ve daha sonra viskossıvı duruma geçer. Sıcaklığın azalmasıyla

polimer ters sırayla bu üç duruma geri döner. Bu üç durum hem kristalize olan hem de olmayan polimerler için geçerlidir.

Camsı geçit sıcaklığının altında ve üstünde polimer amorf olarak adlandırılan aynı faz durumundadır.

2.1.2 Polikristalin ve kristalin polimerler

Bir cismin fiziksel yapısı, ilk önce kristalin letise sahip olan ve olmayan amorf cisimlerle karşılaştırılarak ele alınmıştır. Kristalin polimerlerin X ışını analizi oldukça belli olan halkalardan oluşmuşlardır. Amorf polimerlerin X ışını analizinde bir ya da iki (nadiren daha fazla) amorf haleler olarak adlandırılan yaygın halkalar vardır (Şekil 2.4).



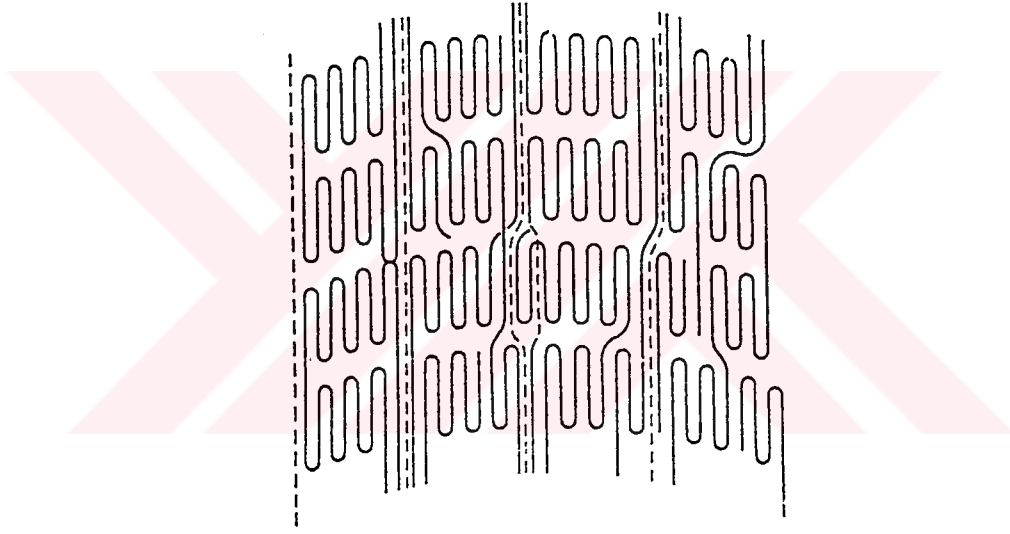
Şekil 2.4 Amorf polimerler yapısının röntgenogramı

Kristalin polimerler, atomların dizilişinin bütün hacim boyunca aynı olduğu, tek kristal oluşumlarıdır. Polimerlerde makroskopik yapının tek bir birim hücreden oluştuğu kristalin yapılara “tek kristal” denir. Tek kristal polimer ilk defa 1957’de Fischer, ve Keller tarafından hazırlanmıştır (Fischer, 1976; Keller, 1955). Bu polimer kristalinde de bir takım yapı bozuklukları ve safsızlıklar olabilir.

Polimerler katı halde iken, genellikle saf kristalin yerine amorf ve kristalin karışımı bir yapıya sahiplerdir. Kristalin polimerler belli parametrelere bağlı olarak bir kristallik yüzdesine sahiplerdir. Bir yarı kristalin polimer yapısında genellikle 5-50 nm boyutlarındaki kristalin birimler yapı içine dağılmış durumdadırlar. Bu morfolojik yapının biçimini açıklayan çeşitli

modeller vardır. “Micel” modelinde polimer zincirinin belli segmentleri makroskopik yapı içinde belli noktalarda bir araya gelerek kristalin bölgeler oluştururlar.

Amorf polimerle kristalin polimerlerin arasındaki yoğunluk farkının az olduğu deney sonuçlarından ortaya çıkmıştır. Diğer taraftan, polimeri kristalleştirmek kolaydır. Bu iki sonuca dayanarak amorf ve kristalin polimerlerin yapılarının birbirine yakın olduğu belirtilmiştir. Fakat amorf polimerlerin yakın düzene, kristalin polimerlerin ise uzak düzene sahip oldukları açıklanmıştır. Diğer taraftan şöyle bir soru ortaya çıkmıştır: Polimer zincirinin uzunluğu çok büyüktür fakat düzenli kısımların boyutları bu uzunluğa oranlı olarak çok küçüktür. Zincirler nasıl bu düzenli bölgelerde yerleşebilirler? Bu sorunu çözmek için Peterlin bir model sunmuştur. Bu modele göre zincirler düzenli bölgelerde defalarca bükülerek, lameller şeklinde yerleşirler(Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Oryente polimer yapısının Peterlin modeli

İkinci model, daha yeni ve geçerli bir model olan “katlanmış zincir” modelidir. Burada polimer zincirinin belli bölümlerinde zincir, katlanmalar yaparak, genellikle üç boyutlu “lameler” bir düzen içinde kristallenme oluşturur. Polimer zincirleri zigzag veya sarmal konformasyonlardadır ve bu konformasyona sahip polimerik yapılar kristallenmeye yatkınlık gösterirler.

Kristal misellerin genellikle küresel bir simetri içinde merkezden çevreye doğru radyal çizgiler görünümünde kümелendiği yapılar “spherulitler” olarak adlandırılırlar.

Bazı polimerik yapılarda ise “fibrilyar kristaller” oluşur. Biyopolimerlerde gözlenen bir kristal biçimi de yumak veya globular konformasyondur.

Bu arada şu üç süreci birbirinden ayırmak gerekir:

a)Kristalizasyon: Yakın düzen durumundan uzak düzen durumuna geçişi ifade eder yani yeni bir faz oluşum prosesidir. Bu yüzden birinci tür faz geçişidir. Bu süreçte makromoleküller veya düzenli küçük kısımlar (AMB) sıcaklık etkisi altında birbirine paralel olarak dizilirler ve uzak düzen oluştururlar yani bütün eksenlerde bu düzen oluşur. Bu durumda genellikle kimyasal bağ oluşturulmayabilir.

b)Polimerizasyon: Birkaç molekülün (monomer veya birkaç monomerin) biraraya bağlanma reaksiyonudur yani zincirleri ardarda dizip bir düzen yaratma olayıdır. Monomer kısımları kimyasal bağla zincire bağlanır ve sonuçta makromolekül büyür.

c)Oryantasyon: Oryente durum bütün makromoleküllerin paralel istiflenmesidir. Oryente durumda amorf ve kristalin polimer arasındaki fark kaybolur.

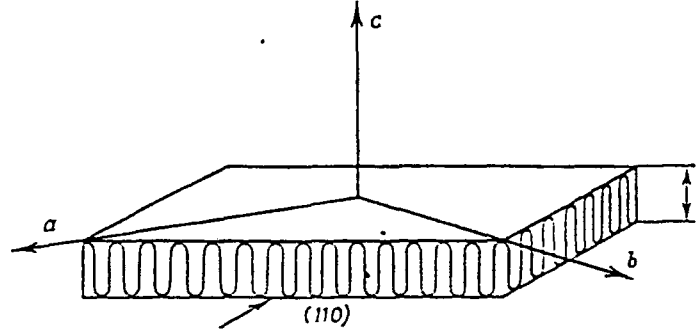
Eksenli olmayan oryente olmuş polimerlerin oryantasyon durumu yukarıda söylenilen Peterlin modeliyle açıklanmıştır. Bu modelin temel özelliği, yapının 100-200 $^{\circ}\text{A}$ çaplı mikrofibrillere bölünmesidir. Modelin diğer önemli özelliği, bağ zincirlerinin varlığıdır. Peterlin modeli genel olarak esnek zincirli polimerlere uygulanır.

2.1.2.1 Lameler tek kristaller

Polimer tek kristalleri, polimeri sulu çözeltilerden (polimer konsantrasyonu % 1’den az) ya kademeli soğutma yoluyla ya da denge sıcaklığı altında izotermal yorulmayla kristalize ederek elde edilirler (Tager, 1978). Tek kristalin dış görünüşü (boyutları, şekli, yapısının düzenliliği) zincirin kimyasal yapısına ve kristalizasyon koşullarına (sıcaklık, çözelti konsantrasyonu, çözücünün doğası, soğutma hızı v.s.) bağlıdır. Polimer tek kristali basit olarak kalınlığı 100 $^{\circ}\text{A}$ ve düzlemin boyutları 1 μm olan tek katlı düzlemsel romboid yapıdadır.

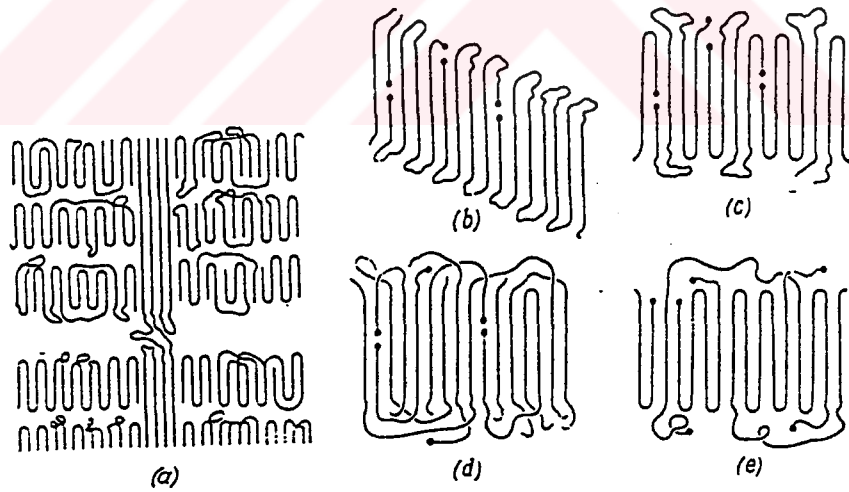
Makromolekül uzunluğu onbinlerce angström ve kristal kalınlığı 200 $^{\circ}\text{A}$ ’den fazla olmadığından dolayı zincir kristale 180 $^{\circ}$ dönmekten başka bir şekilde dik olarak yerleşemez yani kristaldeki polimer zincirinin konformasyonu düzenli olarak tekrar eden katların

varlığıyla karakterize edilir. Lameller yapıyı karakterize eden başlıca parametre kat uzunluğudur. Kat oluştukça zincir çeşitli yollarla kristale döner (şekil 2.6).



Şekil 2.6 Polietilen lameller kristalinde kristalografik eksenlerin dizilişi. L büyük periyod uzunluğudur.

Eğer zincir kristalden koptuktan sonra ona belli bir uzaklıkta geri dönerse kat yüzeyi düzenli bir yapıya sahip olabilir. Bunun yanı sıra, zincirin büküldüğü yerlerdeki gerilmeler yüzünden kristal yüzeyi kusurludur. Eğer zincir lamelden çıktığı yere değil de onun yakınına düğümler, serbest uçlar ve az ya da çok kusurlu bölgeler oluşturarak dönerse kat yüzeyi oldukça düzensiz olur (Şekil 2.7). Lamelde kat yüzeyi oluşumunun ara durumları vardır.



Şekil 2.7 Polimer kristalinde kat yüzeylerinin iki boyutlu şematik gösterimi: a-e-zincirlerin ve kat yüzeylerindeki uçların dizilişi

Lamelin kalınlığı, kristalitin boyutları ve tek kristalin sınır katlarının kusursuzluk derecesi kristalizasyon koşullarından özellikle de aşırı soğutma hızından etkilenir ve kristalizasyonu hızlandırır.

Zincirlerin belli bir genişlikte olduğu kristal elde etmenin pratik yolu, büyük deformasyonlar altında erime soğutmayla kristalizasyondur. Bu yolla oluşan yapılar “ şiş kebab “ olarak bilinen yapılardır ve geniş konformasyonda yüksek molekül kütleli moleküller tarafından oluşturulan uzun fibrilyar merkezli gövdeyle karakterize edilirler. Zincirleri kat konformasyonunda olan lamel, çekirdekteki gibi bu gövde üzerinde karşılıklı olarak gelişir.

2.1.2.2 Fibrilyar kristaller

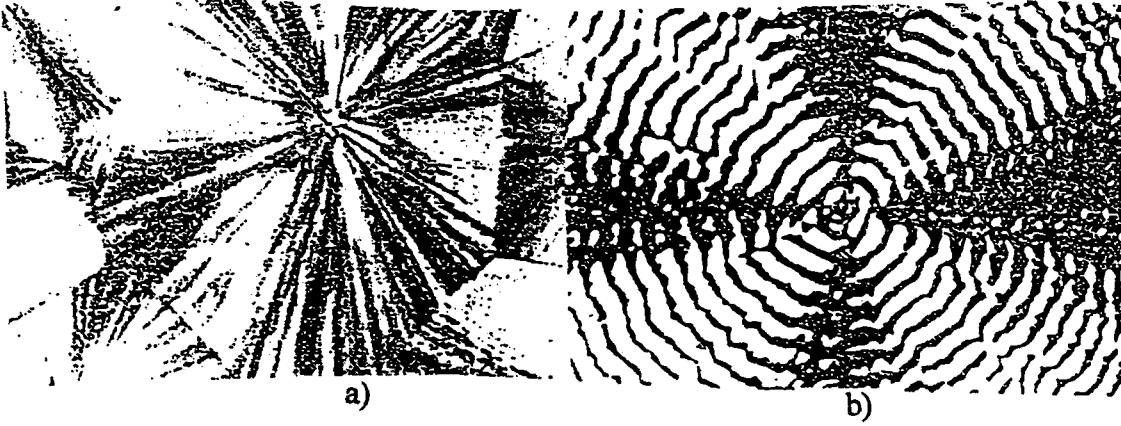
Kurdele şeklindeki fibrilyar kristaller, lameler tek kristallerin oluşmasına engel olan koşullar altında oluşur (konsantre çözeltiden yüksek hızla çözücü buharlaştırılması ya da enerji soğutma). Uzunlukları mikronlar mertebesinde olmasına rağmen fibrilyar kristaller 100-200 ⁰A kalınlığındadır. Bazı araştırmacılar fibrilyar kristallerin, dönmüş lamellerin agregasyonu ile oluştuğunu düşünmüşlerdir. Bazıları ise fibril kristalin oluşumunda lamellerin dejenere olduğu bu yüzden de kristalin bir kristolografik yönde büyüdüğü sonucuna varmışlardır. Böyle fibrilyar kristaldeki moleküler zincirler, uzun kristal eksenine diktir ve kat konformasyonuna sahiplerdir.

2.1.2.3 Globular kristaller

Böyle kristallerde letis noktaları sarmal (ya da globular) konformasyonlardaki bağımsız makromoleküllerle oluşturulur. Uzayda globulların dizilişi oldukça düzenlidir. Globular kristal oluşumu, biyopolimerler için karakteristiktir. Bu tür tek kristaller sentetik polimerler için elde edilmez.

2.1.2.4 Spherulitler

Spherulitler, ince filmler optik mikroskopta polarize ışıktaki incelendiğinde en iyi şekilde gözlenirler ve yapılarının radyal simetrisinden dolayı anizotropik özelliklere sahiptir. Bu yüzden ışığın kırılma indisi radyal ve teğetsel yönlerde farklıdır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 (a) radyal (b) halka tipli spherulitler

2.2 Polimerlerin Mekanik Yıpranma Özellikleri

Dış kuvvetlerin etkisi altında cismin basit parçacıkları(atom.moleküller, iyonlar) arasındaki bağların kırılması sonucunda kısımlarına ayrılmasına mekanik parçalanma denir. Materyalin parçalanmaya karşı gösterdiği kararlılığa ise onun mekanik dayanıklılığı denir.

Dayanıklılık özellikleri dış faktörlerin yanı sıra polimerlerin iç özelliklerine de bağlıdır. Bunlardan en önemlisi polimerin yapısıdır. Bu yapı polimerin işlem ve sentez sürecine vs. bağlıdır ve dayanıklılık özelliklerini kesin olarak etkiler.

Polimerin mekanik parçalanması hakkında birçok teori geliştirilmiştir fakat bunlardan en önemlisi, belli bir mekanik gerilme ve yaşam ömrü aralığında incelenmiş olan Jourkov'un termofluktasyon teorisidir ve bu teori daha geniş olarak deneysel sonuçların izahında tartışılacaktır. Bu teori, ilk önce Arrhenius'un ünlü eksponansiyel denklemine, sonradan ise Frenkel ve Eyring'in sel (akım teorisine) dayanan ve denklemdaki tüm katsayıların fiziksel manaya sahip olduğu bir teoridir. Bu teori ilk defa Griffith tarafından 1920-1924. yıllarda sunulmuş çatlaklar teorisinin istatistik olarak geliştirilmiş şeklidir.

Polimerin parçalanması hakkındaki bazı teoriler aşağıdaki gibi özetlenebilir:

Griffith, 1920. yıllarda materyallerin tam homojen izotrop olmadığını ve bunlarda her zaman kusurların (boşluklar, kırılmalar, mikroçatlaklar, katkılar, yapı homojensizliği) var olduğunu düşünmüştür. Bu oluşumlar gerilmenin homojenliğini bozar. İlk defa Griffith, 1921 yılında uzunluğu $2a$ olan bir çatlağın genişlemesi ile enerjetik değişmelerin bağlı olduğunu göz önüne almıştır ve kusurun uzunluğu(çatlağın) büyük oldukça parçalanma gerilmesinin büyük

olduğunu göstermiştir. Buna göre çatlağın ucundaki gerilmenin değeri örnekteki ortalama gerilme değerini aşarsa materyal parçalanmaktadır. Bu teori bazı kristalin cisimler için geçerli olmasına rağmen, çoğu hallerde deneysel verilerle teorik verilerin uygun olmaması nedeniyle polimer fiziğinde uygulanamamaktadır.

Önce Griffith (1921, 1924), sonra ise A.P. Aleksandrov ve Jourkov (1933) dayanıklılığın

$$\tau = A e^{-\alpha \sigma} \quad (2.3)$$

denklemine tabi olduğunu açıklamışlardır (Aleksandrov ve Jourkov, 1933). Burada A ve α materyale ait sabitlerdir. Fakat, Griffith yalnız esnek deformasyonları göz önüne almış, parçalanmanın sınır gerilmesinin varlığından bahsetmiştir ve bu denklemden sürecin sıcaklığa bağlı olmadığı gözükmemektedir. Fakat, Jourkov bu denklemi daha geniş yazmış ve sabitlere fiziki mana vermiştir;

$$\tau = \tau_0 e^{(U_0 - \gamma \sigma) / K T} \quad (2.4)$$

Burada τ -dayanıklılık (yaşam ömrü, ya da mekanik istikrar), τ_0 - atom ve moleküllerin denge durumu etrafında titreşimlerinin ters değerine (periyoduna) uygun parametre, U_0 -gerilme(σ) olmadığında kırılmanın (parçalanmanın) aktivasyon enerjisi,k- Boltzman sabiti ,T mutlak sıcaklık, γ ise yapıya hassas parametredir.

Frenkel ve Eyring'in sıvıların akım teorisinde atom ve moleküllerin uyarılmış seviyelere sıçramasının ihtimali de

$$W_{3 \rightarrow 2} = v_0 e^{U / K T} \quad (2.5)$$

denklemi ile tayin edilir. Burada, v_0 -segmentlerin dengeli durum etrafında titreşimlerinin frekansı,U- 1 mol segmentin komşularla bağ enerjisidir.

Diğer taraftan, A.P. Aleksandrov (1933) polimerlerin dinamik mekanik özelliklerinin relaksasyon süresi, sıcaklık ve moleküllerin yeniden gruplaşması için gerekli olan enerjiye(aktivasyon enerjisine) ΔU bağlı olduğunu düşünmüştür.

$$\tau = \tau_0 e^{(\Delta U - a \sigma) / R T} \quad (2.6)$$

Burada R üniversal gaz sabitidir.

Eğer $a\sigma \ll \Delta U$ olursa (2.6) denklemi

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta U/RT} \quad (2.7)$$

denkleme dönüşmektedir ve mekanik gerilmenin relaksasyon süresini etkilemediği sonucuna varılır.

Jourkov denklemi sonradan (1943,1945) Bueche tarafından da kanıtlanmış ve bundan dolayı (2.4) denkleme uygun teori (termoflukstasyon teorisi) Jourkov-Buesche teorisi olarak adlandırılmıştır (Buesche, 1957). Fakat ilk defa S.N Jourkov ve arkadaşları parçalanmanın kinetik bir süreç ve termoflukstasyon karakterli olduğunu kesin olarak söylemişler ve çok fazla sayıda deneylerle de kanıtlamışlardır. Bu teoriye göre, aynı tipli materyallerde farklı doğal ve tehlike derecesi farklı olan kusurlar vardır. Dayanıklılık en tehlikeli kusurla tayin edilir. Sonradan; parçalanmanın kusuru (mikroçatlağı) olmayan materyalde de olduğu ortaya çıkmıştır. Bunun nedeni yapı homojensizliklerinde - nuklearların, kristalizasyon bölgelerinin sınırlarında, polikristalin materyalde, aşırı molekül oluşumları v.s) oluşan aşırı gerilmelerdir. Bu, istatistik teorinin temelidir. Bu teori hem gevrek, hem de yüksek esnek durumda oluşan parçalanma için geçerlidir. Önce, mekanik gerilmenin etkisi altında materyalde esnek deformasyon oluşur, sonradan yapı elementleri yeniden gruplaşır ve mekanik gerilme dağılır. Eğer relaksasyon olaylarının hızı yükün etki hızından küçük olursa en zayıf yerlerde aşırı gerilmeler oluşur ve materyal parçalanır. Bundan dolayı deney sonuçlarında çoğu zaman sapmalar olur. Bu da istatistik teorinin karakteridir. Bu teoride materyallerin dayanıklılık testi de etkileyen yükün ya da gerilmenin sabit değerinde yapılır. Termoflukstasyon teorisi kinetik bir süreçtir ve materyalde bozuklukların ve yapı değişimlerinin zaman geçtikçe yavaş yavaş (sürekli) oluşmasını, gerilmenin belli bir değerinde örneğin parçalanmasını ifade eder. Bu sırada oluşan parçalanma, termoflukstasyona göre enerji toplayarak oluşan parçalanmadır ve gerilme yalnız bu parçalanmanın aktivasyon enerjisini azaltır. Bu parçalanmanın göstergesi olarak gerilme uygulandığı andan polimerin parçalandığı ana kadar geçen süre yaşam ömrü olarak adlandırılırlar.

Endüstride parçalanma gerilmesinin değeri, deformasyon ($\sigma \rightarrow \epsilon$) eğrilerinden, örneğin kırılma anındaki sınır gerilmesinin değerine göre bulunur. Bu değer dayanıklılık sınırı olarak adlandırılır. Materyalin sürekliliğinin ya da tamlığının bozulması (parçalanma) yalnız gerilmenin kritik sınır değerinde mümkün olur ve daha küçük gerilmelerde imkansızdır. Son yıllarda bunun doğru olmadığı ve tüm materyallerin daha küçük gerilmelerde uzun süreli etki

altında (yükün hızlı etkisine aykırı olarak) parçalandığı açıkça anlaşılmıştır yani parçalanma dayanıklılığı yükün etki süresine bağlıdır. Statik yük altında dayanıklılığın zamana bağlılığına materyalin statik yorulması denir, dinamik yük altında ise dinamik yorulma (ya da yıpranma) olarak adlandırılır.

Etkileyen yük, bağların kırılma enerjisini azaltır, yani parçalanma (bağların kırılması) daha az enerji ile az fluktasyon enerjisi ile oluşur. Aynı anda dışarıdan etkileyen yük bağların termofluktasyon kırılmasını kolaylaştırarak, bağların yeniden yapılmasını (oluşmasını) zorlaştırır, çünkü, atomlar kendilerinin etki yarıçapından daha uzak mesafelere ayılırlar. Bu sırada bağlarda enerji toplanır. Kırılma ilk önce $\sigma_{\text{lokal}} > \sigma_{\text{ortalama}}$ olan yerde oluşur. Örneğin işlem sürecinin karakterine bağlı olmayarak U_0 ve U_{flukt} sabittir. Sonuçta polimerin parçalanması, ilk önce polimer makromoleküllerindeki kimyasal bağların kırılması nedeniyle oluşur(eğer moleküller arası etki kuvvetleri enerjisi ana zincirdeki bağ enerjisinden fazla olursa). Bu şart çok uzun zincirli makromoleküllerden oluşmuş yani büyük molekül kütleli malzeme için geçerlidir.

Polimerlerin mekanik yıpranması karışık bir süreçtir, çünkü moleküllerin ve aşırı molekül oluşumlarının kıvraklığı yıpranma ve parçalanma şartlarına bağlıdır. Bundan dolayı, polimerlerin parçalanma mekanizmalarını incelerken farklı şartlara (sıcaklık, fiziki durum) bağlı olarak incelemek gereklidir. Parçalanma genelde iki farklı halde oluşur: Statik şartlarda-zamana bağlı olarak sabit gerilmenin etkisi altında ve dinamik şartlarda-örneği etkileyen kuvvetin değişken olduğu durumlarda. Termofluktasyon teorisi statik teoridir; dinamik yıpranma ve parçalanma ise yorulma olarak adlandırılır. Her iki teorisinin temelinde iki genel yapı oluşur: Statik teoriye uygun termofluktasyon teorisi aşırı gerilmelerin, mikroçatlakların, makroçatlakların oluşması ve sonuçta parçalanmayı; ikincisi ise, zincir kırılmaları (iç ve dış faktörlerin etkisi altında) ile oluşan serbest radikalli reaksiyonlar sonucunda zincire benzer süreçleri ifade eder. Aslında, son yıllarda bu iki olay birleştirilmiş ve parçalanma mekanizması daha derinden incelenmiştir. Sonuçta, yalnız Hooke deformasyonu ile karakterize edilen gevrek parçalanma ($T < T_{\text{gevrek}}$) için statik şartlarda;

1-Ayrı ayrı mikrodefekt alanlarında gerilmelerin konsantrasyonu(toplanması); 2-Bu gerilmeler altında submikroçatlakların meydana gelmesi; 3-Submikroçatlakların büyümesi(mikro ve makroçatlaklara dönüşmesi sonucunda) ve örneğin parçalanması gerçekleşir.

Dinamik parçalanma (yorulma) için de bu mekanizmalar geçerlidir, fakat bu parçalanma, dış faktörlerin etkisi ile yapı değişimlerinin olduğu ve test şartlarına bağlı parçalanmadır.

2.3 Polimerlerin İletkenlik Mekanizmaları

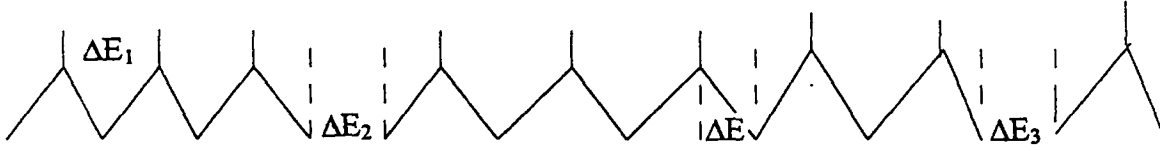
Maddeler elektrik iletkenliği veya direnci açısından iletken, yarıiletken ve yalıtkan (dielektrik) olarak sınıflandırılırlar. Bu bir formal bir ayrımdır, aslında aralarında kesin bir sınır yoktur ve bu aralıklar birbirini örter. Molekülleri iyon gruplarına kolaylıkla parçalanmayan gruplar veya makro zincirde iki kat bağlara sahip olmayan polimerler, dielektrik sınıfına aittirler. Oda sıcaklığında bu polimerlerin elektrik iletkenliği $\gamma=10^{-8}$ Cm/m aşmaz. Polimer yarıiletkenleri içinse $\gamma=(10^{-8}-10^{-1})$ Cm/m dir ve makromoleküllerinde ya iki kat bağlar ya da elektrik yükünün taşınmasını sağlayan kompleksler vardır. İletken polimer materyalleri polimer-iletken kısım kompozitlerinden oluşurlar. Polimer materyallerde iletkenlik (yani yük taşınması); elektronlarla, iyonlarla ve moliyonlarla (akseptör kompleksi, donör kompleksi) oluşur. Bundan dolayı yük taşıyıcılarının tipi ve onların taşınma mekanizmalarının açıklanması en önemli sorundur.

2.3.1 Elektron iletkenliği

Serbest veya zayıf bağlanmış elektronların polimerde var olabilmesi, makromoleküllerin termik iyonlaşması, katkı molekülünün iyonlaşması, bu moleküllerin ışın, iyonlaştırıcı radyasyon ve hem de elektrotlardan polimere elektronların enjeksiyonu nedeniyle olabilir. Bu tür iletkenlikte aynı anda elektron ve delik iletkenliği oluşabilir ve elektron delik iletkenliğinin temel göstergesi bu tür materyallerde Hall olayının gözlenilmesidir. Fakat yüklerin mobilitesinin çok çok küçük olmasından dolayı polimerlerin çoğunda Hall olayı gözlenilmez ve bu mobilite termoelektromotor kuvvetlerinin ölçümlerinden hesaplanabilir. Hall olayından bulunmuş birkaç ölçümden termoelektromotor kuvvetlerinin katsayılarının fotoiletkenlik ve ESR spektrumlarının incelenmesi, polimer yarıiletkenlerde iletkenliğin elektron ve deliklerle oluştuğunu göstermiştir. Diğer taraftan basıncın ve kristalin derecesinin artması ile iletkenliğin artması da bu olayı kanıtlamıştır. Çünkü iyon iletkenliğinde tamamen bu durumun tersi gözlenilir. Elektron ve deliklerin toplam konsantrasyonu polimerin yapısına ve işlem süresine bağlı olup $10^{16}-10^{26}$ m⁻³ aralığında değişebilir.

Polimerlerde elektron ve deliklerin üç farklı hareket mekanizması vardır ve birçok yazar tarafından incelenmiştir. Bunlar: 1) Aktivasyon olmadan band mekanizması; 2) Tünel mekanizması; 3) Aktivasyon sıçrayışlı (bariyer) mekanizması

Polimer zinciri aşağıdaki gibi gözönüne alınırsa;



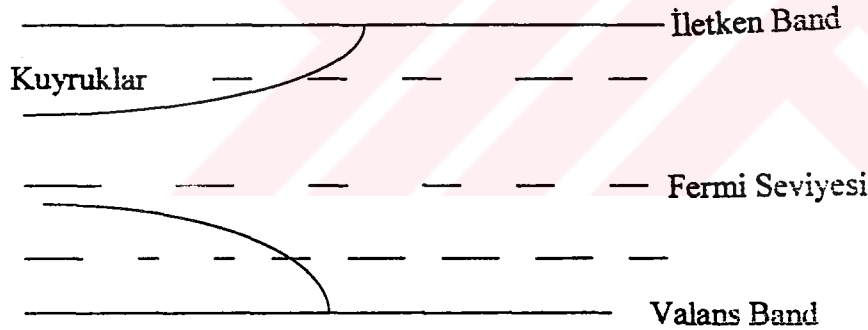
Şekil 2.9 Polimer zincir yapısının şeması

Elektrik yüklerinin taşıyıcılığı zincir boyu ve zincirler arasında farklı şekilde oluşabilir. Çünkü zincir boyu elektronun hareketi yaklaşık olarak serbesttir ve ΔE_1 küçük olup 0.05-0.3 eV lar civarındadır. Yani, sıcaklık etkisiyle elektronun serbestleşmesi mümkündür. Bu sırada elektronun hareketi için aktivasyon enerjisi gerekli değildir. Yani, 1. mekanizma aktivasyonsuz oluşur. Fakat zincirler arası mesafe büyük ve farklı olduğundan ΔE_2 , ΔE_3 ler çok büyük yani 0.5- birkaç eV, 10-15 eV'a olabilir ve bu durumda hem 1., hem 2., hem de 3. mekanizma oluşabilir. 2. mekanizmada ise aktivasyon enerjisi daha küçüktür. Sonuçta polimer zinciri boyu yük taşıyıcılarının aktivasyonsuz hareket ettiği ve zincirler arasında çok derin potansiyel enerji bariyerinin olduğu söylenilebilir.

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 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 olduğunda ve düşük sıcaklıklarda oluşabilir. Bu mekanizmaya çok az rastlanılır ve bu durumda zincirler arası bariyerler elektron için berraktır. Bundan dolayı reel polimer yarıiletkenlerde de yük taşıyıcılarının büyük mesafelere hareketi veya draft (efektif) mobilitesi, sıçrayış mekanizmasındakine uygundur. Bu mekanizma, tüm özelliklerin ölçümlerinin doğru akımla (DC) yapılmasını engeller. Bariyer mekanizmasına göre akım şiddeti ve özellikleri, zincirler arasındaki bariyerin yüksekliğine bağlı olduğu için tüm ölçümler (ϵ , $\tan\delta$, i ,...vs.) alternatif akımın frekansına bağlı olmalıdır. Yani, polimerlerdeki iletkenlik mekanizması alternatif akımla ölçülen sonuçlarla ayarlanmalıdır. Bu ise; Hall mobilitesini draft mobilitesi ile yani gerçek mobilite ile kıyaslamak gerektiği anlamına gelir. Polimerlerde elektronların ve diğer

yüklü parçacıkların hareketi band modeline tabi olmalıdır. Polimerlerin elektrik özellikleri iki parametreyle valans bandın elektronlarla dolma derecesi ve yasak bandın enine (iletken band ile valans bandın arasındaki enerji mesafesi) bağlıdır. Eğer bir band elektronlarla tamamen dolmuşsa onların spini değişmez yani onlar iletkenliğe katılmazlar. Çünkü elektronun ne enerjisi, ne hızı, ne de spinin yönü değişmez. İletkenlik oluşması için metallerde valans bandının bir kısmı dolmalı, dielektrik yalıtkanlarda ise $T=0$ K'de bütün elektronlar valans bandında olmalı, $T>0$ K olduğu zaman ise iletken bandın bir kısmı dolmalıdır.

Kristalin polimerlerde önemli düzen vardır ve band teorisi düzenli maddeler için daha geçerli olduğundan kristalin polimerlerde band teorisi geçerlidir. Fakat, amorf-kristalin ve amorf polimerlerde (çoğunlukla bütün polimerler bu sınıfa aittirler) deneysel sonuçlardan anlaşıldığı gibi: band teorisinin eksiklikleri olduğu açıktır ve klasik band teorisi, iletkenliğin sıçrayış mekanizması göz önüne alınarak uygulanamaz ve deneysel sonuçlarda sapmalar vardır. Bundan dolayı bu tür polimerleri fazla miktarda katkılar olan ve hem kusurların hem de katkılarının yasak band içerisinde kendi katkı seviyelerini oluşturduğu ve klasik band teorisinin Mott ve Davis'in teorisine uygun olarak aşağıdaki şekilde geçerli olduğu gösterilir.



Şekil 2.10 Mott ve Davis'in teorisine uygun olan klasik band teorisi

Katkı seviyeleri çok fazladır. Katkı seviyeleri birleşerek daha dar bir band oluşturabilirler ve geçişler bu seviyeden olabilir. Gerçekten de genel band seviyelerinin geçiş enerjileri 10 eV ve daha fazla olmasına rağmen iletkenlik ölçümlerinde eV'un onda birleri ve birkaç eV geçişleri gözlenilmektedir.

Hall mobilitésinin ölçülmesi polimerlerde zordur. Tek kristal en iyi değerlere sahiptir.

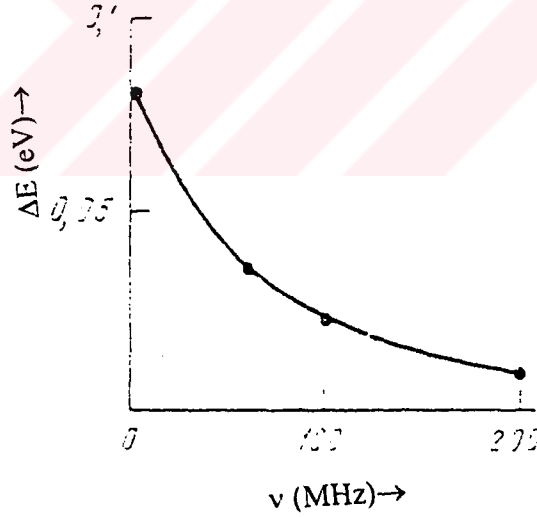
Polimer yarıiletkenler için uygulanan model, Germanyum ve Silisyum'da uygulanan sıçrayış mekanizmasıyla ele alınabilir ve o zaman özelliklerin frekansa bağlılığı incelenmelidir.

Katkılar birbirinden belli mesafede olduğunda da sıçrayış mekanizması uygulanabilir ve polimer çok sayıda kusurdan oluşan bir cisim gibi kabul edilirse, “kuyruklar modelini” uygulamak gerekir. Bu katkılar hem akseptör hem donör olabilir ve zincirin içinde serbest hareket eden çok miktarda yüklere sahiplerdir. Bu yükler ise alternatif akımla, frekans bağıllığıyla tayin edilirler. Polimerlerde daha fazla uygulanan sonuncu mekanizma, yani çekirdeklerle diğer fazın sınırlarında yüklerin frenlenmesi halindeki durum klasik Maxwell-Wagner kondansatörüdür.

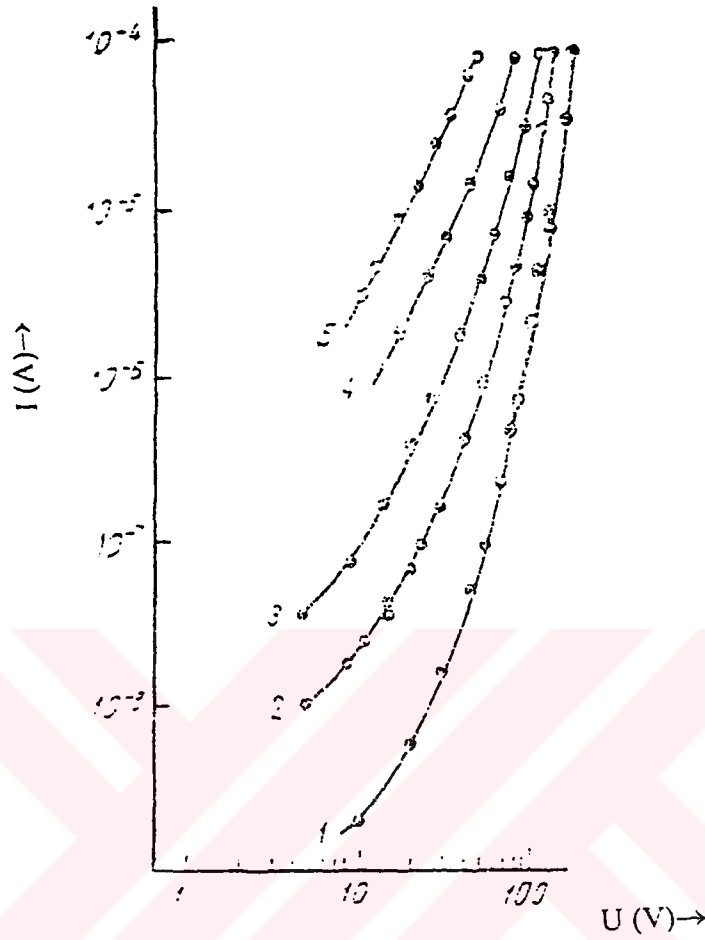
Polimerin klasik heterojen modelini ve band teorisini birleştirerek öz direncin genel denklemini

$$\rho = \rho_0 e^{\Delta E / KT} \quad (2.8)$$

şeklinde yazmak mümkündür. Burada ρ_0 - 0 °K'deki öz direnç; ΔE - elektrik iletkenlik ölçülerinden bulunmuş aktivasyon enerjisi; T-mutlak sıcaklık; k-Boltzman sabitidir. Bu durumda çok yüksek frekanslarda ölçülen ρ_v , ρ 'ya eşit olacaktır. İletkenliğin termik aktivasyon enerjisinin frekansa bağıllığı Şekil 2.11'de ve geliştirilmiş PE için U-A karakteristiği şekil 2.12'de gösterilmiştir.



Şekil 2.11 Elektrik iletkenlik aktivasyon enerjisinin elektrik gerilim frekansına bağıllığı



Şekil 2.12 Polietilen için gerilim-akım karakteristiği

Eğer polimer yapısı homojen değilse (gerçekten de böyledir), bariyer mekanizması geçerlidir. Bu durumda zincirler içindeki harekete olan direnç göz önüne alınmayabilir ve iletkenlik bariyerlere bağlıdır ve aşağıdaki gibi olur (Koritski, 1979; Koykov, 1968; Sajinin, 1986).

$$J = Mep \left[\exp\left(-\frac{\nu}{kT}\right) \right] \left[\exp\left(\frac{e\Delta\nu}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.9)$$

Burada p-yüklerin (deliklerin) zincir içinde orta derişimi; ν -potansiyel bariyerin yüksekliği; $\Delta\nu$ -bir bariyerdeki gerilim düşmesi; M- ν 'den bağımsız ve yüklerin sıcaklık hızına eşit bir parametredir. Zayıf elektrik alanlarında yani $\Delta\nu \ll kT/e$ (1.7) denklemi

$$J = Mpe^2 \Delta\nu \exp\left(-\frac{\nu}{kT}\right)$$

Güçlü elektrik alanlarında (yani $\Delta\nu \gg kT/e$)

$$J = Mep \exp \left[-\frac{\vartheta - \frac{e}{nd} v}{kT} \right] = Mep \exp \left[-\frac{\Delta E}{kT} \right] \quad (2.11)$$

Bu sırada U-A karakteristiği

$$J = G_0 E \exp \left[-\frac{\nu' - B' \nu^{1/2}}{kT} \right] \quad (2.12)$$

Burada G_0 - iletkenlik birimiyle ölçülür; ν' - katkı atomlarının iyonizasyon enerjisidir.

$$B' = \left(\frac{e^3}{\pi \epsilon d} \right)^{1/2} \quad (2.13)$$

Eğer $\sigma = 1/E$ gibi yazılırsa

$$\sigma = ep \frac{Me}{kTn} \exp \left[-\frac{\nu}{kT} \right] \quad (2.14)$$

Bu sırada p'den sonraki kısım etkin mobilite şeklinde göz önüne alınabilir:

$$\mu^* = \frac{Me}{kTn} \exp \left[-\frac{\nu}{kT} \right] \quad (2.15)$$

Buradan görüldüğü gibi etkin mobilite sıcaklığa ve diğer faktörlere bağlıdır. En basit halde;

$$\mu^* = A \mu_0 \frac{L}{\ell} \exp \left[-\frac{\nu}{kT} \right] \quad (2.16)$$

$$\sigma = A \sigma_c \frac{L}{\ell} \exp \left[-\frac{\nu}{kT} \right] \quad (2.17)$$

Burada $l = \tau_p v_T$ (τ_p -relaksasyon zamanı v_T - yüklerin sıcaklık hızıdır; μ_0 -iletken yüklerin çapraz bölgelerdeki mobilitesi; σ_c -iletkenliği; A-1'e yaklaşık olarak eşit parametredir).

2.3.2 İyon iletkenliği

Polimerlerde iyon iletkenliğinin iyon mekanizmasının geçerliliği, Faraday'ın temel elektroliz kanununun geçerliliğiyle kanıtlanır:

$$m = \frac{Mq}{ZF} = kq \quad (2.18)$$

k-birim elektrik yükü başına açığa çıkan madde miktarı. Elektrodlerde açığa çıkan madde miktarı elektrolitten geçen elektrik yükü ile orantılıdır.

Burada m ve Z elektrodta deşarj olan iyonun yükü ve valentliliğidir; F-96520 coulomb/mol Faraday katsayısı; k- elektrokimyasal eşdeğerdir. Bu denklemin doğruluğunun kanıtı, yüksek ohmlu dielektriklerin (yani polimerler) ($\gamma \leq 10^{-13}$ Cm/m) belli klasik metotlarla ölçülememekte olmasıdır. Düşük hassaslıklarından dolayı özel metotlar önerilmiştir. Bu sırada iyonların kaynağı hem makromoleküller hem de iyon içeren düşük moleküllü katkılar olabilir. Polimerin iyonizasyon enerjileri 10 eV ve ondan büyük katkılarının 0.2 eV ve biraz büyük olduğu göz önüne alınırsa, o zaman genelde katkı seviyelerinden elektrik iletkenliği göz önüne alınmalıdır. Yine de band teorisi ve eksponansiyel orantılılık geçerlidir.

2.3.3 Polimer dielektriklerde iletkenlik özellikleri

γ_{eff} , $\gamma_{arık}$ arasındaki ilişki.

$$\gamma_{eff} = \frac{\gamma_{arık}}{E} \quad (2.19)$$

şeklindedir. O zaman yüksek voltlu polarizasyon olaylarını göz önüne alarak temel elektrik iletkenliği γ_{temel} bulunabilir. O zaman omik olmayan iletkenlik oluştuğu açıktır ve bu omik olmayan iletkenlik birkaç olaya bağlıdır:

a)Polar grupların yönlenmesi ve serbest yüklerin numunenin kalınlığı boyunca homojen dağılması; b)Yüksek elektrik alanlarının etkisi altında olan numunenin dahilindeki elektronlar ve katotdan emisyonu uğramış elektronlar; c)Metal dielektrik sınırından polimerin hacmine elektrolitik katkılarının geçmesi nedeniyle oluşan iyonların enjeksiyonu; d)Yük taşıyıcıların elektrik alanlarında mobilitelerinin gerilime bağlı olması; e)Zayıf bağlı olan iyon çiftlerinin yüksek elektrik alanlarından parçalanması nedenindendir.

Yukarıda söylenilmiş tüm mekanizmalar ve iletkenlik özellikleri hepsi polimerin yapısına, polarlığına, sıcaklığa, dış etkilere v.s. bağlıdır ve bunlar hakkındaki bilgiler hem klasik ölçümlerden (iletkenlik, direnç, ϵ , $\tan\delta$ (kayıplar), kapasite ölçümleri v.s.) hem de spektroskopik ölçümlerden (ESR, fotoiletkenlik, radyasyon iletkenlik v.s.) bulunabilir.

2.4 Polimerlerin Elektrik Delinme (ani delinme) ve Uzun Süreli Yıpranma Mekanizmaları

Formalite olarak, polimerlerin elektrik alanındaki yıpranması üç şekilde sınıflandırılır fakat hem kısa süreli hem de uzun süreli elektrik alanının etkisi de her zaman polimerde olan mikrohomojensizlikler (yapı homojensizlikleri, gerilimin homojen dağılmaması v.s.), mikro ve makroçatlaklarda oluşur. Bu açıdan mekanik gerilme ve elektrik alanları altındaki yıpranma mekanizmaları tamamen benzerdir fakat elektrik yıpranması, önemli bir olaydır ve bu olayın daha derinden incelenmesi aşağıdaki olaylara dayanmaktadır:

Polimerlerin yüksek gerilimli kondansatörde, transformatörlerde, kablolarda, elektrik makinelerinde v.s. kullanılma süreci onların dielektrik özelliklerine büyük talepler gerektirmektedir. Diğer taraftan bilgisayar sistemlerinin ve düşük elektrik alanlı tekniğin gelişmesi sonucunda çok düşük kalınlıklı malzemeler kullanıldığından polimerlerin dielektrik özellikleri çok yüksek olmalıdır ve bu sırada bu ürünlerin bozulmasının ilk aşaması elektrik delinmesidir yani herşey (kısa ve uzun süreli yıpranma ve parçalanma) bu delinmeden başlar.

Polimer dielektriklerinin delinme süreci genelde iki aşamalı olur: Birinci aşama yıpranmaya hazırlık aşaması (yani elektrik dayanıklılığının kaybolması) ve ikinci aşama ise parçalanma aşamasıdır. Burada en önemli olan hazırlık aşaması olduğu için bu aşamanın detaylı incelenmesi daha önemlidir ve bu aşama üçe ayrılır:

1-Elektrik delinmesi: Bu süreç kuvvetli elektrik alanlarında elektron bombardımanı nedeniyle dielektrikte elektrik selinin zincire benzer gelişmesidir. Bu durumda taşıyıcı parçacıkların (elektron, iyon v.s.) derişimi büyük hızla artar. Baştaki elektronlar hem elektrodan polimere geçen hem de polimer içinde mikrohomojensizliklerde ve kusurlarda toplanmış yükler olabilir. Bu tür elektrik delinmesinin özelliği, elektrik delinme alanının sıcaklığa, örneğin kalınlığına ve alanın etkileme süresine bağlı olmamasıdır. (Eğer elektrik alanı yeterince homojense)

2-Isı delinmesi: Bu süreç dielektriklerde sürekli artan ısı ayrılması sonucunda dielektrik kayıpları nedeninden oluşur. Bu tip delinmenin özelliği, sıcaklık arttıkça delinme alanının (E_d) eksponansiyel olarak azalmasıdır. Dielektrik kayıp arttıkça iletkenlik artar.

3-Elektrokimyasal delinme: Buna elektrik yıpranması da denir. Bu süreç elektrik alanının uzun süreli etkisi altında ya doğrudan elektrik alanının etkisi nedeniyle ya da polimerin yerleştiği ortamdaki deşarjlar (boşalmalar) nedeniyle polimer yapısının yavaş yavaş kimyasal değişikliklere uğramasıdır. Bu sırada elektrik yıpranması, etkileyen gerilimin daha düşük değerlerinde de oluşabilir. O zaman U geriliminin etkileme anından delinme anına kadar olan süreye polimerin yaşam ömrü veya elektrik dayanıklılığı denir ve τ_E olarak gösterilir. Genelde hem U 'nun, hem sıcaklığın artması ile τ azalabilir.

Yukarıda söylenilmiş üç tür delinme ve yıpranma deney şartlarına ve polimerin yapısına bağlıdır. Eğer delinme hem impuls elektrik alanında oluşuyorsa (yani elektrodalara 10^{-5} - 10^{-6} s. Ve ondan küçük sürede gerilim etkiliyorsa), hem de dielektriğin kenarlarında sıvıda ya da gazda oluşabilen deşarjlar ortadan kaldırılmışsa o zaman birinci tür delinme gerçekleşir (yani elektrik bombardımanı delinmesi). Eğer polimerin iletkenliği sıcaklığa kesin bağlı olarak artıyorsa ve örneğin elektrik alan altında kalma süresi yeteri kadar büyükse (kalın numuneler için birkaç dakika ve ondan biraz fazla, ince numuneler için ise saniyelerle ve daha ince filmler için saliselerle), o zaman polimerde ikinci tür delinme yani ısı delinmesi oluşur. Eğer elektrik alanın etki süresi çok büyükse ve örneğin kenarlarındaki deşarjların oluşması için önlem alınmamışsa, o zaman dielektriğin yıpranması ve sonuçta tam parçalanması gerçekleşir.

Bu delinme süreçlerinin son teorileri belli değildir fakat genel olarak kabul edilmiş belli mekanizmalar vardır. Elektrik delinme teorisi aslında yarıiletkenlerdeki iletkenliğin zon teorisine benzerdir ve yaklaşık olarak polimerler için de polimer dielektrikler için de bu teori kabul edilir. İletkenlerde direnç sıcaklığa bağlı olarak genelde doğru orantılı artar, yani iletkenlik sıcaklık arttıkça artar. Bunun, elektronların derişiminin sabit kalması şartıyla sıcaklık enerjisinin artmasından dolayı taşıyıcıların birbirleriyle çarpışması nedeniyle olduğu açıktır.

Yarıiletkenlerde genelde (klasik teoride) öz direncin sıcaklığa bağlı, eksponansiyel olarak azalması karakteristiktir. Bu, Brillione'in zon teorisi ile desteklenmiştir ve taşıyıcıların valens ve katkı seviyelerinden iletkenlik seviyelerine geçme mekanizması ile açıklanır. Benzer teori

de dielektriklerde elektrik delinmesi için kabul edilmektedir. Araştırmacıların çoğu elektronlar tarafından maddenin darbeyle iyonlaştırılma mekanizmasını kabul etmişlerdir. Bu teori, darbe sonucunda iletken zonda elektron derişiminin artmasını göz önüne almaktadır ve aşağıdaki gibi açıklanmaktadır:

İletken zonda olan elektron aynı anda bir taraftan elektrik alanından A enerjisini alır, diğer taraftan ise örgü titreşimleriyle çarpışmada B enerjisini ısı şeklinde dielektriğe verir. Eğer $A > B$ şartı geçerli olursa o zaman elektron elektrik alanında sürekli olarak enerjisini artırır ve iletken zonun dibine oranlı olarak bir ΔE enerjisi artık enerji kazanır. ΔE iyonizasyon enerjisi I^* 'ya eşit ve büyük olduğunda, (bu ise yasak zonun enine eşittir) bu elektron valens zondaki (dolmuş) elektrona enerjisini vererek onu iletkenlik zonuna atabilir ve böylece iletkenlik zonundaki elektron derişimi hızla artar.

Isı delinmesi durumunda iki kriter oluşur: 1) Bir U delinme sonsuzluk geriliminden sonraki gerilimlerde ısı denge durumu oluşmadığından bu süreç oluşur; 2) Dielektriğin sıcaklığının bütün kalınlık boyu aynı olduğu zannedilmektedir ve genelde ayrılan ısı miktarı Q_A :

$$Q_A = U^2 / R = (U^2 S \gamma_0 / 2h) \exp(a (T - T_0)) \quad (2.20)$$

Burada $\gamma = \gamma_0 \exp(a(T - T_0))$ polimerin öziletkenliği, T- ortamın sıcaklığı, 2h-polimer örneğinin kalınlığı ve γ_0 - öz direnç, S- elektodların kesit alanı, T_0 - ölçüm yapılan sıcaklık; 3. Uzun süreli elektrik yıpranmasında incelemenin birkaç yolu vardır. Genelde elektrik yıpranmasının elektrik alana bağıllığı iki denklemle yazılır.

$$\tau = B E^{-m} \quad (2.21)$$

$$\tau = A e^{-bE} \quad (2.22)$$

Burada A, B, m, b v.s katsayılarıdır(deneylerden bulunan).

Bu denklemlerin logaritması alınırsa;

$$\text{Log} \tau = \text{log} B - m \text{log} E \quad (2.23)$$

$$\text{Log} \tau = \text{log} A - bE \quad (2.24)$$

(2.23) denkleminde görüldüğü gibi, $\log\tau$ 'nin $f(\log E)$ 'e bağılılığı doğru orantılı ise ikinci mekanizma kullanılmalıdır. Son yılların çok sayıda deneysel sonuçları ya birinci mekanizmanın ya da ikinci mekanizmanın doğru olduğunu gösterir fakat bizim araştırmalarımızda poliolefinler ve onların temelindeki kompozitler için ikinci mekanizmanın geçerli olduğunu göstermektedir yani yukarıdaki denklemin doğruluğunun belli bir E, T, τ aralığında geçerli olduğu kanıtlanmaktadır (Bagirov, 1982; Rahimov, 1998).

$$\tau_E = \tau_0 e^{(W_0 - \chi E)/kT} \quad (2.25)$$

Burada τ 'ya elektrik dayanıklılığı; τ_0 ise $E=0$ halinde dayanıklıktır ve atomların denge etrafında titreşimlerinin periyoduna eşit olan büyüklüktür; W_0 ise $E=0$ halinde elektrik yıpranmasının aktivasyon enerjisi; χ -yapıya hassas parametre; T-mutlak sıcaklık; k-Boltzman sabiti

Denklemin sıcaklığa bağlı olan ikinci kısmı uzun yıllardır tartışılmaktadır fakat bütün yazarlar bunun eksponansiyel fonksiyon olduğunun yani

$$\tau = \tau_0 e^{(\Delta W/kT)} \quad (2.26)$$

denklemini kabul etmişlerdir. Bu denklemin de logaritması alınırsa;

$$\log\tau = \log\tau_0 + (\Delta W/kT) = \log\tau_0 + 5040 \Delta W/T \quad (2.27)$$

(ΔW - eV'larla verilmiştir). $\log\tau$ - $f(1/T)$ 'nin de doğru orantılı olduğu görülür ve gerçekten de bütün deneylerde bu orantılılık gözlenir. Bu denklemle yukarıdaki (2.22) ve (2.26) denklemleri birleştirilirse (2.25) denkleminin benzer bir denklem elde edilir, fakat bizim kanıtladığımız (2.25) denkleminin özelliği, denklemin içerdiği τ_0 , χ ve W_0 parametrelerinin fiziksel bir anlam taşıdığıdır.

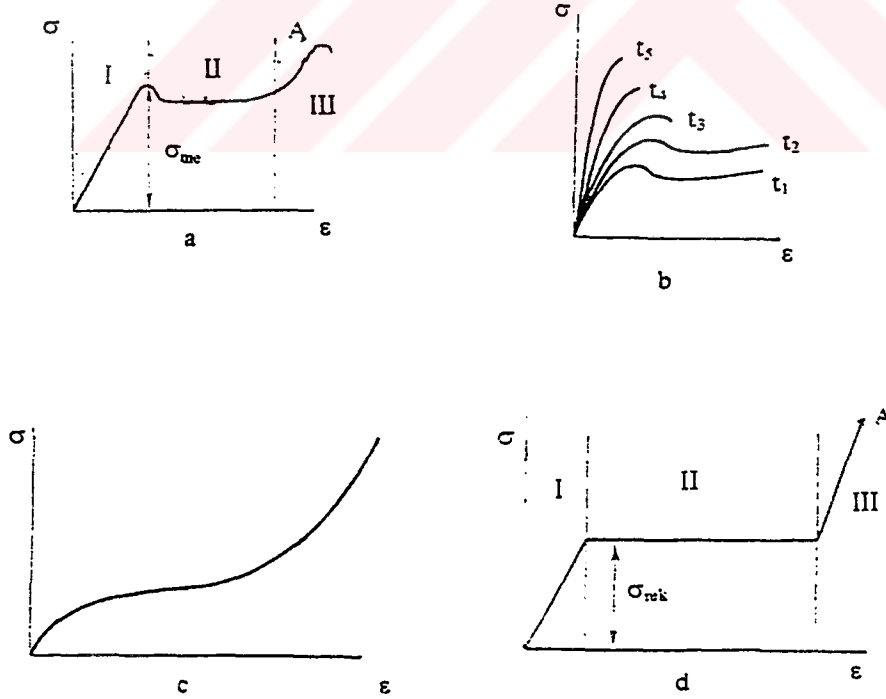
Anlaşıldığı gibi, yıpranma, delinme ve parçalanma mekanizmaları ve bunların elektrik alanına ve sıcaklığa bağılılıkları hem polimerin kimyasal yapısına, türüne, örneğin kalınlığına, deney şartlarına ve katkıların miktarına bağlıdır. Bunlara bağlı olarak yukarıda söylenilen mekanizmalardan her biri geçerli olabilir ve o zaman hem elektron hem de iyon geçirgenliği oluşabilir.

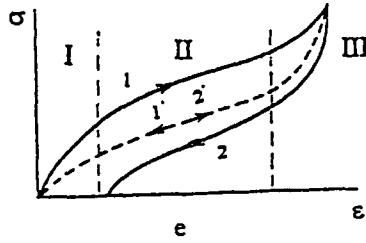
3. Deneysel Çalışmalar ve Tartışma:

3.1 Polimerlerin yıpranmasının termofluktasyon kuramı, dinamik-mekanik özelliklerin incelenme yöntemleri ve örneklerin hazırlanması

3.1.1 Çekme deneyleri

Polimerlerin en önemli özelliklerinden biri deformasyon özelliğidir. Deformasyon özelliğinin relaksasyon olayı olduğu açıktır. Deformasyon eğrileri polimeri etkileyen gerilmeler (σ) polimerin uzaması (ϵ) arasındaki ilişkiyi gösterir. Bu ilişki şu şekilde incelenebilir: Polimer örneğine farklı gerilme uygulayarak farklı sabit hızlarda çekme deneyleri ile $\sigma=f(\epsilon)$ eğrilerini çizmek. Bu durumda hem etki eden yükün değerini hem de sabit olan hızı değiştirerek çekme eğrileri çizilebilir. Polimerin farklı fiziksel halleri (cama benzer, amorf, kristalin, kısman kristalin, v.s..) ve farklı çekme hızları için çekme eğrilerinin şekli farklıdır. Bunlardan bazılarının tipik şekilleri aşağıdaki gösterilmiştir (Şekil 3.1).





Şekil 3.1 a) amorf cama benzer polimerlerin çekme eğrisi, σ_{me} -mecburi elastisite sınır gerilimi; b) amorf cama benzer polimerin test sıcaklığı değişirken çekme eğrisinin değişimi ($T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5$); c) çekme süresinde kristalleşen polimerin deformasyon eğrisi; d) kristalin polimerin çekme eğrisi, σ_{rek} -rekristalizasyon gerilimi; e) amorf polimerin çekme (I, II) ve boşalma (III) eğrileri: 1-yapı elementlerinin yeniden oluşma hızından büyük hızlarla çekme. 2-yük ayrıldığında örneğin yapı elementlerinin yeniden oluşma hızından büyük hızla kısılması, 1', 2'-çekme ve kısılma deformasyon eğrilerinin üstüste düşmesi (deformasyon hızı yapı elementlerinin yeniden oluşma hızından küçüktür).

Şekillerden görüldüğü gibi polimerin yapısına, durumuna ve deformasyon mekanizmalarına göre farklı bölgeler gözlenebilir: Hooke esnekliği, mecburi esneklik, yüksek esneklik ve viskozite akım çekme eğrisinin şekline göre polimerin cama benzer, amorf, kristalin, ya da yüksek esnek ve viskozite akım durumunda olduğu açıklanabilir (Tager, 1978). Aynı zamanda boşalma (yeniden önceki durumuna dönme) eğrilerine göre histerezis olayları yani deformasyona uğramış polimerlerde yük ayrılırken iç deformasyonların hangi mekanizma ile yeniden oluştuğu incelenebilir. Yükleme deformasyon eğrisi altında kalan alan, deformasyon için gerekli olan enerji, deformasyon sırasında depolanan enerji ve boşalma eğrisi altında kalan alan ise yük ayrıldıktan sonra polimerin ilk durumuna dönerken geri verdiği enerjidir. Bunların farkı ise, yani histerezis eğrisinin içinde kalan alan yükleme-boşalma süreçleri sırasında kaybolan enerjidir. Bu söylenenler şekil 2.1'den açık olarak görülmektedir. Neticede, polimerin deformasyon sürecinde harcanan enerji:

$$A = \int_0^{\epsilon_2} \sigma d\epsilon \quad (3.1)$$

Gerçekten de $\sigma d\epsilon = \frac{f}{S} \frac{d\ell}{\ell_0} = \frac{f d\ell}{V}$, dir. Boşalma sırasında geri verilen enerji ise

$$A_{boşalma} = - \int_{\epsilon_2}^{\epsilon_1} \sigma d\epsilon \quad (3.2)$$

ise, o zaman bunların farkı;

$$A_{\text{yükleme}} - A_{\text{boşalma}} = A_{\text{kaybedilen enerji}} \quad (3.3)$$

(3.1) ve (3.2) denklemlerinde f -etki eden kuvvet, S -örneğin kesit alanı, l_0 -örneğin ilk uzunluğu, V -örneğin hacmi, dl -deformasyon sonucunda örneğin boyunda meydana gelen artış, $A_{\text{yükleme}}$ ve $A_{\text{boşalma}}$ ise birim hacime ait enerjilerdir. (3.3) denkleminde $(-)$ işareti kısılma sırasında $d\epsilon$ 'nin negatif olması nedenindendir.

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

Fakat, çekme deneylerinin yukarıda söylenen avantajlarından başka bir de dezavantajı vardır. Çekme sırasında, örneğin çatlama ihtimali en fazla olan (zayıf, yani daha çabuk kırılabilen) bölgesinde “boyun” oluştuğu ve sonra bu boyunun bütün örneğe geçerek uzamaya neden olduğu bellidir. Bu süreçte, örneğin kesiti (yani kesit alanı- S) değişir ve çekme deneylerinde F (etkileyen kuvvet) değiştiği için çekme eğrileri kuvvetin farklı değerlerinde ve farklı kesit alanları için yapılır. O zaman F/S değiştiği için $\sigma=F/S$ gerçek değeri göstermez. Bu dezavantaj Jourkov'un termofluktasyon teorisine uygun olarak yapılmış manivela mekanizmasında göz önüne alınmıştır.

3.1.2 Polimerin yıpranma mekanizmaları ve dinamik-mekanik özelliklerinin ölçme yöntemleri

Cisimlerin spesifik özellikleri olarak belirlenen dayanıklılık özellikleri hakkında birçok teori geliştirilmiş ve bunlar birbirini tamamlamıştır. Katı cisimlerin dayanıklılığını değerlendiren ilk yöntem dayanıklılığın teorik hesaplanması($\sigma_{\text{teorik hesaplama}}$) yöntemi olmuştur. Ayrıca, araştırmacılar uygun maddenin kristalin örgüsünün enerji değerini kullanarak kırılma mukavemetini hesaplamışlardır. Fakat, bulunan teorik dayanıklılık değerleri deneysel

değerlerden çok büyük çıkmıştır, örneğin yemek tuzu (NaCl) için $19.6 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$ bulunmuştur ve bu gerçek değer olan $5.2 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ 'den 400 kez fazladır. Teorik hesaplama yönteminde malzemedeki kusur göz önüne alınmamıştır. 1920'lerde Griffith tarafından camlar için yıpranma ve parçalanma teorisi verilmiştir ve bu teorinin diğer yapıları cisimlere de ait olabileceği belirlenmiştir. Griffith'in teorisine göre incelenen madde kusurlu yapıya sahiptir ve bundan dolayı teorik ve deneysel sonuçları önemli ölçüde farklı olur. Griffith'in düşüncesine göre çatlakların uzunluğu küçük olduğunda parçalayıcı gerilmenin değeri büyük olur. Bu sırada çatlakların sonundaki gerilme örnekteki ortalama gerilmeden büyük olduğunda yani çatlakların sonunda gerilmelerin toplanması durumunda malzemenin parçalanması (kırılması) gerçekleşir. Bundan sonraki bir dizi deneysel sonuçlar, Griffith'in maddenin parçalanması sürecinde çatlakların rolü teorisini kanıtlamaktadır. Griffith aynı zamanda dayanıklılığın yüzey enerjisine bağlılığını belirlemiştir:

$$\sigma = \sqrt{2E\gamma/\pi l} \quad (3.4)$$

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

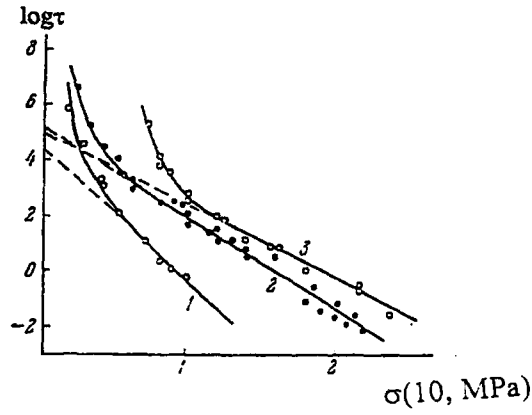
Maddenin dayanıklılık özelliklerinin teorik gelişmesinin sonraki aşaması istatistik teorisinin gelişmesi ile olmuştur. Bu teoride katı cisim, kusurlar püskürtülmüş sürekli bir ortam gibi düşünülür. Bu kusurların dağılımı homojen değildir ve bunlar hem cismin hacminde hem de yüzeyinde düzgün dağılmamıştır,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

Bu düşüncelere dayanarak dayanıklılık özelliklerinin istatistik teorisi geliştirilmiştir. Bu teorisin temel anlamı aynı tür cisimlerde bile farklı doğada ve farklı derecede tehlikeye sahip

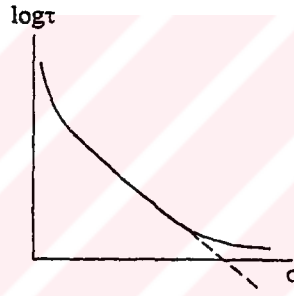
kusurların varlığıdır. O zaman aynı maddenin incelenen örnekleri, farklı tehlikedeki kusurlara sahiptirler. Örneğin dayanıklılığı, en tehlikeli kusurla tayin edilir.

Bu teoriyi incelemeyi önce yıpranma ve parçalanma mekanizmalarında kullanılan bazı önemli terimlerin açıklanması gerekir: İlk önceki incelemelerde deformasyon eğrilerinden parçalanma gerilmesinin değeri olarak polimer örneğinin kırılma anındaki “sınır gerilmesi” bulunur. Bu terim polimer örneğinin bütünlüğünün veya sürekliliğinin kaybolmasına neden olan (kırılma ve kopma) normal ya da teğet geriliminin kritik (sınır) değerini gözönüne alır, bundan düşük gerilimlerde parçalanma oluşmaz.

Dayanıklılığın kullanılma şartlarına bağlılığını incelemek, parçalanma sürecinin fiziksel özelliklerini araştırmak gerekir. Polimer malzemelerinin dayanıklılığının sistematik incelenmesi Jourkov ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. İlk deneyler polimer malzemelerinin statik yükleme altındaki dayanıklılığına aittir. Yükleme gerilmesi incelenen malzemelerin dayanıklılığı 10^5 - 10^{13} arasında değişecek şekilde seçilmelidir. Bu deneylerden dayanıklılığın (σ) mekanik gerilmeye bağlılığının (2.3) denklemi ile tayin edilen bir doğru olduğu belirlenmiştir. Burada σ -parçalayıcı gerilme; A ve α -maddenin doğasına bağlı olan sabitlerdir. Görüldüğü gibi, bu deneyler Griffith teorisinden bulunmuş denkleme uygundur. Diğer taraftan, $\sigma \rightarrow 0$ olduğunda (küçük yüklerde) doğru kesin olarak yukarı doğru eğilir ve asimptodik olarak ordinat eksenine yaklaşan bir eğriye döner (Şekil 3.2). Bu doğaldır, çünkü aksi takdirde dış gerilme olmadığında cisim kendi kendine parçalanabilir. Bu da doğru değildir. Çok sayıda deneyle bu olay kanıtlanmıştır ve bütün malzemeler için bunun doğru olduğu gösterilmiştir. Bu tür eğim, yüksek gerilmelerde de oluşmalıdır. Çünkü katı cisimlerde esnek dalgaların taşınma hızı sınırlıdır. (Şekil 3.3). Yukarıda söylenilenlere rağmen, büyük bir gerilme aralığında çok küçük ve çok büyük gerilmeler dışında, $\log \tau$ - $f(\sigma)$ bağıllığı doğrusal olarak kalır ve polimer fiziğinde deneyler bu aralıkta yapılır. Ayrıca, yıpranma ve parçalanmanın fiziksel doğasının analizi yapılır. Bu çalışmada bütün deneyler ve yıpranma mekanizmaları bu doğru orantılılık aralığında incelenecektir. (2.3) denklemi bu şekilde önce Griffith, Aleksandrov ve Jourkov tarafından verilmiş ve (2.4) şeklinde yazılarak çağdaş haline Jourkov tarafından getirilmiştir.

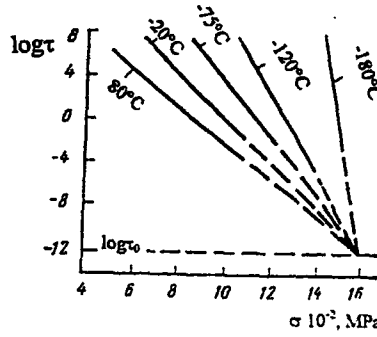


Şekil 3.2 Küçük yük aralığında $\log \tau$ 'nın σ 'a bağılılığı 1)AgCl-200 $^{\circ}\text{C}$, 2)Al-400 $^{\circ}\text{C}$, 3)PMMA-70 $^{\circ}\text{C}$



Şekil 3.3 Sabit sıcaklıkta $\log \tau$ 'nın σ 'a bağılılığı

Dayanıklılığın gerilmeye lineer bağılılığı geniş sıcaklık aralığında geçerlidir (Şekil 3.4). Sıcaklık ne kadar düşük olursa doğrunun eğimi o kadar büyük olur, yani A ve α 'nın değerleri daha büyük olur, çok küçük sıcaklıklarda kesin olarak bir doğru ile ifade edilir. Yani, σ 'nın çok küçük değişimleri $\log \tau$ 'yu çok büyük astronomik değerlere getirir. Kırılmanın ani olarak oluştuğu farz edilir; bundan dolayı dayanıklılık sınırı ve kritik parçalanma düşünceleri ortaya çıkmıştır.



Şekil 3.4 Farklı sıcaklıklarda kapron için $\log \tau$ 'nin σ 'a bağılılığı

Çok sayıda deneysel incelemelerin sonucunda Jourkov yıpranma ve parçalanma sürecinin kinetik (yani sıcaklığa ve zamana bağlı) süreç olduğunu söylemiş ve parçalanma gerilmesi (σ). yük altında olan malzemenin dayanıklılığı (τ -yaşam süresi) ve mutlak sıcaklık (T) arasındaki ilişkiyi gösteren 2.4 denklemini vermiştir. Burada U_0 -kimyasal bağın kırılma aktivasyon enerjisi, τ_0 -atomların denge durumu etrafında titreşiminin periyodu ve γ -yapıya bağlı olan parametredir. (2.4) denklemi Jourkov denklemi olarak adlandırılır ve $A = \tau_0 e^{U_0/kT}$ ve $\alpha = \gamma / kT$ olursa (2.3) denklemi (2.4) denklemine dönüşür. (2.4) denklemi sadece deneysel ilişkiyi göstermez, aynı zamanda derin bir fiziksel anlama da sahiptir. Gerçekten de bu denklemi,

Boltzman-Frenkel denklemi ile karşılaştırdığımızda bu anlam tam olarak açıklanmaktadır. (3.5) denkleminde τ_{eff} -keyfi aktivasyon süreçlerinin etki süresi, yani atomların aktivasyon engelini aşması için gerekli olan süredir; ν_0 -katı cisimlerde atomların denge durumu etrafında sıcaklık titreşimlerinin frekansıdır ve 10^{13} s^{-1} 'e eşittir: kT -bu tür sıcaklık titreşimlerinin ortalama enerjisidir; ΔU -ise atomlar arasındaki karşılıklı etkilere bağlı olan potansiyel kuyusudur.

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

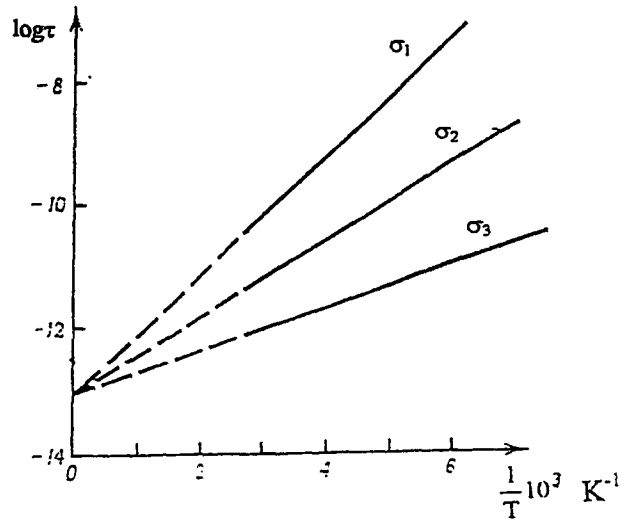
$\tau_0 = 1 / \nu_0$, katı cisimlerde atomların sıcaklık titreşimlerinin süresidir ve birçok katı cisim için, özellikle polimerler için, $\tau_0 = 10^{-12}$ - 10^{-13} s 'dir. Bunları göz önüne alarak, $U_0 - \gamma \sigma = \Delta U$ 'nın

etkin potansiyel engeli olduğunu ve katı cismin parçalanma hızını tayin ettiğini, hem de parçalanma sürecinin zamana bağlı olan tipik aktivasyon sürec olduğunu bildirir.

Tobolsky, Eyring'in sel teorisini geliştirmiş ve gerilmenin bir eksen boyunca etki ettiği hali incelemiştir (Tobolsky ve Eyring, 1943). Bu iki teori yukarıda söylenilen Griffith-Aleksandrov-Jourkov teorisinin temeli olmuştur. Jourkov ve diğerleri ile aynı zamanda Buşe polimerlerin ve metallerin parçalanmasında ana kimyasal bağların kırılmasının en önemli rol oynadığını göstermiş ve camsı geçit sıcaklığından düşük sıcaklıklarda bazı maddeler için yukarıdaki denklemin geçerliliğini kanıtlamıştır. Birkaç yıl sonra Hsiao, ve Kausch yönelmiş polimerler için bu teoriyi yeniden geliştirmiş, Jourkov ve Buesche'nin kinetik kavramı ile Hsiao'nun anizotrop katı cisimlerin deformasyon teorisini birleştirmişlerdir (Hsiao, 1959). Fakat bu teoride moleküllerarası karşılıklı etkiler göz önüne alınmamış ve yalnız mekaniksel özelliklerin yönelim ve bir eksenli esnek elementlerin özelliklerine bağlı olduğu kabul edilmiştir.

Polimerlerin yıpranma ve parçalanma süreçlerini açıklayan teorilere rağmen çağdaş polimer fiziğinde Jourkov'un yukarıda açıklanan termofluktasyon kinetik teorisi daha çok geçerlidir. Bu sebepten bizim incelemelerimizde 2.4 denklemi kullanılmıştır. Bu denklemdeki parametrelerin fiziksel anlamları yukarıda geniş olarak incelenmiştir. Diğer kısmı ise aşağıda incelenmiştir.

Genelde polimerlerin dayanıklılık parametrelerinin bulunması için polimer örneklerinin farklı gerilme ve sıcaklıklardaki dayanıklılığı incelenir. Aynı zamanda, $\log \tau$ 'nın σ 'ya bağlılığı da araştırılır (Şekil 3.4). $\log \tau$ 'nın $1/T$ 'e bağlılığını incelerken bir seri doğru çizgi elde edilir ve bunlar ekstrapole edildiğinde ordinat ekseninde yerleşen "kutup" denilen noktada kesişirler (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 Farklı σ değerleri için ($\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$), $\log \tau$ 'nin sıcaklığın tersi ile değişiminin incelenmesi

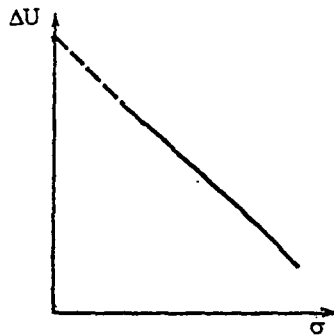
Gerçekten de bu doğru çizgilerin denklemi (2.4) denkleminin logaritması alınarak bulunabilir:

$$\log \tau = \log \tau_0 + \frac{U_0 - \gamma \sigma}{2.303k} \frac{1}{T} \quad (3.6)$$

Log τ_0 -bu doğruların ordinat eksenini kestiği değerdir ve gerçekten yukarıda söylenilen değeri verir ($\log \tau_0 = -13$; $\tau_0 = 10^{-13}$ s ve $v_0 = 10^{13}$ s⁻¹). Bu doğru çizgilerin tanjantına göre ΔU 'yu bulabiliriz (bunun değeri σ küçük oldukça daha büyük olur).

$$\Delta U = U_0 - \gamma \sigma \quad (3.7)$$

denklemden anlaşıldığı gibi, ΔU 'nun σ 'ya bağlılığı da bir doğru olacaktır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 Kırılmanın ilk aktivasyon enerjisini bulmak için kullanılan ΔU 'nun σ 'a bağlılığı

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

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

$$\gamma\sigma = f_a l, \quad (3.8)$$

burada f_a -her bir atomu etkileyen kuvvettir.

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

$$\gamma \approx l^3 \approx V_a \quad (3.9)$$

Burada V_a -bir atomun hacmidir.

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

Neticede γ parametresi cismin yapısı ile ilişkilidir ve değeri, örneğin ısı işlemi, yönelim(oryantasyon), plastifikasyon v.s. sürecinde malzeme yapısının değişmesi ile değişir. Buna göre γ yapıya hassas parametre olarak adlandırılır. Eğer (2.4) denklemi $\sigma_{\text{parçalanma}}$ 'ya göre çözülürse aşağıdaki sonuç bulunur:

$$\sigma_p = \frac{U_0}{\gamma} \left[1 - \frac{RT}{U_0} \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right] \quad (3.10)$$

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

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

Yukarıdaki bilgilerle polimer malzemelerinin dayanıklılık özelliklerinin zaman bağıllığı açıklanır. Bundan dolayı dayanıklılık sınırı, parçalayıcı gerilme v.s. gibi terimler tam olarak geçerli değildir (semboliktir). Sonuçta, polimer örneğinin hangi süreden sonra parçalanacağını söylemeden polimerin hangi yüke dayanacağı sorusuna cevap vermek imkansızdır. O halde, parçalayıcı makinalarda polimer testleri yapılırken parçalayıcı gerilme nedir? Testler sırasında polimer örneğinde gerilme yavaş yavaş artar, neticede (2.4) denklemine göre dayanıklılık eksponansiyel olarak azalır. Malzemenin τ dayanıklılığı testin süresi ile eşdeğer olduğunda örnek parçalanır, kırılır. Bu açıklamadan iki sorun ortaya çıkar: 1-parçalanmanın karakteri; 2-kırılan bağların doğası. Yapısı ve özellikleri önemli ölçüde farklı olan çok sayıda malzemenin dayanıklılığının sistematik olarak öğrenilmesi ve dayanıklılık parametreleri olan U_0 , γ ve τ_0 'ın tayin edilmesi, parçalanmanın kinetik karakterli olmasını ve dayanıklılığın termofluktasyon teorisinin oluşmasını sağlamıştır. Dayanıklılığın gerilmeye bağıllığından parçalanmanın zamana bağlı, yani belli bir hızla oluşan süreç olduğu açıkça görülmektedir ve dayanıklılık parçalanma sürecinin hızının ortalama değeri ile ters orantılıdır. Diğer taraftan (3.5) denkleminde görüldüğü gibi, dayanıklılık sıcaklığa da aynı şekilde bağlıdır. Yani her iki parametre eksponente üzerinde olan parametredir. Bu, yıpranma ve parçalanma sürecinde sıcaklık enerjisinin özellikle de, fluktasyonun önemli olduğunu açıklamaktadır. Yani, sıcaklık fluktasyonları kırılma bağ enerjisinden büyük olduğunda bu yerde bağ kırılması meydana gelir. Dışarıdan etkileyen gerilme ise bu fluktasyonların belli bir yerde toplanmasına ve kırılma aktivasyon enerjisinin azalmasına neden olur.

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

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

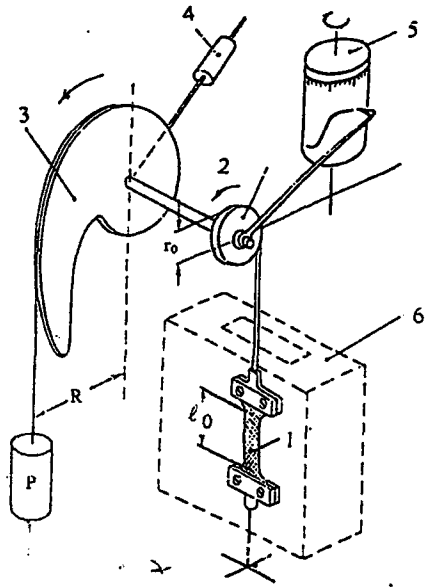
Diğer taraftan, polimerin dayanıklılık özellikleri yalnız atom ve zincirler arasındaki kimyasal bağlara değil, zincirler arası karşılıklı etkilere de bağlıdır, bu da yapıya bağlı parametre olan γ 'yı etkiler. Zincirler arası karşılıklı etki kuvvetleri büyük oldukça γ küçük olur ve yukarıdaki denklemlere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

Gerçek katı cisimler için teorik dayanıklılık değeri, deneysel olarak bulunmuş değerden yüzlerce defa büyüktür. Bundan dolayı Griffith, gerçek cisimlerin dayanıklılığına yüzeyde olan çatlakların önemli etkisinin olduğunu söylemiştir. Gerçekten de Ioffe ve diğerlerinin deneylerinde çatlak olan yüzeyin çözülmesi sonucunda kırılma gerilmesinin 4 MPa'dan 1500 MPa'a kadar arttığı gözlenmiştir (Mccrum, 1997).

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

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

Polimer malzemelerinin yük altında dayanıklılığının ölçülmesi için: hem etkileyen çekici gerilme hem de sıcaklık, ölçüm süresince sabit kalmalıdır. Gerilmenin sabit kalmasını sağlamak önemlidir. Çünkü büyük deformasyonlara sahip olan yumuşak malzemeler için çekme sırasında örneğin kesit alanı önemli derecede küçülür. Sonuçta, sabit yükte gerçek gerilme gitgide artar. Bu amaç için iki farklı mekanizma kullanılır: Archimedes kanununa dayanan yüzen cisim mekanizması ve manivela-tipli mekanizma. İkinci tip mekanizma daha çok kullanılır ve örnek uzarken (otomatik olarak) yük küçülür. Yani manivela mekanizmasında manivelanın kolu örnek uzarken uygun olarak azalır. Böyle bir mekanizmanın etki prensibi (Şekil3.7)'de gösterilen şemaya uygundur.



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

Şekil 3.7 Dayanıklılığı ölçen manivela cihazının şeması

Test yapılan 1 örneği sıkıcaçlar vasıtasıyla ve esnek tartı vasıtasıyla 2 numaralı bloğa bağlanır. R_0 -yarıçaplı bu blok bir silindirik çubukla manivela mekanizmasına sıkı bir şekilde bağlanır. Kaldırıcın profili boyunca esnek tartı gerilir ve P yükü asılır, bu da çekici rolü oynar. Polimer örneğinin uzaması sürecinde 2 bloğu, 3 manivela ile birlikte gösterilmiş eksen etrafında döner. Bu da manivelanın R kolunun küçülmesine, yani örneği etkileyen kuvvetin küçülmesine neden olur. Manivelanın şekli, R kolu polimer örneğin kesit alanının değişmesine uygun olarak değişecek şekilde hesaplanarak yapılmalıdır.

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

$$S = S_0 \frac{1}{1 + \varepsilon} \quad (3.11)$$

$$S_0 \ell_0 = S(\ell_0 + \Delta \ell) = S \ell_0 \left[1 + \frac{\Delta \ell}{\ell_0} \right] = S \ell_0 (1 + \varepsilon) \quad (3.12)$$

Burada S_0 örneğin ilk kesit alanı, Δl mutlak uzama, l_0 örneğin ilk uzunluğu. l ise çekme anındaki uzunluğudur. Örneğin uzaması sürecinde sabit F 'nin etkisiyle gerçek gerilim

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{F}{S_0}(1 + \varepsilon) \quad (3.13)$$

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

$$F(\varepsilon) = \frac{F_0}{1 + \varepsilon} \quad (3.14)$$

denklemlerine uygundur. Manivela mekanizmasına göre polimer örneğine

$$F = P \frac{R}{r_0} \quad (3.15)$$

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

$$R = R_0 \frac{1}{1 + \varepsilon} \quad (3.16)$$

şeklinde azalır. Burada R_0 kolun ilk uzunluğudur. Araştırmacılar[14] (3.16) şartının oluşmasını sağlayan manivelenin polar koordinatlardaki denklemini aşağıdaki şekilde bulmuşlardır:

$$\rho = \frac{R_0}{1 + \varepsilon} \sqrt{1 + \left[\frac{r_0}{\ell_0(1 + \varepsilon)} \right]^2} \quad (3.17)$$

Burada ℓ_0 örneğin uniform kısmının ilk uzunluğudur.

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

Bu tür mekanizma 3.1.1'de açıklanmış olan çekme deneylerindeki dezavantajı yani, çekme sırasında örneğin kesit alanı küçülürken σ 'nın sabit kalmaması durumunu ortadan kaldırır. Sonuçta, hem çekme hem de Jourkov deneylerini kullanmakla çekmenin farklı hızlarında, gerilmelerinde ve sıcaklıklarda polimerin dinamik-mekanik özelliklerini ölçmek ve sonuçları termofluktasyon teorisi ile incelemek mümkündür. Yukarıda açıklanan yöntemin polimerlerin dinamik-mekanik özelliklerinin incelenmesinde en geçerli yöntem olduğu ve bizim deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu bu çalışmada gösterilecektir.

Bu, son yıllarda geliştirilmekte olan evrensel yöntemdir ve ISO standartlarına uyarlanmasına çalışılmaktadır. L. Janson, I. Anderson ve diğerleri (2.4) Jourkov denklemini basit Griffith denklemi gibi kabul ederek, genel Arrhenius denklemi şeklinde kabul etmiş ve ekstrapolasyon yönteminin geçerliliğini ve ISO standartlarına uygunluğunu göstermişlerdir (Janson, 1996; Anderson, 1989). Fakat, bu denklemlerde istatistik teorisinin sonuçları kullanılır ve aynı zamanda denkleme yapı değişme parametreleri, oksitleşme ve diğer süreçlere ait olan parametreler dahil değildir, denklemlere dahil olan sabitler, fiziksel bir anlam taşımamaktadır. Bu çalışmada, bu tür ekstrapolasyonla manivela mekanizmasında olan ekstrapolasyon eğrilerinin aynı tip olduğu gösterilecektir. Son yıllarda bazı firmalarda özellikle İsveç-Stvdsrick polimer firmasında bu ekstrapolasyonu geliştirmeye ve Jourkov yöntemine uyarlamaya çalışılmaktadır. Deneysel sonuçlara uyarlanmış yarıdeneysel Miner kuralı ile

$$\text{Log}(t_{fi}) = -A - (B/T_i) \log(\sigma_i) + C/T_i \quad (3.18)$$

denklemi verilmiş (ASTM Standarts, Ifwarson, 1998). ve denklemin sağ tarafındaki logaritmik kısımların sayısı arttıkça bu ekstrapolasyonların Jourkov yöntemine daha çok yaklaştığı belirlenmiş ve sonuçların standart ekstrapolasyon metod(SEM)'in ISO/TR 9080 ve ISO/DIS 13760'nına uygun olduğu kanıtlanmıştır. Cihazlar farklı şartlarda, örneğin hava, su, farklı kimyasal ortam için yapılmıştır. Fakat, bu durumda denkleme daha çok fiziksel anlamı belli olmayan katsayılar(örneğin, 3.18 denklemindeki A, B, C katsayıları) dahil edilmiş ve yapı parametreleri göz önüne alınmamıştır. Eğer genelde Miner kuralı ve ISO/DIS 13760 göz önüne alınırsa denklem,

$$1/t_f = \sum [(t_i/t_{tot})/t_{fi}(T_i, \sigma_i)] \quad (3.19)$$

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

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

Bu son açıklamalar da Jourkov teorisinin ve ölçü yönteminin daha evrensel olduğunu kanıtlar.

3.1.3 Örneklerin hazırlanması

Deneylerde farklı kalınlıklı (8-70 μm) endüstriyel filmler kullanılmıştır. Filmler ambalaj sanayii teknolojisinde hazırlanan filmlerin kısımlarından alınmıştır. 200-205 $^{\circ}\text{C}$ 'de eritilmiş alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) ekstruder ağzından çıkarken şişmeye maruz bırakılır. Bir ve iki kat şekilde belli bir gerilme altında sarılma silindirlerine verilir. Farklı amaçlar için (poşetler, sera örtüleri v.s.) farklı kalınlıklı filmler imal edilir ve bizim deneylerde bu filmlerden alınan örnekler kullanılmıştır. Bu tür teknolojiyle hazırlanmış filmlerin yapısı fibrilyardır yani polimer zincirleri ekstruderin kafasındaki sıcaklığın ve sarılma sürecindeki gerilmenin etkisi altında yönlendirilir ve film oryente olmuş yapıya sahiptir. Oryantasyon sürecinde AMB'leri filmin çekilme yönüne paralel olarak dizilir ve bunların arasında yönlendirilmemiş amorf kısımlar oluşur yani polimer yapısı amorf-kristalin yapıya uygundur.

Filmlerin yaşlandırılması Xenotest 150 S cihazında yapılmıştır. Önce bütün filmler farklı yaşlandırma süresine (4, 12, 24, 48, 72, 120, 144 saat) bağlı olarak nemin ve UV'nin ayrı ayrı etkileri altında tutulmuş ve melt flow indeks (MFI) ölçüleri, çekme deneyleri yapılmıştır. Sonraki aşamada aynı tipli numuneler nemin ve UV'nin aynı anda etkilerine aynı sürelerde maruz kalmışlardır ve yine de MFI ölçüleri ve çekme deneyleri yapılmıştır. MFI deneyleri MFI cihazında, çekme deneyleri ise Lloyd cihazında ölçülmüştür. Bütün bu yukarıda söylenenler İstanbul'daki “Vatan Plastik” firmasında yapılmıştır.

Yukarıda söylenen numunelerde Y.T.Ü'de Jourkov ve arkadaşlarının daha önce söylenilmiş metodu ile yaşam ömrü ($\log \tau_0$), ani mekanik kırılma gerilmesi (σ), yaşam ömrünün sıcaklığa bağlılığı ölçülmüş ve buradan τ_0 , U_0 ve γ hesaplanmıştır. Aynı numunelerde ani elektrik

delinmesi ve elektrik delinmesinde yaşam ömrü ($\log \tau_E$), elektrik delinme alan şiddeti (E_d), $\log \tau_E$ - $f(E)$ ve $f(1/T)$ orantılılıkları ölçülmüş ve τ_E , W_0 , χ hesaplanmıştır.

Bazı haller için nemlendirme, belli sürelerde numuneyi doğrudan suya daldırarak yapılmış ve bu numunelerde yukarıda söylenilen parametreler ölçülmüştür. Bu nemlilik oranı %100 olarak kabul edilmiştir.

Orijinal AYPE'deki sonuçları kıyaslamak amacıyla bizim daha önceki araştırmalarımızda bulunmuş optimal kompozit (AYPE+%20 ppelyaf) için de uygun ölçümler yapılmıştır.

Diğer taraftan farklı yöntemlerle yapılmış filmlerin özelliklerini kıyaslamak amacıyla laboratuvarlarımızda sıcak presleme yoluyla da (418°K ve $10\text{-}15\text{ MPa}$) ince filmler ($40\text{-}70\text{ }\mu\text{m}$ kalınlıklı) yapılmış ve bunların elektrik delinme özelliği incelenmiştir. Nemlendirme, su buharının etkisi altında ve doğrudan suya daldırarak farklı sürelerde yapılmıştır.

Deneylerde kullanılan elektrik delinme hücresi, iki dairesel elektrottan ibarettir. Bunlardan birinin çapı 30 mm ve toprağa birleştirilmiş, diğerinin çapı 10 mm olup gerilim kaynağına (0-15 kV) bağlanmıştır ve 0-15 kV gerilim aralığı, deney yapılırken 15 kV'un sonuna kadar ayarlanabilmektedir.

Deneysel sonuçlarda, dinamik-mekanik ve elektrik özelliklere ait grafikler üzerindeki her bir nokta 5-10 ölçümün ortalama değeridir. Deneysel sonuçlarda bulunmuş hatalar, ölçülen parametrenin ortalama değerine eklenmiştir. Dinamik-mekanik özelliklerde yapılan hata $\pm \%1$, sıcaklık ölçümlerinde yapılan hata $\pm 1\text{ K}$ 'dir.

3.2 Farklı Kalınlıklı AYPE Filmlerinin Dinamik-Mekanik Özelliklerine Nemin, UV Işınlılarının Ayrı Ayrı Etkilerinin Deneysel Sonuçları

Şekil 3.10'da nemlendirilmemiş ve farklı zaman aralıklarında nemlendirilmiş AYPE örnekleri için ani kırılmada maksimum yükün (F), filmin kalınlığına (d) bağlılığı gösterilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi, kalınlık arttıkça F artar.

Şekil 3.11'de birim kalınlığa düşen ani kırılma gerilmesinin (σ) aynı numuneler için kalınlığa bağlılığı ; Şekil 3.12'de ise nemlendirme zamanına bağlılığı gösterilmiştir. Görüldüğü gibi σ , kalınlığa bağlı olarak bütün numuneler için genelde azalır. Fakat nemlendirme zamanına bağlı olarak çok ilginç bir sonuç alınmıştır. σ önce 20-25 saat nemlendirme süresinde azca

artmaktadır ve sonra ise azalır. Bu olay, filmin daha küçük kalınlıklarında daha net gözlenilmektedir. Söylenilen üç grafikteki olayın ayrıntılarını incelemek için kırılmada gerekli olan işin filmin kalınlığına ve nemlendirme zamanına bağlılık grafikleri çizilmiştir. (Şekil 3.13, 3.14). Şekil 3.10, 3.13 ve 3.14 Lloyd cihazında yapılmış $F-f(\epsilon)$ eğrilerinden alınmıştır. Tipik çekme deneyinden alınmış eğri ise şekil 3.15’de verilmiştir.

Teori kısmında söylenildiği gibi A (iş, kJ), bu eğrilerin altında kalan alanla ölçülmüştür. Şekil 3.13’te görüldüğü gibi bütün örnekler için A filmin kalınlığına bağlı olarak artmaktadır ve zamana bağlı olarak azalmaktadır ($d=60 \mu\text{m}$ filminin dışında)

Yukarıda çizilen grafiklerdeki veriler tablo şeklinde çizelgelerde verilmiştir.

Şekil 3.16’da UV’nin etkisi altında ani kırılma gerilmesinin kalınlığa bağlılığı gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, genelde $t=72$ saate kadar ışınlanmış örnekler için σ , d ’e bağlı olarak önemli ölçüde azalır fakat daha büyük ışınlama zamanlarında kalınlığa uygunluk gözlenilmemektedir ve orantılılık daha karışıktır. UV ışınlarının etkisi, yaşlandırma zamanına bağlı olarak şekil 3.17’de gösterilmiştir. Buradan görüldüğü gibi en güçlü etki 30-40 saat ışınlama zamanına uygundur. Bu ışınlama zamanından fazla zamanlarda mekanik gerilmenin azalma hızı yavaş yavaş durağan hale gelir.

Çekme eğrisi altında kalan alanın (yıpranmaya gerekli olan iş) filmin kalınlığına ve ışınlama zamanına bağlılık grafikleri şekil 3.18 ve 3.19’da gösterilmiştir. Görüldüğü gibi A kalınlığa bağlı olarak bütün numuneler için önemli ölçüde artmaktadır fakat zamana bağlı olarak A , değişmemektedir.

3.3 Farklı Kalınlıklı Alçak Yoğunluklu Polietilen Filmlerinin Ani Elektrik Delinmesinin DeneySEL Sonuçları

Şekil 3.19 ve şekil 3.21’de nemin etkisi altında ani elektrik delinme alanının (E) filmin kalınlığına ve nemlendirme süresine(t) bağlılığı gösterilmektedir. Genelde hem kalınlığa, hem nemlendirme süresine bağlı olarak E azalmaktadır ve bu azalma nemlenmenin ilk aşamalarında daha hızlıdır. Diğer taraftan kalınlık arttıkça bu azalmanın hızı düşmektedir.

Şekil 3.22 ve 3.23’de UV ışınlarının etkisi altında farklı kalınlıklar için ve farklı ışınlama süreleri için ani elektrik delinmesinin değerleri verilmiştir. Bu halde de genelde nemin etkisine benzer sonuçlar gözlenilmektedir. Fakat bu azalmanın kinetiği biraz farklıdır: E ’nin

d'e bağılılığında monoton azalma gözlenildiği halde, E'nin t'e bağılılığında ise 20-30 saat aralığına kadar hızlı azalma sonra ise daha yavaş azalma gözlenilmektedir. Her iki halde azalma etkisi filmin küçük kalınlıkları için daha etkilidir fakat uzun süreli ve çok büyük kalınlıklar için orantılılıklar birbirine yaklaşmaktadır.

Bu grafikler, 3.5 ve 3.6 tablolarındaki verilere dayanarak çizilmiştir. Bu durumda da elektrik delinme özelliklerine UV'nin etkisi biraz daha fazladır.

3.4 Farklı Kalınlıklı AYPE Filmlerinin Dinamik-Mekanik ve Ani Elektrik Delinme Yıpranmasına Aynı Anda Nem ve UV Etkisinin DeneySEL Sonuçları

Şekil 3.26'da kırılma gerilmesinin filmin kalınlığına bağılılığı gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, bütün nem ve UV'nin aynı anda etkisi altında 40-50 μm 'e kadar olan film kalınlıkları için şekil 3.26'da kırılma gerilmesi artmakta, sonra kalınlık arttıkça σ 'nın değeri azalmakta fakat etki olmayan numunedeki değerden her zaman büyük olmaktadır. Yalnız 72 saat etki için bu değer monoton olarak azalmaktadır. Bu olay, numunelerin molekül ve aşırı molekül yapılarındaki değişikliklere bağlıdır. Bu halde σ 'nın kalınlığa bağılılık grafiği nemin ve UV'nin ayrı ayrı etkileri halindekinden önemli ölçüde farklıdır.

Aynı anda etki halinde σ 'da azalma oranı, zamana bağlı olarak nemin ve UV'nin ayrı ayrı etkileri halindekinin ortalama değeri civarındadır yani polimerin yıpranma derecesi bir limit değerine yaklaşmaktadır.

Şekil 3.27'de aynı anda etki için σ 'nın zamana bağılılık grafiği gösterilmiştir. Görüldüğü gibi bütün kalınlıklar için σ zamana bağlı olarak azalmaktadır. Burada da nemin ve UV'nin ayrı ayrı etkisinde olduğu gibi 10-20 saat süresinde çok kesin azalma sonra ise yavaş monoton azalma gözlenmektedir yani etki ilk 10-20 saat süresinde daha güçlü olur.

Nem ve UV'nin ani elektrik delinme alanına etkisi, kalınlığa ve etkileme zamanına bağlı olarak verilmiştir. Her iki eğriden görüldüğü gibi E'nin değeri kalınlığa ve zamana bağlı olarak bir eksponansiyel azalma göstermektedir fakat E'nin zamana bağılılık grafiği kesin olarak iki kısma ayrılır: E'nin değeri birkaç saat süresinde çok kesin azalmaktadır. Bundan fazla saatlerin etkisi altında ise daha yavaş azalma gözlenilmektedir.

Aslında ince filmlerin dinamik-mekanik ve elektrik yıpranmanın bütün hallerinde (nem ve UV'nin ayrı ayrı ve aynı anda etkilerinde de) bu iki kademeli yıpranma gözlenilmektedir. Bu olay polimerin farklı yapılarında (amorf ve kristalin) etki altındaki yıpranma mekanizmalarının farklı olması nedenindendir. Bunun ayrıntılı açıklaması ileriki bölümde verilecektir.

Deneyisel verilerden çıkan genel sonuç şu şekildedir: Literatürden farklı olarak ince filmlerde birkaç faktörün aynı anda etkisi altındaki yıpranma, ayrı ayrı etkilerin altındaki yıpranmanın basit süperpozisyonuna uygun değildir.

3.5 AYPE+%20PP elyaf Kompozitinin Elektrik Özelliklerine Nemin ve Sıcaklığın Etkilerinin Deneyisel Sonuçları

Orijinal yani saf AYPE'e nemin, UV'nin ve sıcaklığın etkilerindeki sonuçları desteklemek ve bunlar için söylenilen mekanizmaların kompozitler için de geçerli olduğunu kanıtlamak amacıyla AYPE+PP elyaf kompozitinin de elektrik yıpranma özelliklerine nemin ve sıcaklığın etkileri deneyisel olarak incelenmiştir. Deneylerin sayısının çok fazla olması nedeniyle yalnız özellikleri optimal (en iyi) olan AYPE+%20PP elyaf kompoziti için ve yalnız elektrik delinme özelliklerine nemin etkisi ölçülmüştür. Diğer taraftan deney şartları zor olduğundan yalnız ikinci tipli nemlendirme ile (3 saat numuneyi su buharında tutma işlemi) bu özelliklerin değişmesi incelenmiştir.

Şekil 3.28(a)'da farklı sıcaklıklarda bu kompozitin elektrik delinme yaşam ömrünün elektrik alan şiddetine orantılılığı gösterilmiştir. $\log \tau_E - f(E)$ ilişkisi doğru orantıdır yani yıpranma mekanizması aynıdır. Görüldüğü gibi, bütün sıcaklıklarda kompozitler için $\log \tau_E$ ve E daha büyüktür yani kompozitlerin dayanıklılık özellikleri daha iyidir.

Farklı doğal örnekleri kıyaslamak amacıyla şekil 3.29'da ise tek bir kalınlıklı (20 μm), ekstruderde çekilmiş (oryente olmuş) ince film için $\log \tau_E - f(E)$ eğrileri verilmiştir.

Şekil 3.30'da ise nemin $\log \tau_E - f(E)$ orantılılığına etkisi verilmiştir. Görüldüğü gibi hem saf AYPE, hem de AYPE+%20PP elyaf için $\log \tau_E$ ve E değerleri daha düşüktür yani nemlendirme numunelerin elektrik delinme dayanıklılığını azaltmıştır. Fakat bu azalma oranının kompozit için daha düşük olması önemlidir.

Şekillerden 3.28(b) ve 3.28(c) ve önceki araştırmalardan alınmış değerlere göre bütün hallerde τ_0 ve W_0 değişmez (-12,-13), sabittir fakat değişen yalnız yapıya hassas parametre χ 'dır. Şekil 3.27'deki $\log\tau_E$ -f(E) eğrilerinin eğimlerinden görüldüğü gibi nemlendirilmiş örneklerde eğim yani χ daha büyüktür.

3.6 Deneysel Sonuçların Tartışılması

3.6.1 Parçalanmanın genel mekanizması

Genel bilgiler bölümünde söylenildiği gibi polimerlerin mekanik parçalanması ve elektrik yıpranması hakkında genel bazı mekanizmalar vardır ve bütün araştırmacılar girişte verilmiş mekanizmalarda birleşmişlerdir. Fakat bu mekanizmalar da şu ana kadar tartışılmaktadır. Örn: genelde mekanik parçalanmanın kinetik bir süreç (zamana ve sıcaklığa bağlı) olduğu ve 2.4 no'lu denkleme tabi olduğu kabul edilmiştir. Fakat yaşam ömrünün mekanik gerilme ve sıcaklığa bağlılığının daha farklı denklemleri de bulunmaktadır. Örn: bu denklemlerden ASTM ve ISO standartlarında kullanılan denklemler 3. bölümde 3.18, 3.19 no'lu denklemlerle verilmiştir ve bu denklemlerin geçerliliğinin neden zor olduğu anlatılmıştır. Bu tezdeki sonuçlar belli bir σ ve τ aralığında Jourkov denkleminin geçerliliğini kanıtlamaktadır ama diğer denklemler üzerindeki çalışmalar devam etmektedir.

Deneysel veriler hakkındaki bölümlerde verilen $\log\tau_\sigma$ -f(σ), $\log\tau_E$ -f(E), $\log\tau_\sigma$ -f(1/T), $\log\tau_E$ -f(1/T) grafikleri ve uygun tablolardan görüldüğü gibi bütün hallerde $\tau_0=10^{-12}$ - 10^{-13} s ve $U_0=143$ kJ/mol (örn: polietilen için), $W_0=126$ kJ/mol (polietilen örnekleri için) olup, sabitlerdir. Diğer taraftan belli bir σ , E, τ aralığında doğru orantılılardır. Nemin ve UV'nin etkisi sonucunda lokal parçalanma mekanizması bu durumda da değişmez çünkü hem kutup kaymaz, hem de U_0 , W_0 önemli olarak değişmez.

3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 no'lu tablolardan ve 3.11, 3.12, 3.16, 3.17, 3.20, 3.21, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25, 3.26, 3.27 no'lu grafiklerden görüldüğü gibi: 1-numunenin kalınlığı arttıkça ani kırılma gerilmesi σ ve ani delinme alanı E, azalmaktadır; 2-numunenin kalınlığı arttıkça nemin ve UV'nin etkisi azalmaktadır ve sabitleşmektedir. Nem ve UV'nin etkilerinin mekanizması sonraki bölümde ayrıntılı incelenecektir. Fakat yukarıda söylenilen kalınlığa bağlı iki maddenin nedeni aşağıdaki gibi düşünülebilir:

1-Zaten literatürde (Grassie ve Scott, 1985) dinamik-mekanik ve elektrik özelliklerinin numunenin kalınlığıyla değişmesi farklı dielektrik ve polimer numuneleri için gözlenilmiştir.

Genelde organik polimerlerden kauçuklarda (akrilonitril, SKN-18, SKN-26, SKN-40) bu olay, polimere deşarjın etkisi için gözlenilmiştir ve bizden farklı olarak delinme alanının kalınlığa bağlı olarak lineer fakat uzun süreli elektrik yıpranmasının ise çok hafif değiştiği gözlenilmiştir. Örneğin kağıt izolasyonu için bu değerler tablo 3.9’da verilmiştir:

Literatürde delinme dayanıklılığının kalınlığa bağıllığı aşağıdaki denklemlerle verilmiştir.

$$E_{mak} = \frac{2U\sqrt{1+R/h}}{R \log \frac{1}{R}(2h+R+2\sqrt{h(h+R)})} \quad (3.20)$$

burada U-numuneyi etkileyen elektrik gerilimi; R-elektrodun ucunun yarıçapı; h-izolasyonun (numunenin) kalınlığı ve E_{mak} , iğneye benzer elektrodun ucundaki maksimal delinme alanının şiddeti. Daha basit halde ($h>10R$) 3.1 no’lu denklem kolaylaşır:

$$E_{mak} = \frac{2U}{R \log 4h/R} \quad (3.21)$$

Eğer U gerilimine geçilirse;

$$U_{deş} \approx \frac{1}{2} E_{deş} \log \frac{4h}{R} \quad (3.22)$$

Yani bizim elde ettiğimiz deney sonuçları teorideki görüşlere uygun olarak değişmektedir. Kalınlık arttıkça delinme elektrik alanı artmaktadır. Bizim incelemelerimizde eğri biraz karışıktır yani belli kalınlıklarda E, ilk önce daha hızlı (eksponansiyel olarak) daha sonra ise lineer değişmektedir.

Bu olayın mekanizması şu şekilde açıklanabilir: Numunenin kalınlığı arttıkça numunedeki kusurların (mikroçatlaklar, çatlaklar, yapı homojensizlikleri v.s.) ve iç gerilmelerin oluşma ihtimali artmaktadır. Sonuçta kalınlık arttıkça, kusurlar yıpranma merkezleri olduğundan, numunenin mekanik kırılma ve elektrik delinme ihtimali de artmaktadır. Araştırmacıların ve bizim düşüncelerimize göre hem elektrik, hem de mekanik yıpranmanın mekanizmaları benzerdir ve bundan dolayı her iki olay için numunenin kalınlığına bağıllığı yukarıdaki gibi olmalıdır.

3.13 ve 3.14 no’lu grafiklerden görüldüğü gibi numunenin için gerekli olan iş, kalınlık arttıkça artmaktadır. Bu da doğaldır çünkü A işi, numunenin kırılması için gerekli

olan toplam ıştır (yani birim kalınlığa uygun olan iş değıl). Sonuçta kalınlık arttıkça bu iş artmaktadır.

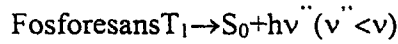
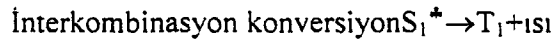
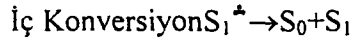
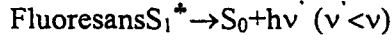
3.6.2 Dinamik-mekanik ve elektrik özelliklerin UV'nin etkisine bağıllık mekanizması

UV ışınlarının enerjileri dalga uzunluğuna bağıl olarak yaklaşık 300 kJ'ün üstündedir. Diğer taraftan polimerin ana zincirlerinde ve yandaşı kısımlarındaki bağı (C-C, C-N, C-H, C=O, C=C, C≡C, C=N v.s.) enerjileri ise yaklaşık 250 kJ/mol'dan 750-800 kJ/mol'a kadar değışmektedir. Bu iki veri kıyaslanırsa, UV ışın enerjisinin en küçük değıerlerinin, bu bağların kırılması için her zaman yeterli olmadığı, fakat yüksek enerjili UV ışınlarının enerjisinin yeterli olduğı görülür. Sonuçta, UV ışınının etkisiyle iki farklı olay gerçekleşebilir: UV enerjisinin küçük değıerlerinde kırılmalar olmayabilir, elektron zincir boyu serbestleşip, migrasyona uğrayabilir. Bu süreçte elektron enerjisini yandaşı örn: H₂ bağlarına verir ve bu bağların yer değışmesine neden olabilir yani estafed mekanizmasıyla kırılma gerçekleşir. UV ışınının daha büyük enerjilerinde hem ana zincirde hem de yandaşı zincirlerde kırılmalar olur. Kırılma yerleri hem kusur rolü oynar ve hem kırılmayı, hem de elektrik delinmesini hızlandırır. Diğer taraftan hem zincire benzer kırılma reaksiyonları hem de oksidasyon parçalanma reaksiyonlarını oluşturur. Bütün bu reaksiyonlar sisteme serbest radikallerin katılması ile oluşur. Polimerin yapısına, katkıların tipine ve miktarına, ortama v.s. bağıl olarak reaksiyonların hızları farklıdır. Eğer özel olarak stabilizörler, katkılar, v.s. dahil edilip bu reaksiyonlar önlenmezse polimer çok hızlı yıpranır.

Söylenilen mekanizmaların ayrıntılı açıklamaları temel poliolefinlerden PE ve PP için incelenmiştir(Eisele, 1990; Emanuel, 1982; Kirillova, 1979).

Işınların, özel olarak, UV'nin etkisi altında hem parçalanma ve yapılaşma reaksiyonları oluşur, hem de oksitleşme süreçleri aktifleşir. Fotodönüşmenin mekanizmaları ve sıcaklık etkisi altındaki reaksiyonlar benzerdir: farkı ise ilk olarak radikallerin ışının etkisi altında ortaya çıkması ve sonra ise aktivasyonudur. Görünür ($\lambda=400-800$ nm) ve UV ($\lambda<400$ nm) ışınlarının soğurulması sürecinde ayrı ayrı elektronların ve bütün moleküllerin enerji seviyeleri değışir. Tek fotonlu süreçler açısından her yutulmuş foton yalnız bir molekülü aktifleştirerek onu uyarılmış seviyeye geçirir. Bu seviye ise belli enerjiye, yapıya ve yaşam ömrüne sahiptir. Seviyenin E enerjisi, elektronun E_{el} , titreşim E_{tit} ve dönme E_d enerjilerinin toplamına eşittir yani $E=E_{el}+E_{tit}+E_d$ (burada $E_{el}>E_{tit}>>E_d$). Her bir elektron seviyesi bir dizi

titreşim ve bunlar da bir dizi dönme seviyelerine parçalanır. Molekülün uyarılmış seviyesinin değişimleri aşağıdaki gibidir:



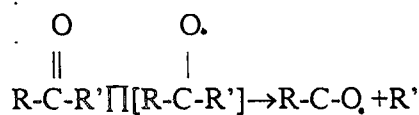
Görüldüğü gibi molekül uyarılmış halden hem ışınlanmadan ısı ayırarak hem de ışınlandırma yolu ile (lüminesans) çıkabilir.

UV'nin etkisi altında önce makromolekülde valens bağları kırılır ve SR'ler meydana gelir. bunlar ise ışın olmadığında da oluşan "karanlık" reaksiyonlara girer.

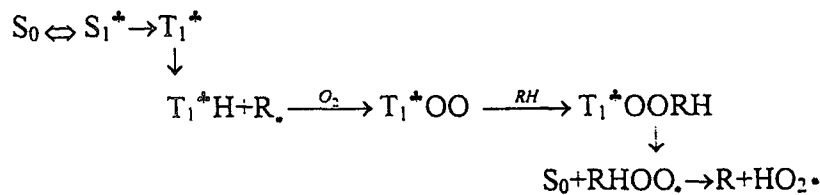
Söylenildiği gibi C-C bağ kırılma enerjisi 300-350 nm dalga uzunluklu fotonlara uygundur. $\lambda < 300$ nm dalga uzunluklu makromolekülde bağlar kırılır, $\lambda > 300$ nm dalga uzunluklu ışın ise fotooksitleşme reaksiyonlarını oluşturur.

Polimerlerin fotoparçalanması aşağıdaki şemalarla oluşabilir:

1) Işın yutulurken doğrudan fotoparçalanma

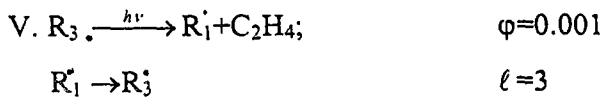
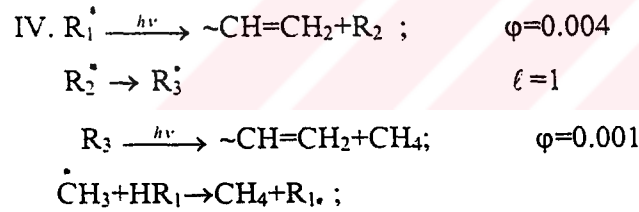
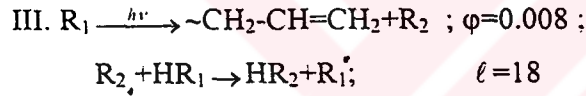
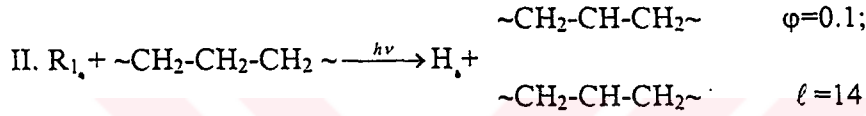
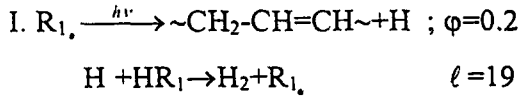


2) Fotonun yutulması sonucunda kromofor gruplarının uyarılmış singlet (S_1^*) ve triplet (T_1^*) seviyelerinin oluşması



Bu şemalar PE ve PP için aşağıdaki gibidir:

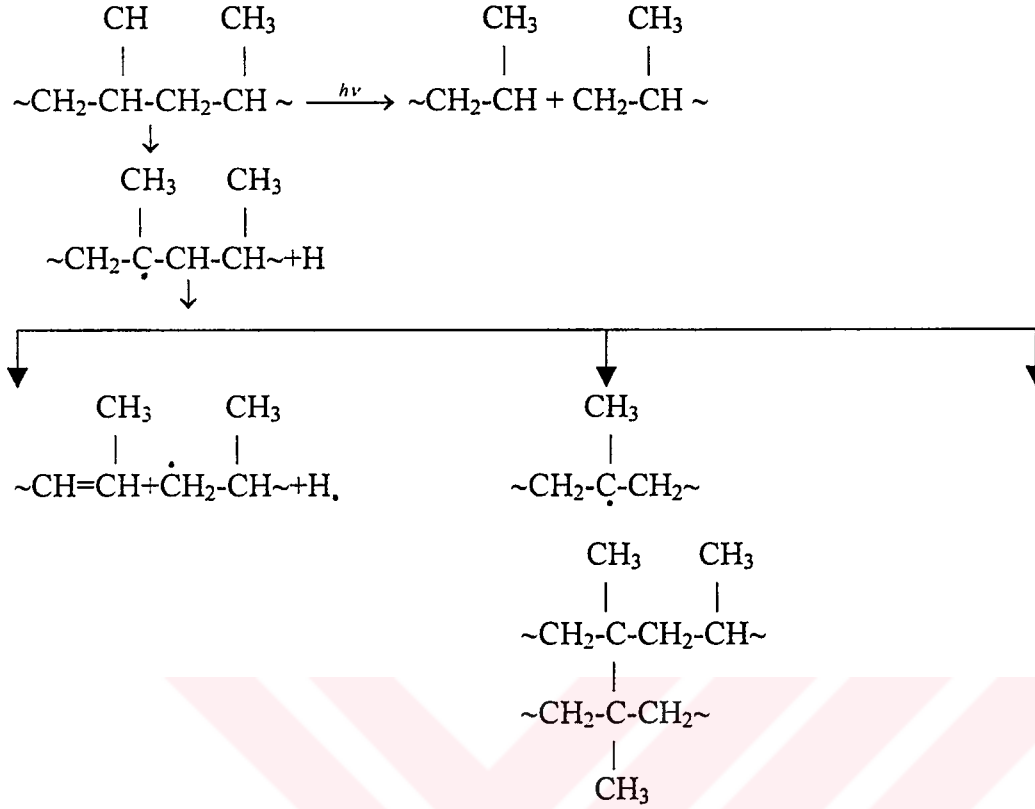
PE:oksijensiz ortamda UV ışınına karşı yüksek dayanıklılık sağlar. Monokromatik küçük dalga uzunluklu (2.54 nm) ışıkla ışınlandığında son ve orta SR'lar gözlenilebilir. Fotoliz sonucunda makromoleküllerin dikilmesi ve hidrojen ayrılması gerçekleşir. PE'nin ESR spektrumlarından (fotoparçalanma sürecinde) görüldüğü gibi önce orta $\sim\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\sim(\text{R}_1)$ radikalleri, sonra ise fotoiktısı 0.1'e yaklaşan $\sim\text{CH}_2\text{-CH-CH}_3\sim(\text{R}_3)$ radikalleri meydana gelir. Bu reaksiyonlar beş türdür.



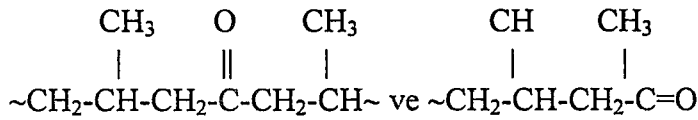
Havada ve oksijen ortamında UV ışınlanması sonucunda C=C, C=O VE OH grupları toplanır. Oksijen içeren grupların toplanmasının indüksiyon periyodu 50 °C'de 50-60 saat, 90 °C'de ise 10 saattir. $\tau > \tau_{\text{ind}}$ süresinde ışınlanma zamanı için de toplanma lineerdir. Bu süreçler polimerin bütün özelliklerini etkiler.

PP:PP'nin vakumda UV ile ışınlandılırken bağların kırılması, dikilmesi ve hidrojen ayrılması olayları gerçekleşir;

Çizelge3.1 PP'nin vakumda UV ile ışınlandırılması



PP'ni havada UV'li ışınlandırırken çok çabuk fotooksiteleşme gerçekleşir ve molekül kütlesinin azaldığı gözlenir. Bu da bütün diğer özellikleri etkiler. Parçalanma süreçleri daha da şiddetlenir ve genişler. Hidroksitler ve ketonlar meydana gelir. Örneğin,



tipli ketonlar oluşur. Ketonların parçalanması sonucunda önce oluşan alkil makroradikaller sonra oksijenle oksitleşir ve hidroperoksitlere dönüşür, bunlar ise ışını yutarak zincire benzer reaksiyonlar sonucunda SR'lerin meydana gelmesine neden olur. Bu reaksiyonlar sonradan karanlıkta da (ışınısız) devam eder (Emanuel ve Buçaçenko, 1982; Kirillova ve Şulgina, 1988).

Yukarıda söylenilmiş mekanizmanın sonuçları, bizim deneylerde de görülmektedir yani UV ışınlarının etkisiyle polimerin yıpranması etkisiz numunelere oranla önemli ölçüde artmaktadır.

UV ışınlarının katı maddenin yüzeyinden sadece küçük bir kalınlığa kadar geçebildiği açıktır yani UV'nin en büyük etkisi, küçük kalınlıklı yüzey alanında oluşur ve kalınlık arttıkça bu etki azalmaktadır. Gerçekten de, bizim deneylerde de görüldüğü gibi, UV'nin belli bir

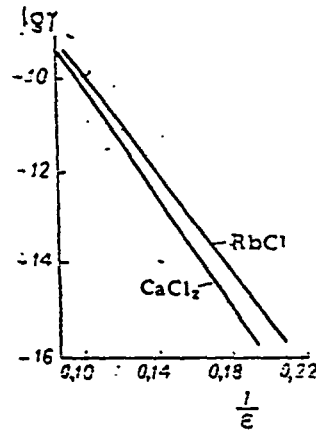
dozundan (ışınlanma saatinden) sonra UV'nin etkisi azalarak durağanlaşmaktadır. Diğer taraftan numunenin kalınlığı azaldıkça UV ışınının etkisinin arttığını deneysel sonuçlar kanıtlamaktadır. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü literatürde kalınlığa bağlı olmayarak, ışınlanma süresi arttıkça UV'nin polimerin yıpranmasına etkisinin monoton olarak arttığı düşünülmektedir (Emanuel ve Buçaçenko, 1982). Fakat bizim deneylerimizde hem dinamik-mekanik, hem de elektrik özelliklerine UV'nin etkisinin ilk aşamalarda (30-40 saat ışınlanmadan sonra) daha büyük olduğu gözlenilmiştir. Görüldüğü gibi, bu yıpranma sonraki aşamalarda çok yavaş ve monoton bir hızla devam etmektedir. Sonuçta, ilk aşamalarda polimerin UV etkisi altındaki yıpranmadan korunması çok önemlidir. İlk aşamalarda UV'nin etkisi altında polimer malzemesinin yüzey katları tamamen yıpranmaktadır ve belli bir kalınlığa kadar bu, devam eder. Sonraki ışınlanma aşamalarında ise UV etkisinin ikinci reaksiyonları daha kalın katları etkiler ve bunun etkisi ilkinde göre daha az olur.

3.6.3 Dinamik-mekanik ve elektrik delinme özelliklerine nemin etki mekanizması

Polimerlerin dinamik-mekanik özelliklerine nemin etkisi çok az incelenmiştir ve nemin etkileme mekanizması ise tam olarak açıklanamamıştır. Bu olay çoğu polimerin suyu absorbe etmeme (hidrofob olma ya da hidratasyona uğramama) özelliğine bağlıdır. Özel olarak bu, poliolefinler için de söylenilebilir. Fakat polimer malzemeleri endüstride kullanılırken diğer faktörlerin yanı sıra nemin de etkisine maruz kalırlar ve uzun süreli nem ortamının bütün özellikleri etkileyeceği düşünülmektedir. Eski araştırmalarda nemin etkisi hakkında bazı görüşler verilmiştir (Koritski, 1979, Nicholson, 1997, Sajinin 1986). Fakat bu düşünceleri kanıtlamak için deney sonuçları yeterli olarak verilmemiştir. Son yıllar için literatürde bu konuda yalnız iki araştırmaya rastlandı (Champion, 1998, Danjaji, 2001). Fakat bu makaleler özel konulara aittir (kaplama sistemleri ve reçineler) ve bu makalelerde nemin polimer yapısına etki mekanizması ve bu yapının değişmesiyle özelliklerin nasıl değiştiği hakkında açıklamalar yapılmamıştır. Örneğin, Danjajin çalışmasında LLDPE (lineer low density polyethylene)'e suyu iyi absorbe etmesinden dolayı nişasta katılmış ve yalnız dinamik-mekanik özelliklere (Young modülü, akma mukavemeti, uzamada kırılma, uzama, v.s.) katkı miktarının etkisi incelenmiştir. Bu süreçte bütün parametreler, nişastanın belli bir değerine kadar (%10-15) pratik olarak değişmez. Bu miktarın üstünde ise Young modülü, akma mukavemeti, uzama artar; uzamada kırılma ve sertlik azalır. Yazarlar, kütledeki bu artma miktarını suyla ilişkilendirmişlerdir. Fakat suyun polimer özelliklerine doğrudan etki mekanizması hakkında net bilgi verilmemiştir. Diğer yazarlar (Champion, 1998) ise kısa ve uzun süreli nemlendirme metodu kullanarak camı epoksi reçinelerin elektrik yaşlanma

özelliklerine su absorpsiyonunun etkilerini incelemişlerdir. Sonuçta düşük absorpsiyon miktarlarının (%15 su oranına kadar) bu özelliklere etkisinin çok az olduğu, daha fazla miktarların ise bu özellikleri kötüleştirdiği gözlenilmiştir. Fakat bu parametrelerin doğrudan su oranına bağlılık grafikleri ya da tabloları yoktur. Yazarlar, hem mekanik gerilmenin, hem de su absorpsiyonunun etki mekanizmasıyla reçinelerde oluşan ağaç şekilli dallanmaların yıpranmada genel rol oynadığını belirtmişlerdir. Daha önce bu konu literatürde geniş olarak incelenmiştir (Abdullaev, 1967, Mamedov, 1966) ve bu dallanmalar “dendritler” olarak adlandırılmıştır. Bütün bu referansların genel sonucu, küçük mekanik gerilmeler ve su miktarlarında dendrit merkezlerinin oluşmaya başladığı ve daha büyük miktarlarda ise onların tam olarak büyüdüğüdür.

Bizim de incelemelerimize göre elektrik özelliklerinde (elektrik iletkenliği, elektrik yıpranması ve delinmesi) “dendritlerin” genel rolü olduğu önemli yer tutar. Fakat bu düşüncenin su absorpsiyonu için daha geniş ayrıntıları ve mümkün olan etki mekanizmalar (Koritski, 1979, Koykov ve Tsikin, 1968, Sajinin, 1986) referanslarına göre incelenirse: ilk önce poliolefinlerin bir dielektrik gibi elektrik iletkenliğine su absorpsiyonunun etki mekanizmasına bakılmalıdır çünkü girişte söylenildiği gibi elektrik yıpranma ve delinmesinde elektrik iletkenliği genel rol oynamaktadır. Yukarıdaki referanslara göre katı dielektriklerin hacimsel iletkenliği suyun miktarına önemli ölçüde bağlıdır. Dielektriklerde su, hem dielektrik moleküllerinin parçalanmasına hem de kendileri parçalanarak serbest iyonlar oluşturmaya neden olabilir. Bunun sonucunda dielektriğin özel hacimsel direnişi (ρ) suyun miktarına bağlı olarak azalmaktadır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 Asetat selülozunun farklı katkılı su çözeltilerinde (RbCl, CaCl_2) elektrik iletkenliği $\log \gamma$ 'nın permitiviteye bağlılığı

Bu referanslarda bu olayın suyun küçük miktarlarında da geçerli olduğunu gösterilmiştir. Materyale dahil olan suyun miktarı (hidroskobiklik) materyalin kimyasal ve fiziksel yapısına bağlıdır. Eğer materyal suda şişiyorsa, hem de boşluklara sahipse (örn: sap şekilli materyaller) suyun absorpsiyonunun daha büyük olduğu açıktır. O zaman su, materyalin yüzeyinde absorbe edilir. Gerçekten de şişme yüzeyden başlar ve bu durumda su, iletken zincirler oluşturabilir. Örn: selüloz materyalleri için özel direnişin su miktarına bağlılığı aşağıdaki denklemlerle verilmektedir:

$$\rho = \frac{\rho_0 \rho_s k^2}{\rho_s k^2 + \rho_0 v} \quad (3.23)$$

Burada ρ -su absorbe eden maddenin öz direnişi; ρ_0 -nemlenmemiş materyalin öz direnişi; ρ_s -suyun öz direnişi; k - su absorbe eden kanalların uzunluğu; v - absorbe olan suyun miktarı. Bu denklemden görüldüğü gibi su tamamen desorbe edilirse ($v=0$) materyalin öz direnişi önceki öz direnişe dönebilir. Fakat $v=0$ hali, yalnız yüksek sıcaklıklarda uzun süreli kurutma sürecinde oluşturulabilir yani bu şekilde kurutulmamış materyalde belli miktarda su kalabilir. Örneğin, % 0.01-0.1 kütle miktarı kadar polivinilasetat, polistren, politrifoetilene su nüfuz ederken iletkenliği, 10^2 - 10^3 defa artabilir. Bu olay, atmosferdeki suyun etki durumunda da çok güçlüdür.

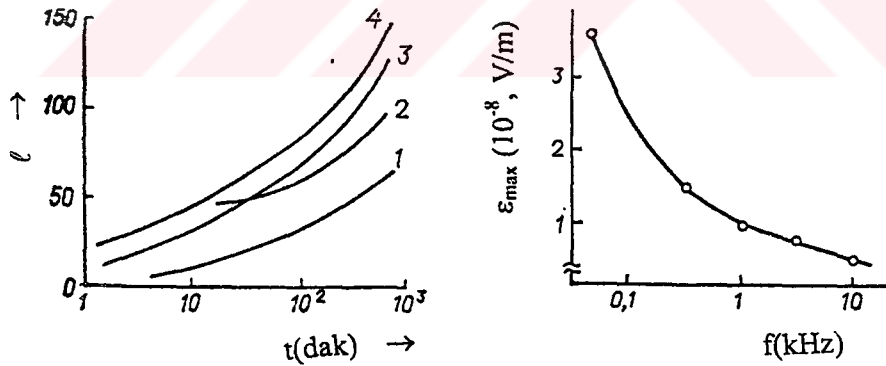
Suyun polimerin dinamik-mekanik özelliklerine, iletkenliğine ve sonradan elektrik dayanıklılığına (ani delinme ve uzun süreli yıpranma) etki mekanizmalarının her iki yolla yani hem iyonojen (iyon oluşturan) maddelerin etkisi (genelde, dielektrik özelliklerini değiştirmek sonucunda iletkenliğin değişmesi), hem de “dendritlerin” oluşması ve büyüyerek mikro ve makro çatlaklara dönüşmesi yoluyla mümkün olduğu düşünülmektedir.

Birinci mekanizma şu şekilde oluşabilir: polimere az miktarda polar katkılar(özel olarak, su) katıldığında bu maddelerin dielektrik katsayısı büyük olduğundan, maddenin permitivitesini artırır, elektron ve diğer yük taşıyıcıların daha da serbestleşmesine neden olur yani, yük taşıyıcılarının sayısını ve mobilitesini artırır. Diğer taraftan iyonlar da oluştururlar. Bu üç faktöre bağlı olarak polimerin iletkenliği artar. Polimerlerin iletkenliğinin iyon karakterli olduğu kanıtlanmıştır. Sonuçta polimeri elektrik alan etkilediğinde yıpranması daha hızlı olur.

İkinci mekanizma ise şu şekilde açıklanabilir: “dendritlerin” oluşma ve büyüme mekanizması net olarak anlaşılmamıştır. Polimer dielektriğinde elektrik alan ve su etkisiyle elektrik ve su dendritleri oluşur. Özel olarak su dendritleri homojen olmayan yerlerde daha hızlı büyürler ve

yüzeydeki kusurlardan ya da hacimsel boşluk ve diğer engellerden başlayarak oluşurlar. Elektrik dendritlerinden farklı olarak, su dendritleri içi boş kanallara benzemezler ve içerileri su ile dolmuş küçük boşluklardır. Bundan dolayı, numune kurutulduğunda bu boşluklar kaybolur ve sonradan sıcak suya daldırıldığında yeniden oluşur. Fakat su dendritlerinin boyutları elektrik dendritlerinin boyutlarından küçüktür. Dendritlerin boyutları, numunede var olan iyonların sayısı arttıkça artar. Aynı zamanda mekanik gerilme altında da dendritlerin sayısı ve boyutları artar. Bu, özel olarak iç gerilmeler hakkında söylenilebilir. Dendritlerin oluşma mekanizması çok karışıktır ve bunların oluşması için üç mekanizma söylenilir. Bunlardan en önemlisi numunede farklı faktörlerin etkisinden dolayı mekanik hasarlar oluşur. Polimer-su sınırında yüzey kuvvetlerinin etkisi altında polimerin çatlaması kolaylaşır. Gerçekten de literatürde deneylerden polimerle su dendritleri sınırında çok yüksek mekanik gerilmelerin oluştuğu gözlenilmiştir. Diğer araştırmacılar, su dendritlerinin büyümesini elektrik alan ve diğer faktörlerin etkisi altında kimyasal potansiyelin değişmesi ile ve bunun sonucunda etkinin en büyük yerlerinde suyun konsantrasyonunun artması ile açıklamışlardır.

Üçüncü mekanizmaya göre, su dendritlerinin artmasında polimerlerdeki kimyasal yapı hasarlarının önemli rolü olmasıdır(şekil 3.9). Burada dendritlerin zaman ve polimer ortamına bağlılığı verilmiştir.



Şekil 3.9 Polietilende alternatif gerilimin etkisi altında oluşan su dendritlerinin l uzunluğunun etki zamanı t ' e bağlılığı ($f=3$ kHz, $U=5$ kV); 1-numune suya; 2-KCl çözeltisine 3-NaCl, 4-BaCl₂ çözeltisine daldırıldığında

Çoğu yazarın araştırmalarına göre örneğin, kablolardaki dendritler elektrik alanının etkisi altında polimere suyun ve diğer sıvıların geçmesiyle ilgilidir.

Elektrik ve su dendritlerinin oluşma şartları farklıdır. Elektrik dendritleri, deşarj gerilimlerine uygun elektrik gerilimlerinde oluşmaya başlar, su dendritleri ise bu gerilimlerin daha düşük değerlerinde oluşmaya başlar. Numunenin tam delinmesi su dendritlerinin sonundan başlayarak elektrik dendritinin oluşması nedenindendir.

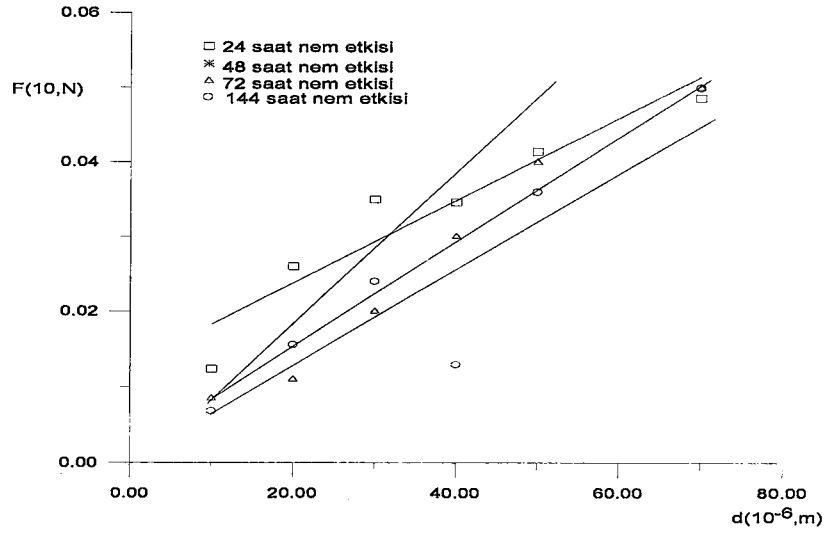
Bize göre, deneylerimizde gözlenilen mekanik ve elektrik yıpranmasına nemin etkisi, her iki nedendendir yani, hem iyon oluşturanların dielektrik özelliklerinin değişmesi, hem de su dendritlerinin oluşması, büyümesi ve gelişmesi nedenlerindendir.

Bu durumda yukarıda söylenilen yazarlardan farklı olarak önemli bir olayı belirtmek gerekir: etki derecesinin az olmasına rağmen suyun en düşük değerlerinde bile su, hem dinamik-mekanik özellikleri, hem de elektrik özellikleri etkiler. Zaman geçtikçe bu etki yavaş, zayıf bir eksponante şeklinde büyümeye devam eder ve yukarıdaki yazarları desteklemektedir.

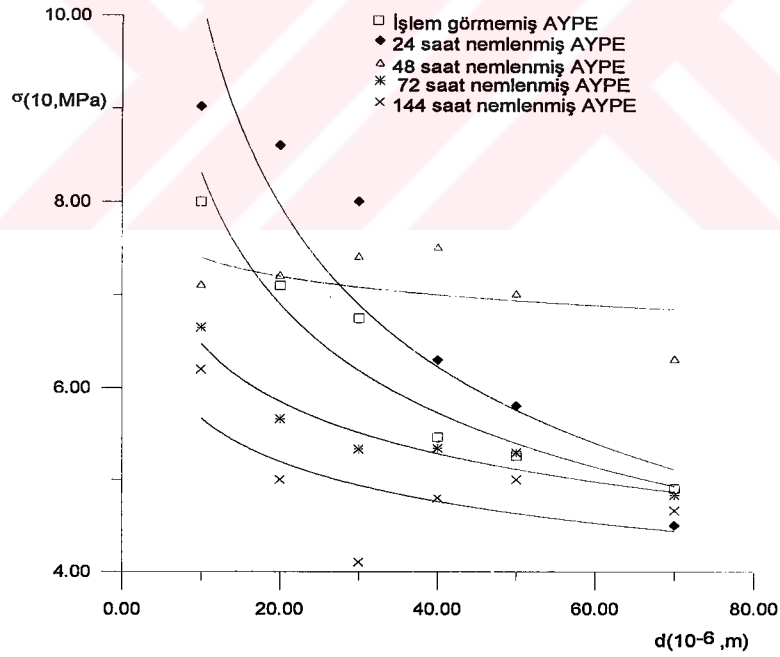
Deneysel sonuçların ayrıntıları izah edilirse: 1)3.11, 3.12, 3.14, 3.17, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25, 3.264, 3.27, no'lu grafiklerinden görüldüğü gibi suyun ve numune kalınlığının E ve σ 'ya çok güçlü etkisi görülmemektedir fakat 3.13 no'lu grafikte yıpranma için gerekli olan işin (A 'nın) kalınlığa bağlı olarak önemli ölçüde değiştiği görülmektedir; yani önemli olan yıpranma için gerekli olan işin miktarıdır; 2) Kalınlık arttıkça E 'nin ve σ 'nın değerleri genelde azalmaktadır. Fakat σ ve E 'nin daha büyük değerlerinde bu etki gitgide sabitleşmektedir. σ 'nın t 'e bağlılık grafiğinden görüldüğü gibi nemin belli miktarlarına kadar (10-20 saat nemlendirme) kırılma gerilmesi biraz artmaktadır, sonra ise azalmaktadır. Bu, önemli bir deneysel sonuçtur ve açıklaması şu şekildedir: mekanik ve elektrik yıpranmalarının polimerin yüzeyinden başlayarak oluştuğu düşüncesine varılmıştır.

Diğer taraftan polimeri su etkilerken önce şişme olayı, sonra ise çözülme gerçekleşir. Polimer kötü çözülürse yüzeyde şişme meydana gelir ve kusurlar yüzeyde oluşur. Sonraki hacimsel nemlendirme çok yavaş hızla oluşur. Bu da bizim yaptığımız deneylerle desteklenmiştir. Gerçekten de, önce yüzeyde çok küçük bir kalınlıkta su absorpsiyonuna uğramış kat oluşur ve bütün yıpranma olaylarını da genelde bu kat tayin eder.

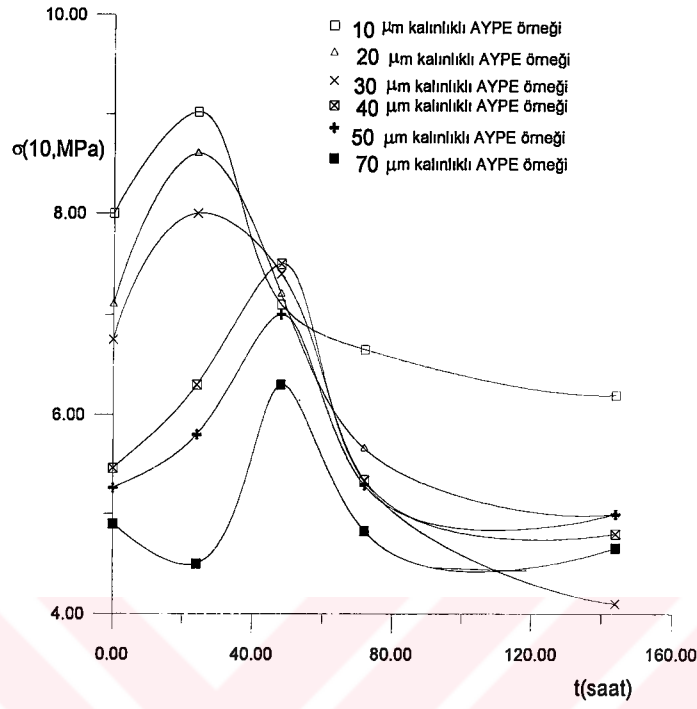
3.24, 3.25, 3.26, 3.27 no'lu grafik ve 3.3 ve 3.4 no'lu çizelgelerden görüldüğü gibi UV ve nemin polimerin dinamik-mekanik ve elektrik özelliklerine aynı anda etkileri ayrı ayrı etkilerde olduğu gibi polimer özelliklerini olumsuz yönde etkiler. Fakat bu halde basit süperpozisyon oluşmamaktadır.



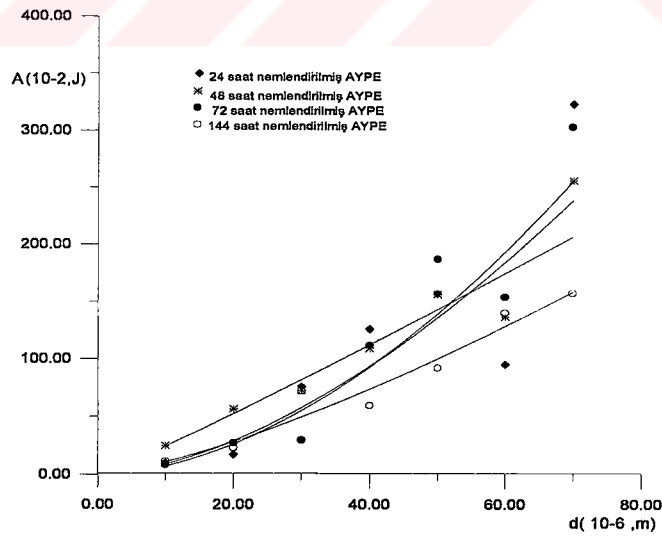
Şekil 3.10 Kırılmadaki maksimum yükün filmin kalınlığına bağlılığı



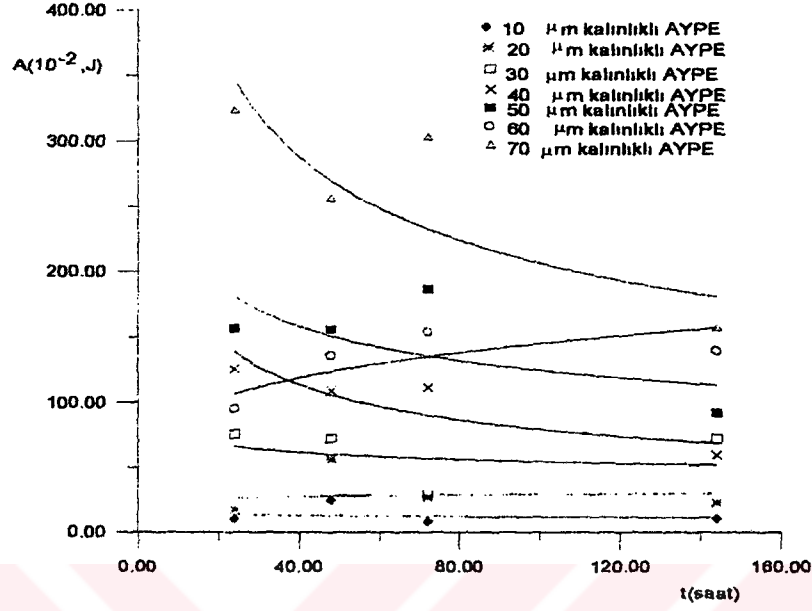
Şekil 3.11 Farklı süreli nemlendirilmiş ve nemlendirilmemiş AYPE örneklerinin kırılma gerilmesinin filmin kalınlığına bağlılığı



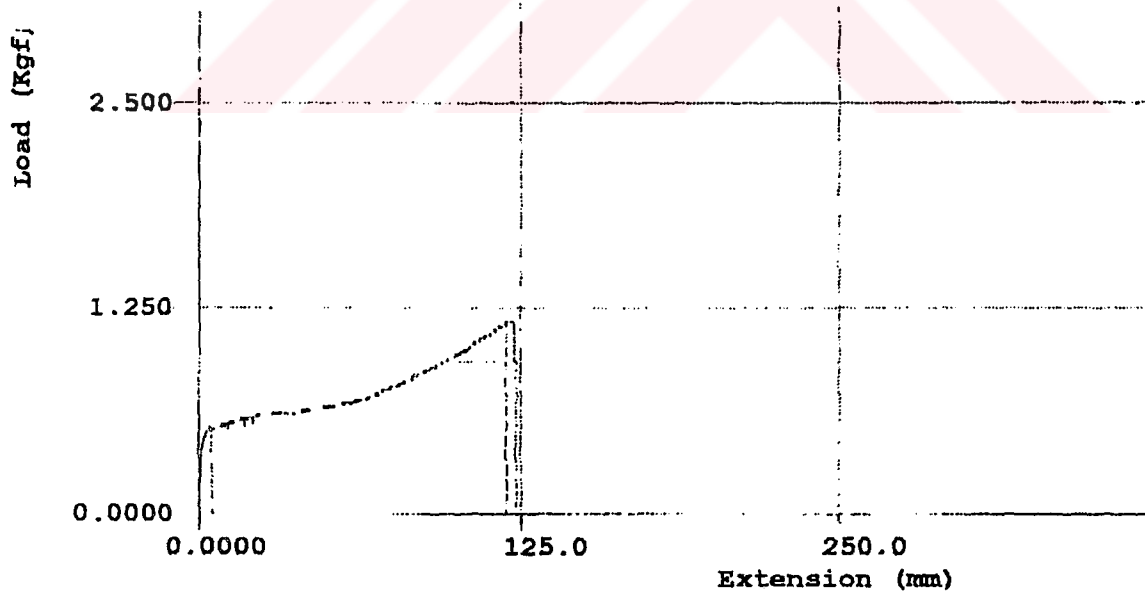
Şekil 3.12 Farklı kalınlıklı AYPE örneklerinin kırılma gerilmesinin nemlendirme zamanına bağlılığı



Şekil 3.13 Farklı süreli nemlendirilmiş AYPE örneklerinin kırılması için gerekli olan işin filmin kalınlığına bağlılığı

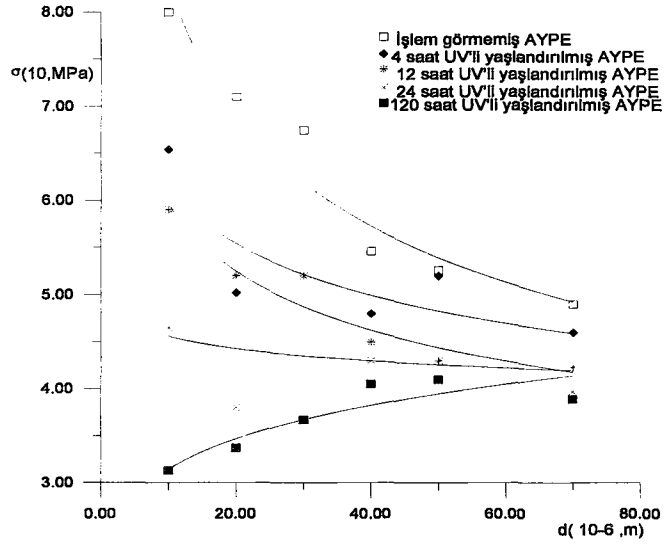


Şekil 3.14 Farklı kalınlıklı AYPE örneklerinin kırılması için gerekli olan işin nemlendirme zamanına bağlılığı

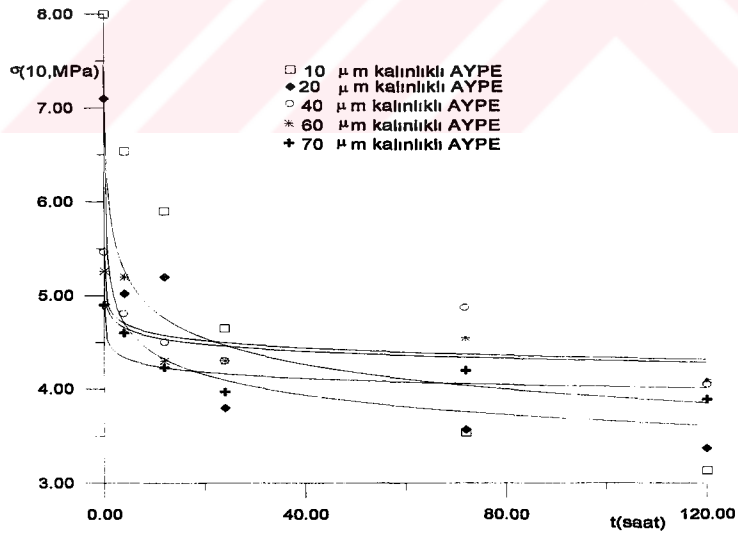


Rm	Agt	At	Rel	Ae	Work Done	Sample Width
kgf/mm ²	%	%	kgf/mm ²	%	kgf-mm	mm
2.334	474.7	490.6	1.011	16.12	92.72	10.0000

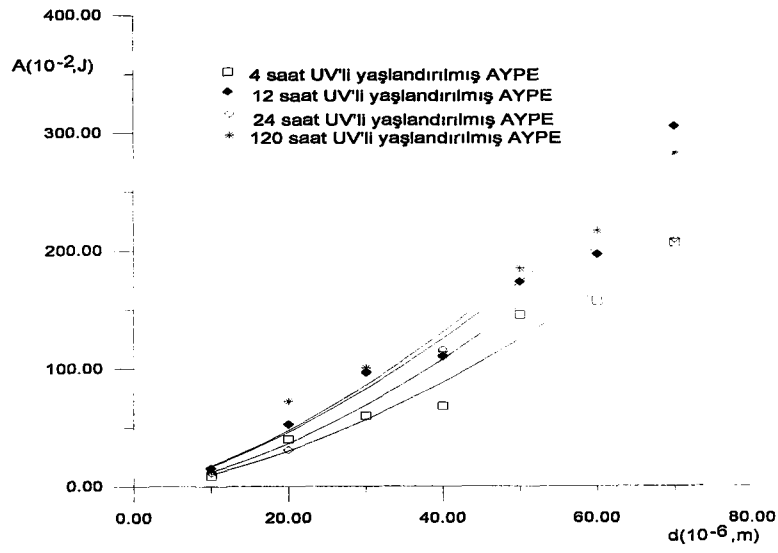
Şekil 3.15 24 saat nemlendirilmiş AYPE için tipik çekme eğrisi



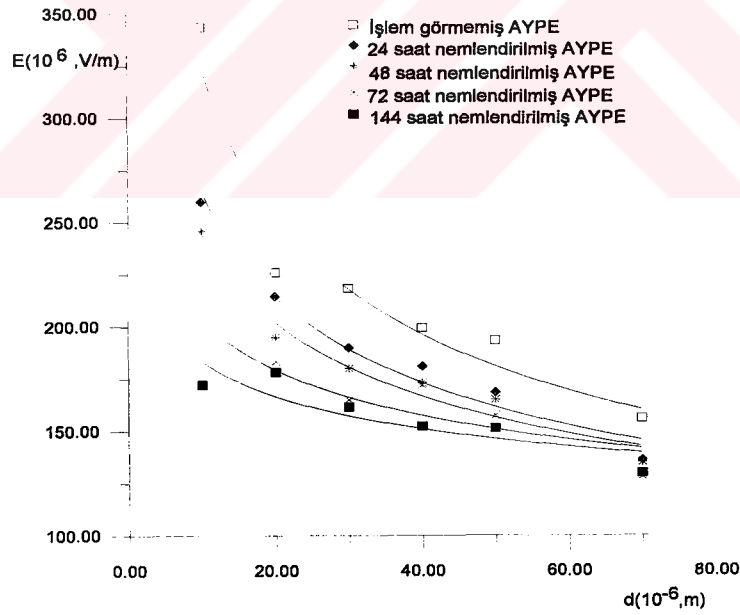
Şekil 3.16 Farklı süreli UV'li yaşlandırılmış AYPE örneklerinin kırılma geriliminin filmin kalınlığına bağlılığı



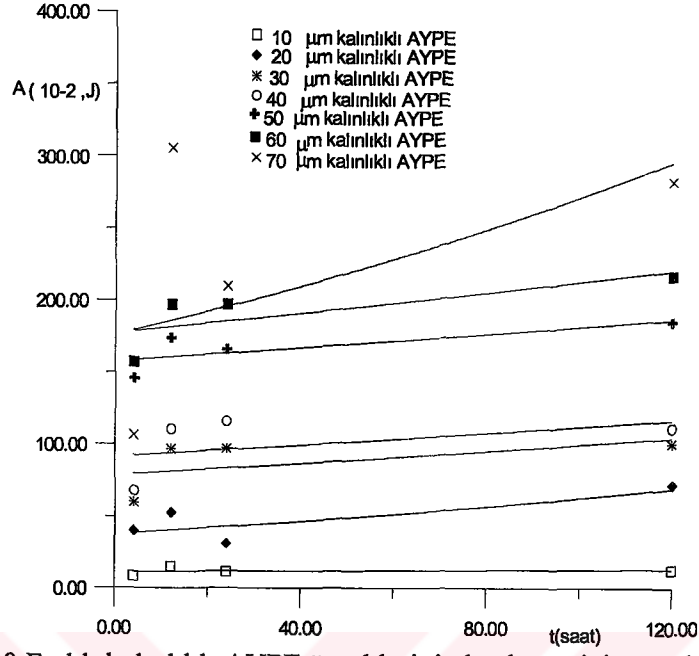
Şekil 3.17 Farklı kalınlıklı AYPE örneklerinin kırılma geriliminin UV'li yaşlandırılma zamanına bağlılığı



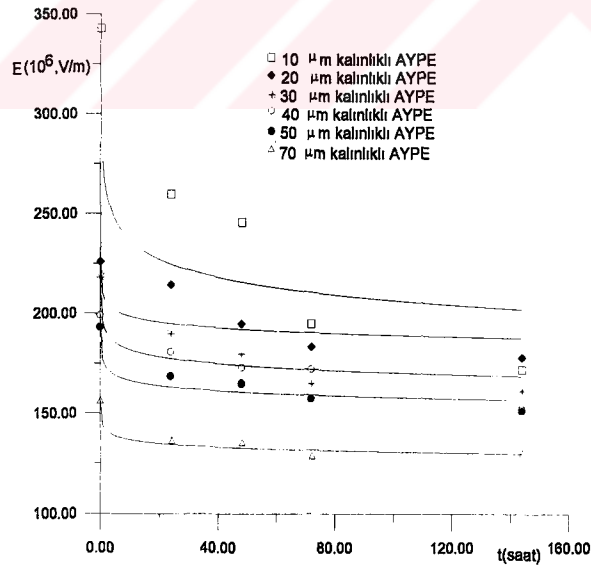
Şekil 3.18 Farklı süreli UV'li yaşlandırılmış AYPE örneklerinin kırılması için gerekli olan ışın filmin kalınlığına bağlılığı



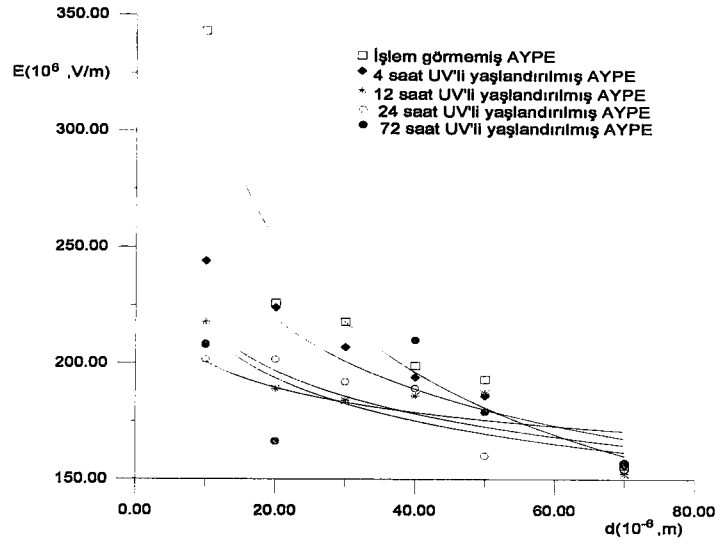
Şekil 3.19 Farklı süreli nemlendirilmiş ve nemlendirilmemiş AYPE örneklerinin elektrik delinme alanının filmin kalınlığına bağlılığı



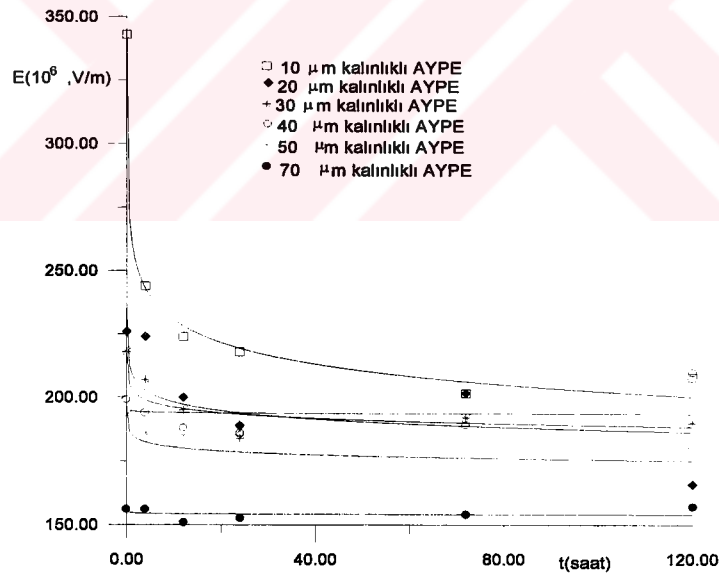
Şekil 3.20 Farklı kalınlıklı AYPE örneklerinin kırılması için gerekli olan işin UV'li yaşlandırma zamanına bağlılığı



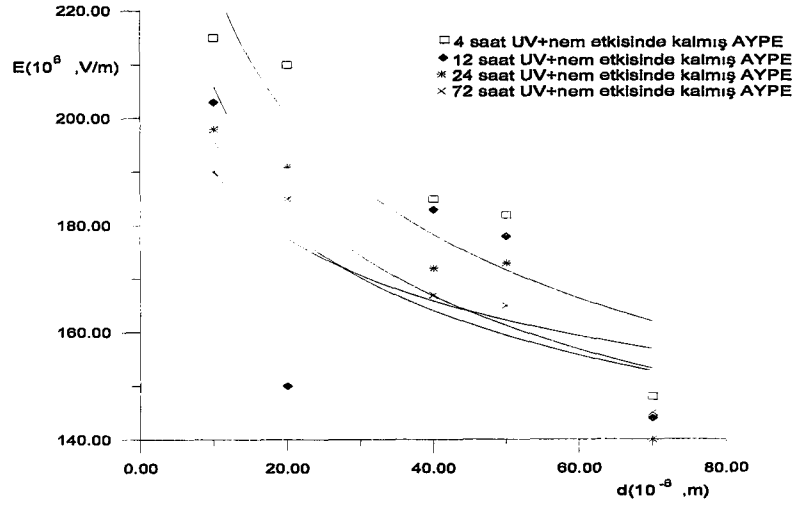
Şekil 3.21 Farklı kalınlıklı AYPE örneklerinin elektrik delinme alanının nemlendirme süresine bağlılığı



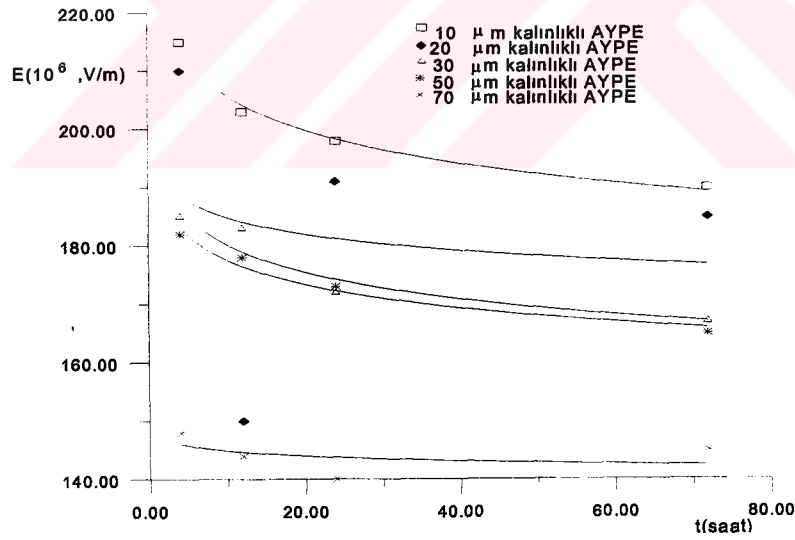
Şekil 3.22 Farklı süreli UV'li yaşlandırılmış AYPE örneklerinin elektrik delinme alanının filmin kalınlığına bağlılığı



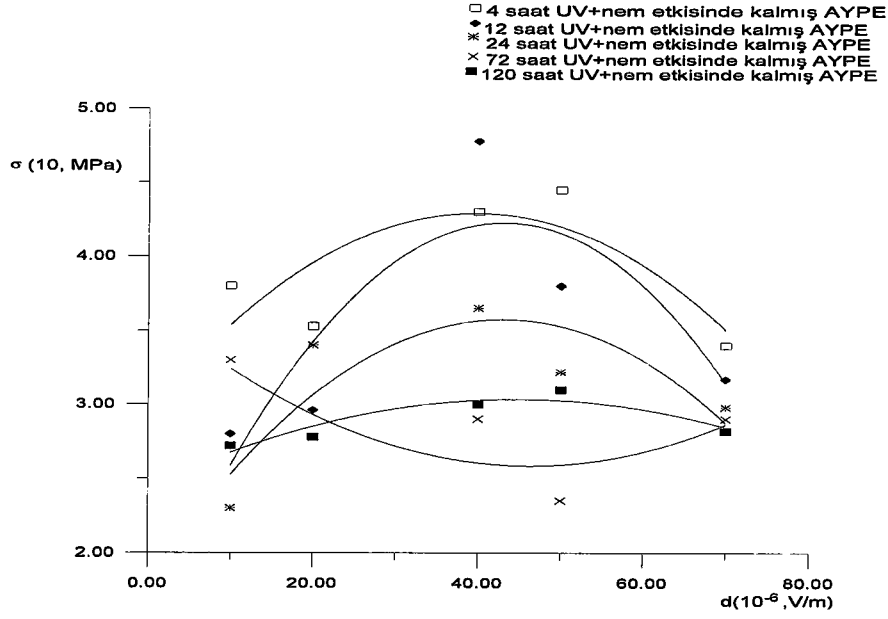
Şekil 3.23 Farklı kalınlıklı AYPE örneklerinin elektrik delinme alanının UV ile yaşlandırılma zamanına bağlılığı



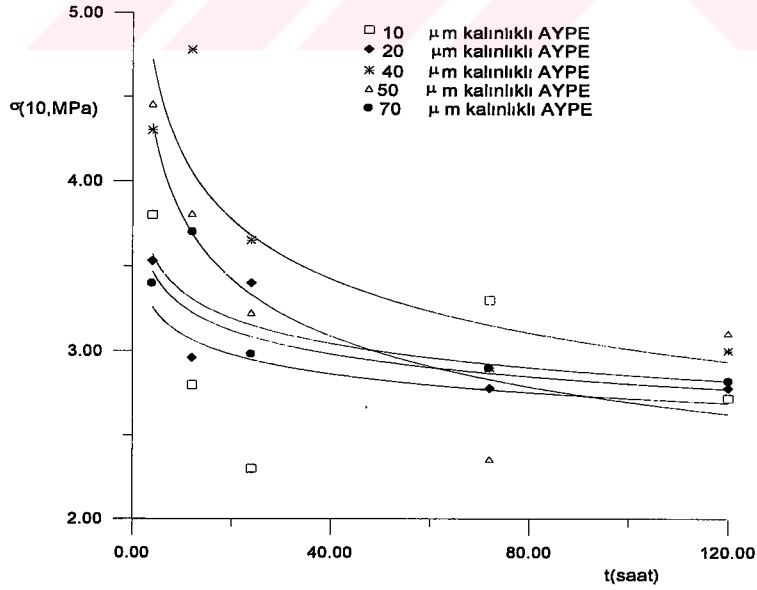
Şekil 3.24 Aynı anda nem ve UV etkisine bırakılmış farklı kalınlıklı AYPE örneklerinin elektrik delinme alanının kalınlığa bağlılığı



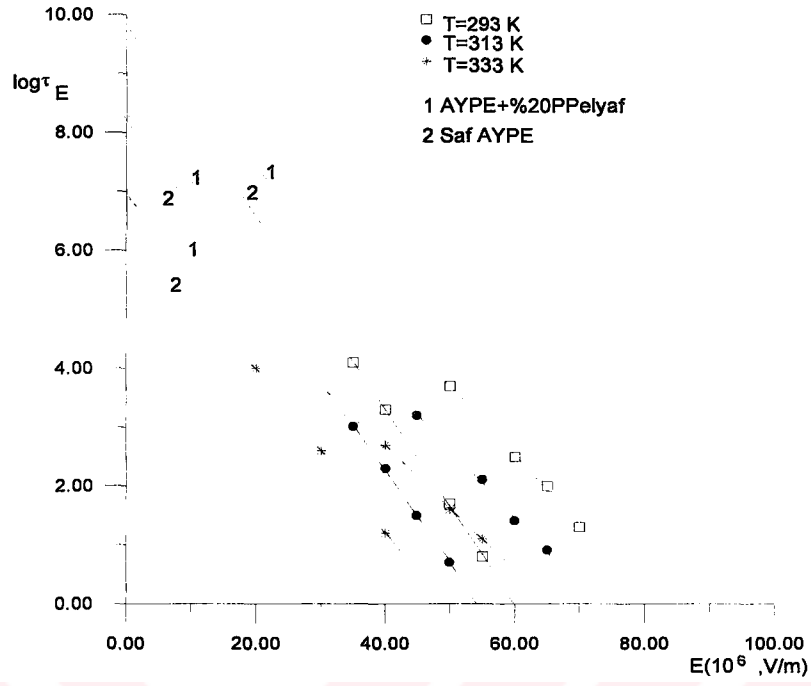
Şekil 3.25 Farklı kalınlıklı AYPE örneklerinin elektrik delinme alanının aynı anda nem ve UV etki süresine bağlılığı



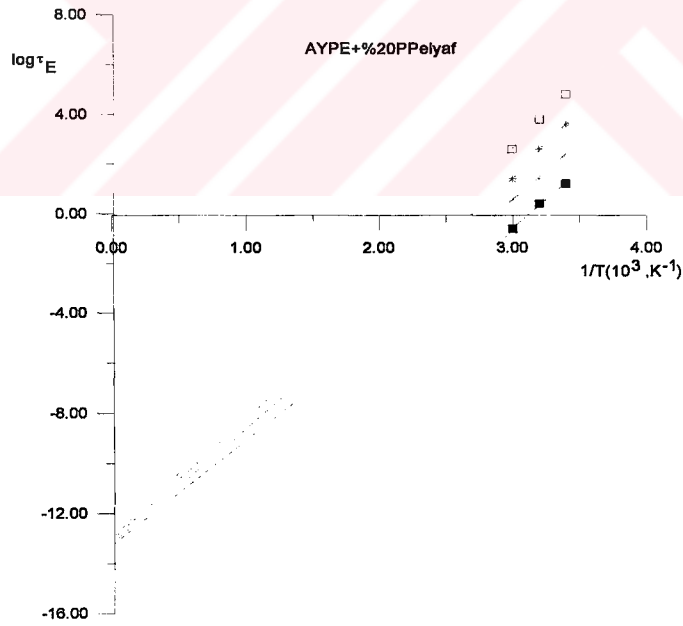
Şekil 3.26 Aynı anda UV ve nem etkisindeki AYPE örneklerinin kırılma gerilmesinin filmin kalınlığına bağlılığı



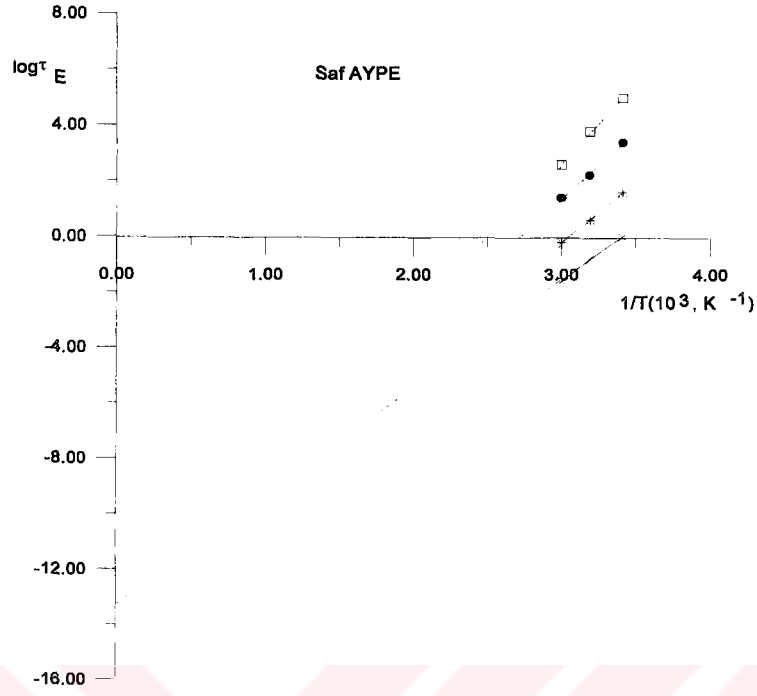
Şekil 3.27 Farklı kalınlıklı AYPE örneklerinin kırılma gerilmesinin aynı anda nem ve UV etki süresine bağlılığı



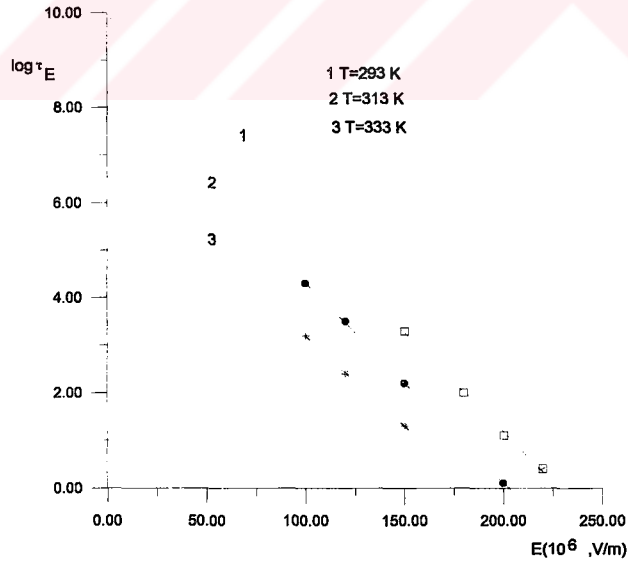
Şekil 3.28(a) AYPE ve AYPE+%20PP elyaf kompozitinin farklı sıcaklıklarda elektrik delinme yaşam ömrünün elektrik alan şiddetine bağlılığı



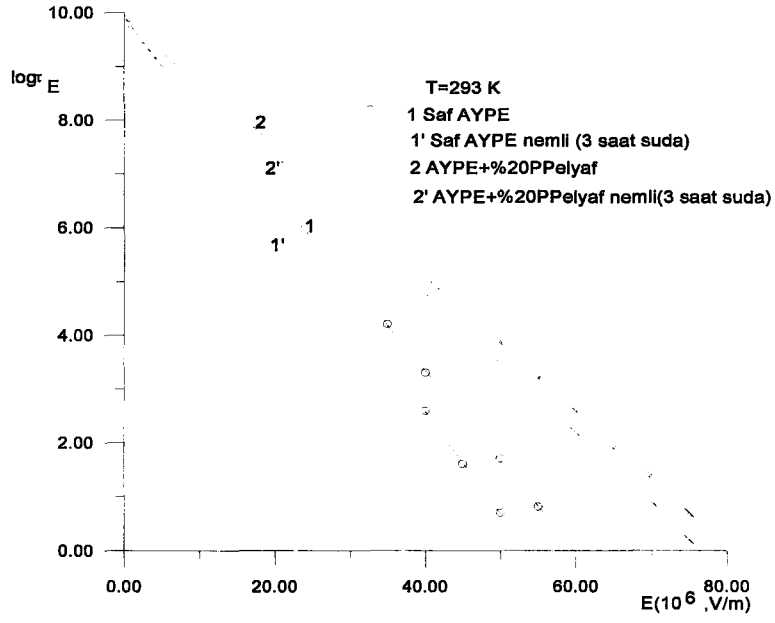
Şekil 3.28(b) AYPE+%20PP elyaf kompozitinin farklı sıcaklıklarda elektrik delinme yaşam ömrünün $1/T$ orantılılığı



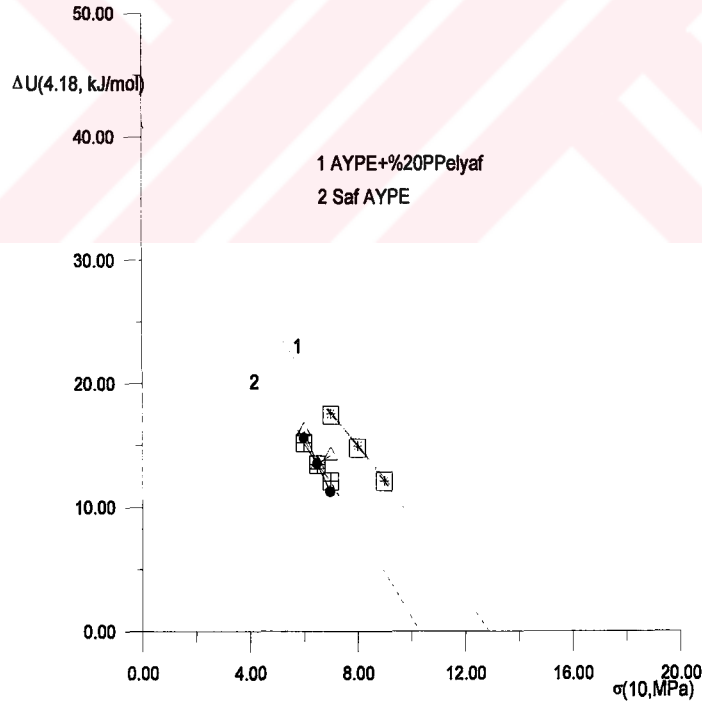
Şekil 3.28(c) Saf AYPE'nin elektrik delinme yaşam ömrünün $1/T$ orantılılığı



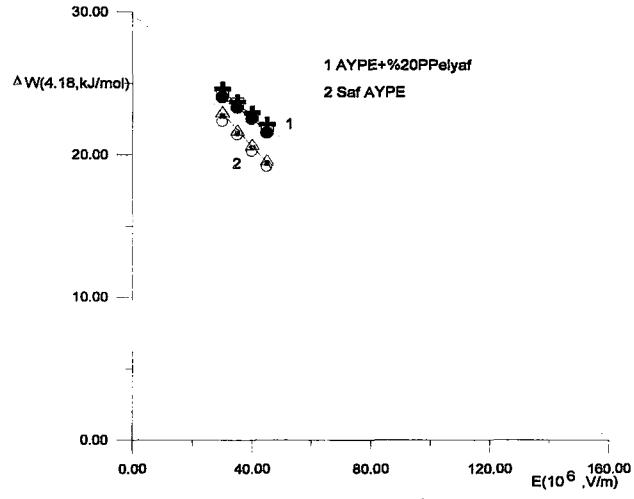
Şekil 3.29 Oryente olmuş AYPE filminin elektrik delinme yaşam ömrünün elektrik alan şiddetine bağlılığı



Şekil 3.30 Saf AYPE ve AYPE+%20PP elyaf kompozitinin elektrik delinme yaşam ömrünün elektrik alan şiddeti orantılılığına nemin etkisi



Şekil 3.31 Saf AYPE ve AYPE+%20PP elyaf kompozitinin kırılma aktivasyon enerjilerinin σ 'a bağlılığı



Şekil 3.32 Saf AYPE ve AYPE+%20PP elyaf kompozitinin elektrik delinme aktivasyon enerjisinin elektrik alan şiddetine bağılılığı

Çizelge 3.2 Orijinal AYPE'nin elektrik delinme özelliklerine nemin etkisi

Örneklerin kalınlığı	10 μm	20 μm	30 μm	40 μm	50 μm	70 μm
Örnekler	E, 10^6 V/m	E, 10^6 V/m	E, 10^6 V/m	E, 10^6 V/m	E, 10^6 V/m	E, 10^6 V/m
AYPE İşlem görmemiş	343.7	226	218.3	199.4	193.5	156
AYPE t=24 saat $T_{\text{buh}}=50^\circ\text{C}$	260	214.5	190	181	168.5	136
AYPE t=48 saat $T_{\text{buh}}=50^\circ\text{C}$	246	195	180	173	165	135
AYPE t=72 saat $T_{\text{buh}}=50^\circ\text{C}$	195	178.2	165	172	157.4	128.2
AYPE t=144 saat $T_{\text{buh}}=50^\circ\text{C}$	172.2	183.4	161.5	152.3	151.4	129.8

Çizelge 3.3 Orijinal AYPE'nin dinamik-mekanik özelliklerine nemin etkisi

Örneklerin kalınlığı	10 μm	20 μm	30 μm	40 μm	50 μm	70 μm
Örnekler	$\sigma, 10$ MPa	$\sigma, 10$ MPa	$\sigma, 10$ MPa	$\sigma, 10$ MPa	$\sigma, 10$ MPa	$\sigma, 10$ MPa
AYPE İşlem görmemiş	8	7.1	6.75	5.46	5.26	4.9
AYPE t=24 saat $T_{\text{buh}}=50^\circ\text{C}$	9.02	8.6	8	6.3	5.8	4.5
AYPE t=48 saat $T_{\text{buh}}=50^\circ\text{C}$	7.1	7.2	7.4	7.5	7	6.3
AYPE t=72 saat $T_{\text{buh}}=50^\circ\text{C}$	6.65	5.66	5.33	5.34	5.29	4.83
AYPE t=144 saat $T_{\text{buh}}=50^\circ\text{C}$	6.2	5	4.1	4.8	5	4.66

Çizelge 3.4 Orijinal AYPE'nin dinamik-mekanik özelliklerine uv ve nemin aynı anda etkisi

Örneklerin kalınlığı	10 μm	20 μm	40 μm	50 μm	70 μm
Örnekler	$\sigma, 10 \text{ MPa}$	$\sigma, 10 \text{ MPa}$	$\sigma, 10 \text{ MPa}$	$\sigma, 10 \text{ MPa}$	$\sigma, 10 \text{ MPa}$
AYPE İşlem görmemiş	8	7.1	5.46	5.26	4.9
AYPE t=4saat UV+nem	3.8	3.53	4.3	4.45	3.4
AYPE t=12 saat UV+nem	2.8	2.96	4.78	3.8	3.17
AYPE t=24 saat UV+nem	2.3	3.4	3.65	3.22	2.98
AYPE t=72 saat UV+nem	3.3	2.78	2.9	2.35	2.9
AYPE t=120 saat UV+nem	2.72	2.78	3	3.1	2.82

Çizelge 3.5 Orijinal AYPE'nin elektrik delinme özelliklerine UV ve nemin aynı anda etkisi

Örneklerin kalınlığı	10 μm	20 μm	40 μm	50 μm	70 μm
Örnekler	$E, 10^6 \text{ V/ m}$	$E, 10^6 \text{ V/ m}$	$E, 10^6 \text{ V/ m}$	$E, 10^6 \text{ V/ m}$	$E, 10^6 \text{ V/ m}$
AYPE İşlem görmemiş	343.7	226	199.4	193.5	156
AYPE t=4saat UV+nem	215	210	185	182	148
AYPE t=12 saat UV+nem	203	150	183	178	144
AYPE t=24 saat UV+nem	198	191	172	173	140
AYPE t=72 saat UV+nem	190	185	167	165	145

Çizelge 3.6 Orijinal AYPE'nin elektrik delinme özelliklerine UV'nin etkisi

Örneklerin kalınlığı	10 μm	20 μm	30 μm	40 μm	50 μm	70 μm
Örnekler	E, 10^6 V/ m	E, 10^6 V/ m	E, 10^6 V/ m	E, 10^6 V/ m	E, 10^6 V/ m	E, 10^6 V/ m
AYPE İşlem görmemiş	343.7	226	218.3	199.4	193.5	156
AYPE t=4saat UV etkisi	244	224	207	194	186	156
AYPE t=12 saat UV etkisi	224	200	195	188	185	151
AYPE t=24 saat UV etkisi	218	189	184	186	187	152.5
AYPE t=72 saat UV etkisi	201.6	201.7	192	189	159.8	154.1
AYPE t=120 saat UV etkisi	208	166	106.6	210	179	157

Çizelge 3.7 Orijinal AYPE'nin dinamik-mekanik özelliklerine UV'nin etkisi

Örneklerin kalınlığı	10 μm	20 μm	30 μm	40 μm	50 μm	70 μm
Örnekler	σ ,10 MPa	σ ,10 MPa	σ ,10 MPa	σ ,10 MPa	σ ,10 MPa	σ ,10 MPa
AYPE İşlem görmemiş	8	7.1	6.75	5.46	5.26	4.9
AYPE t=4saat UV etkisi	6.54	5.02		4.8	5.2	4.6
AYPE t=12 saat UV etkisi	5.9	5.2	5.2	4.5	4.3	4.23
AYPE t=24 saat UV etkisi	4.65	3.8	5.2	4.3	4.3	3.97
AYPE t=72 saat UV etkisi	3.54	3.57	2.62	4.87	4.55	4.2
AYPE t=120 saat UV etkisi	3.13	3.37	3.67	4.05	4.1	3.89

Çizelge 3.8 Orijinal AYPE'nin çekme deneylerine nemin etkisi

Örneklerin Kalınlığı	10 µm	20 µm	30 µm	40 µm	50 µm	60 µm	70 µm
Örnekler	$A,10^{-2}J$	$A,10^{-2}J$	$A,10^{-2}J$	$A,10^{-2}J$	$A,10^{-2}J$	$A,10^{-2}J$	$A,10^{-2}J$
AYPE 24 saat nemlenmiş	10.575	17.475	75.7	125.7	157.02	95.225	323.145
AYPE 48 saat nemlenmiş	24.975	56.505	72.455	109.07	156.14	136.56	256.01
AYPE 72 saat nemlenmiş	8.8125	27.675	29.525	111.675	186.825	154.125	302.81
AYPE 144 saat nemlenmiş	11.234	23.535	72.12	59.55	92.195	140	157.135

Çizelge 3.9 Orijinal AYPE'nin çekme deneylerine UV ve nemin aynı anda etkileri

Örneklerin Kalınlığı	10 µm	20 µm	30 µm	40 µm	50 µm	60 µm	70 µm
Örnekler	$A,10^{-2}J$	$A,10^{-2}J$	$A,10^{-2}J$	$A,10^{-2}J$	$A,10^{-2}J$	$A,10^{-2}J$	$A,10^{-2}J$
AYPE 4 saat UV'li nemlenmiş	8.717	39.99	59.785	68.04	145.65	157.25	180
AYPE 12 saat UV'li nemlenmiş	15.165	52.57	96.645	110.52	173.55	197.1	305.6
AYPE 24 saat UV'li nemlenmiş	11.405	30.89	96.985	116.05	165.65	196.9	209.5
AYPE 48 saat UV'li nemlenmiş	12.814	72	100.5	111.65	185.1	217.15	283

Çizelge 3.10 Elektrik dayanıklılığının kalınlığa bağlılığı

Kalınlık,mm	0.0005	0.01	0.02	0.05	0.08	0.1
Elektrik İstikrarı MV/m	49.5	28.3	16.7	9.62	7.87	7.25

4. SONUÇLAR

1)AYPE örneklerinde sıcaklık arttıkça mekanik gerilme ve elektrik delinme alanının azaldığı gözlenilmiştir ve bu olay termofluktasyon mekanizmasına göre açıklanmıştır.

2)Ekstruzyon yöntemi ile yapılmış (oryente olmuş) ince filmlerin dinamik-mekanik ve elektrik özelliklerinin kalınlığa bağlılığı deneysel olarak incelenmiştir. Kalınlığa bağlı olarak σ ve E 'nin azalmasının(dayanıklılığın azalması), birim hacme düşen kusurların konsantrasyonunun kalınlığa bağlı olarak artması nedeniyle olduğu açıklanmıştır.

3)UV'nin ve nemin en küçük miktarlarına bağlı olarak, sürekli yıpranma için deneysel araştırmalar yapılmış, mümkün olan teorik tartışmalar verilmiştir.

4)UV ışınlarının etkisi altında AYPE'nin mekanik gerilme ve ani elektrik delinme hızlarının arttığı gözlenilmiştir.

UV ışınlarının etkisi altında polimer sisteminde ana zincirlerin ve yandaş gruplardaki bağların kırılması ve serbest radikallerin meydana gelmesi, zincir boyu elektronların migrasyonu mekanizmalarının geçerli olduğu sonucuna varılmıştır.

5)Polimer nem ortamında kaldığında nemin bütün aşamalarında yıpranma hızının arttığı gözlenilmiştir. Literatürde nemin etkisine ait olan mekanizmalar incelenmiş ve bunların tamamını kapsayan bir mekanizma kabul edilmiştir. Nem, hem iyon oluşturan bir katkı gibi hem de su dendritleri meydana getiren neden olarak kabul edilmiştir. Bu iki nedenden dolayı polietilenin dielektrik, sonuçta elektrik iletkenlik özellikleri değiştiğinden ve polimer-su sınırında iç mekanik gerilmeler olduğundan, polimerin hem mekanik hem de elektrik yıpranmalarının hızlandığı gözlenilmiştir.

6)Nemin belli oranlarına kadar yüzeyde bir su yapılaşması olduğundan (örneğin, su doldurucu faktör gibi) önce özellikler az miktarda iyileşmekte ve sonradan ise polimer yüzeyinin şişmesi ve su difüzyonunun hacimsel devam etmesi sonucunda yapıdaki iç gerilmeler, kusurlar, dendritler v.s. sayısı çoğaldığından polimer hızla yıpranmaktadır.

7)UV ışınlarının ve nemin aynı anda etkileri sürecinde de yıpranma hızı yukarıdaki maddelerde gösterilen nedenlerden artmaktadır, fakat bizim deneylerde bu iki faktörün süperpozisyonu gözlenilmemiştir.

8)Polimerin dinamik-mekanik ve elektrik özelliklerine su absorpsiyonunun etki mekanizmalarının AYPE+%20PP elyaf kompozitlerinde de geçerli olduğu deneysel olarak kanıtlanmıştır.



KAYNAKLAR

- Akar, A. (1989), Polimer Kimyasına Giriş, İ.T.Ü matbaası, İstanbul.
- Abdullaev G.B., Ibragimov N.I. (1967), "Investigation of Charge Transfer State in Selenium by the Electronic Resonance Method", The Physics of Selenium and Telenium, :312-334.
- Abdullaev G.B., Ibragimov N.I., Ibadov A.C. (1969), "Dynamics of the Destruction of the Charge Transfer States in Selenium", 11:3-11.
- Abdullaev G.B., Ibragimov N.I., Ibadov A.K. (1970), "Dissociation of Paramagnetic Centers in Selenium", Soviet Physics Semiconductors, :41-76.
- Aleksandrov A.P, Jourkov S.N. (1933), Brittle Fracture, Gosteortekhnizdat, Moskova(Rusça).
- Anderson B.C., Imanishi Y. (1989), Progress in Pacific Polymer Science, Springer-Verlag.
- ASTM Standarts, "Test Methods for Time-to- Time Failure of Plastic Pipe Under Constant Internal Pressure
- Bagirov M.A., Abasov S.A., Rahimov Y.H., Safiev E.S., İsmailov I.M. (1982),"The Effect of Mechanical Load on the Kinetics of the Electrical Destruction Process of Polymer Films at Different Temperatures", Izv. An. Azerb. SSR, Seriya FTIMN, 1:74-79.
- Buesche F. (1957), "Tensile Strength of Plastics Below the Glass Temperature", Journal of Applied Physics, 29, 8:1231-1234
- Campbell I.M. (1997), Introduction to Synthetic Polymers, Oxford, New York.
- Champion J.V., Dodd S.J. (1998), "An Assesment of the Effect of Externally Applied Mechanical Stress and Water Absorption on the Electrical Tree Growth Behaviour in Glassy Epoxy Resins", Journal of Physics D: Applied Physics, 32:305-316.
- Danjaji I.D., Nawang R., Ishiaku U.S., Ismail H., Mohdışhak Z.A. (2001), "Sago Starch-Filled Lineer Low Density Polyethylen (LLDPE) Films: Their Mechanical Properties and Water Absorption", Journal of Applied Polymer Science, 79:29-37.
- Eisele U. (1990), Introduction to Polymer Physics, Springer-Verlag.
- Emanuel N.M., Buçaçenko A.L. (1982), Polimerlerin Yıpranma ve Stabilizasyonunun Kimyasal Fiziği, Nauka, Moskova.
- Fischer E.W. (1976), "Structure of Amorphous Organic Polymers in Bulk", Proc. Conf. Non-Crystalline Solids, Clausthal-Zellerfeld.
- Grassie N., Scott G. (1985), Polymer Degradation and Stabilization, Cambridge University Press.
- Guiller J. (1985), Polymer Photophysics and Photochemistry: An Introduction to the Study of Photoprocesses in Macromolecules, Cambridge University Press.
- Gul V.Y. (1978), Polimerlerin Yapısı ve İstikrarı, Kimya, Moskova.
- Hsiao C.C. (1959), J.Appl. Phys., 30, 1492, Polymer Fracture, Kaucsh H.H. (1987), Springer-Verlag, Berlin.

Ifwarson H., Aoyama K. (1998), "Results and Experiences from Tests on Polyolefin Pipes Exposed to Chlorinated Water", *Plastics Pipeline Systems for the Millenium* 14-17 September 1998, Svenska Mössan Centre Göteborg, Sweden, Conference Papers.

Janson L.E (1996), *Plastic Pipes for Water Supply and Sewage Disposal*, Borealis, sven Axelsson AB/Affisch and Reklamtryak AB, Boras.

Kelah A.A, Noet A. (1990), *Fuctionalized Polymers and Their Applications*, Chapman and Hall.

Keller A. (1955), *J. Polymer Science*, 15:32-49, *Polymer Fracture*, Kausch H.H.(Der.),1987, Springer-Verleg Berlin.

Kirilova E.I., Şulgina E.S. (1988), *Termoplastların Yıpranması ve Stabilizasyonu*, Kimya, Leningrad.

Koritski Y.V. (1979), *Dielektriklerin Fiziki Temelleri*, Energia, Moskova.

Koykov S.N., Tsikin K.N. (1968), *Katı Dielektriklerin Elektrik Yıpranması*, Energia, Leningrad.

Mamedov S.V., Abdullaev G.B., Ibragimov N.I. (1966), "ESR Study of Behaviour of Oxygen in Selenium", *Phys. Stat. Sol.*, 16:113.

Mccrum N.G., Buckley C.P., Bucknall C.B. (1997), *Principles of Polymer Engineering*, Oxford, New York.

Nicholson J.W. (1997), *The Chemistry of Polymers*, RSC Paperbacks.

Rahimov Y.H., Mamedov S.V., Abasov S.A., Alekperov V.A. (1988), "High Electrical Field Effect on Molecular Mechanism of Polyethylene Destruction", *DAN Azerb. SSR*, VXLII,5: 40-43

Sajinin .B.I. (1986), *Polimerlerin Elektrik Özellikleri*, Kimya, Leningrad.

Stevens M.P. (1990), *Polymer Chemistry: An Introduction*, Oxford, New York.

Tager A. (1978), *Physical Chemistry of Polymers*, Mir Publishers, Moskova.

Tobolsky A.V., Eyring H. (1943), *J. Chem. Phys.*, 11,125, *Polymer Fracture*, Kausch H.H.(Der.), 1987, Springer-Verlag, 1987, Springer-Verlag, Berlin.

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

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 26.05.1976

Doğum yeri İstanbul

Lise 1991-1994 Hayrullah Kefoğlu Lisesi

Lisans 1994-1998 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak.
Fizik Bölümü

Çalıştığı Kurumlar

1999-Devam ediyor YTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Araştırma Görevlisi

