

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

128720

BAZI POLİOLEFİNLERİN(PE,PP) VE BUNLARIN
TEMELİNDEKİ KARIŞIMLARIN DEFORMASYON
ÖZELLİKLERİNE FARKLI GERİLİM VE ÇEKME
HIZLARININ ETKİSİ

Fizikçi Hasan SÖNMEZ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

F.B.E Fizik Anabilim Dalında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

V. ALEKBEROV
Brny

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Vilayet ALEKBEROV (YTÜ)

İSTANBUL, 2002

Prof. Bekir Karaoğlu
B.K.

Prof. Dr. K. K. K. K.
K. K. K.

128720

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ÖNSÖZ.....	x
ÖZET.....	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
1.1 Polimerlerin Fiziksel Yapıları	2
1.1. Polimerlerin Amorf Yapısı.....	2
1.1.2 Polimerlerin Kristal Yapısı.....	4
1.2 Polimer Karışımları ve Bu Karışımların Fiziksel Yapı Özelliklerine Etkisi.....	7
1.3.1 Polimerler ve Bunlar Bazındaki Karışımların Deformasyon Özellikleri.....	10
1.3.1 Elastik Deformasyon	10
1.3.2 Kauçuksal Deformasyon	12
1.3.3 Kalıcı Deformasyon(Akma).....	13
1.3.4 Polimerlerin Gevşeme Özellikleri	14
1.3.5 Gerilim Gevşemesi	16
1.3.6 Polimerik Malzemelerde Sürünme.....	18
1.4 Polimerler ve Bunlar Bazındaki Karışımların Deformasyon Özelliklerinin Molekül Kütlesi, Sıcaklık ve Çekme Hızına Bağlılığı.....	19
1.4.1 Molekül Kütlesinin Polimerlerin Dayanıklılık Özelliklerine Etkisi	19
1.4.2 Sıcaklığın Polimerin Dayanıklılık Özelliklerine Etkisi	20
1.4.3 Deformasyon Hızının Polimerin Dayanıklılık Özelliklerine Etkisi	20
2. ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI VE ÖLÇME METOTLARI	22
2.1 Farklı Ortamlarda Organik(PP Elyaf) ve Anorganik(Karbon Siyah) Katkılar İçeren Polimer Karışımlarının Hazırlanması.....	22
2.2 LLOYD Cihazı.....	23
2.3 Sıcaklık Kabini.....	24
2.4 Sürünme(Creep) Cihazı (Deformasyon Relaksometresi).....	24
2.5 Karışımların Deformasyon Özelliklerinin Katkı Oranlarına Bağlı Değişimlerinin Ölçülmesi	25
2.6 Karışımların Deformasyon Özelliklerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimlerinin Ölçülmesi.....	26
2.7 Karışımların Deformasyon Özelliklerinin Çekme Hızına Bağlılığının Ölçülmesi.....	26
2.8 Sürünme(Creep) ve Gevşemenin(Relaxation) Ölçülmesi.....	26

3.	PE VE PP ELYAFLARI İLE BU MALZEMELERİN KARIŞIMLARININ DEFORMASYON ÖZELLİKLERİNİN ÖLÇME SONUÇLARI VE TARTIŞILMASI.....	29
3.1	Karışımların Deformasyon Özelliklerinin Katkı Oranına Bağlı Değişimi ve Sonuçların Tartışılması.....	29
3.2	Karışımların Deformasyon Özelliklerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimleri ve Sonuçların Tartışılması.....	30
3.3	Karışımların Deformasyon Özelliklerinin Çekme Hızına Bağıllığının İncelenmesi ve Sonuçların Tartışılması.....	31
3.4	Sürünmenin İncelenmesi ve Sonuçların Tartışılması.....	31
4.	SONUÇLAR.....	33
KAYNAKLAR.....		61
ÖZGEÇMİŞ.....		62

SİMGE LİSTESİ

C	İntegral sabiti
E	Elastik modül
ϵ	Uzama
G	Sertlik modülü
K	Kütlesel sıkışma modülü
μ	Poisson oranı
η	Viskozite katsayısı
σ	Gerilim
P	Basınç
R	İdeal gaz sabiti
S	Kesit
T	Sıcaklık
τ	Polimerin gevşeme süresi
τ_{re}	Polimerin gecikme süresi
ΔU	Polimerin parçalanma aktivasyon enerjisi
V	Hacim
$\dot{\gamma}$	Çekme hızı
W	Sistemin bir denge halinden diğerine geçiş olasılığı
ω	Deformasyon hızı
γ	Kayma açısı
ν_0	Moleküler titreşimin gerçek frekansı
ν	Moleküler titreşim frekansı

KISALTMA LİSTESİ

ABS	Akrilonitril Bütadiyen Stiren
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DYPE	Düşük Yoğunluklu Polietilen
ESR	Elektron Spin Rezonans
EVA	Etilen Vinil Asetat
HDPE	High Density Polyetilene
HIPS	High Impact Polystirene
LDPE	Low Density Polyetilene
MATLAB	Matematik Laboratuvarı
PA	Poli Amid
PA6/6	Poli Amid6/6
PC	Poli Karbonat
PET	Poli Etilen Terftalat
PE	Poli Karbonat
PMMA	Polimetil Metakrilat
PP	Poli Propilen
PS	Poli Stiren
PVC	Polivinil Klorür
YYPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1	İstatistik küme şeklinde zincirlerin birbirine karışması	3
Şekil 1.2	Karmaşık, birbirine geçmiş zincirlerden oluşmuş yapı modeli.....	3
Şekil 1.3	Katlanmış zincirlerden oluşmuş “micel” elyaf modeli	4
Şekil 1.4	Kristalografik eksenlerin, Polietilenin bir lamel tek kristalinde düzenlenme şeması.....	6
Şekil 1.5	a) Şiş kebab modelinin mikro yapısı; b), c) vinil fosfin asidinin dendrit yapıları; d) aynı asidin fibril yapısı.....	7
Şekil 1.6	Küresel kristallerin şeması: a) halka tipi; b) radyal tipi kristal	8
Şekil 1.7	Deformasyonların şematik olarak gösterilmesi	12
Şekil 1.8	İdeal bir kauçuğun tipik gerilim-uzama eğrisi	13
Şekil 1.9	Polimerlerde görülen akmanın tipik gerilim- uzama eğrisi	14
Şekil 1.10	Enine kimyasal bağlarla dikili olan bir polimer(1) ile dikili olmayan polimerin (2) gerilim gevşeme eğrileri.....	17
Şekil 1.11	Polimerlerin sürünme (creep) eğrileri.....	19
Şekil 1.12	Polimerlerde uzamanın polimerizasyon derecesine bağlı grafiği	20
Şekil 1.13	Kırılma anındaki deformasyon hızının SKN-26 reçinesinin sıcaklığına bağlılığı.....	21
Şekil 1.14	Bütadien siterol kauçuğunda kopma (parçalanma) geriliminin çekme hızı ile değişen lineer eğrileri.....	22
Şekil 2.1	İnce polimer filmlerinin eldesinde kullanılan kalıp, teflon ve alüminyum folyonun şeması.....	23
Şekil 2.2	İnce film şeridi halinde kesildikten sonra bir çerçeveye yerleştirilmiş polimerin şeması.....	24
Şekil 2.3	LLoyd chazı.....	24
Şekil 2.4	a) Sıcaklık kabini b) sıcaklık kontrol konsolu.....	30
Şekil 2.5	Sürünme cihazı.....	26
Şekil 2.6	Saf DYPE örneğinin oda sıcaklığında birinci kopma gerilimini kapsayan gerilim-uzama eğrisi.....	36
Şekil 2.7	%50 Oranında PP elyaf katılmış DYPE/PP karışımının oda sıcaklığındaki gerilim-uzama eğrisi.....	36
Şekil 2.8	DYPE' de elastiklik modülünün katkı oranına bağlı değişim eğrisi.....	37
Şekil 2.9	(a)DYPE' de birinci kopma geriliminin katkı oranına bağlı değişim eğrisi..... (b) (1.5) bağıntısından elde edilen birinci kopma geriliminin DYPE' deki katkı oranına bağlı değişim eğrisi.....	37 38
Şekil 2.10	DYPE' de birinci kopma uzamasının farklı katkı oranına bağlı değişim eğrisi.....	38
Şekil 2.11	Saf YYPE örneğinin oda sıcaklığındaki gerilim-uzama eğrisi.....	39
Şekil 2.12	%3,5 oranında Karbon Siyah katkılı olan YYPE/KARBON SİYAH karışımın oda sıcaklığındaki gerilim-uzama eğrisi.....	39

Şekil 2.13	YYPE' de elastiklik modülünün katkı oranına bağlı değişim eğrisi.....	40
Şekil 2.14	%3,5 oranında Karbon Siyah katkılı olan YYPE/KARBON SİYAH karışımında birinci kopma geriliminin katkı oranına bağlı değişim eğrisi.....	40
Şekil 2.15	YYPE' de birinci uzama bölgesinin katkı oranına bağlı değişim eğrisi.....	41
Şekil 2.16	Saf DYPE örneğinin 60°C' deki gerilim-uzama eğrisi.....	41
Şekil 2.17	%50 PP katkılı DYPE/PP karışımının 60°C' deki gerilim-uzama eğrisi.....	42
Şekil 2.18	Saf DYPE örneğinde elastiklik modülünün sıcaklığa bağlı değişim eğrisi.....	42
Şekil 2.19	Saf DYPE örneğinde birinci kopma geriliminin sıcaklığa bağlı değişim eğrisi.....	43
Şekil 2.20	Saf DYPE örneğinde birinci uzama bölgesinin sıcaklığa bağlı değişim eğrisi.....	43
Şekil 2.21	%50 oranında PP katkılı DYPE karışımında elastiklik modülünün sıcaklığa bağlı değişim eğrisi.....	44
Şekil 2.22	%50 oranında PP katkılı DYPE karışımında birinci kopma geriliminin sıcaklığa bağlı değişim eğrisi.....	44
Şekil 2.23	%50 oranında PP katkılı DYPE karışımında birinci uzama bölgesinin sıcaklığa bağlı değişim eğrisi.....	45
Şekil 2.24	Saf YYPE örneğinin 60°C' de gerilim-uzama eğrisi.....	45
Şekil 2.25	%3,5 Karbon Siyah katkılı YYPE/KARBON SİYAH karışımın 60°C' deki gerilim-uzama eğrisi.....	46
Şekil 2.26	Saf YYPE örneğinde elastiklik modülünün sıcaklığa bağlı değişim eğrisi.....	46
Şekil 2.27	Saf YYPE örneğinde birinci kopma geriliminin sıcaklığa bağlı değişim eğrisi.....	47
Şekil 2.28	Saf YYPE örneğinde birinci uzama bölgesinin sıcaklığa bağlı değişim eğrisi.....	47
Şekil 2.29	%3,5 oranında Karbon Siyah katkılı olan YYPE/KARBON SİYAH karışımında elastiklik modülünün sıcaklığa bağlı değişim eğrisi.....	48
Şekil 2.30	%3,5 oranında Karbon Siyah katkılı olan YYPE/KARBON SİYAH karışımında birinci kopma geriliminin sıcaklığa bağlı değişim eğrisi.....	48
Şekil 2.31	%3,5 oranında Karbon Siyah katkılı olan YYPE/KARBON SİYAH karışımında birinci uzama bölgesinin sıcaklığa bağlı değişim eğrisi.....	49
Şekil 2.32	Saf DYPE örneğinde farklı çekme hızlarında elde edilmiş gerilim-uzama eğrileri.....	49
Şekil 2.33	%3,5 oranında Karbon Siyah katkılı olan YYPE/KARBON SİYAH karışımında farklı çekme hızlarında elde edilmiş gerilim-uzama eğrileri.....	50
Şekil 2.34	Saf DYPE örneğinde elastiklik modülünün çekme hızına bağlı değişim eğrisi.....	50
Şekil 2.35	Saf DYPE örneğinde birinci kopma geriliminin çekme hızına bağlı değişim eğrisi.....	51
Şekil 2.36	Saf DYPE örneğinde birinci kopma geriliminin logaritmasının çekme hızının logaritmasına bağlı değişim eğrisi.....	51
Şekil 2.37	Saf DYPE örneğinde birinci kopma geriliminin çekme hızının logaritmasına bağlı değişim eğrisi.....	52
Şekil 2.38	%3,5 oranında Karbon Siyah katkılı olan YYPE/KARBON SİYAH karışımında elastiklik modülünün çekme hızına bağlı değişim eğrisi.....	52
Şekil 2.39	%3,5 oranında Karbon Siyah katkılı olan YYPE/KARBON SİYAH karışımında birinci kopma geriliminin çekme hızına bağlı değişim eğrisi.....	53
Şekil 2.40	%3,5 oranında Karbon Siyah katkılı olan YYPE/KARBON SİYAH karışımında birinci kopma geriliminin logaritmasının çekme hızının	

	logaritmasına bağlı değişim eğrisi.....	53
şekil 2.41	%3,5 oranında Karbon Siyah katkılı YYPE/KARBON SİYAH karışımında birinci kopma geriliminin çekme hızının logaritmasına bağlı değişim eğrisi.....	54
şekil 2.42	Saf DYPE örneğinde sürünme(creep) (a) ve iyileşme (b) eğrileri.....	54
şekil 2.43	%50 oranında PP elyaf katkılı DYPE/PP karışımında sürünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.....	55
şekil 2.44	Saf YYPE örneğinde sürünme (a) ve (b) iyileşme eğrileri.....	55
şekil 2.45	%3,5 oranında Karbon Siyah katkılı olan YYPE/KARBON SİYAH karışımında sürünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.....	56
şekil 2.46	%50 oranında PP katılmış olan DYPE/PP karışımında toplam uzamanın elastik uzamaya bağlı grafiği.....	56
şekil 2.47	%50 oranında PP katılmış olan DYPE/PP karışımında toplam uzamanın ani gevşemeye bağlılığı.....	57
şekil 2.48	%50 oranında PP katılmış olan DYPE/PP karışımında toplam uzamanın viskoelastik uzamaya bağlı eğrisi.....	57
şekil 2.49	%50 oranında PP katılmış olan DYPE/PP karışımında toplam uzamanın plastik uzamaya bağlı eğrisi.....	58
şekil 2.50	Saf YYPE örneğinde toplam uzamanın elastik uzamaya bağlı değişme eğrisi.....	58
şekil 2.51	Saf YYPE örneğinde toplam uzamanın ani gevşemeye bağlı değişme eğrisi.....	59
şekil 2.52	Saf YYPE örneğinde toplam uzamanın viskoelastik uzamaya bağlı değişim eğrisi.....	59
şekil 2.53	Saf YYPE örneğinde toplam uzamanın plastik uzamaya bağlı değişim eğrisi.....	60

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1	Karıştırılabilen polimerler.....	8
Çizelge 2.1	Birinci grup ve ikinci grup test örneklerinin katkı oranları ve boyutları	24
Çizelge 2.2	Saf DYPE ve DYPE + %50 PP katkılı karışımın oda sıcaklığında elde edilmiş yük (P), gerilim (σ) ve uzama (ε) değerleri.....	34
Çizelge 2.3	Saf YYPE ve YYPE + %3,5 KARBON SİYAH katkılı karışımın oda sıcaklığındaki P, σ ve ε değerleri.....	34
Çizelge 2.4	Saf DYPE ve DYPE + %50 PP katkılı karışımın 60°C' deki P, σ ve ε değerleri.....	34
Çizelge 2.5	Saf YYPE ve YYPE + %3,5 KARBON SİYAH katkılı karışımın 60°C' deki P, σ ve ε değerleri.....	34
Çizelge 2.6	Saf DYPE örneğinin oda sıcaklığındaki sürünme ve iyileşme değerleri.....	35
Çizelge 2.7	DYPE + %50 PP katkılı karışımın oda sıcaklığındaki sürünme ve iyileşme değerleri.....	35
Çizelge 2.8	Saf YYPE örneğinin oda sıcaklığındaki sürünme ve iyileşme değerleri.....	35
Çizelge 2.9	YYPE + %3,5 KARBON SİYAH karışımının oda sıcaklığındaki sürünme ve iyileşme değerleri.....	35

ÖNSÖZ

“Bazı Poliolefinlerin (PE, PP) ve Bunların Temelindeki Karışımların Deformasyon Özelliklerine Farklı Gerilim ve Çekme Hızlarının Etkisi” isimli Yüksek Lisans Tez çalışmasının konusunu öneren ve sonuçların yorumlanması aşamasında bilgi, tecrübe ve önerilerinden faydalandığım sayın hocam Prof. Dr. Shaval V. Mamedov’ a teşekkür ederim.

Çalışmanın Türkiye’ de geçen kısımlarında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, sayın danışmanım Doç. Dr. Vilayet A. Alekberov’ a teşekkür ederim.

Teknoloji ve Dizayn Üniversitesinin (St. Petersburg-Rusya), Malzemelerin Direnci Kafedra’ sında bulunduğum sırada yaptığım deneysel çalışmalarda yardımlarından ötürü Prof. Tiranov V.G. ve Prof. Ekaterina T.S.’ ye teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında bana önemli ölçüde destek olan, her türlü yardımlarından faydalandığım arkadaşım Arş. Gör. Altan Bozdoğan, Arş. Gör. Çağdaş Allahverdi ve İstanbul Teknik Üniversitesi Bilişim Enstitüsü’ nde çalışmakta olan Arş. Gör. Sevda Üsküplü’ ye, gurubumuza ve manevi desteklerinden ötürü aileme teşekkür ederim.

Hasan Sönmez
Haziran 2002

ÖZET

Bazı poliolefinler (DYPE ve YYPE) ve bunların temelinde olan karışımlarda (PP elyaf, Karbon siyah katkı) deformasyon özellikleri (elastiklik modülü- E , esneklik- ϵ_{kopma} ve kopma gerilimi- σ_{kopma}) ve bunların katkı oranına, sıcaklığa ve deformasyon hızına bağlılığı incelenmiştir. Katkı oranı arttıkça (% 10'un üzeri) E modülünün ve σ_{kopma} 'nın artması ϵ_{kopma} 'nın ise azalması gözlenmiştir. Bu sonuç polimer zincirlerini arasındaki karşılıklı etki kuvvetlerinin artması açısından yorumlanmıştır.

Yukarıdaki özelliklerin sıcaklığa bağlılığı incelenmiş, genelde sıcaklığa bağlı olarak bu özelliklerin kötüleşmesi gözlenmiş, fakat saf malzemelerde karışımlara oranlı esnekliğin daha fazla olduğunu belirlenmiştir ki bu da sıcaklığa bağlı olarak saf malzemelerde makro moleküllerin kıvraklığının artması ile açıklanır.

Poliolefinler ve bunların temelindeki karışımlarda zamana bağlı deformasyon eğrilerinin DYPE ve karışımları için doğru ve YYPE ve karışımları içinse eksponansiyel orantılıklar gözlenmiştir. Bu sonuç bu malzemelerde relaksasyon sürelerinin farklılıklar gösterdiğini ortaya koyar. Tek bir saf DYPE ve YYPE + %3.5 karbon siyah örneklerinde deformasyon özelliklerinin çekme hızına bağlılığı (σ - $\dot{\epsilon}$, ϵ - $\dot{\epsilon}$, E - $\dot{\epsilon}$) incelenmiş deneysel sonuçlar teorik olarak tartışılmış ve σ_{kopma} ve E 'nin hıza bağlılığının literatürde verilmiş denklemlere uygun olduğu gösterilmiştir.

Anahtar kelimeler: Poliolefin, karışım, kompozit, çekme hızı, elastiklik modülü.

ABSTRACT

The dependence of the deformation characteristics of some polyolephines (modulus of elasticity $-E$, elongation $-\epsilon_{\text{yield}}$, and breaking stress- σ_{yield}) and blends based on these polyolephines (with PP fibre, carbon black) on the ratio of additives, temperature and deformation rate have been investigated. As the ratio of additives increases (above 10 %) it is observed that modulus (E) and σ increase whereas ϵ decreases. This result is explained in terms of the increase in the mutual effective forces-between chains of polymer.

The dependence of above-mentioned properties on temperature was examined. It was observed that these properties deteriorated, but the elasticity of the pure materials became higher compared with that of mixed materials. It was explained with the increase in the flexibility of macromolecules in the pure materials depending on the temperature.

In polyolephines and blends based on them, the linear proportionality in the time depending deformation curves of LDPE and their blends, exponential proportionality in those of HDPE and their blends were observed. This result states that the relaxation times show differences in these materials. The dependence of the deformation properties of pure LDPE and HDPE + 3.5 % carbon black samples on tensile rate (σ - $\dot{\sigma}$, ϵ - $\dot{\epsilon}$, E - $\dot{E}$) were examined, the experimental results were discussed theoretically and it was shown that the dependence of σ_{yield} and E on the rate consistent with the equations given in the literature.

Key words: Polyolephine, blend, composite, tensile speed, elasticity modulus.

1. GİRİŞ

Klasik polimerlerde polimer fiziği ve fiziksel kimyası önemli ölçüde gelişmiş ve amorf, kristalin ve yarı kristalin durumlarda yapı ve yapı değişimleri ve bunlara bağlı olan dinamik-mekanik, elektrik, reolojik, deformasyon v.s. özellikler çok iyi incelenmiştir, fakat son 15 yılda hem bu polimerlerin bulunma kaynakları sınırlanmış hem de bunların özelliklerinin üst sınırları değişmemiştir. Bundan dolayı polimer teknolojisi, polimer karışımları ve polimer kompozitlerinin kullanılmasına kaydırılmıştır. Diğer taraftan üretimde çok miktarda malzeme kaybı ve kalitesiz ürünlerin oluşması, son yıllarda polimer atıklarında geri dönüşümlü malzemelerin kullanılması sorununu ortaya atmaktadır. Bu söylenenlerden dolayı yeni karışım ve kompozitlerin yapılması güncel bir konudur. Bu konunun olumlu gelişmeler göstermesi için, dünyada yapılabilen her tür karışım ve kompozitin, klasik polimerlerdeki gibi, özelliklerinin aynı şekilde incelenmesi ve yeni kurallar ile orantılıkların bulunması gerekmektedir. Bu konu, günümüzde oldukça geniş bir şekilde incelenmektedir. Çünkü polimer karışım ve kompozitlerinin optimal özelliklerinin bulunması ve kullanılması endüstri açısından önemlidir. Klasik polimerlerde belli olan teori ve denklemlerin geçerliliği tam incelenmemiştir.

Diğer taraftan karışım ve kompozitlerin parçalanma parametrelerinin farklı faktörlere bağlılığı da günümüzde incelenmektedir. Endüstri süreçlerine uygun olarak standartlar oluşturulup, uzun süreli testler yapılmalıdır. Çünkü polimer malzemelerin kullanılması belli bir zaman aralığında olur ve ürünlerin yıpranma, parçalanma v.s. süreçleri zamana ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmelidir. Yani kaynaklarda belli olan kinetik kavrama tabi olmalıdır. Bu tip testlerden biri farklı gerilimler altında, farklı sıcaklıklarda ve küçük gerilimlerde özellik-zaman orantılıklarının bulunmasıdır.

Tezin amacı da bu konuya yönelmiştir. Örneğin, poliolefinler temelinde yapılan bazı karışımların (PE/PPelyaf, PE/KARBON SİYAHİ) küçük gerilimler altında uzun süreli yıpranma olayı, yani malzeme esnekliğinin zamana bağlılığı(sürünme) üzerinde durulmuştur. Ayrıca, karışımların elastiklik modülü (E), esneklik (ϵ), ve kopma geriliminin (σ_{kopma}) zamana bağlılığının deneysel sonuçları saf malzemelerdeki sonuçlar ile karşılaştırılarak bu malzemelerin deformasyon özelliklerinin zamana bağlılığı incelenmiştir.

1.1 Polimerlerin Fiziksel Yapıları

Bir polimerin fiziksel yapısı, makroskopik bütünlüğü meydana getiren ve uzaysal olarak birbirinden ayrılabilen elemanlardan oluşur. Fiziksel yapı bu elemanlarda bulunan makromoleküler zincirin paketlenme şeklini, bunların şekli ve boyutları ile, birbirlerine göre aldığı uzaysal düzeni anlatır.

Uzun zincirli olduklarından dolayı polimerlerin fiziksel yapıları küçük molekülü maddelerden farklıdır. Küçük mol kütleli maddeler katı, sıvı ve gaz hallerinde bulunurlar. Ancak, polimerler için bu tip bir fiziksel hal ayrımı kolayca yapılamaz. Herşeyden önce ısıtılan bir katı polimer örneği belli bir sıcaklık aralığında önce yumuşar sonra eriyik haline geçer. Daha da yüksek sıcaklıklara ısıtılırsa hiçbir zaman buharlaşmaz, ısısal parçalanmaya uğrar. Buna göre polimer katı, yumuşak (elastomer) ve eriyik halinde bulunabilirler. Bunun nedeni, polimerlerin uzun zincirler halinde farklı büyüklüklerde çok büyük mol kütleli moleküllere sahip olmalarıdır. Örneğin, katı haldeki küçük mol kütleli bir madde ya kristal ya da amorf halde bulunur. Polimer ise her iki fiziksel hali birlikte içerir, ancak bunların oranları farklı olabilir. Genellikle amorf oranı çok yüksek olan polimerlere “amorf”, kristalin oranı çok yüksek olanlara da “kristalin” polimerler denir.

Polimerlerin amorf ve kristalin yapısı hakkındaki bilgiler ref.[25]' in giriş bölümüne uygun yazılmıştır.

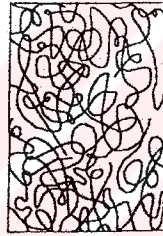
1.1.1 Polimerlerin Amorf Yapısı

Amorf bir polimerde, polimer molekülüleri veya segmentleri yapı içinde sürekli hareket halindedir. Zincire benzer molekülüleri gelişigüzel dönme ve katlanma hareketi yaparlar. Amorf polimerdeki bu düzensizlik sıcaklığa bağlı olarak farklı fiziksel durumların oluşumunu belirler.

Camsı durum, zinciri oluşturan atomların denge durumu etrafında titreşim hareketi ile karakterize edilir. Pratik olarak birimlerin hiçbir titreşim hareketi veya zincirlerin bir bütün olarak hareketi söz konusu değildir. Polimer türüne göre camsı geçit sıcaklığının altında polimer molekülüleri, biri diğerini geçecek yeterli enerjiye sahip değildir. Yapı donmuş gibi camsı ve kırılmandır. Lastiksi durum polimer zincirinin esnek hale gelmesinin sonucu olan birimlerin titreşim hareketi, viskoz durum ise makromolekülün bütün olarak mobilitesi ile karakterize edilir.

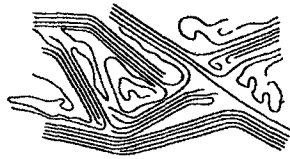
Tüm bu durumlarda, amorf yapıda görülen zincirlerin yerleşmesindeki kaotiklik 1960 yılına kadar tartışma konusu olmuştur. “İstatistik küme” (random coil) veya “spagetti” modelinin amorf durumu daha iyi açıkladığı düşünülüyordu. Daha sonra amorf polimerlerin röntgen

analizi ve diğer yöntemlerin (spektroskopi ve ısı yöntemleri) gelişmesi ile amorf yapıda yakın düzen olabileceği düşüncesi ortaya çıktı. Bu düşünce elektron mikroskobu, kalorimetrik ölçüler kristalleşme kinetiğinin ve polimer zincirlerinin yönlenmelerinin öğrenilmesi ile aydınlandı. 1970 yılından sonra Kirste, Schelten, Fischer, Benoid vd.[25] ışın ve küçük açılı röntgen saçılması(x-ışın saçılması), spektroskopi yöntemleri, nötron saçılma yöntemi ve daha önce elde edilen sonuçları gözönüne alarak, istatistik küme ve yakın düzen modellerinin polisitiren (PS), poli(metil-metaklarat) (PMMA), polikarbonat (PC), silikon kauçuğu ve polietilenin (PE) amorf bölgeleri için geçerli olduğunu gösterdiler. Flori[5,6,7] ise polimerlerin çözeltilerde ve lastiğe benzer zincirlerin amorf kısımlarının bir ve iki fazlı malzemelerdeki durumlarını inceleyerek, zincirlerin sadece istatistik küme modelinin geçerli olduğunu kabul etti ve Flori'nin elde ettikleri Fischer, Kirste, Cotton, Schelten vd., Benoid vd., Picot[3,4,16] ve diğerlerinin deneysel sonuçları ile desteklendi. 1970'li yıllara kadar istatistik küme ve zincirlerin tam kaotik yerleşmesi fikri hakimdi. Bütün bu fikirler (Şekil 1.1)'deki duruma uygundu.



Şekil 1.1 İstatistik küme şeklinde zincirlerin birbirine karışması [25]

Sonraki yıllarda yani kristalin polimerlerin keşfedilmesinden sonra ilk defa kristal olmayan polimer yapısı için “demet” veya “tomar” modelini (Şekil 1.2) öneren V. A. Kargin[14] ve arkadaşları amorf polimerlerde belli bir derecede yapısal düzenin var olduğunu ileri sürmüştür.

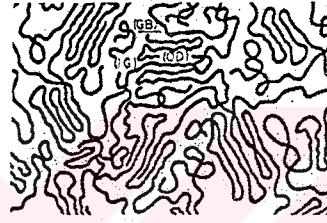


Şekil 1.2 Karmaşık, birbirine geçmiş zincirlerden oluşmuş yapı modeli (lineer polimerler için)[25]

Bu modelin esası çok uzun ve hemen hemen birbirine paralel olan bir makromolekül seti anlamına gelen demettir. Kristal olmayan polimerlerin sınırları içinde belli bir yönlenme derecesinin varlığı hakkında Kargin ve onun ekolü tarafından ileri sürülen fikirler amorf

polimerlerin (hem katı polimerler hem de eriyik ve çözeltiler) yapısı ve özelliklerinin anlaşılmasında temel teşkil etmiş ve daha sonraki araştırmalarda faydalı olmuştur.

Katlanma sahası (domain), bağlantı zinciri ve tamamen amorf bölgeler olmak üzere kristal olmayan polimer yapısının üç temel bileşeninin belirlenmesi sonucunda G. S. Y. Yeh[28] amorf polimer yapısı için Şekil 1.3'deki modeli önermiştir. Burada bahsedilen katlanma sahası, yakın mesafeli bir yönlenme olan katlanmış konformasyondaki zincirlerin birbirine paralel olarak uzandığı bir alanı temsil eder. Buradaki zincir paralelliği ilerde değinilecek olan lamel kristallere benzer fakat katlanma sahasında kristalografik düzenden çok büyük sapmalar vardır. Katlanma sahaları birbirlerine bağlantı zincirleri ile bağlanmıştır. Bu bölgeler tam olarak amorf diye değerlendirilemez. Bunlar malzemenin kristal halinden amorf haline geçişte yer alan bir ara geçiş tipidir Şekil 1.3)[17,18,25].



Şekil 1.3 Katlanmış zincirlerden oluşmuş “micel” elyaf modeli[27]

Doğrudan yapılan yapısal incelemelerden başka kristal olmayan polimerlerin yönlenmesi hakkında çıkarılan sonuçlara temel olan üç grup dolaylı değerlendirme vardır. Bunlardan ilki, amorf ve kristal polimerlerin yoğunluk değerlerinin benzerliğine dayanır. Örneğin, ideal kristal polietilenin yoğunluğu 1 iken amorf polietilenin yoğunluğu 0.8 g/cm^3 dür. Bu, her iki halde de makromoleküllerin istiflenmesinde pek büyük bir farkın olmadığını gösterir. İkincisi, kinetik verilerle ilgilidir. Kristallenebilir polimerlerin çok yüksek kristallenme hızlarında zincirlerin birbirlerine rastgele dolaşmış olduğu amorf halden düzenli hale tam olarak geçip geçmediği anlaşılamaz. Zincir segmentlerinin hareketi makromoleküller gibi dolaşık değildir ve onların meydana geldiği örgüye uyan son derece viskoz bir eriyik içindeki difüzyonu gerçek kristallenme zamanından çok daha uzun zaman gerektirir. Yüksek kristallenme hızı, sadece yönlenmiş bölgelerin zaten bir eriyikte varolduğunun hesaba katılması ile açıklanabilir. Bu, küçük segmental hareketlerin onların kristallenebilmesi için yeterli olduğunu ortaya çıkarır. Amorf polimerlerde tespit edilen domenler, bu tip kristallerin çekirdekleri olabilir.

Son olarak, kristal olmayan polimerlerin mekanik, elektrik ve diğer özelliklerinin defalarca ölçümlerine dayanan bir değerlendirme yapılabilir. Bu ölçümlerin sonuçları kristal olmayan

polimerlerin büyük ölçüde ısısal ve mekanik geçmişine ve çeşitli termodinamik kalitedeki çözücülerde çözünmüş olma geçmişine bağlıdır. Yukarıda söylenenlerin sonucu olarak, doğrudan yapılan ölçümler ve dolaylı olarak yapılan değerlendirmeler amorf polimerlerin belli derecede yapısal yönlenmeye sahip olan bünyeler olduğunu göstermektedir.

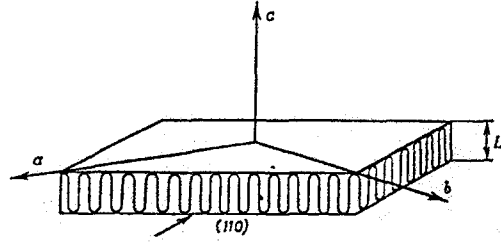
1.1.2 Polimerlerin Kristal Yapısı

Kristal polimerlerdeki yönlenmenin en son hali atomların birbirlerine göre düzeninin her yerde aynı olduğu ideal kristal yapıların, yani tek kristalin oluşmasıdır (Şekil 1.4). Bu ideal bir haldir ve pratikte gerçekleşmesi ancak çok özel koşullarda mümkün olur. Bütün gerçek yapılarda en basit yapısal elemanların belli bir yöne yönlenmesi ile ilgili belli sayıda çarpıklıklar, kaymalar veya bozukluklar vardır. Polimerlerde görülen düzenli yapıdan sapmaların iki nedeni vardır. Bunlardan birisi zincir yapısının sahip olduğu düzende meydana gelen kargaşalıktır. Diğer atomların uzun bir zincir halinde birbirine bağlanmasıdır. Atomların bu şekilde birbirine bağlanması ideal bir kristal oluşumu için gerekli olan serbest difüzyonu engeller. Bu nedenle, polimerlerde daha az veya çok yönlenmiş bölgeler daima birbirini izler. Her birinde aynı moleküler zincirin bulunması nedeni ile bu bölgeler birbirlerinden ayrılamadığı için, polimerler ayrı ayrı fazlar oluşturamazlar ve kristal polimerin toplam yapısı çok mükemmel olmayan bir kristal veya farklı derecede yönlenmiş kristal ve amorf bölgelerin karmaşık bir bileşimi olarak yorumlanabilir, fakat kristalin polimerlerde, yukarıda söylenildiği gibi, düzenli kısımların oranı çok yüksektir. Kristal polimerlerin esas şekilleri arasında lamel, fibril ve sarmal (globular) gibi çeşitli tek kristaller ve küresel (sferülit) yapılar vardır. Çeşitli yapısal şekiller arasındaki geçişlerin sürekliliği sayesinde bazen bunların arasında bulunan şekilsel oluşumlar da ortaya çıkar.

Kristal bir polimerin en basit yapı elemanı, onun bir çok atomundan, daha doğrusu zincir parçalarından meydana gelen kristal hücresidir. Eğer bir makroskopik bütün tamamen birim hücrelerden oluşuyorsa ve tümü yalnız öteleme ile yani belli peryotlarda uygun yönlerde eşit uzaklıkta kenarlar boyunca paralel olarak kaydırılınca üst üste çakışıyorsa, onun fiziksel yapısı tek kristal terimi ile ifade edilir. Büyük molekülü bileşiklerin tek-kristalleşme yeteneği ilk kez 1957'de Fischer, Teil ve Keller[15] tarafından ortaya çıkarılmıştır. Gerçekte, polimerlerin tek kristallerinde zincirler istiflenirken meydana gelen birkaç önemsiz örgü hatası her zaman bulunur.

En basit şekildeki polimer tek kristali Şekil 1.4'de görüldüğü gibi genellikle paralel kenar şeklinde bir lamel olan tek katmanlı düz yüzeylerdir. Bu hücrelerin kalınlığı 10nm ve tabaka

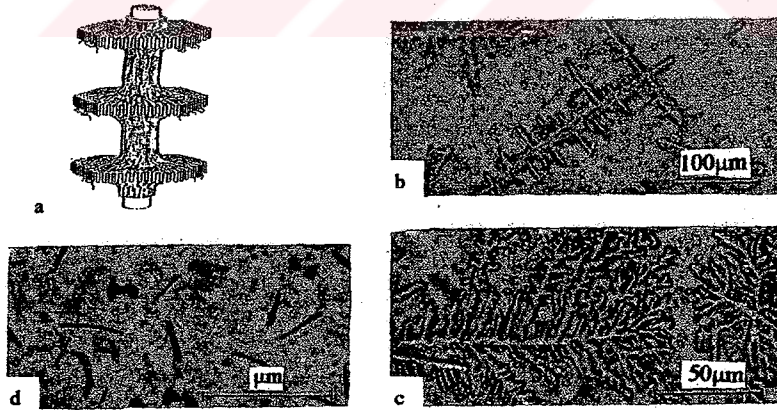
büyüklüğü 1000nm dir. Lamel yapısını nicel olarak karakterize eden esas parametre katlanma sayısıdır.



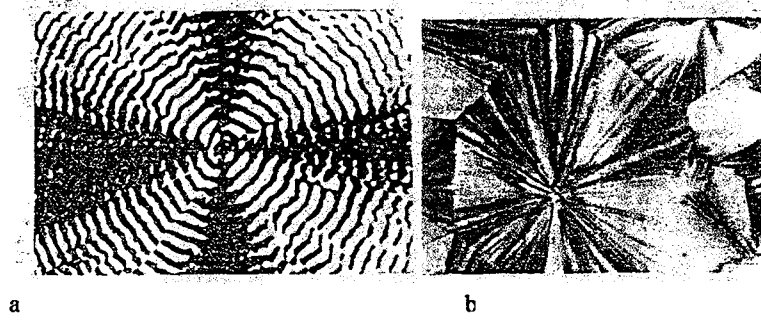
Şekil 1.4 Kristalografik eksenlerin, Polietilenin bir lamel tek kristalinde düzenlenme şeması[27]

Dengeye çok yakın koşullar altında kristallenme, katlanma uzunluğunda bir artışa neden olduğu için, uzamış zincirlere sahip olan kristaller termodinamik olarak avantajlı olan denge şekli olarak ele alınmalıdır. Önemli ölçüde uzamış konformasyonlarında kalabilen zincirlerin olduğu kristalleri elde etmenin en pratik yolu, büyük bir deformasyon altında erime noktasının altındaki bir sıcaklığa kadar soğutulan eriyiğin kristal hale getirilmesidir. Örneğin, bu durumda ortaya çıkan “şiş kebab” (Şekil 1.5a) olarak bilinen yapısal şekil esasen uzamış konformasyona sahip olan, yüksek mol kütleli moleküllerden oluşan uzun lif halindeki merkezi gövdelerin varlığı ile karakterize edilir. Farklı kristallenme koşulları altında elde edilen ve genellikle tek kristal olarak sınıflandırılan yapısal oluşumlar, aslında, çok sayıda düzenli olarak kesilmiş lamel yapıdaki morfolojik şekiller ile temsil edilebilir ve bunlar birçok tek lamel oluşumlarından ibarettir. Bu tip oluşumlar “dendrit” (Şekil 1.5b,c) olarak adlandırılır. Şekillerden görüldüğü gibi lameller, farklı dizilişleri kristal polimerlerin yapısal şekillerinde büyük bir dağılıma neden olan asıl yapısal elemanlardır. Buna göre, lamel kristallerine dayanarak oluşan yapı, elde edildiği çözeltinin derişimi arttığı zaman daha da gelişir. Böyle durumlarda, sadece polimerlerin kristalin yapılarının özelliği olan , “hedrit” ve “aksialit” olarak da bilinen “polihedron” veya “ovaller” meydana gelir. Bu yapılar tek kristal görünümüne sahiptir ama çok büyüktür. Boyutları ve mükemmellik derecesi bakımından “hedrit” ve “oval” tiplerin oluşumları kristallenebilen polimerde daha iyi yapısal oluşumlar olan oldukça iyi düzenlenmiş tek kristaller ve “sferülitler” arasında bulunurlar. Orta derişiklikteki bir çözeltiden çözücünün yüksek bir hızla buharlaştırılması gibi lamel şeklindeki tek kristallerin oluşumunu önleyen koşullar altında meydana gelen fibril kristallerin (Şekil 1.5d) uzunlukları birkaç mikrona kadar ulaşırken genellikle, 10-20nm kalınlığa sahiptirler. Bazı araştırmacılar fibril kristallerin, lamellerin üst üste sarılması ile meydana geldiğini ileri sürer. Diğerleri ise, bir fibril kristalin, lamellerin bozulması ile oluştuğuna ve bu yüzden kristallerin esas olarak sadece bir kristalografik yönde büyüdüğüne

inanmaktadır. Böyle fibril kristallerdeki moleküler zincirler daha uzun olan kristal eksenlere diktir ve katlanmış konformasyonlara sahiptir. Sarmal kristallerde ise örgü noktaları, sarmal konformasyonlarda bulunan makromoleküller tarafından oluşturulur. Bu küresel yapıların birbirine göre aldığı uzaysal düzen, herhangi bir tek kristalde olduğu gibi oldukça düzgündür. Böyle kristallerin en iyi örneği, tütünde bulunan mozaik virüsünün tek kristalleridir. Yüksek viskoziteli veya aşırı doymuş çözeltilerden meydana gelen kristal merkezlerinin büyümesi ile oluşan küresel sferülitler (Şekil 1.5e,f) simetrik oluşumlardır. Küresel kristallerin boyutları birkaç mikrondan başlayarak milimetrenin kesirlerine kadar değişir, bazı durumlarda ise santimetreye ulaşır. Küresel kristaller bir merkezden radyal olarak büyüyen kristalin fibriller veya lamellerin yapısal elementlerinden (kristalit) elde edilir. Küresel kristaller, ince filmler halinde kesilen polimerler polarize ışık altında optik mikroskop ile incelendiğinde çok iyi görülür. Yapılarındaki radyal simetriden dolayı anizotropik özellikler taşırlar. Bu nedenle radyal ve teğet olacak yönlerde ışığın kırılma indisleri farklıdır ve küresel kristallerin parlaklık özelliği Şekil 1.6'de görüldüğü gibi polarize ışıktaki görülür. Radyal tipteki küresellerde kristal örgü eksenlerinden biri, tüm radyal yönler boyunca sabit bir yönde alıkonur. Halka tipi küresel kristaller kürenin yarıçapı boyunca, yönelimi sürekli olarak değişen lamel kristallerden oluşur. Bu nedenle kristalografik eksenlerin yönü yarıçapa göre sağa ya da sola doğru heliksler meydana getirerek kıvrılır. Yönlenme her radyal yönde değişir ve bu birbirini izleyen karanlık ve parlak halkaların kaynağında gözlenir.



Şekil 1.5 a) Şiş kebab modelinin mikro yapısı; b), c) vinil fosfin asidinin dendirit yapıları; d) aynı asidin fibril yapısı [25]



Şekil 1.6 Küresel kristallerin şeması: a) halka tipi; b) radyal tipi kristal[27]

Sonuç olarak, kristalin bir polimer yapısının tam bir tanımı ve şifresinin çözülmesi, kristaldeki makromolekül zincirlerinin konformasyonlarının, basit bir kristal hücresinin tipinin ve parametrelerinin; kristalit ve amorf bölgelerinin boyutlarının, polimerik malzemede meydana gelen tabaka, fibril, sarmal veya küresel gibi temel morfolojik yapı oluşumlarının ve makromoleküllerin lamel, tek kristal ve bu elemanların hedrit, küresel vb. şekildeki düzeni gibi karmaşık yapıda bulunan en basit yapıların düzeninin belirlenmesinden ibarettir.

1.2 Polimer Karışımları ve Bu Karışımların Fiziksel Yapı Özelliklerine Etkisi

Karışım(blend), iki veya daha fazla polimerin fiziksel olarak karıştırılmasıdır. Literatürde[13] bütün polimerler kendi aralarında istenilen şekilde karıştırılmaz. Son yıllarda sonuç olarak, bir çizelge oluşturulmuştur ve genelde karıştırılabilme kabiliyeti bu çizelge ile belirlenmektedir (Çizelge 1.1)

Çizelge 1.1 Karıştırılabilen polimerlerin bir çizelgesi[13]

Malzeme	ABS	EVA	PA6/6	HDPE	LDPE	PP	HIPS	PET	PVC	PC
ABS	+			-	-	-	-	+	+	+
EVA	+		+	+	+			+		
PC	+		-				0			+
HDPE	-	+	-	+	+	0				
LDPE	-	+	-	+	+					
PP	-	+	-	0	+	+	-			
HIPS	-		-			-	+			-
PET	+							+		
PVC	+	+				+			+	

Bu çizelgeye göre YYPE, PP ile karıştırılmaz, fakat DYPE ile PP'nin çok küçük oranları karıştırılabilir. Ayrıca tam tersine PP ile DYPE'nin küçük oranları karıştırılabilir. Diğer taraftan PE ve PP, ABS polimerlerinde uygun şekilde karıştırılabilir, fakat PVC, PS v.s. katı "rigid" polimerlerde karıştırılmaz ancak Azeri bilim adamlarının son 15-20 yıllık araştırmalarından PE ve PP'nin karıştırılabilme özelliği belirlenmiştir. Hatta PP'de PE'nin %25-30 oranında ve tersine, PE'de PP'nin aynı oranında, saf malzemedan (PE, PP) daha iyi fiziksel özellikler gözlenilmektedir. Bu nedenle bu oranlar "kompozit" olarak adlandırılmalıdır (karışımlarda orijinalden daha iyi özelliklerin gözlenmesi haline "kompozit" denir (bak.ref.[13]). Bu tezde, PE ve PP'nin karıştırılabilmesi olayı bu düşünceler ve yayınlar ile desteklenmektedir. Kristal olmayan polimerlerin makroskopik özelliklerinin karakteristik ölçümleri, sadece 1nm büyüklüğündeki elemanların değil, aynı zamanda büyük oluşumların da yapılarında korunmuş olduğunu göstermektedir. Bu, bazı mikrokatkıların kristal olmayan polimerlerin özelliklerine yaptığı çok kuvvetli etki ile kanıtlanır. % bir kaç değerine ulaşacak şekilde küçük molekülü katkılarının polimer içine konulma işleminin etkinliği, değerleri sadece 1mikrona yaklaşan yapısal elemanların yer değiştirmesi üzerine yaptığı etki ile açıklanabilir. Konulan katkıların miktarı, böyle yapısal elemanların yüzeyi üzerinde dağılması için yeterli olduğu ortaya çıkmıştır. Böyle değerlendirmeler, kristal polimerlerde küresel kristallerin lamel veya fibril kristallerden oluşmasına benzer şekilde domenlerin daha büyük yapısal oluşumlarının içine katılma olasılığını gösterir.

Son yıllarda, polimer karışımları başlıca iki nedenden dolayı çok büyük önem kazanmaktadır; birincisi, değişik fakat istenilen özelliklere sahip polimerler karıştırılarak, bu özelliklerin bileşkesi elde edilmek istenmektedir. Bu yolda da oldukça büyük mesafeler katedilmiştir. Polimer karışımlarına geçişin ikinci önemli sebebi; petrol krizleri karşısında, kullanılmış olan polimerlerin işlenerek tekrar kullanılabilir (recycle-geri dönüşüm) hale getirilmesinin düşünülmektedir. Hatta bu konuya değer kazandıran bir nokta da; karışımların dış şartlara çok dayanıklı ve ucuz maliyetli olmalarıdır.

Yapı değişiklikleri polimerlerin ve polimer kompozitlerinin diğer özelliklerindeki değişmelerinin incelenmesi ile paralel olarak sürdürülmüştür. Taramalı (scanning) elektron mikroskopunun bulunması ile sarmal, fibril, sferülit vs... yapı elementlerinin iç yapısı incelenmiş, zincirlerin birbirlerine göre uzayda yerleşmesi gibi konulara daha çok dikkat edilmiştir. Diğer taraftan kromatografi, viskozimetri, taramalı diferansiyel kalorimetri (Differential Scannig Calorimetry-DSC) ve Elektron Spin Rezonans (ESR) ile molekül kütle

dağılımları, kristalleşme ve oksitleşme süreçleri incelenmiştir. Gustafsson vd.[8], düşük molekül kütleli lineer PE ve yüksek molekül kütleli PE kompozitlerinin ikili karışımlarını, yapısal olarak incelemiştir. Düşük molekül kütleli polimerlerde kristalin polimerlerin yapısına uygun bir yapı gözleyip kristalin yapıların örneğin, PE'nin sferülitlerden oluştuğunu belirtmiştir. Ayrıca, düzenli kısımların dominant kristal şeklinde olduğunu ve kenarlarında lamel yapılar gözlenildiği düşüncesini de desteklemiştir. Lee vd.[20] tarafından, farklı erime viskoziteli çok düşük yoğunluklu PE ile PP karışımlarının morfolojisi, ısı, reoloji ve mekanik özellikleri belirlenmiştir. Elektron mikroskobundan alınan sonuçlarda PP/PE karışımlarının açık bir faz ayrımı gösterilmiştir. Bu kompozitlerin oranları farklı faktörlerin değişmesi ile değişmiş, mekaniksel ve diğer faktörleri etkilemiştir. Abdullayev vd.[1] önerdiği gibi, karışımların temelde birbiri ile kimyasal etkileşmeye girmedikleri ama doldurucu gibi birbirlerini etkiledikleri kabul edilmiştir. Fakat bu karışımlarda aşırı molekül oluşumlarının nasıl değiştiği incelenmemiştir. Zhulina vd.[30] ve Lyatskaya vd.[21] polidispers blok kopolimerlerde aşırı molekül yapılarını teorik olarak incelemiştir. Farklı durumlar (monodispers dağılım, bîdispers dağılım) için polimer malzemelerinin yüzey termodinamiği ve geometrik özelliği incelemiştir. Aynı tür incelemeler Ito vd.[10,11] çalışmalarında görülmektedir. Jandt vd.[12] eriyikten alınan çok ince ve yüksek yönelime sahip olan PE filmlerinin yüzey morfolojisini tarama kuvvet mikroskobu (Scanning Force Microscope) kullanarak incelemiştir. PE filmlerinin yüzeyinde çok büyük ve zincir yapısında olan kristal filmlerinin oluştuğunu ve kristallerin yapısının lamel olduğunu göstermiştir. Lamel kademeleri arasında yerleşen yapısal kusurların varlığı ve bunların büyüklüğünü 1nm'den çok çok küçük olduğu gösterilmiştir. Kristal yapısının mikrosişkebab prensibine göre yerleştiği gösterilmiş ve elde edilen sonuçlarda yukarıda elde edilen sonuçları, özellikle mikrosişkebablarında lamel yapıda olduğu ve kristal yapısında kusurların varlığı tekrarlanmıştır. Hill vd.[9] elde ettikleri düşük yoğunluklu PE ile PP karışımını morfolojik olarak incelemiştir. Patil vd.[26] ise PE'nin katlanmış zincirlerden oluşmuş lamel kristallerini atom kuvvet mikroskobu ile incelemiştir. Yui vd.[29] PP filmlerini biyolojik malzeme olarak kullanabilmek için yüzey yapısını incelemiştir. yüzeydeki kristalleşmenin hacimdeki kristalleşme gibi olup kristalin ve amorf bölgelerin dağılımından ibaret olduğu gösterilmiştir. Kozłowski[19] heterojen polimer karışımlarında yapıyı inceleyip, dinamik-mekanik özelliklere etkisini araştırmıştır. Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerde PE/PS karışımlarının yüzeylerinde düzenli aşırı molekül oluşumlarının ve bunların farklı faktörlerle değişimini açıklamıştır. Morales vd.[24] farklı poli (etilenoksit)/poli (propilenoksit) karışımında izotermik ve izotermik olmayan kristalleşme kinetiğini DSC ile

inceleyerek, karışım camısı geçiş sıcaklığına kadar soğutulduğunda hacminde sferülit yapılar oluştuğunu göstermiştir. Blom vd.[2] PP'nin kristalleşme davranışını araştırmıştır.

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

1.3 Polimerler ve Bunların Temelindeki Karışımların Deformasyon Özellikleri

Malzemelerin mekanik özellikleri, genellikle gerilme testleri yapılan mekanik veya termomekanik analizörler yardımı ile incelenir. Bu cihazlar ile elde edilen eğrilere gerilim-deformasyon eğrileri denir. Bu eğrilerin şekli incelenen polimerin faz haline ve yığılışma şekline bağlıdır. İnce film haline getirilen bir polimerden kesilen şeridin her iki ucuna eşit ve zıt yönde kuvvet uygulandığında harcanan enerji, polimer zincirleri tarafından kullanılır ve zincirler birbirinden farklı şekiller alır. Bu durumda uzayan şeridin enine kesiti azalır. Bu yüzden, deformasyon, örneğin başlangıçtaki kesiti (S_0) ile belli bir andaki deforme olmuş örneğin kesitine (S) göre hesaplanabilir.

ℓ_0 boyundaki örneğin hacminin, deformasyon sırasında sabit kaldığı düşünülürse:

$$S_0 \ell_0 = S \ell \quad (1.1)$$

$$\frac{S_0}{S} = \frac{\ell}{\ell_0} = \frac{\ell_0 + \Delta \ell}{\ell_0} = 1 + \frac{\Delta \ell}{\ell_0} = 1 + \epsilon \quad (1.2)$$

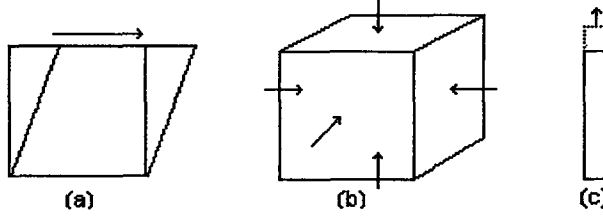
(1.2) bağıntısındaki ϵ , örneğin ilk boyuna oranlı uzama miktarıdır. Deformasyon sırasında artan gerilimin belli bir değerinde örnek kopar.

Zincir türüne, deney sıcaklığına, etkiyen kuvvete kuvvetin etkime süresine bağlı olarak polimerler ayrı ayrı veya birlikte üç farklı deformasyon gösterir.

1.3.1 Elastik Deformasyon

Bir malzemenin, deformasyona neden olan dış kuvvetin uzaklaşmasından sonra ilk şeklini alabilme yeteneğine “elastiklik” denir. İlk şeklini tamamen alabilen malzemelere de “elastik” malzeme denir. İdeal bir elastığın uyduğu temel deformasyon yasası Hooke yasasıdır. Bu yasaya göre, maddenin birim uzunluğu başına uzama uygulanan kuvvet ile doğru orantılıdır. Deformasyona neden olan kuvvet uygulama şekline göre normal kuvvet(σ_n) ve kesme kuvveti(σ_k) olmak üzere ikiye ayrılır. Normal kuvvet uzama ve sıkışma sırasında, kesme kuvveti ise kesme sırasında ortaya çıkar.

En basit gerilme türü, Şekil 1.7'de görüldüğü gibi basit kesme, kütleli veya toptan sıkışma ile uzamadır.



Şekil 1.7 Deformasyonların şematik olarak gösterilmesi[27]

Basit kesme (Şekil 1.7a), eğer dikdörtgen şeklindeki bir blok kesme kuvveti σ_k ile deforme olursa, örneğin sadece şekli değişir ama hacmi değişmez. Kesme gerilmesi tabana göre veya açı küçükse açının kendisine göre kayan üst yüzeyin oluşturduğu γ açısının tanjantına bağlıdır. Kesme veya sertlik modülü,

$$G_k = \frac{\sigma_k}{\gamma} \quad (1.3)$$

eşitliği ile verilir.

Şekil 1.7b'de görüldüğü gibi kütleli sıkışmada bir küpün tüm yüzeyleri normal bir kuvvetin etkisi altındadır. Sıkışma kuvveti P basıncı olacaktır. Bu kuvvet örneğin hacminde bir değişmeye neden olacaktır ama şeklinde bir değişme oluşturmayacaktır. Hacimsel deformasyon, birim hacim başına hacimsel değişme $-\Delta V/V$ dir. Toplam sıkışma veya kütleli sıkışma modülü,

$$K = -\frac{P}{\Delta V/V} \quad (1.4)$$

eşitliği ile verilir.

Diğer bütün gerilme tipleri, örneğin hem şeklinde hem de hacminde değişmeye neden olduğu için daha da karmaşıktır. Bu nedenle S kesitine sahip olan bir çubuğun (Şekil 1.7c) iki ucuna normal bir kuvvetin uygulanması ile oluşan basit uzama, hem boyuna bir deformasyon ϵ_b hem de enine bir sıkışmayı ϵ_e içerir. Elastiklik modülü veya Young modülü,

$$E = \frac{\sigma_n}{\epsilon_b} \quad (1.5)$$

eşitliği ile verilir. Enine deformasyonun boyuna deformasyona oranının mutlak değeri ise Poisson oranı olarak bilinir.

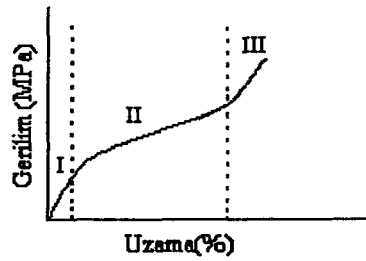
$$\mu = \left| \frac{\epsilon_e}{\epsilon_b} \right| \quad (1.6)$$

Yük kalktıktan sonra malzeme aynı uzama yolundan ilk haline hemen ve tamamen geri döndüğü için, ani elastik deformasyon mekanik ve termodinamik olarak tersinir bir deformasyondur.

Bir katı maddenin atomları, molekülleri veya iyonları aralarında çekme ve itme kuvvetlerinin dengede olduğu bir uzaklık olacak şekilde bir kristal örgüsü içinde bulunurlar. Bir dış kuvvetin uygulanması ile bu denge bozulur. Eğer etkiyen dış kuvvetler atom veya iyonları birbirinden uzaklaştırma eğiliminde ise bunların arasında dış kuvvetleri karşılamak üzere bir çekim kuvveti, tersine, bir araya getirme yönünde ise itme kuvveti ortaya çıkar. Bu nedenle, dış deformasyon kuvvetleri etkileşme sırasında ortaya çıkan iç kuvvetlere karşı bir iş yapar. Yani bir kristalin veya amorf katının elastisitesi “enerjik doğaya” sahiptir.

1.3.2 Kauçuksal Deformasyon

Şekil 1.8, belli bir yükün belli bir hızla örneğe yüklenmesi ve aynı hızla kaldırılması sırasında ideal bir kauçuğun gösterdiği tipik bir gerilim-deformasyon eğrisini göstermektedir. Hooke yasasının sadece yükleme eğrisinin başlangıç kısmındaki küçük gerilmeler ve küçük deformasyonlar (~%12) için geçerli olduğu görülmektedir. II. Bölgede, gerilimdeki küçük değişimler büyük deformasyonlara neden olmaktadır. Bu durum kauçuksal deformasyonun tipik bir özelliğidir.



Şekil 1.8 İdeal bir kauçuğun tipik gerilim-uzama eğrisi[27]

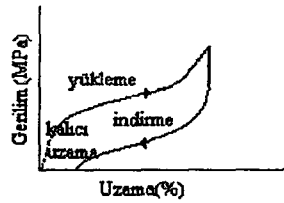
Yükleme eğrisinin III. bölgesi deformasyondaki önemli bir değişimin ancak gerilimdeki büyük artışlar ile oluşabileceğini gösterir. Bu, uzama sırasında malzemenin yapısındaki değişimlerden ileri gelir. Görüldüğü gibi eğrinin II. bölgesinde elastik modül sabit kalmamaktadır. Bu durum kauçuksal elastisitenin “kinetik doğaya” sahip olduğunu gösterir.

Diğer taraftan, küçük gerilmelerde hacmin sabit olması kauçuğun molekülleri arasındaki ortalama uzaklığın değişmemesi yani iç enerjinin sabit kalması ile açıklanabilir.

Gerçek kauçukların kauçuksal deformasyonunda geçerli olan yasalar, ideal bir kauçuktan çok daha karmaşıktır. Bir kere gerçek kauçukların deformasyonu hacimde bir değişmeye neden olur. Bu durum zincirler arasındaki ortalama uzaklığın değiştiği ve bunun sonucu olarak da etkileşme enerjisinin değiştiği anlamına gelir. Diğer bir deyişle, gerçek kauçukların deformasyonu sadece entropi değişimini değil aynı zamanda iç enerji değişimini de gerektirir. İkincisi, kauçuksal deformasyon sadece belli bir kuvvet ve deformasyon aralığında gözlenebilir. Makromoleküllerin maksimum yönlenmesi Şekil 1.8'deki III. bölgede olduğu gibi daha büyük gerilmelerde ve deformasyon derecelerinde olur. Kristallenebilen polimerlerde bu yönlenme kristallenmeye neden olur. Bu durumda, deformasyonun doğası nitel olarak değişir ve sadece enerjitik hale gelir. Kristallenemeyen kauçukların deformasyonunda, esnek zincirler düzleşerek sert malzemeler gibi davranacak kadar çok uzarlar. Üçüncü olarak, gerçek bir kauçuğun deformasyonu sadece kauçuksal deformasyon değildir. Zincirlerin düzleşmesi ve şekillerindeki değişme, zincirlerin göreceli olarak yer değiştirmesi ile birlikte olur, yani bir akma ile kalıcı bir durum oluşur. Bu nedenle, bir kauçuk örneğin uzamasında veya sıkışmasında zincir uzunluğundaki toplam değişme her zaman hem kauçuksal gerinme hem de akma deformasyonunun sonucudur. Son olarak, kauçuksal deformasyonun denge halinde olmama özelliği olan “relaksasyon” özelliğidir.

1.3.3 Kalıcı Deformasyon (Akma)

Açıktır ki, Hooke ve mecburi esneklik bölgelerinde deformasyon tersinirdir. Daha doğrusu, Hooke bölgesinde bu olay ani, mecburi esnek bölgede ise belli zaman aralığındadır. Akma ise bu bölgelerden sonra gelerek, dış kuvvetin etkisi altında bir maddenin moleküllerinin diğerlerine göre geri dönülmez şekilde yer değiştirmesidir. Kauçuksal deformasyonda molekül, bütünsel hareket yerine ağırlık merkezini değiştirmeden kısmi hareketler yaparken, akmada moleküler ağırlık merkezi yer değiştirecek şekilde bütünsel bir hareket yapar (Şekil 1.9).



Şekil 1.9 Polimerlerde görülen akmanın tipik gerilim uzama eğrisi[23]

Akmada geri dönüş yolu elastik deformasyondaki yükleme yolu ile aynı değil; kauçuksal deformasyondaki gibi ondan farklıdır. Üstelik, Hooke ve mecburi esnek bölgeden sonraki gerilimlerde, dış kuvvetin etkisi ile meydana gelen deformasyonun bir kısmı, etki ortadan kalkınca geri dönebilmektedir ama ilk hale tam olarak dönmek mümkün değildir. Bu nedenle polimerlerin kalıcı deformasyonu hem mekanik olarak hem de termodinamik olarak tersinmezdir. Polimerik malzemelerde akma genellikle istenmeyen bir olaydır. Akma miktarı polimerin cinsine, yük miktarına, sıcaklığa ve en önemlisi yükleme süresine bağlıdır. Devamlı yük altında bulunan sert bir polimerik malzeme küçük yükler altında bile uzun zaman kalınca mutlaka bir kalıcı deformasyon gösterir.

Akma istenmediğine göre bunu azaltmanın ya da tamamen önlemenin yolu, biri diğerine göre hareket ederek yer değiştiren moleküllerin bu hareketini zorlaştırmak veya engellemektir. Bu da polimer molekülleri arasında çapraz bağ oluşturmakla, uygun dolgu maddesi kullanmakla ve kristaliniteyi artırmakla olur. Bu nedenle, örneğin kauçuğun kullanıma uygun hale getirilmesi için vulkanizasyon işlemi ile bünyesinde kükürt köprülerinden oluşan çapraz bağlar oluşturulur. Polimerlerde kalıcı deformasyonu önlemenin diğer bir yolu da onlara uygun dolgu maddesi katarak zincirlerin dolgu maddesinin yüzeyinde tutulmasını sağlamaktır. Böylece katılan dolgu maddesinin yüzeyine farklı zincirler tutunur ve bu bir çapraz bağ görevi yaparak zincirlerin hareketini engeller. Polimer örneği içindeki bir kristal bölgede birden fazla zincirin bulunabildiği gözönüne alındığında, zincirlerin birbirine göre hareketi kristalin bölge tarafından engelleneceği yani akmanın önlenebileceği akla gelir. Öyle ise, polimerlerin kristalinitesi artırılarak akma önlenabilir.

1.3.4 Polimerlerin Gevşeme Özellikleri

Gevşeme (relaksasyon) terimi genellikle fiziksel veya fiziko-kimyasal bir sistemde istatistiksel bir dengenin kurulma prosesini anlatmak için kullanılır. Dengenin kurulma hızı bir denge halinden diğerine geçiş olasılığına bağlıdır. Bu geçişler çeşitli nedenlerden ileri gelebilir. Bu nedenle, bir sıvıda molekül kümelerinin sürekli yeniden gruplaşması ısısal hareketlerin etkisi altındadır; bu prosesin olasılığı Boltzman Yasası ile ifade edilir:

$$W = v_0 e^{-\Delta U/RT} \quad (1.7)$$

Burada v_0 , moleküler titreşimin gerçek frekansıdır, sıvı ve katıda değeri hemen hemen aynıdır ve $v_0 = 10^{13} - 10^{14} \text{ sn}^{-1}$ 'e eşittir. ΔU , aktifleşme enerjisi, yani molekülün ilk hali

ile aktif hali arasındaki enerji farkıdır. Yeniden gruplaşma olasılığının tersi onun hızını karakterize eder ve bu prosesin “gevşeme zamanı ” olarak bilinir.

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta U / RT} \quad (1.8)$$

Burada τ_0 , atomların titreşim periyoduna eşit parametredir ve değeri 10^{-13} sn'ye eşittir; ΔU , polimerin parçalanma aktivasyon enerjisidir; R, ideal gaz sabitini; T, sıcaklığı ifade eder.

ΔU 'nun azalması, sıcaklığın yükselmesi gevşeme zamanını azaltır. Kristallenme sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda küçük moleküllü sıvıların gevşeme zamanı, yaklaşık 10^{-10} sn 'dir. Bu, düzenli molekül gruplarının ömrüdür. Bu zaman aralığında herhangi bir düzenli bölge bozulabilir ve diğer bir düzenli bölge oluşabilir. Küçük gevşeme zamanları, küçük moleküllü sıvılarda dengenin hızlı kurulmasının nedenidir. Polimer yapılarının spesifik özelliği, polimerin zincir birimleri ve zincirlerin kendisi olmak üzere iki tür yapısal eleman içermesidir. Bu elemanlar birbirlerinden farklı büyüklükte ve dolayısı ile farklı hareketliliktedir. Şekil 1.10 ve Şekil 1.11'de gevşeme olayı ile ilgili gerilim relaksasyon eğrisi ile sürünme (creep) deformasyon eğrisi verilmiştir ve aşağıdaki gibi yorumlanabilir.

Birimler küçük moleküllü maddeler ile aşağı yukarı aynı hareketliliğe sahiptir. Eğer birimler bir zincir içinde bağlı değilse, onların ısısal hareketlerinden ileri gelen davranış küçük moleküllü sıvılar ile aynıdır. Fakat, birimler çok uzun zincirler halinde kimyasal bağlar ile birbirine bağlandığı için, hareketleri çok sınırlanır. Bununla beraber, esnek haldeki birimlerin hareketliliği onları hissedilir bir hızla yeniden gruplaştıracak kadar yüksektir. Böyle bir yeniden gruplaşma için gereken zaman, yani birimlerin gevşeme zamanı $10^{-4} - 10^{-6}$ sn arasında değişir. Bu değer, küçük moleküllü sıvıların gevşeme zamanından 4 – 6 kat daha büyüktür. Çok büyük olmalarından dolayı polimer moleküllerinin hareketliliği az, gevşeme zamanı yüksektir. Bu nedenle, esnek haldeki bir polimerin sıcaklığındaki değişme esasen onların yeniden gruplaşmasına, yani zincir konformasyonunun değişmesine neden olur.

Gevşeme zamanı bir sistemin durumunu karakterize eden makroskobik büyüklüklerin asimptotik olarak bir denge değerine ulaşma hızı ile belirlenir. Eğer denge halinden sapmalar küçükse bu büyüklükler,

$$y = y_0 e^{-t/\tau} \quad (1.9)$$

Burada y_0 , özelliğin $t=0$ 'daki durumu; t, ilk andan itibaren geçen zaman; y, özelliğin t anındaki durumu; τ , gevşeme zamanıdır.

Kopma kuvvetinden çok daha küçük sabit bir kuvvet bir polimere uygulandığı zaman, eğer bu kuvvet akmaya neden olmazsa, örnek uygulanan kuvvet altında yavaş yavaş uzayacaktır. Belli bir uzamadan sonra örneğin uzunluğu zamanla artık değişmeyecektir. Bu duruma “kauçuksal denge uzaması” denir. Denge halindeki uzama daima belli bir t zaman aralığında meydana gelen uzamadan daha büyüktür. Kauçuksal denge uzaması ile uygulanan gerilim (σ) arasında Hooke Yasası’na benzer bir bağıntı vardır:

$$\sigma = E_{\infty} \varepsilon_{el.\infty} \quad (1.10)$$

Burada E_{∞} , dengedeki elastik modül; $\varepsilon_{el.\infty}$, kauçuksal denge uzamasıdır. Belli bir zaman aralığında meydana gelen uzama:

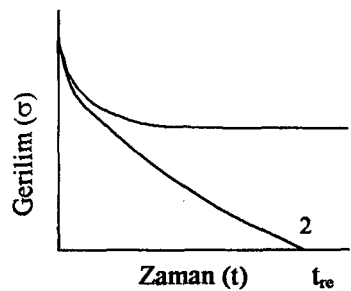
$$\sigma = E_t \varepsilon_{el.t} \quad (1.11)$$

şeklinde dir. Burada ε_t , belli bir t süresinde meydana gelen uzamayı; E_t , bu uzamayı karakterize eden modül değeridir.

Eğer hiç akma yoksa yani deformasyon sadece esnek deformasyon ise, örnek tamamen ilk boyutlarına dönecektir ama bu çok uzun zaman alabilir. Bu nedenle, esnek deformasyon sadece uygulanan kuvvetin büyüklüğüne bağlı değil, aynı zamanda yükleme zamanına da bağlıdır.

1.3.5 Gerilim Gevşemesi

Bir polimer örneği çok hızlı bir şekilde uzatılıp o halde tutulduğu zaman, uzamanın çok kısa zamanda dengeye ulaşması için fırsat olmaz. Örnekte artan gerilim $E_t \varepsilon_{el.t}$ dir. E_t modülü E_{∞} denge modülünden çok daha büyük olduğu için, gerilim de çok büyük olacaktır. Biraz sonra, birimlerin yeniden gruplaşmasının dolayısı ile örnekteki kuvvet azalmasının bir sonucu olarak (Şekil 1.10) küçük bir modüle karşılık gelen kauçuksal bir uzama oluşacaktır. Bu prosese “gerilim gevşemesi” ve örnekteki gerilimin azalması sırasında geçen t_{re} süresine de “gevşeme süresi” denir.



Şekil 1.10 Enine kimyasal bağlarla dikili olan bir polimer (1) ile dikili olmayan polimerin (2) gerilim gevşeme eğrileri[23]

Belli bir zaman aralığında meydana gelen gerilim gevşemesine uğrayan malzemenin basit bir viskoelastik örnek gibi davrandığı ve uzamanın yavaş yavaş denge değerine $\epsilon_{el.\infty} = \sigma/E$ ulaştığı kabul edilerek “Kelvin Eşitliği” ile hesaplanabilir.

$$\epsilon = \frac{\sigma}{E} + Ce^{-\frac{E}{\eta}t} \quad (1.12)$$

Burada E, elastik modülü; η , viskozite katsayısı; ϵ , bağıl uzama; C, integral sabitidir ve değeri $-\sigma/E$ 'ye eşittir. Bu kabüle göre, denge durumunda Kelvin Eşitliği,

$$\epsilon_{el.t} = \epsilon_{el.\infty} (1 - e^{-\frac{t}{\tau_r}}) \quad (1.13)$$

haline gelir. Burada τ_r gecikme zamanıdır. Uzama yavaş yavaş olur. Çünkü uygulanan kuvvetin etkisi altında zincir konformasyonundaki gelişme belli bir yön kazanır ve zaman ister. Bu gecikme zamanı (1.7) bağıntısıyla verilir.

Genelde, bir polimerin birim uzunluğu başına uzaması ϵ_{top} , zincirdeki atomlar arası uzaklığın değişmesi ile belirlenen elastik uzama ϵ_{el} , viskoelastik uzama $\epsilon_{el.t}$ ve akma deformasyonu ϵ_n 'nin toplamıdır. Oldukça düşük sıcaklıklarda zincirlerin gevşeme zamanı, akma deformasyonu ihmal edilebilecek kadar küçük olur. O zaman toplam uzama,

$$\epsilon_{top} = \epsilon_{el} + \epsilon_{el.t} \quad (1.14)$$

olur. Eşitlik (1.8) ile (1.13) eşitlik (1.14)'de yerine konulursa,

$$\epsilon_{top} = \epsilon_{el} + \epsilon_{el.\infty} \left[1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_0 e^{\Delta U/RT}} \right)} \right] \quad (1.15)$$

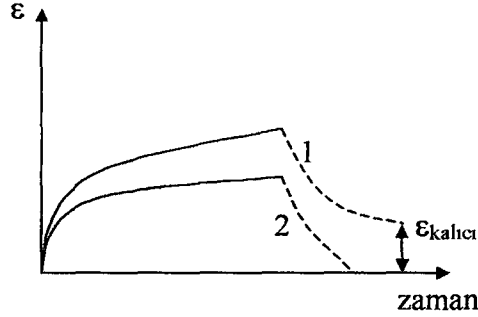
ϵ_{el} , τ_0 ve ΔU sabit kabul edilerek çeşitli zaman ve sıcaklıklar için ϵ_{top} değerleri hesaplanabilir.

1.3.6 Polimerik Malzemelerde Sürünme

Sabit yük etkisi ile polimerlerin deformasyonunun zamanla artmasına sürünme (creep) denir. Sürünme gelişiminin kinetiği, relaksasyon süreçleri ile yorumlanır ve amorf polimerlerin yüksek elastiklik özelliğine bağlıdır. Şerit şeklindeki bir örneğe, sabit P yükü uygulandığında örneğin boyu zamanla uzamaya başlar. Uygulanan yükün etkisinde, bağıl uzamanın artması ile birlikte örneğin enine kesiti küçülür ve gerilim artar. Örneği geren

yük, yumak şeklindeki makromoleküllerin açılarak gerilmesini sağlar. Aynı zamanda da makromoleküllerin birbirine göre uzaysal konumları değişir.

Kimyasal bağlarla enine dikili olmayan lineer polimerlerde deformasyon, örnek kopuncaya kadar hızla artar. Bu tip polimerlerde deformasyon Şekil 1.11’ deki 1 eğrisinde olduğu gibi sınırsız bir şekilde artar.



Şekil 1.11 Polimerlerin sürünme (creep) eğrileri: 1, dikili olmayan polimer; 2, enine kimyasal bağlarla dikili polimer; kesikli eğriler gerilimin kaldırıldıktan sonra uzamanın azalmasını göstermektedir.[23]

Ayrıca, katlanmış zincirlerin açılarak düzleşmesinin yanı sıra, kayma hareketleri de meydana gelir. Deformasyonun büyüme hızı, böyle polimerlerde kısmen açılmış zincirlerin birbirine göre yer değiştirmesine bağlıdır. Bu durumda tersinmez plastik deformasyon gelişir. Enine dikili polimerlerde ise deformasyon artışının 2 eğrisindeki gibi belli bir sınır değeri vardır. Bu sınır değeri ne kadar büyük olursa enine bağların sayısı o derece az olur. Böylece, gerilimin etkisi de buna bağlı olarak büyük olur. Dikili polimerde, enine bağlar makromoleküllerin bu hareketini engeller. Bu durumda, yükün etkisi yönünde katlanmış zincirlerin açılarak düzleşmesi sonucunda, deformasyon belli bir sınırı değere ulaşır. Deformasyon kuvveti makromoleküldeki birimler ve makromoleküller arasındaki karşılıklı etkileri yenmek için kullanılır. Bu etkiler ne kadar büyük olursa (zincirdeki polar gruplarda, örneğin poliamidler, poliesterler v.s. gibi polimerlerde etkiler çok büyüktür) bu etkiyi yenmek o kadar zor olur ve böylece polimer örneklerinde deformasyon çok yavaş gelişir. Amorf polimerler için yüksek elastiklik durumunda, Hooke deformasyonu ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Dikili polimerlerde herhangi bir anda örneğe uygulanan yük kaldırılırsa örnek makromoleküllerin sıcaklık hareketi sonucu tamamen ilk haline kavuşur. Dikili olmayan polimer örneklerinde ise, yük kaldırıldıktan sonra zincirler ilk hallerine geri dönemez ve kalıcı deformasyon oluşur. Bu relaksasyon süreci her iki polimerde de zamana bağlı olarak oluşur.

Makromoleküldeki yan grupların sayısının artması da (dallanmış yapı) zincirlerin ve zincir segmentlerinin hareketini zorlaştırır ve böylece deformasyonun gelişme süresi artar.

Sıcaklığın artması ise zincir ve zincir birimlerinin hareketliliğini artırır ve böylece deformasyon süresini azaltır. Bu durumda makromolekülün relaksasyon süresini etkileyen faktörler (moleküllerarası güçlü etkileşmelerin ve polar grupların olmaması; apolar makromolekülün, lineer yani büyük kıvraklığa sahip olması; segmentlerin sıcaklık hareketinin şiddeti) sürünme hızının artmasına yardım eder.

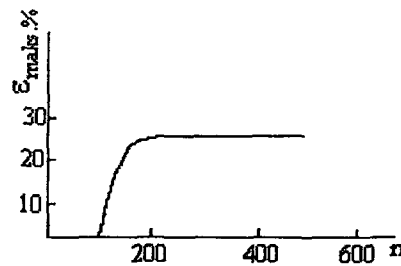
1.4 Polimerler ve Bunların Bazındaki Karışımların Deformasyon Özelliklerinin

Molekül Kütlesi, Sıcaklık ve Çekme Hızına Bağlılığı

Bazı dış etkilerin dayanıklılık özelliklerine etkisi bilinmektedir. Çoğu zaman tek bir faktörün etkisine dayalı açıklamalar yapmak mümkün değildir. Çünkü bu faktörün yanı sıra diğer faktörlerin etkisi de sözkonusudur.

1.4.1 Molekül Kütlesinin Polimerlerin Dayanıklılık Özelliklerine Etkisi

Molekül kütlesinin artması, polimer zincirlerinin kıvraklığını azaltan ve dolayısı ile camsı geçiş sıcaklığını artıran bir etki yapar. Böyle polimerlerde yüksek esneklik bölgesinin genişliği de artar. Polimerizasyon derecesinin yalnızca 200 olduğu polimerlerde, camsı geçiş sıcaklığı artarken, dayanıklılık ise polimerizasyon derecesinin 600'e eşit olduğu yerlerde artmaktadır. Eğer molekül kütle 50 000'den fazla ise, bu durumda dayanıklılık pratik olarak polimerin camsı geçiş ya da yüksek esnek durumunda olmasına bağlı değildir ve bu durum, polimerin parçalanma mekanizmasının yüksek ya da düşük molekül kütlelerinde farklı olduğunu gösterir. Küçük moleküllü örneklerin parçalanması sırasında moleküllerin birbirine göre kayması sonucu kopma oluşur. Yüksek molekül kütleli polimerler içinse, kimyasal bağların kopması sonucu parçalanma oluşur. Dolayısı ile kırılmaya kadar olan maksimum uzama, molekül kütlesine bağlı olarak polimerleşme derecesinin (n) belli bir değerinden sonra sabit kalır (Şekil 1.12).



Şekil 1.12 Polimerlerde uzamanın polimerizasyon derecesine bağlı grafiği[23]

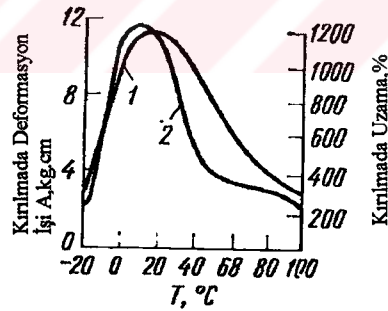
Küçük molekül kütlelerinde, farklı sertliği olan selüloz asetatı ve kauçuk gibi polimerlerde dayanıklılık kesin olarak artar. Böylece, makromoleküllerin kıvraklığı arttığından moleküller arası karşılıklı etkiler güçlenir ve polimerin gevrekliği azalır. Her bir polimer için, molekül kütlelerinin belli bir değerinden sonra parçalanma moleküller arası karşılıklı etkileşimlerden değil, kimyasal bağların kopmasından dolayı oluşur. Bundan dolayı dayanıklılığın değeri, molekül kütlelerinin bu sınır değerden sonra artmasına bağlı değildir. Düşük molekül polimerler ($n = 50-100$), camsı geçit durumunda kolayca parçalanırlar, fakat uzaysal yapıya sahip polimerler yüksek molekül kütlelerinden dolayı yüksek dayanıklılığa da sahiptir. Örneğin, fenolformaldehit mumu (düşük molekül), gevrek filmler ve bakalit polimeri çok dayanıklıdır. Yönlenmiş katı polimerlerde ise dayanıklılık önemli ölçüde molekül kütlesine bağlıdır.

1.4.2 Sıcaklığın Polimerin Dayanıklılık Özelliklerine Etkisi

Genellikle bütün polimerler ve polimer karışımları için dayanıklılığın sıcaklığa bağlılığı Arrhenius' un,

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta U}{RT}} \quad (1.16)$$

denklemleri ile verilir. Bu denklem, belli bir sıcaklıktan sonra farklı çekme hızlarında geçerli sonuçlar vermez (Şekil 1.13).



Şekil 1.13 Kırılma anındaki deformasyon hızının SKN-26 reçinesinin sıcaklığına bağlılığı: 1) deformasyon hızı 954m/dak. 2) deformasyon hızı 1700m/dak.[23]

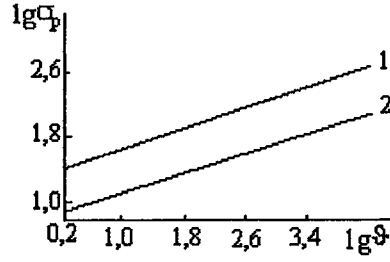
1.4.3 Deformasyon Hızının Polimerin Dayanıklılık Özelliklerine Etkisi

Polimerlerin dayanıklılığı, onların doğasına ve fiziksel özelliklerinin yanısıra deformasyon hızına da bağlıdır. Polimerin parçalanma geriliminin çekme hızına bağlılığı $\pm \%10$ hata payı ile,

$$\sigma_p = a \dot{\epsilon}^n \quad (1.17)$$

deneysel denklemi ile verilebilir. Burada σ_p , deformasyon anındaki kesit alanı S 'e göre

hesaplanmış parçalanma gerilimi; $\dot{\epsilon}$, çekme hızı; a ile n ise sabitlerdir. Şekil 1.13' de bütadien siterol kauçuğu için logaritmik koordinatlarda bu orantılığın gerçekten de lineer çizgiler olduğu görülmektedir.



Şekil 1.14 Bütadien siterol kauçuğunda kopma (parçalanma) geriliminin çekme hızı ile değişen lineer eğrileri[23]

Yukarıda söylenenlere göre polimerlerin farklı hızlarda deformasyonunun tam mekanizması belli değildir. Bundan dolayı her polimer için, her olayda bu oran ayrıntılı olarak incelenmelidir. Bu düşünce, farklı deformasyon oranlarında her polimer için farklı yapı değişikliklerinin oluşması ile açıklanabilir.

Eğer uygulanan gerilim sabit hızla değişirse, parçalanma geriliminin deformasyon hızına bağlılığı aşağıdaki ampirik denklem ile verilir:

$$\sigma_p = \left(\frac{\ln A}{\alpha} \right) + \left(\frac{1}{\alpha} \right) \ln w \quad (1.18)$$

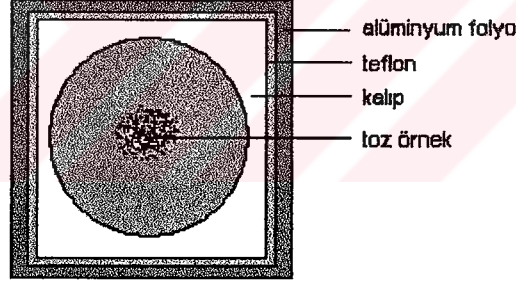
Burada σ_p , parçalanma gerilimi; w , deformasyon hızı; A ve α ise sabitlerdir.

Yukarıdaki iki denklem her durumda geçerli değildir. Şekil 1.12' deki gibi kristalleşebilen sentetik elastomerler ve doğal kauçuk reçinesinde $\dot{\epsilon}$ 'de %9.3'den %2700'e kadar olan deformasyon hızlarında çekilen örnekte, hızın 600m/dakika olan değerinden büyük değerlerde dayanıklılık artarak bir maksimumdan geçer. Yönlenmiş polimerlerde de paketlenme yoğunluğu değiştiğinden yukarıdaki eşitlik de önemli ölçüde değişir.

2. ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI VE ÖLÇME METOTLARI

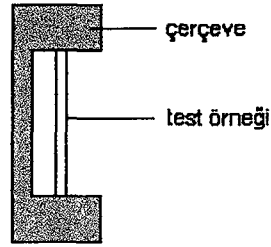
2.1 Farklı Oranlarda Organik(PP Elyaf) ve Anorganik(Karbon Siyahı) Katkılar İçeren Polimer Karışımlarının Hazırlanması

Deneylerde yoğunluğu $0,85 \text{ g/cm}^3$, akma indeksi (melt flow index) $0,32 \text{ g/10dak.}$ ve molekül kütlesi $3 \cdot 10^4 \text{ g/mol}$ olan DYPE ve yoğunluğu $0,955 \text{ g/cm}^3$, akma indeksi yaklaşık olarak $0,4 \text{ g/10dak.}$ ve molekül kütlesi $5 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$ olan YYPE kullanılmıştır. Oda sıcaklığında standartlara göre DYPE'nin elastiklik modülü 250 MPa 'nın, YYPE'nin modülü ise 400 MPa 'nın altındadır. PP malzemesinin yoğunluğu $0,915 \text{ g/cm}^3$ olup akma indeksi $0,7 \text{ g/10dak.}$ ve molekül kütlesi $2 \cdot 10^4 \text{ g/mol}$ 'dür. Toz halinde alınan DYPE ve makas yardımı ile ufalanarak elde edilen PP elyaf örnekleri ile PP elyafın farklı oranlarının katıldığı PE/PP elyaf karışımı yeşim havanda, homojen karışım oluşturmak üzere, uzun süre (30-40 dakika) karıştırılarak hazırlanır. Daha sonra ayrı ayrı hazırlanan kalıplara konur ve ilk olarak iki teflon tabakanın daha sonra da iki alüminyum folyonun arasına Şekil 2.1'deki gibi yerleştirilir.



Şekil 2.1 İnce polimer filmlerinin eldesinde kullanılan kalıp, teflon ve alüminyum folyonun şeması

Bu işlemin ardından hazırlanan DYPE ve DYPE/PP elyaf örnekleri 145°C , PP elyaf örnekleri de 170°C sıcaklıkta ve 10 MPa basınç altında Hidrolik Basınç Presinde (TY79PCØCP386-74) 10 dakika bekletildikten sonra oda sıcaklığındaki suda soğumaya bırakılır. YYPE ve farklı oranlarda Karbon Siyahı katılarak hazırlanan YYPE/KARBON SİYAHİ karışımları 145°C 'de 10 MPa basınç altında aynı yöntemlerle elde edildikten sonra kesilerek Şekil 2.2'deki gibi bir çerçeveye yerleştirilir. Literatüre göre, yukarıda söylenen kalıplama işlemi süresinde örneklerin fiziksel yapısının değişmediği iddia edilir.



Şekil 2.2 İnce film şeridi halinde kesildikten sonra bir çerçeveye yerleştirilmiş polimerin şeması.

Bu çalışmada hazırlanan DYPE ve karışımları birinci grup, YYPE ve karışımları da ikinci grup örnekler olarak adlandırılmıştır. Çizelge 2.1, hazırlanan her iki grup örneğin karışım oranlarını ve örnek boyutlarını göstermektedir.

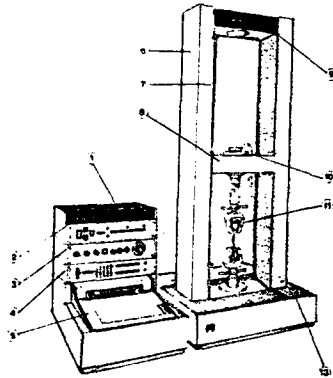
Çizelge 2.1 Birinci grup ve ikinci grup test örneklerinin katkı oranları ve boyutları

PP Elyaf Oranı (%)	Karbon Siyahı Oranı (%)	Kalınlık (mm)	Boy (mm)	Genişlik (mm)
10	0.5	0.050	50	2
20	1.0			
30	1.5			
40	2.5			
50	3.5			

Örneklerdeki %3,5 kütle oranındaki Karbon Siyah, endüstride %1.5-%2 gibi optimal oranları sentetik boru ve ince film üretiminde UV-koruyucu ve kısmen antioksidant gibi kullanıldığından seçilmiştir. PP elyaf oranı ise (%50 kütle oranı), PE yapısındaki önemli değişmelerin olabileceği düşüncesi ile seçilmiştir ve deneysel sonuçlar da bunu sonradan gerçekleştirmiştir. Açıklamalar tartışma kısmında verilmiştir.

Aşağıda tanıtları yapılan laboratuvar malzemeleri, Teknoloji ve Dizayn Üniversitesi' nin (St. Petersburg/ Rusya) Malzemelerin Direnci Kafedra'sında bulunmaktadır. Bu cihazların tanıtımı ve kullanılması sırasındaki yardımlarından ötürü, başta Prof. Tiranov V.G. ve Ekaterina T.S olmak üzere bütün Kafedra çalışanlarına teşekkür ederim.

2.2 LLoyd Cihazı

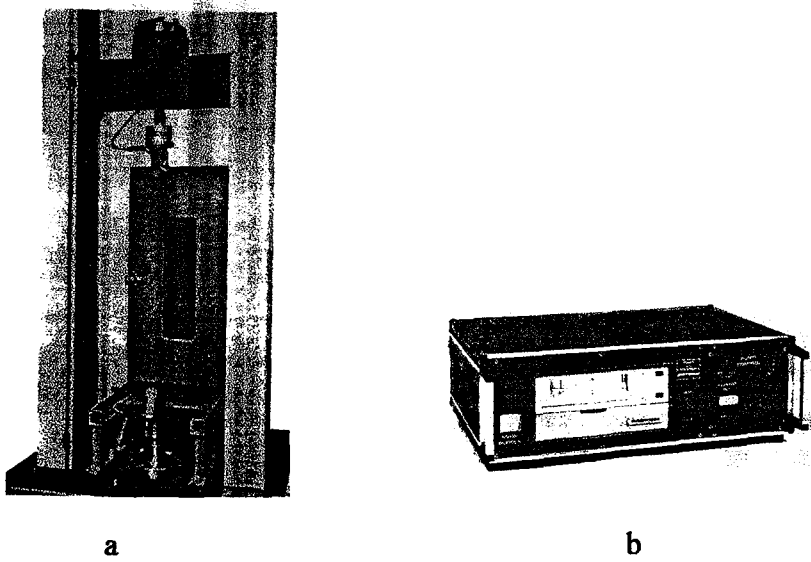


Şekil 2.3 LLoyd cihazı

INSTRON 1121 ve 1122 model Evrensel Çekme Makina'ları, geliştirilmiş iki sütunlu kafes (6) ve elektronik kontrol konsolundan oluşmaktadır (Şekil 2.3). Kafesin genişliği 737mm, derinliği 745mm, yüksekliği 1770mm, ve ağırlığı 166kg' dır. Kontrol konsolunun genişliği 506mm, derinliği 720mm, yüksekliği 660mm ve ağırlığı 50kg' dır. Kontrol konsolu, hem çekme hem de basınç testleri yapılan bu cihazda, cihazın kısıkaçları (11) arasında sıkıştırılan örneğe uygulanan yükü belirlemek için kullanılan yükleme hücresi (10) ile birlikte çok duyarlı bir elektronik-yük-ölçme sistemine (3) sahiptir. Test örneğine bindirilen yükün etkisi ile hareketli kısıkaçı yukarı doğru çeken kafesin hareketli üst direği (8), kontrol konsolunda yer alan bir kontrol paneli (2) tarafından yönetilir. Uygulanan yük ile değişen kısıkaç mesafesine ait veriler, kontrol konsoluna bağlı bir grafik kaydedici (5) tarafından iki boyutlu yük-uzama eğrilerine dönüştürülür. Grafik kaydedici cihaz, bu cihazın kontrolünü sağlayan bir birim (4) tarafından sağlanır. İki sütunlu kafeste yer alan hareketli üst direğin kontrolü, aynı zamanda kafesin üzerinde yer alan bir kontrol paneli (13) tarafından sağlanır.

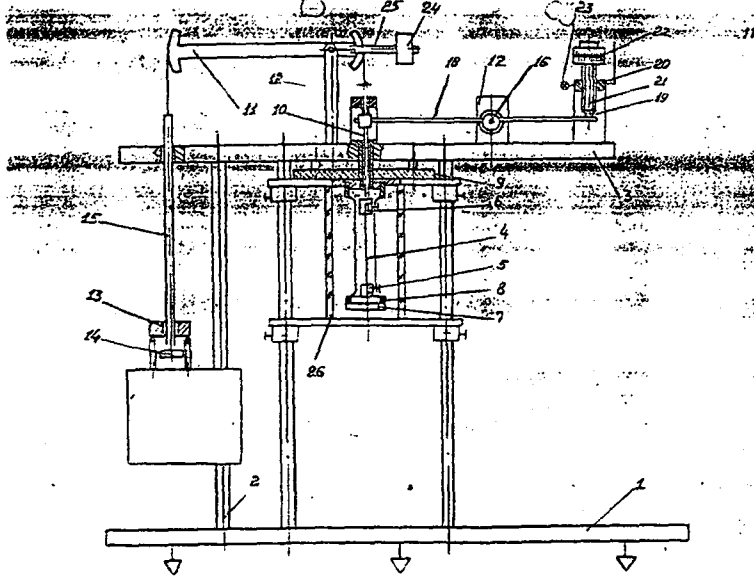
2.3 Sıcaklık Kabini

3111-020 model sıcaklık kabini çekme veya basınç testleri için INSTRON 1121 ve 1122 model çekme makineleri ile amaca uygun olarak dizayn edilmiştir (Şekil 2.4a). Sıvı azot kullanarak -70°C ' ye kadar soğutma ve ısı yayarak $+300^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar ısıtma kabiliyetine sahiptir. Bu aygıt istenildiğinde, üzerinde hareket edebildiği ve çekme cihazına monte edilmiş taşıyıcı kafesler aracılığı ile çekme cihazının içine veya dışarı sürülebilir. Kabinin yüksekliği 530mm, genişliği 200mm ve derinliği 200mm' dir. Sıcaklık kontrol konsolu (Şekil 2.4b) aracılığı ile kabinin içindeki ısı yayılımı düzenlenebilir.



Şekil 2.4: a) Sıcaklık kabini; b) sıcaklık kontrol konsolu

2.4 Sürünme (Creep) Cihazı (Deformasyon Relaksometresi)



Şekil 2.5 Sürünme cihazı

Relaksometrenin (UD-15) şeması (Şekil 2.5)'de gösterilmiştir. Cihaz, çelik zeminde (1) monte edilmiş ve üç kolon (2) ve üst tabaka (3) cihazın çelik iskeletini oluşturmaktadır. Test edilen (4) örneği (5) ve (6) kısıkları ile sıkıştırılmıştır. Alt kıskaç hareketsizdir çünkü boru şeklinde kesiti olan (8) alt parçasına preslenmiş (7) nolu zemine monte edilmiştir. (8) parçasının üst kısmı sıcaklık izolasyonu ekranı olan (9) nolu disk parçasına monte edilmiştir. (6) nolu hareket eden kıskaç, (10) nolu çekici ve (11) nolu manivel kaldırmaç ile örneğin (4) yerini ayarlayan mekanizmaya yerleştirilmiştir. (12) nolu döndürücü olan parça (13) nolu üst tabaka ile birleştirilerek küre şeklindeki zemin ile birlikte hareket ettirilir. (4) nolu örnek (13) nolu yük ile hareket ettirilerek ayarlanır. Bu sırada (13) nolu yük yükleme mekanizması yardımı ile (15) nolu çekici aracılığı ile (14) nolu zemine yerleştirilir. Döndürücünün kolları oranı 1/5 şeklindedir. Bu da örneğe etki ettirilen yükün 5 kat fazla olmasını sağlar. (10) nolu çekicinin sertliği örneğin sertliğinden 10^4 kez fazladır. Terazi kolu (25) nolu yöneltici yardımı ile hareket ettirilen (24) nolu yük ile denge durumuna getirilir. Örneğin deformasyonunu kaydetmek için (16) nolu verici cihaz "selsin" kullanılır. Bu selsin (17) nolu zeminde (18) nolu manivel ile birleştirilmiştir. Manivelin bir ucu (10) nolu çekici ile birleştirilmiş diğer ucu ise (19) nolu bağlantı ile bağlanmıştır. Örnek yüklenirken hareketli kıskaç yukarı doğru hareket eder. İki kollu manivel vasıtası ile selsin vericisinin rotorunu döndürür. Bu süreçler rotor sargısının çıkışında manivelin dönme açısına yani örneğin deformasyon değerine oranlı bir elektromotor kuvveti oluşturur. Bu elektromotor kuvvetin sinyali özel bir dönüştürücü cihaz vasıtası ile yazıcıda kaydedilir. Örneğin yüklenmesi sürecinde çizilen grafik, eğim açısı örneğin deformasyon hızına eşit olan bir doğru çizgidir.

Elektrik kontaktlı (20) nolu mikrometre deformasyonu elle ölçer ve yazıcıda kaydedilen eğriyi analiz eder. Örneğin deformasyon sürecinde kontaktlı iki kollu manivel kaldırıcı aşağı doğru hareket eder ve (21) nolu mikrometrik vida ve kontakt aracılığı ile (22) nolu parçayı hareket ettirerek seçilen boş aralık (23) nolu lambanın yanması anına kadar açılır. Böylece mikrometrik vida kontakt ile temas ederek lambanın yanmasını sağlar. Yüksek sıcaklıklarda ölçüm yapmak için, elektrik devresine bağlanan (26) nolu sıcaklık kamerası kullanılır.

2.5 Karışımların Deformasyon Özelliklerinin Katkı Oranlarına Bağlı Değişimlerinin Ölçülmesi

İlk olarak karışım oranlarının elastiklik modülü E , birinci kopma gerilimi " σ_{kopma} " ve birinci uzama bölgesi " ϵ_{kopma} " üzerindeki etkisi incelenmiştir. Hazırlanan her iki gruptaki örneklerin oda sıcaklığında, Şekil 2.3'deki LLoyd cihazında (INSTRON 1122) yük-uzama eğrileri bu cihaza bağlı Şekil 2.3'deki gibi bir grafik kaydedici tarafından elde edilir. Cihazın basınçla sıkıştırılmalı (pnömatik) kısıpçaları arasına yerleştirilen birinci grup test örnekleri 1N'luk, ikinci grup test örnekleri ise 2N'luk yük kapasitesi altında, çekme hızı 20mm/dakika ve grafik kaydedicinin hızı 1000mm/dakika olarak ayarlandıktan sonra çekmeye maruz bırakılır. Elde edilen yük-uzama eğrilerinden faydalanılarak gerilim ve uzama değerleri belirlenir. Bu değerler saf DYPE ve %50 oranında PP elyaf katılmış olan karışımı için Çizelge 2.2'de, saf YYPE ve %3,5 oranında Karbon Siyah katılmış olan karışımı için Çizelge 2.3'de gösterilmiştir. Çizelge 2.2'deki gibi diğer karışım oranlarına ait verilerden de faydalanılarak gerilim-uzama eğrileri Şekil 2.6, 2.7, 2.11 ve 2.12'deki gibi çizilir. Her bir eğrinin, ilk deformasyon bölgesinde (elastik-bölge) eğimlerinden faydalanılarak elastiklik modülü bulunur. Her iki grup için çeşitli karışım oranları içeren film örneklerin elastik modüllerinin, birinci kopma gerilimi ve birinci uzama bölgelerinin katkı oranına bağlı değişim eğrileri (Şekil 2.8, 2.9.a, 2.10, 2.13, 2.14, 2.15) deki gibi çizilir.

2.6 Karışımların Deformasyon Özelliklerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimlerinin Ölçülmesi

Artan sıcaklığın elastiklik modülü, birinci kopma gerilimi, birinci uzama bölgesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bunun için Şekil 2.3'deki LLoyd cihazına monte edilmiş olan Şekil 2.4'deki ısıtma kabini (Model 3111-020) kullanılmıştır. Her iki test grubundan alınan saf örnekler ile maksimum oranda madde katılmış olan karışım örnekler, sıcaklık 20°C'den başlatılarak, 10°C artırılarak 60°C'ye kadar ısıtılır. Bu sırada, her bir sıcaklıkta örneklere çekme testi uygulanır. Saf ve maksimum oranlı karışımın birinci grup örnekleri için Çizelge 2.4 ve ikinci grup örnekler için Çizelge 2.5'den alınan gerilim ve uzama değerlerinin yardımı ile, Şekil 2.16, 2.17, 2.24 ve 2.25'deki gibi elde edilen gerilim-uzama eğrilerinden

faydalanılarak E modüllerinin, σ_{kopma} ve ϵ_{kopma} değerlerinin sıcaklığa bağlı değişim grafikleri çizilir (Şekil 2.18, 2.19, 2.20, 2.21, 2.22, 2.23, 2.26, 2.27, 2.28, 2.29, 2.30, 2.31).

2.7 Karışımların Deformasyon Özelliklerinin Çekme Hızına Bağlılığının Ölçülmesi

Saf DYPE ve maksimum % 3,5 oranında Karbon Siyahı katılmış olan YYPE/KARBON SİYAHİ örneklerine oda sıcaklığında, sabit gerilimde, çeşitli hızlarda çekme testleri uygulanır. Elde edilen gerilim-uzama eğrilerinin (Şekil 2.32, 2.33), eğimlerinden faydalanılarak elastiklik modülleri hesaplanır. Çekme hızının E modülü ve σ_{kopma} üzerindeki etkisi incelenir (Şekil 2.34, 2.35, 2.38, 2.39).

2.8 Sürünme(Creep) ve Gevşeme(Recovery)' nin Ölçülmesi

Her iki test grubundan seçilen saf örnekler ile maksimum oranda madde katılmış olan karışımların Şekil 2.5'deki sürünme (creep) ölçüm cihazında, her bir örnek için yaklaşık olarak belirlenmiş olan birinci kopma gerilimlerinin altında çok küçük gerilimler (saf DYPE için 4-5 MPa, saf YYPE için 4-8 MPa, DYPE + %50 PP elyaf karışımı için 3-6,5 MPa ve YYPE + %3,5 Karbon siyah karışımı için 4-9MPa) uygulanarak sürünme ve iyileşme (recovery) testleri yapılır. Bu testlerden elde edilen veriler Çizelge 2.6, 2.7, 2.8, 2.9' de gösterilmiştir. Burada, örneklerin zamana bağlı uzama (a) ve iyileşme (b) eğrileri elde edilmiştir (Şekil 2.42, 2.43, 2.44, 2.45). Elde edilen uzama-zaman eğrilerinden faydalanılarak elastik uzama, viskoelastik uzama, ani gevşeme ve kalıntı deformasyonunun toplam deformasyona bağlı eğrileri %50 PP katkılı DYPE/PP karışımı ve saf YYPE için çizilmiştir (Şekil 2.46, 2.47, 2.48, 2.49, 2.50, 2.51, 2.52 ,2.53).

3. PE VE PP ELYAFLARI İLE BU MALZEMELERİN KARIŞIMLARININ DEFORMASYON ÖZELLİKLERİNİN ÖLÇME SONUÇLARI VE TARTIŞILMASI

3.1 Karışımların Deformasyon Özelliklerinin Katkı Oranına Bağlı Değişimi ve

Sonuçların Tartışılması

Şekil 2.6’de saf DYPE için tipik gerilim-uzama eğrisi verilmiştir. Bu eğri esnek ve mecburi esnek bölgeyi kapsayarak birinci kopma bölgesine kadar çizilmiştir. PP elyafın %10, %20, %30, %40 ve %50 oranlarındaki katkıları için de benzer eğriler çizilmiştir. Değişen yalnız, bu eğrilerin birinci bölgelerindeki eğimleri yani elastiklik modülleri ve kopma noktasındaki gerilim değerleridir. Her bir eğri için üç adet örnek kullanılmış ve bu eğrilerden elastiklik modülü hesaplanarak ortalama değerler elde edilmiştir. Bu deneysel sonuçlar grafik şeklinde elastiklik modülünün katkı oranına bağlı değişim $E-f(\%PP)$ grafiği Şekil 2.8’de gösterilmiştir. Bu eğriden görüldüğü gibi katkının küçük oranlarında E modülü az değişir ve yaklaşık %10 oranından sonra ise sürekli olarak artar. Sonuçta elyaf katkı oranı arttıkça E ’nin artmasına uygun olarak DYPE ve %50 oranındaki PP elyaf karışımının sertliği de artar. Bu sonucun tam anlamı, grubumuzun daha önce deneysel olarak incelediği ve yayınladığı sonuçlara[22] tam olarak uygun değildir. Bu sonuçlara göre, ani kopma gerilimi elyaf katkının %25-%30 değerinde maksimum değer alır ve sonra, oran arttıkça keskin azalma oluşur. Bu sonucu açıklamak için, birinci kopma anındaki uzamanın PP elyaf oranına bağlı değişme eğrisi çizilmiştir Şekil 2.10. Bu eğri gerilim-uzama eğrilerinden elde edilmiştir. Eğriden, uzamanın PP elyaf oranına bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Elastiklik modülünün PP elyaf katkısı oranına bağlı $E-f(\%PP)$ (Şekil 2.8) grafiği ile Şekil 2.10’deki $\epsilon-f(\%PP)$ grafiği karşılaştırılarak, (1.5) bağıntısı yardımı ile ϵ_{kopma} ve E ’nin değerleri kullanılarak σ_{kopma} ’nın PP elyaf oranına bağlı değişim grafiği çizilebilir (Şekil 2.9.b). Görüldüğü gibi katkı oranı arttıkça σ_{kopma} , %10 oranına kadar önemli ölçüde azalır ve sonraki oranlarda azalma devam eder. Bu sonuç, yük-uzama $P-\epsilon$ eğrilerinden yaklaşık olarak elde edilmiş olan $\sigma-f(\%PP)$ artış eğrisinin (Şekil 2.9a) tersinedir ve bu sonuncu eğrinin bir yorumu yoktur. Gerçekten de, literatürdeki ve kendi yayınlarımızdaki sonuçlara göre oran, belli bir değeri aştıktan sonra birinci kopma gerilimi σ ’nın önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir. Basit $\sigma = \epsilon.E$ denklemindeki hesaplamada %25-%30 oranında maksimumun oluşmama nedeni belli değildir, fakat σ ’nin ve ϵ ’nin aynı örneklerde azalması ve E ’nin artması şu şekilde açıklanabilir: Belli bir orana kadar katkılar PE’nin aşırı molekül yapısını değiştirerek onların sınırlarında yerleşir ve aşırı molekül

birleşimlerini paketleyerek daha büyük boyutlu oluşumlara neden olur. Böylece esneklik azalır ve sertlik yani E modülü artar. Gerilim değerleri ise bunların ikisinin toplam etkisinden oluşur. Katkı oranı belli bir değeri aştığında, polimerde doldurucu şeklinde ikinci fazı yani PP elyaf fazını oluşturur ve yükü taşıyıcı rol oynar. PP elyafın E modülü PE'ninkinden çok çok yüksek olduğu için yüksek oranlarda E modülü artar. Bu açıklama Şekil 2.8, 2.9b, 2.10 ile desteklenmektedir.

Yüksek yoğunluklu polietilende ise artan Karbon Siyahı oranına bağlı olarak elastiklik modülünde ve birinci kopma gerilimi σ_{kopma} ile birinci kopma anındaki uzama ϵ_{kopma} değerlerinde düşme görülmüştür. Bu durum YYPE'nin kristallenme oranının artan Karbon Siyahı miktarı ile azalması ile açıklanabilir. Özellikle Karbonun %1,5'lik oranından itibaren artan oranlarında, elastiklik modülünün katkı oranına bağlı değişim eğrisinin E-f (%Karbon Siyah) eğimi giderek daha az değişme göstermektedir (Şekil 2.13).

3.2 Karışımların Deformasyon Özelliklerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimleri ve Sonuçların Tartışılması

Polimerlerin mekanik özellikleri önemli ölçüde sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklığın artması polimerin segmentlerini harekete geçirir. Ana zincir boyunca moleküller biri diğerini geçecek şekilde hareket eder. Bunun anlamı, ikincil bağların (zayıf hidrojen bağları, Van der Waals ve Coulomb etkileşimleri v.s.) kopması ve gevşeme (relaxation) süresinin kısalması demektir. Böylece polimer daha esnek bir madde gibi davranır. Bu çalışmanın ikinci kısmında DYPE ve maksimum %50 oranında PP elyaf katılmış olan karışımında elastiklik modülünün artan sıcaklıkla beraber azaldığı görülmüştür (Şekil 2.21). Elastiklik modülünün sıcaklığa bağlı değişim eğrisinde, özellikle yaklaşık 50°C'ye kadar artan sıcaklıklarda modülde önemli düşüşler görülmüş bu sıcaklıktan sonra modül neredeyse sabit kalmıştır. Bunun nedeni, bu sıcaklıktan itibaren polimerin kauçuksu davranmasıdır. Saf polietilenin E modülü ve σ_{kopma} gerilimi maksimum oranlı katkısınınki ile karşılaştırıldığında ½ kat küçük olduğu görülmüştür.

Şekil 2.29'de görüldüğü gibi YYPE/KARBON SİYAH karışımının maksimum oranında orijinaldekine kıyasla esneklik biraz daha fazladır. Bu durum amorf payın biraz daha fazla olduğunu ve katkının doldurucu rol oynadığını kanıtlar. YYPE ve katkısının sıcaklığa bağlı değişimleri gelecekte incelenecektir.

3.3 Karışımların Deformasyon Özelliklerinin Çekme Hızına Bağlılığının İncelenmesi ve Sonuçların Tartışılması

Şekil 2.32 ve Şekil 2.33’ de DYPE ile YYPE ve %3.5 Karbon Siyah için farklı gerilimler altında yani farklı çekme hızlarında σ - $f(\epsilon)$ eğrileri elde edilmiştir. Görüldüğü gibi gerilim arttıkça çekme hızı yani deformasyon hızı artmaktadır. Bu eğrilerden birinci kopma gerilimleri tespit edilerek, eğrilerin eğimlerinden elastiklik modülü hesaplanarak her bir çekme hızı için E - $f(\dot{\gamma})$ ve σ_{kopma} - $f(\dot{\gamma})$ eğrileri elde edilmiştir (Saf DYPE için Şekil 2.34 ve Şekil 2.35, YYPE/KARBON SİYAH maksimum oranlı karışımı için Şekil 2.38 ve Şekil 2.39). Giriş kısmında belirtildiği gibi σ_{kopma} - $f(\dot{\gamma})$ ve E - $f(\dot{\gamma})$ eğrilerinin tam teorik açıklaması yoktur ve bu orantılıklar (1.17) ve (1.18) denklemleri ile gösterilebilir. Her bir deneyde her bir malzeme için bu eğriler simüle edilerek yeni oranlar bulunabilir. Bundan dolayı σ_{kopma} - $f(\dot{\gamma})$ eğrilerinin bilgisayar ortamında MATLAB 6.0 programlama dili ile simülasyonu yapılarak grafikler oluşturulmuştur: $\ln \sigma - \ln \dot{\gamma}$ ve $\sigma - \ln \dot{\gamma}$ (Şekil 2.36, 2.37, 2.40, 2.41) eğrilerinden görüldüğü gibi her iki eğride de doğru orantı söz konusudur, fakat her iki grafikte farklı örnekler için farklı eğimler ve denklemlerde farklı katsayılar (A, n, α) gözlenilebilir. Yani bu parametreler malzemenin yapısına bağlıdır. Sonuçta gelecekteki çoklu sayıdaki karışım ve kompozit için bu metotla hem yapı değişimleri hem de Zhoukov denklemindeki, küçük gerilimler için olan yaşam ömrü-gerilim ($\ln \tau - \sigma$) bağıllığı iyi bir şekilde incelenme olanağına sahip olacaktır.

3.4 Sürünmenin İncelenmesi ve Sonuçların Tartışılması

Şekil 2.42, 2.43, 2.44 ve 2.45’de uygun şekilde, sırası ile saf DYPE, DYPE ve %50 PP elyaf karışımı, saf YYPE, YYPE ve %3,5 Karbon Siyahı karışımı örneklerinin sürünme(a) ve iyileşme (b) eğrileri verilmiştir.

Şekillerden görüldüğü gibi bütün örnekler için hem sürünme hem de iyileşme eğrileri benzer formdadır, fakat aynı gerilimlerde DYPE’ in deformasyonu diğer örneklerle oranla çok yüksektir(3-5 kez). Bu olay, sürünmenin mekanizması ile açıklanabilir: Klasik polimerlerde olduğu gibi karışımlar için de sürünme ve iyileşme eğrilerinin formu aynıdır. Bundan dolayı sürünme mekanizmasının da aynı olduğu düşünülür ve aşağıdaki gibidir:

Sürünmenin gelişme kinetiğinin doğası gevşemedir ve amorf-kristalin polimerin viskoelastik özellikleri ile açıklanabilir. Gerçekten de ilk önce polimer zincirlerinin katlanmış konformasyonda olduğu düşünülürse gerilim uygulandığında, bu zincirleri deformasyona uğratarak düzleştirir. Aynı anda viskozite akım olduğu için, zincirler birbirine oranlı olarak kayar. Bu süreçte enine kuvvetler bu deformasyona bağlı olarak deformasyonu sınırlar. Bunun

sonucu olarak uzamalar belli bir sınıra kadar artar ve açılan zincirlerin uzaması sabit olur. Çünkü, makromoleküllerin hepsi etki ettirilen kuvvet yönünde yönlenir. Yani bu süreçte deformasyona neden olan kuvvet, zincir içi ve zincirler arası karşılıklı etkileri yener. Eğer, karşılıklı etkiler daha güçlü olursa (örneğin polar yandaş gruplar, makromoleküller arası kimyasal ve Van der Waalls bağları v.s) bu durumda deformasyon hızı ve şiddeti azalır. Çünkü bu kuvvetlerin yenilmesi zorlaşır. Gerçekten de YYPE' in DYPE' e oranlı olarak deformasyon miktarının azalması hem YYPE' in yoğunluğunun (zincir paketlenmesi) fazla olması hem de makromoleküllerin uzunluğunun fazla olması nedeni ile zincirler arası kuvvetlerin daha güçlü olması söz konusudur. Aynı düşünce karışımlar içinde geçerli olabilir. Bu durumda önceden düşündüğümüz gibi katkının çok küçük miktarları (%0,1-0,5), aşırı molekül birleşimlerinin sınırlarında kimyasal birleşme bölgeleri oluşturarak tek-kat tabaka meydana getirir ve diğer önemli kısmı da doldurucu rol oynayarak polimerin amorf bölgelerinin paketlenmesini iyileştirir. İyileşme eğrileri de bu açıklamayı destekler niteliktedir. Gerçekten de kalıcı deformasyon tamamen ortadan kalkmaz(bak.Bölüm I.3.6), fakat sıfıra yaklaşır. Kalıcı deformasyon, saf DYPE' de YYPE' e ve katkılı örneklerle oranla daha çok olur. Eğer $\varepsilon - f(\varepsilon_e)$, $\varepsilon - f(\varepsilon_e)$, $\varepsilon - f(\varepsilon_{ve})$ ve $\varepsilon - f(\varepsilon_p)$ eğrilerine dikkat edilirse, bu eğriler DYPE ve karışımları için doğru, YYPE ve karışımları içinse eksponensiyel şeklindedir(Şekil 2.46, 2.47, 2.48, 2.49, 2.50, 2.51, 2.52, 2.53).

4. SONUÇLAR

1. Saf DYPE, YYPE ve bunların bazında olan PP elyaf, Karbon Siyah karışımları için elastik modül E, birinci σ_{kopma} ve ϵ_{kopma} katkı oranına bağlılığı incelenmiştir. Katkının küçük oranlarında E modülünün az değiştiği ve % 10 oranından sonra da sürekli arttığı görülmüştür. Sonuçta elyaf katkı oranı arttıkça E' nin artmasına uygun olarak DYPE+%50 PP elyaf karışımının sertliği de artmıştır. Bu deneysel sonucun yorumu polimer fiziği açısından incelenmiştir.

2. Saf DYPE ve DYPE+%50 PP elyaf ile YYPE ve YYPE+%35 karbon örneklerinde E, σ_{kopma} ve ϵ_{kopma} 'nın sıcaklığa bağlı değişimi incelenmiştir. Sonuç olarak sıcaklığa bağlı olarak, genelde bütün örneklerde deformasyon özellikleri kötüleşmektedir, fakat karışımlarda orjinaldekine oranla esneklik biraz daha azdır. Deneysel sonuçlar örneklerde amorf-kristalin oranının değişmesi ile açıklanabilir.

3. Saf DYPE ve YYPE+%3.5 karbon siyah karışımında deformasyon özelliklerinin deformasyon hızına bağlılığı incelenmiştir. Bu bağlılığın (1.17) ya da (1.18) şeklindeki denklemlerle gösterilebileceği deneysel olarak kanıtlanmıştır.

4. Saf DYPE, YYPE ve maksimum oranlı karışımlarının sürünme ve iyileşme eğrileri deneysel olarak elde edilmiş ve incelenmiştir. Aynı deformasyon gerilimlerinde saf DYPE' de, YYPE ve karışımlara oranlı olarak daha yüksek ve kalıcı deformasyon değerleri bulunmuştur. Bu farklılık YYPE'de ve karışımlardaki makro moleküller arası kuvvetlerin artması ile izah edilmiştir. Her iki durum da deformasyonun relaksasyon karakterini gösterir ama doğrusal eğriler için bu bir üslü fonksiyon (örneğin $\epsilon = \epsilon_0 t^m$ gibi) ikinci durumda ise eksponansiyel (örn. $\epsilon = \epsilon_0 e^{-t/\tau}$) şeklindedir.

Çizelge 2.2 Saf DYPE ve DYPE + %50 PP katkıli karışımın oda sıcaklığında elde edilmiş yük (P), gerilim (σ) ve uzama (ε) değerleri

P(N)	σ (MPa)	ε (%)
0,03	0,43	0,52
0,08	1,14	1,16
0,13	1,85	1,68
0,18	2,57	2,32
0,23	3,28	3,10
0,28	4,00	4,00
0,33	4,71	5,16
0,38	5,42	6,58

P(N)	σ (MPa)	ε (%)
0,03	0,43	0,21
0,08	1,14	0,42
0,13	1,85	0,63
0,18	2,57	0,73
0,23	3,28	0,94
0,28	4,00	1,00
0,33	4,71	1,20
0,38	5,42	1,40

Çizelge 2.3 Saf YYPE ve YYPE + %3,5 KARBON SİYAH katkıli karışımın oda sıcaklığındaki P, σ ve ε değerleri

P(N)	σ (MPa)	ε (%)
0,10	1,25	0,28
0,20	2,50	0,50
0,30	3,75	0,71
0,40	5,00	1,00
0,50	6,25	1,28
0,60	7,50	1,71
0,70	8,75	2,14
0,80	10,00	2,92

P(N)	σ (MPa)	ε (%)
0,10	1,00	0,23
0,20	2,00	0,38
0,30	3,00	0,62
0,40	4,00	0,84
0,50	5,00	1,08
0,60	6,00	1,23
0,70	7,00	1,62
0,80	8,00	1,92

Çizelge 2.4 Saf DYPE ve DYPE + %50 PP katkıli karışımın 60⁰C' deki P, σ ve ε değerleri

P(N)	σ (MPa)	ε (%)
0,03	0,42	1,42
0,06	0,86	2,96
0,09	1,28	4,64
0,12	1,71	7,35
0,15	2,14	9,80
0,18	2,57	12,38

P(N)	σ (MPa)	ε (%)
0,05	0,62	0,96
0,10	1,25	1,84
0,15	1,88	2,80
0,20	2,50	3,76
0,25	3,12	4,88
0,30	3,75	6,40

Çizelge 2.5 Saf YYPE ve YYPE + %3,5 KARBON SİYAH katkıli karışımın 60⁰C' deki P, σ ve ε değerleri

P(N)	σ (MPa)	ε (%)
0,06	0,86	0,66
0,12	1,71	1,24
0,18	2,57	1,80
0,24	3,42	2,57
0,30	4,28	3,42
0,36	5,14	4,57

P(N)	σ (MPa)	ε (%)
0,10	1,11	0,70
0,20	2,22	1,30
0,30	3,33	2,00
0,40	4,44	2,80
0,50	5,55	4,10
0,60	6,66	6,70

Çizelge 2.6 Saf DYPE örneğinin oda sıcaklığındaki sürünme ve iyileşme değerleri

Zaman(dk.)	0,1	0,25	0,50	1	2	4	8	10	10,1	10,25	10,50	11	12	14	18	20
ε_1 (%)	4,4	4,55	4,7	4,9	5,1	5,25	5,5	5,7	2,9	2,7	2,6	2,5	2,4	2,3	2,25	2,25
ε_2 (%)	7,3	7,5	7,7	7,8	8,1	8,5	8,8	9,15	-	-	-	-	-	-	-	-
ε_3 (%)	7,50	7,75	8,1	8,4	8,9	9,3	9,8	10	-	-	-	-	-	-	-	-
ε_4 (%)	9,40	9,75	10,25	10,9	11,75	12,85	14,17	14,78	-	-	-	-	-	-	-	-
ε_5 (%)	10,7	11	11,5	12,6	13,6	15,1	16,7	17,2	4,36	3,9	3,6	3,4	3,2	2,9	2,75	2,75

Çizelge 2.7 DYPE + %50 PP katkılı karışımın oda sıcaklığındaki sürünme ve iyileşme değerleri

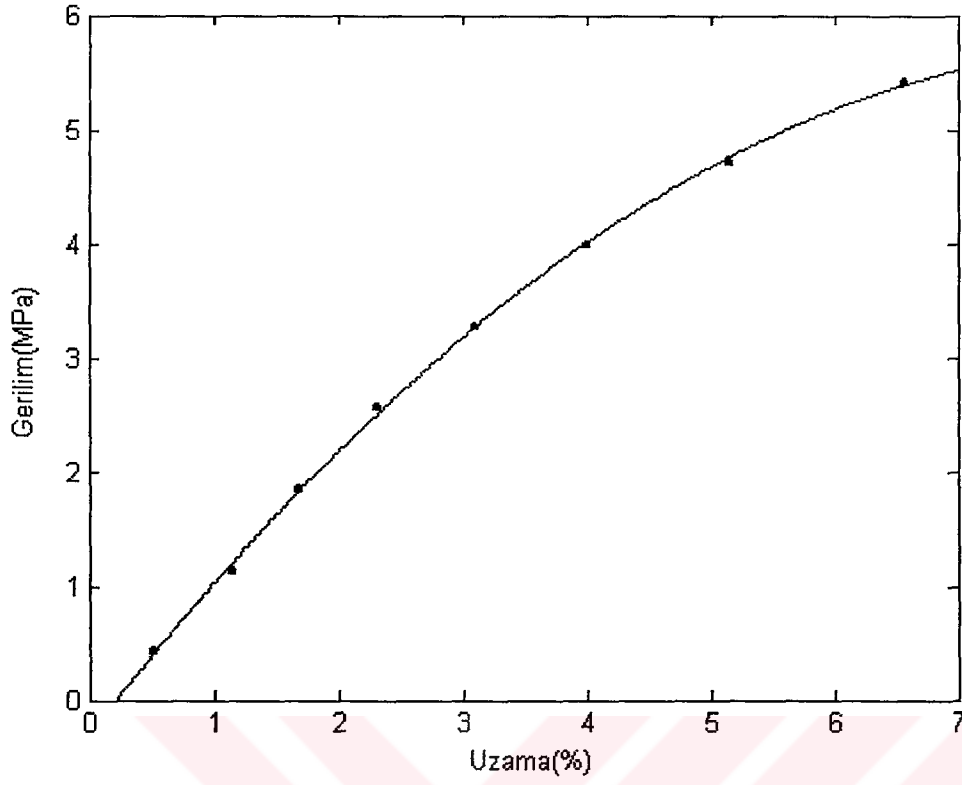
Zaman(dk.)	0,1	0,25	0,50	1	2	4	8	10	10,1	10,25	10,50	11	12	14	18	20
ε_1 (%)	1,04	1,08	1,12	1,20	1,24	1,28	1,36	1,40	0,40	0,36	0,34	0,32	0,28	0,24	0,24	0,24
ε_2 (%)	1,28	1,32	1,36	1,40	1,48	1,56	1,64	1,68	0,60	0,52	0,48	0,44	0,40	0,40	0,36	0,36
ε_3 (%)	1,52	1,60	1,68	1,80	1,88	2,04	2,16	2,20	0,80	0,72	0,60	0,52	0,40	0,36	0,32	0,32
ε_4 (%)	1,60	1,65	1,76	1,87	2,06	2,28	2,50	2,50	1,05	0,92	0,84	0,70	0,64	0,55	0,50	0,50
ε_5 (%)	1,75	1,80	1,90	2,08	2,15	2,50	2,83	2,98	1,12	0,95	0,90	0,80	0,64	0,55	0,50	0,50

Çizelge 2.8 Saf YYPE örneğinin oda sıcaklığındaki sürünme ve iyileşme değerleri

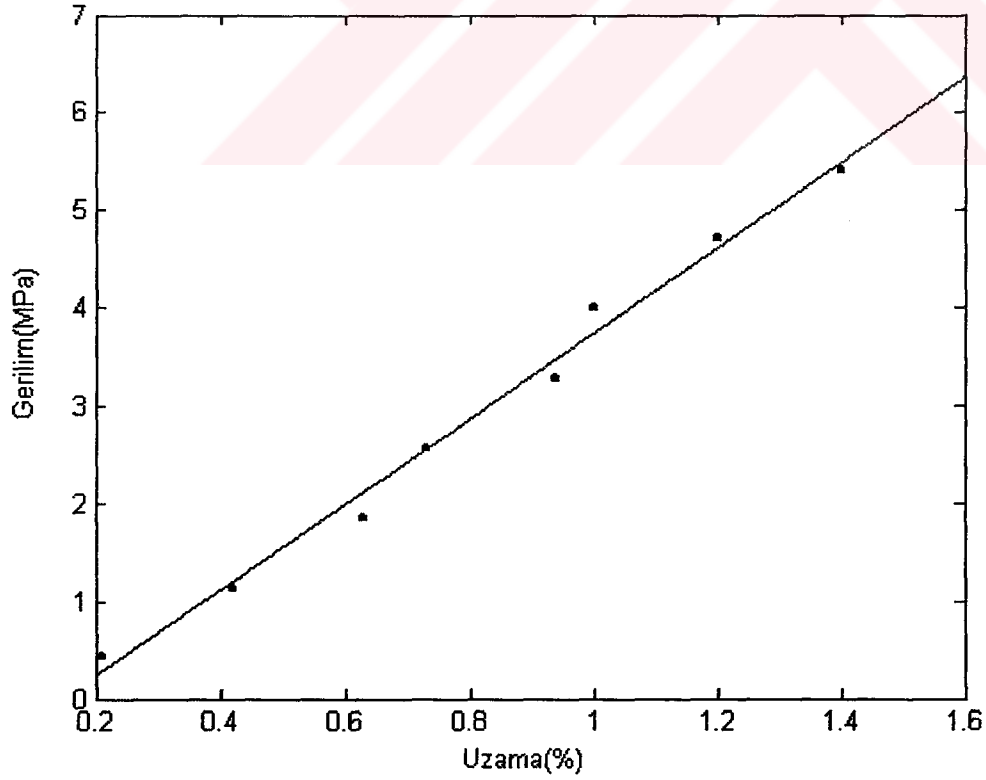
Zaman(dk.)	0,1	0,25	0,50	1	2	4	8	10	10,1	10,25	10,50	11	12	14	18	20
ε_1 (%)	1,28	1,32	1,42	1,48	1,60	1,72	1,84	1,88	-	-	-	-	-	-	-	-
ε_2 (%)	1,36	1,44	1,52	1,64	1,76	1,92	2,00	2,04	1,12	1,00	0,86	0,80	0,72	0,60	0,44	0,42
ε_3 (%)	1,52	1,76	1,86	2,02	2,20	2,40	2,60	2,66	1,20	1,08	0,98	0,84	0,72	0,60	0,58	0,56
ε_4 (%)	1,60	1,80	1,92	2,12	2,44	2,72	3,04	3,12	1,60	1,36	1,16	1,04	0,88	0,76	0,64	0,56
ε_5 (%)	1,68	1,88	2,08	2,28	2,56	2,80	3,12	3,20	1,68	1,40	1,20	1,04	0,88	0,76	0,64	0,62
ε_6 (%)	1,92	2,25	2,60	2,90	3,30	3,70	4,20	8,30	2,40	2,15	1,82	1,60	1,30	1,10	0,90	0,90

Çizelge 2.9 YYPE + %3,5 KARBON SİYAH karışımının oda sıcaklığındaki sürünme ve iyileşme değerleri

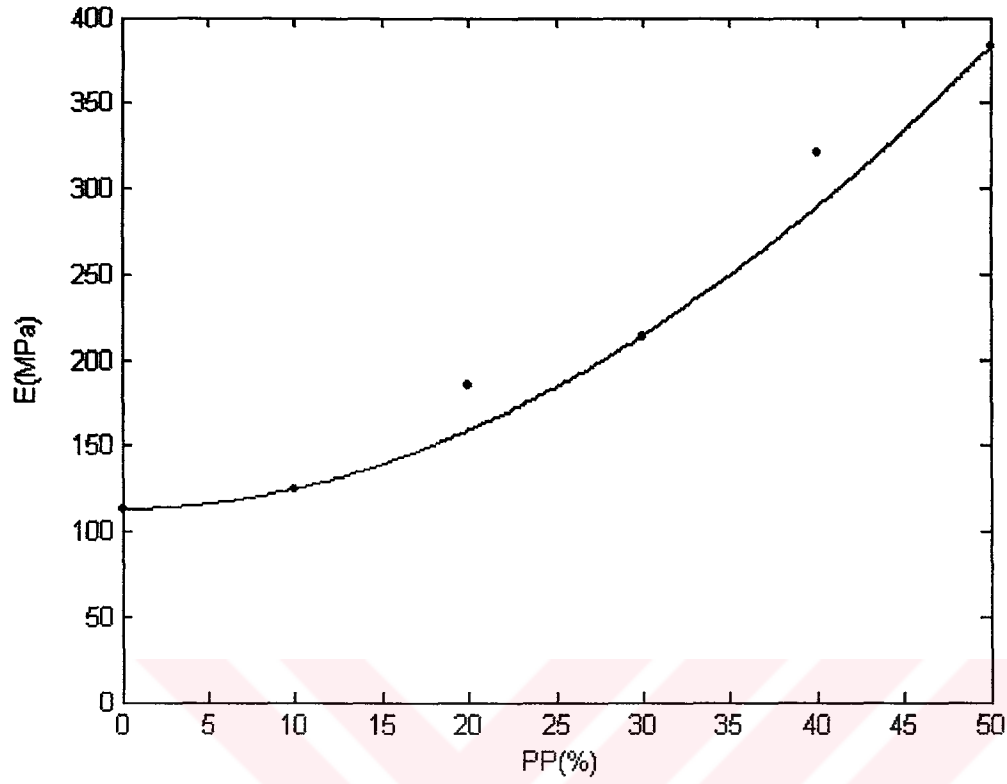
Zaman(dk.)	0,1	0,25	0,50	1	2	4	8	10	10,1	10,25	10,50	11	12	14	18	20
ε_1 (%)	0,84	0,92	0,96	1,00	1,08	1,16	1,20	1,30	0,68	0,56	0,48	0,46	0,40	0,36	0,32	0,30
ε_2 (%)	1,00	1,04	1,08	1,16	1,26	1,36	1,48	1,50	0,90	0,80	0,74	0,70	0,64	0,56	0,52	0,52
ε_3 (%)	1,16	1,28	1,36	1,46	1,62	1,76	1,92	2,00	1,00	0,88	0,80	0,64	0,56	0,48	0,40	0,40
ε_4 (%)	1,36	1,52	1,64	1,80	1,92	2,12	2,34	2,42	1,44	1,28	1,16	1,04	0,90	0,80	0,70	0,66
ε_5 (%)	1,68	1,84	1,96	2,12	2,30	2,52	2,80	2,90	1,50	1,36	1,24	1,08	0,96	0,80	0,70	0,66
ε_6 (%)	1,88	2,08	2,24	2,46	2,68	2,96	3,26	3,40	1,92	1,64	1,48	1,32	1,20	0,94	0,84	0,78



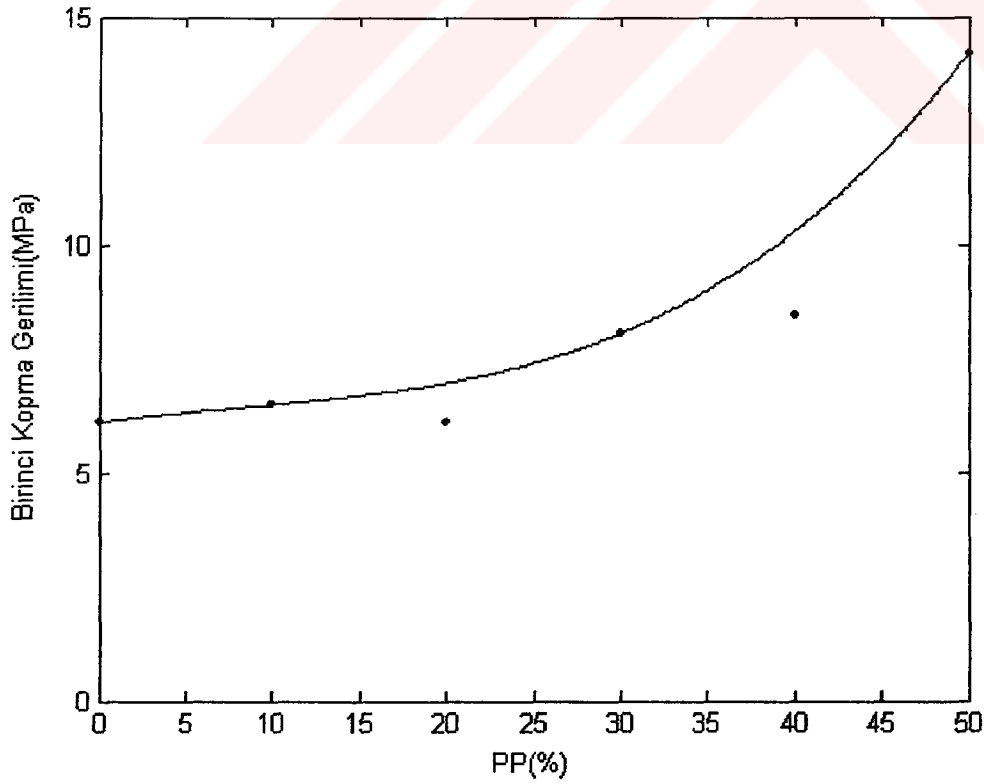
Şekil 2.6 Saf DYPE örneğinin oda sıcaklığında birinci kopma gerilimini kapsayan gerilim-uzama eğrisi.



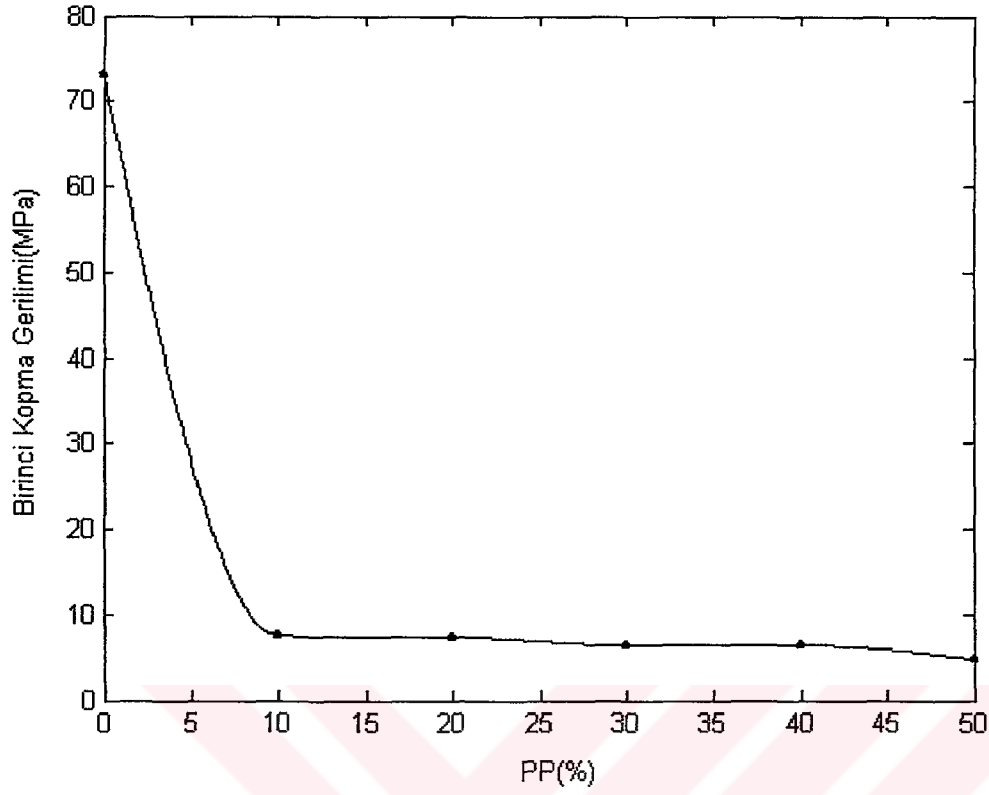
Şekil 2.7 %50 oranında PP elyaf katılmış DYPE/PP karışımının oda sıcaklığındaki gerilim-uzama eğrisi



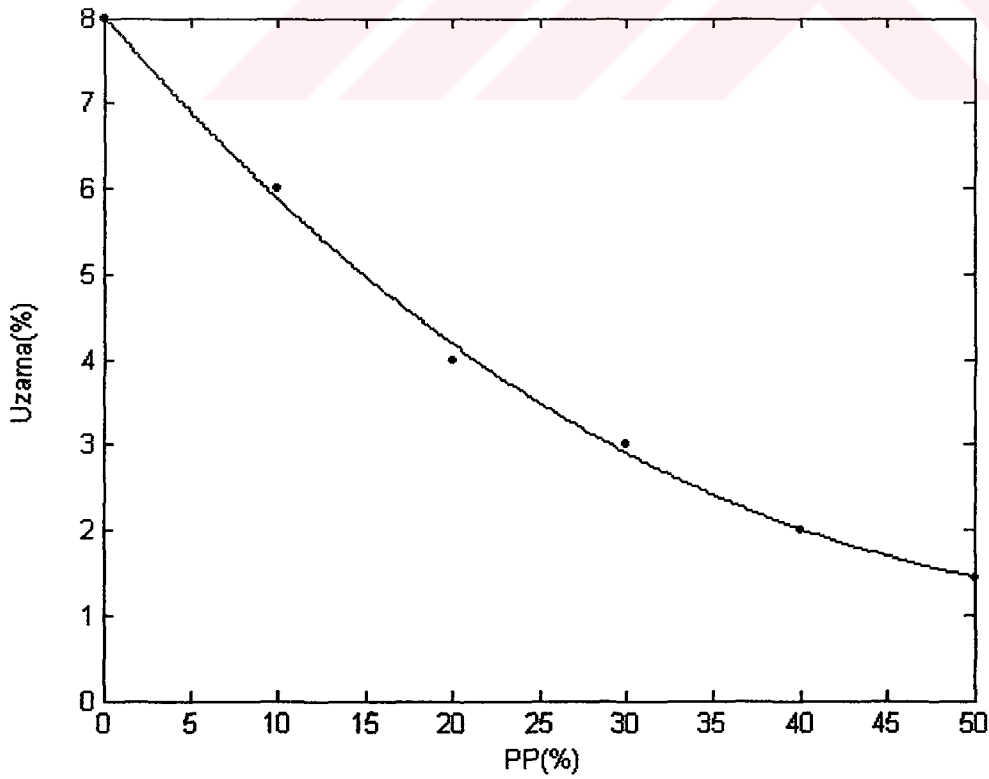
Şekil 2.8 DYPE' de elastiklik modülünün katkı oranına bağlı değişim eğrisi.



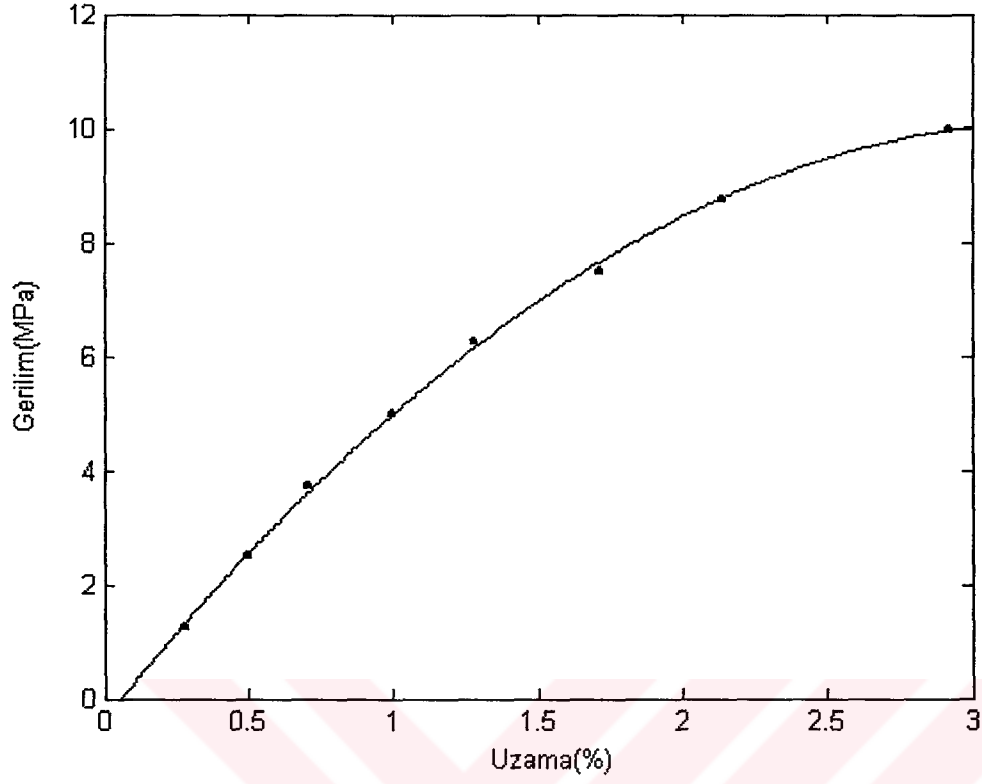
Şekil 2.9.a DYPE' de birinci kopma geriliminin katkı oranına bağlı değişim eğrisi.



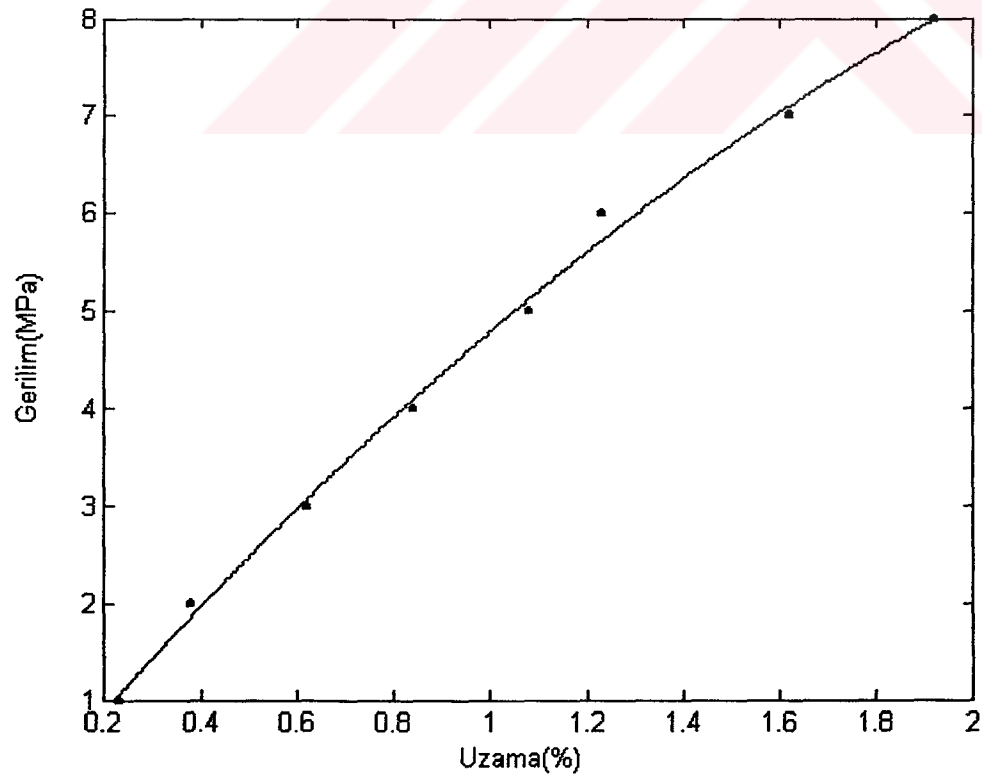
Şekil 2.9.b (1.5) bağıntısından elde edilen birinci kopma geriliminin DYPE' deki katkı oranına bağlı olarak değişen eğrisi



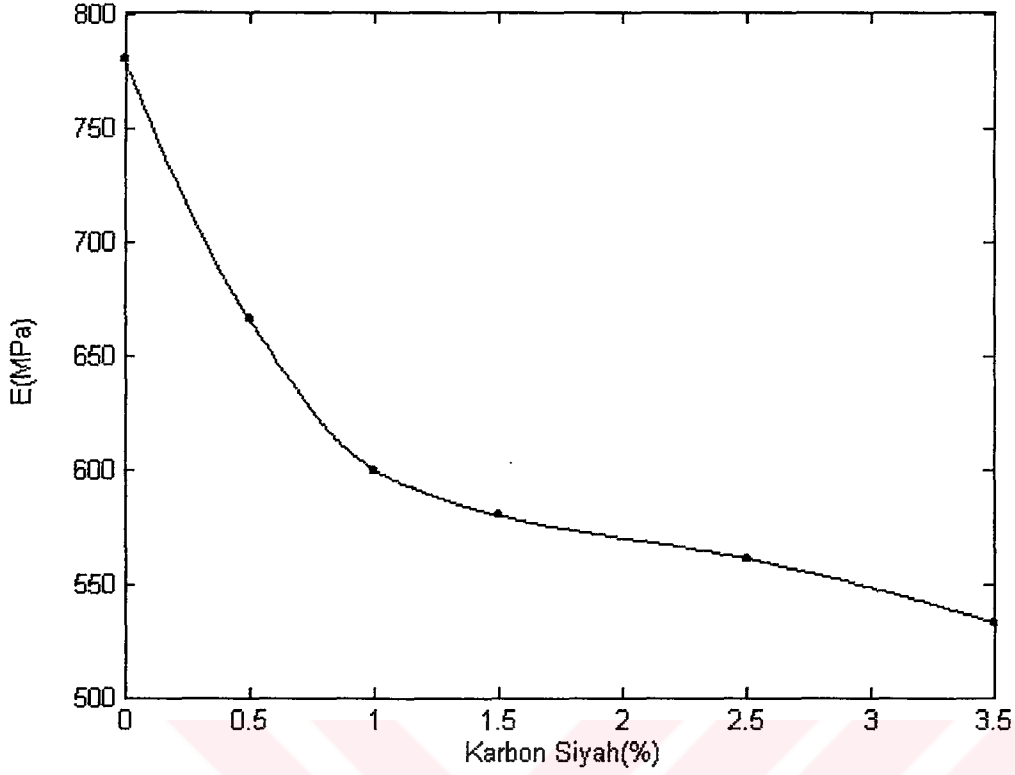
Şekil 2.10 DYPE' de birinci kopma uzamasının farklı katkı oranına bağlı değişim eğrisi.



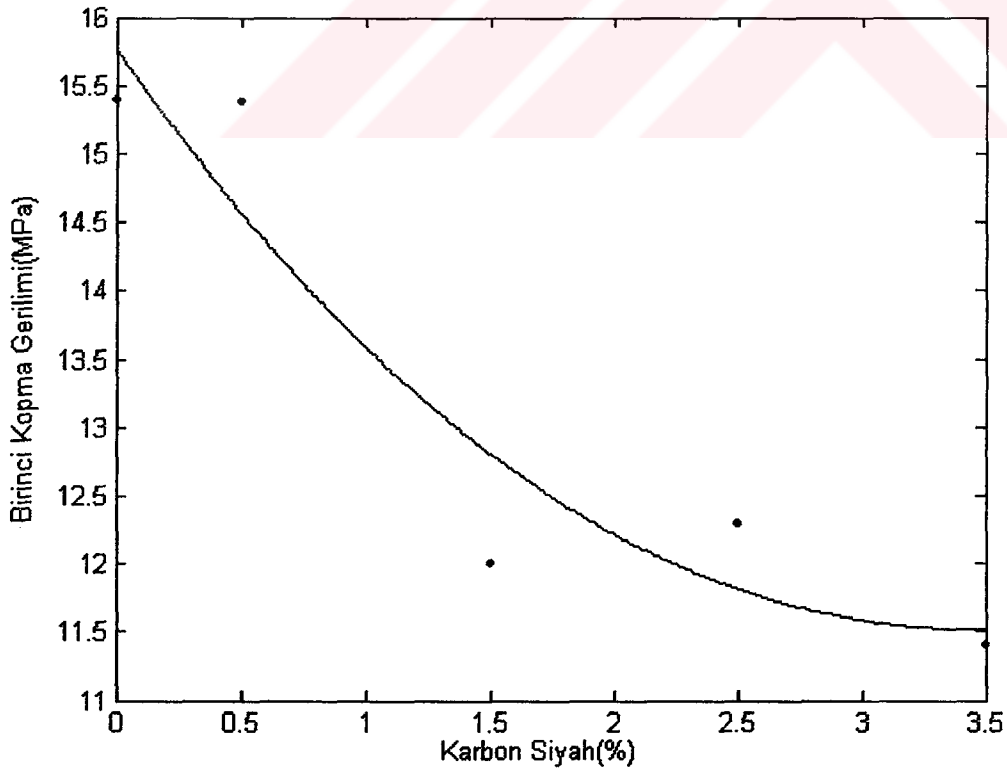
Şekil 2.11 Saf YYPE örneğinin oda sıcaklığındaki gerilim-uzama eğrisi



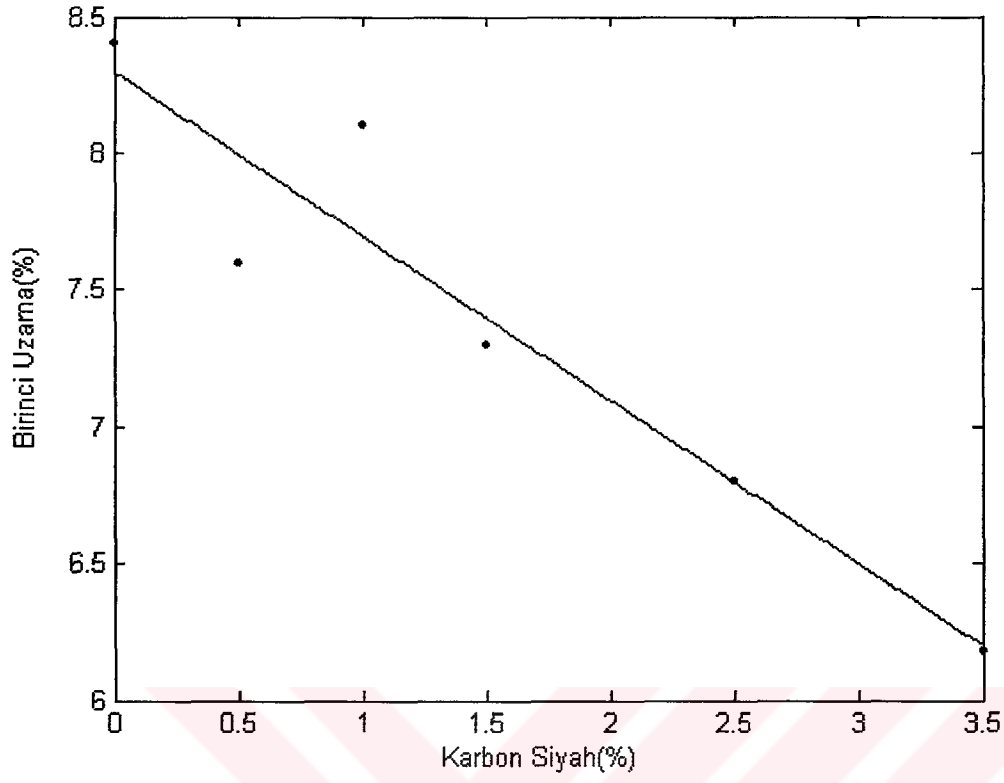
Şekil 2.12 %3,5 oranında Karbon Siyah katkılı YYPE/KARBON SİYAH karışımının oda sıcaklığındaki gerilim-uzama eğrisi



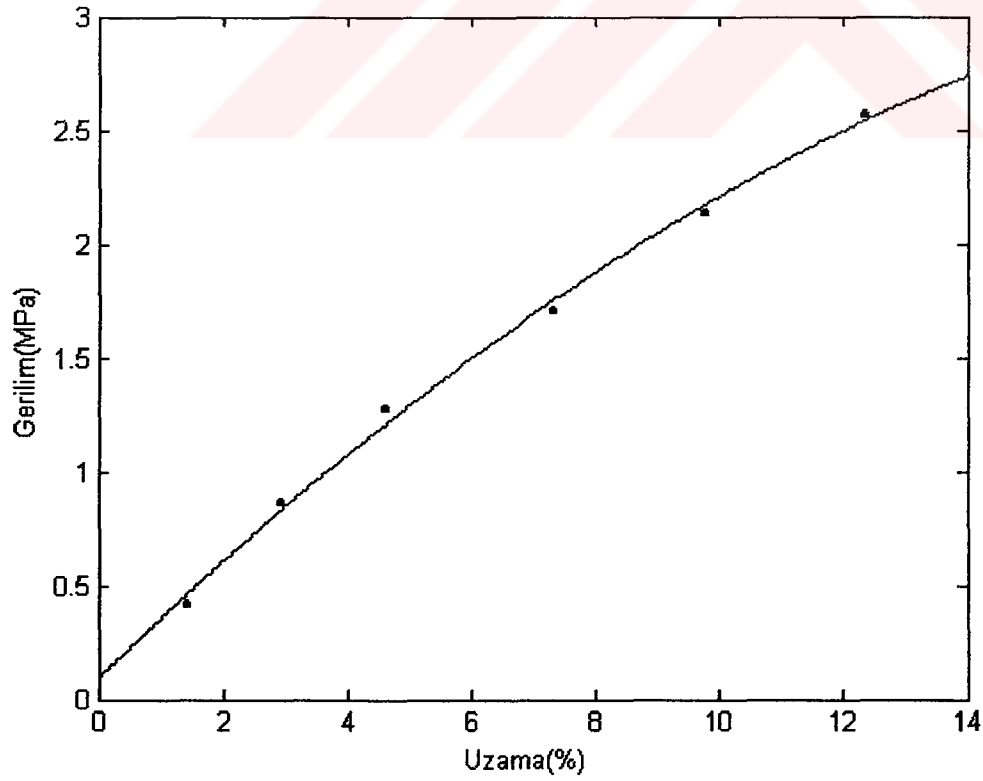
Şekil 2.13 YYPE’de elastiklik modülünün katkı oranına bağlı değişim eğrisi.



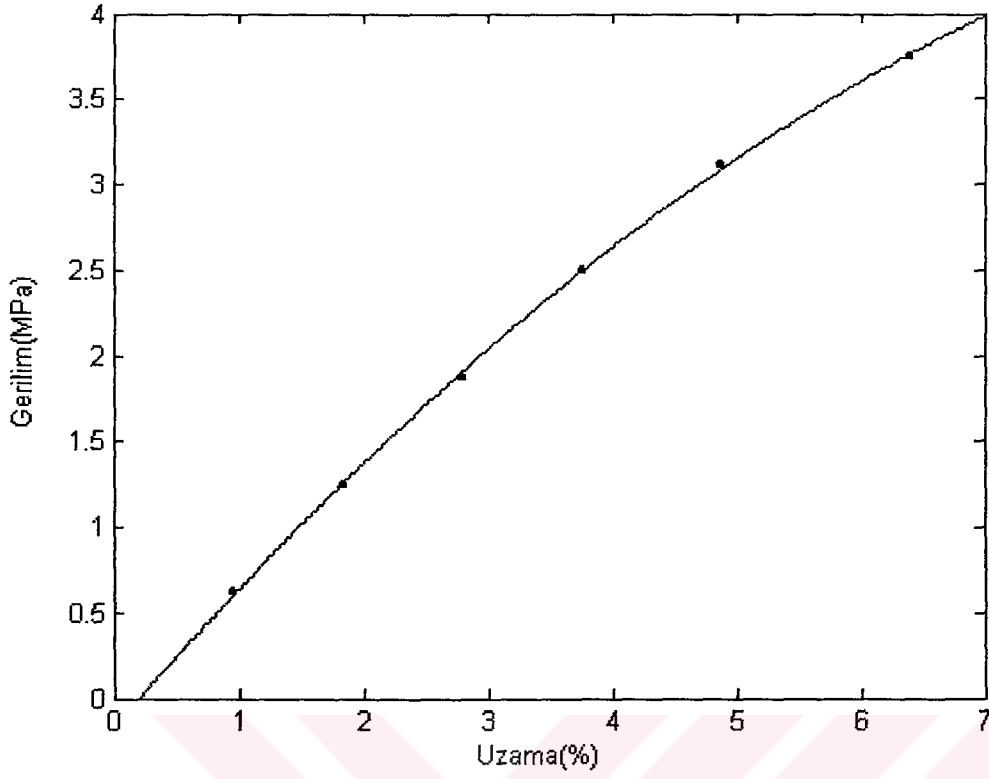
Şekil 2.14 %3,5 Oranında Karbon Siyah katkılı olan YYPE/ KARBON SİYAH karışımında birinci kopma geriliminin katkı oranına bağlı değişim eğrisi.



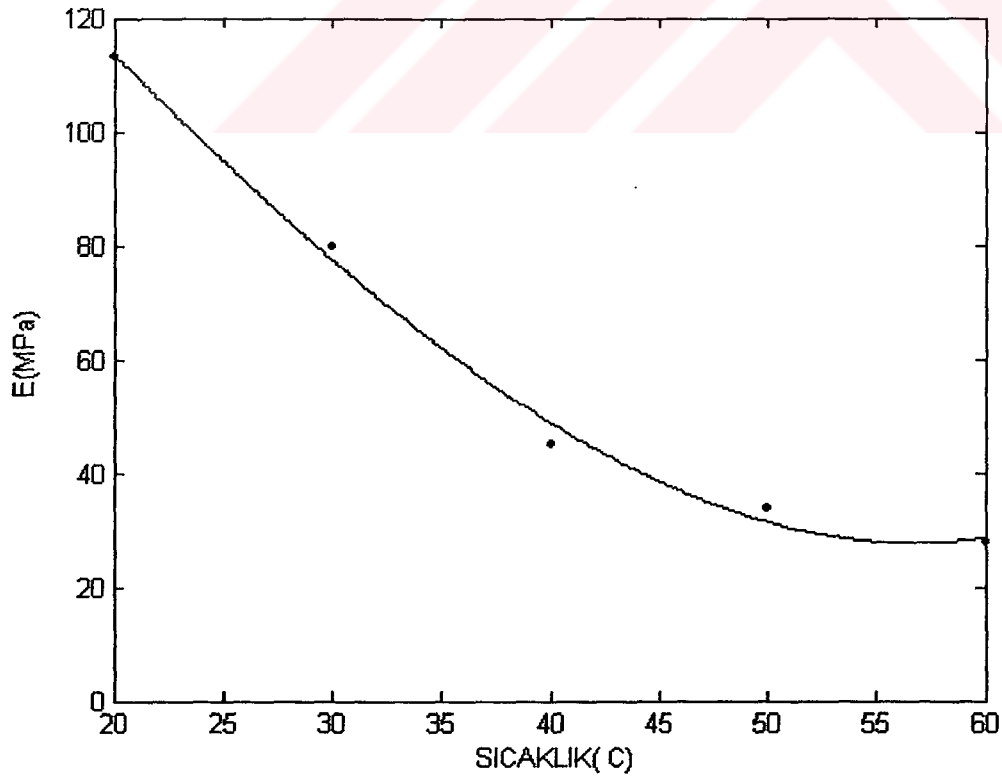
Şekil 2.15 YYPE' de birinci uzama bölgesinin katkı oranına bağlı değişim eğrisi.



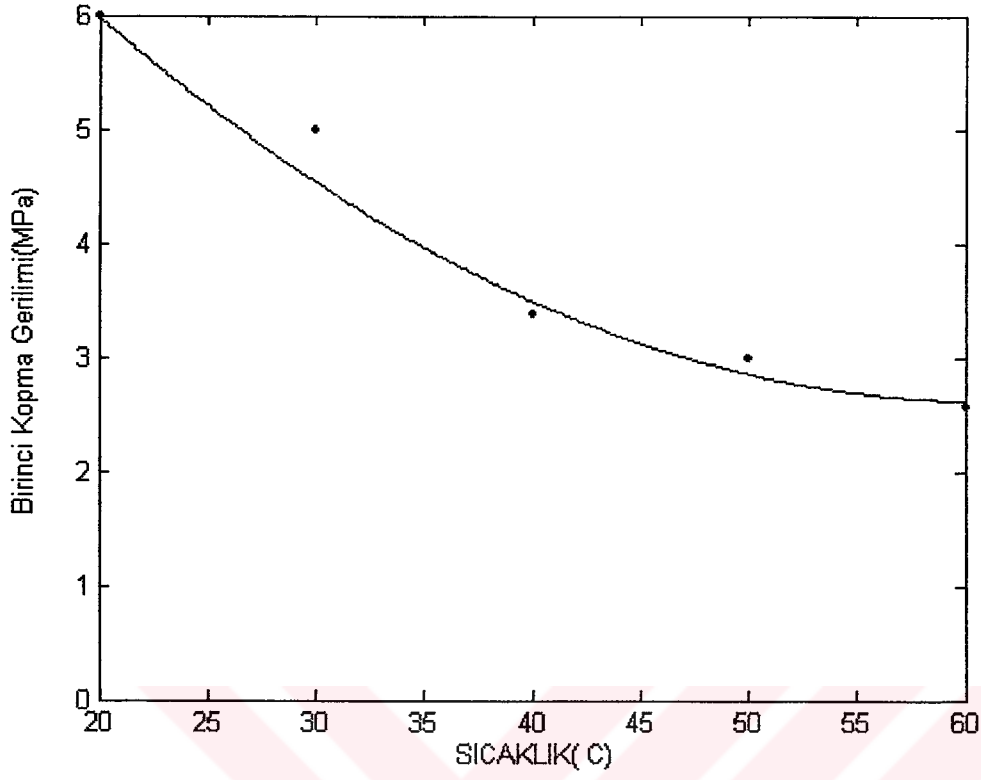
Şekil 2.16 Saf DYPE örneğinin 60°C' deki gerilim-uzama eğrisi



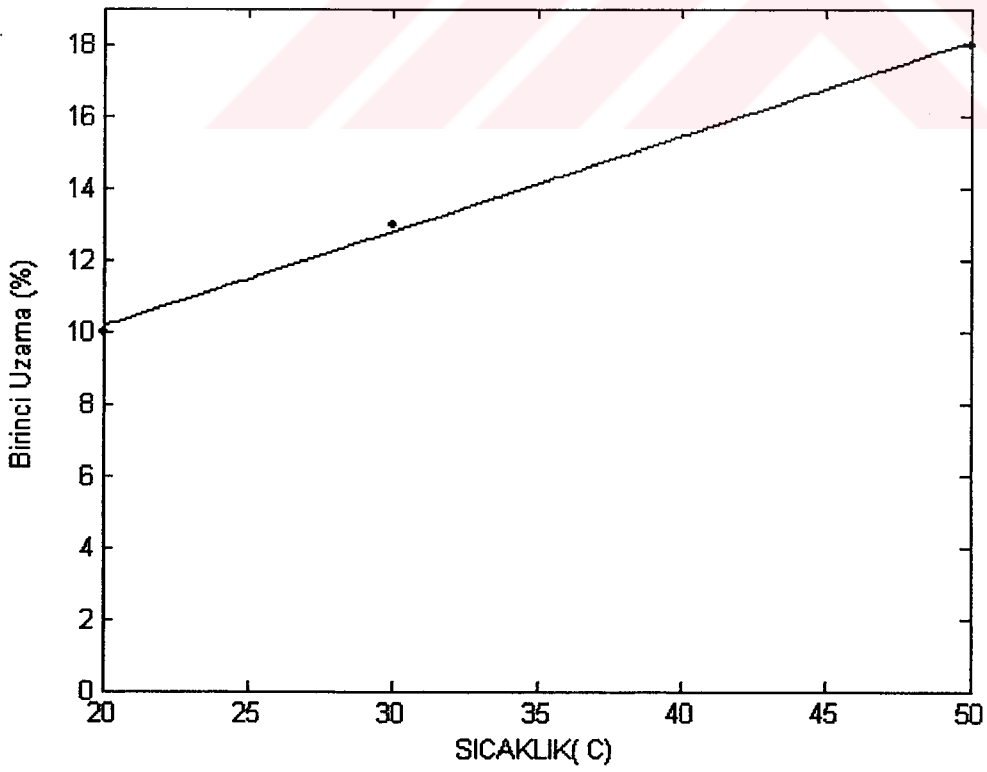
Şekil 2.17 %50 PP katkılı DYPE/PP karışımının 60⁰ C' deki gerilim-uzama eğrisi



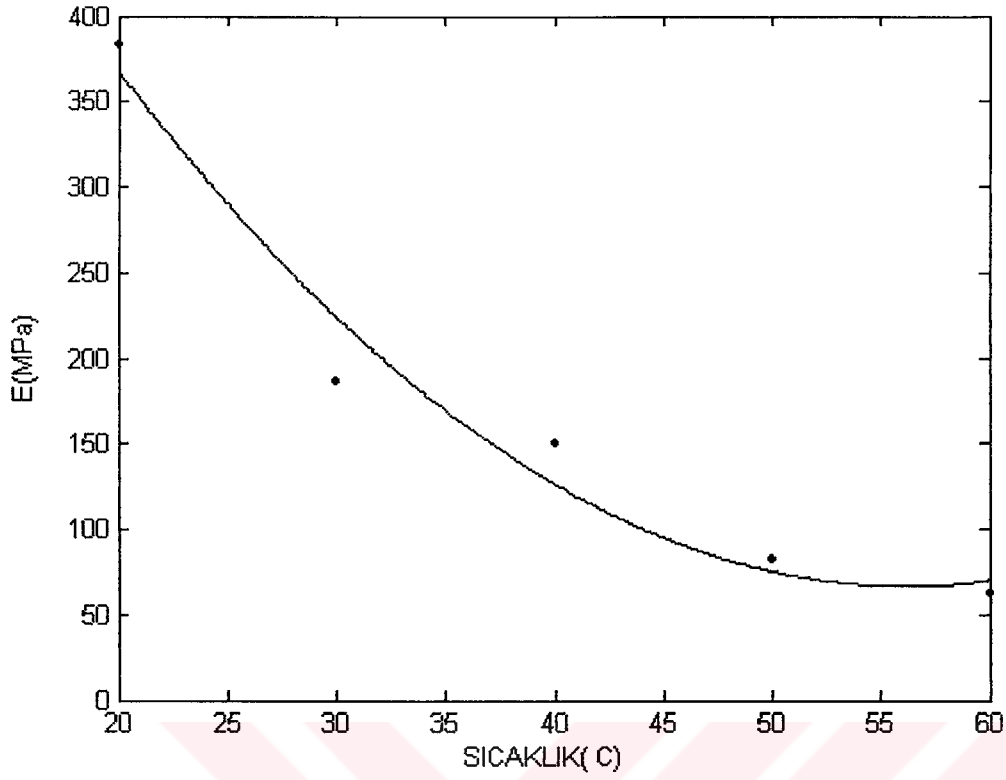
Şekil 2.18 Saf DYPE örneğinde elastiklik modülünün sıcaklığa bağlı değişim eğrisi.



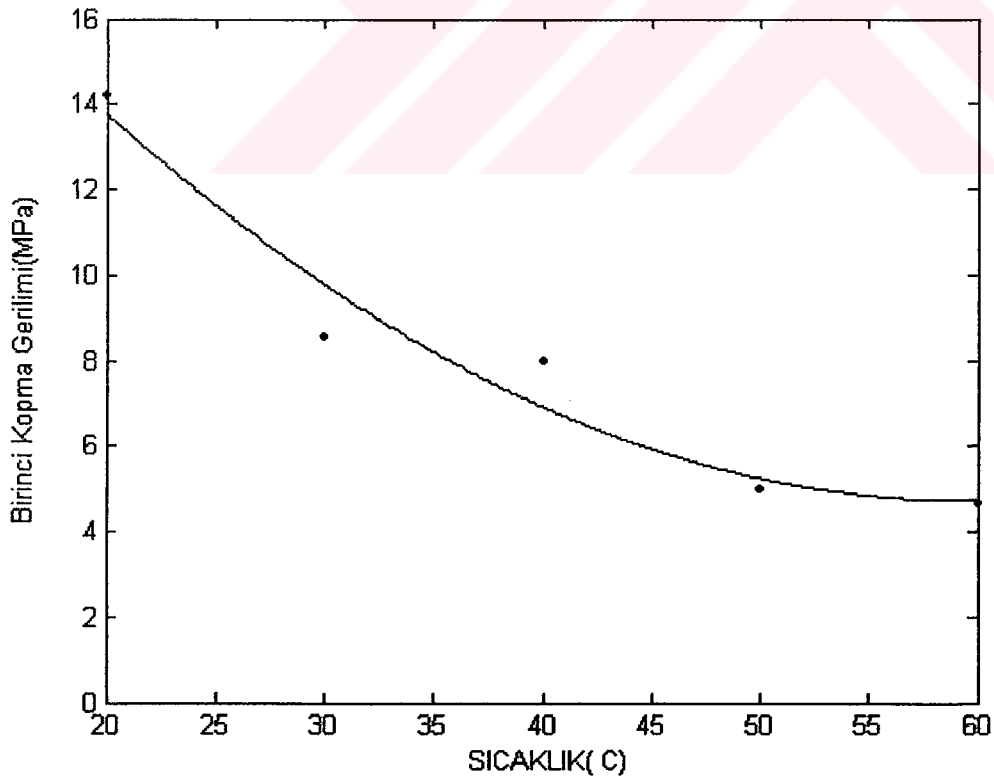
Şekil 2.19 Saf DYPE örneğinde birinci kopma geriliminin sıcaklığa bağlı değişim eğrisi.



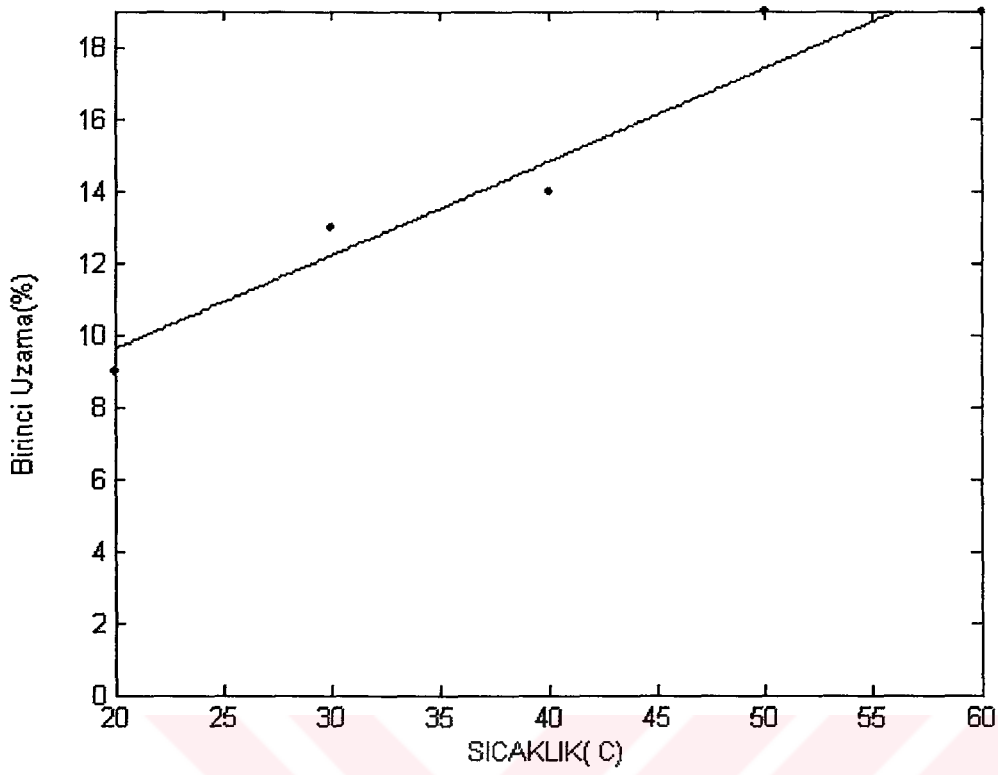
Şekil 2.20 Saf DYPE örneğinde birinci uzama bölgesinin sıcaklığa bağlı değişim eğrisi.



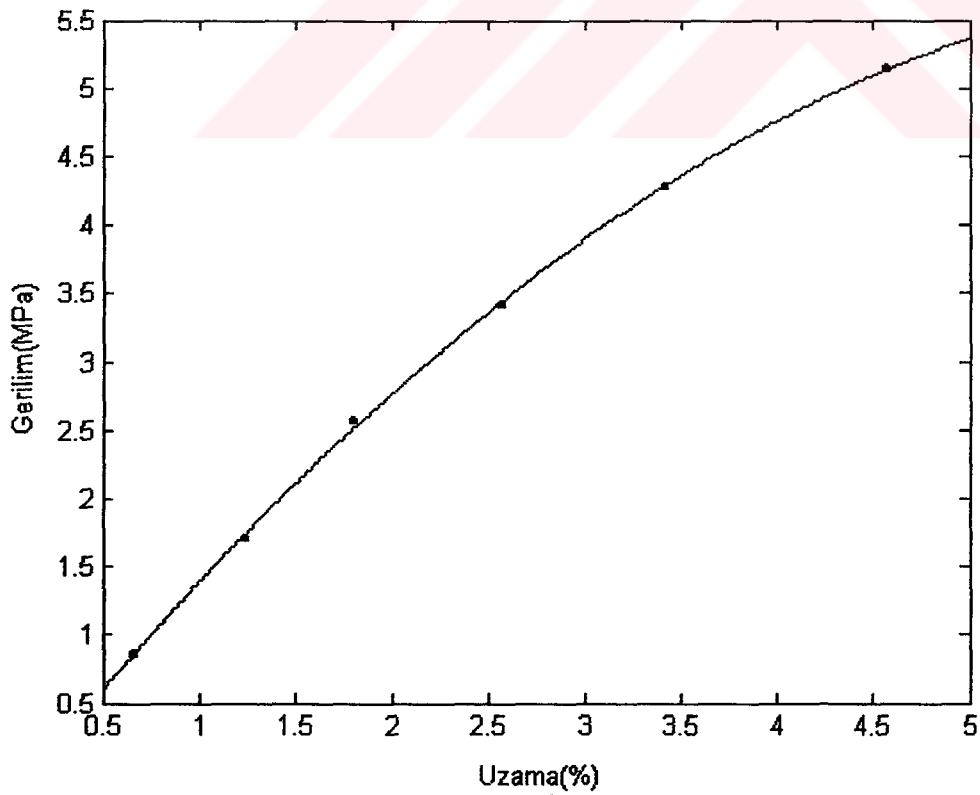
Şekil 2.21 %50 oranında PP katkılı DYPE karışımında elastiklik modülünün sıcaklığa bağlı değişim eğrisi.



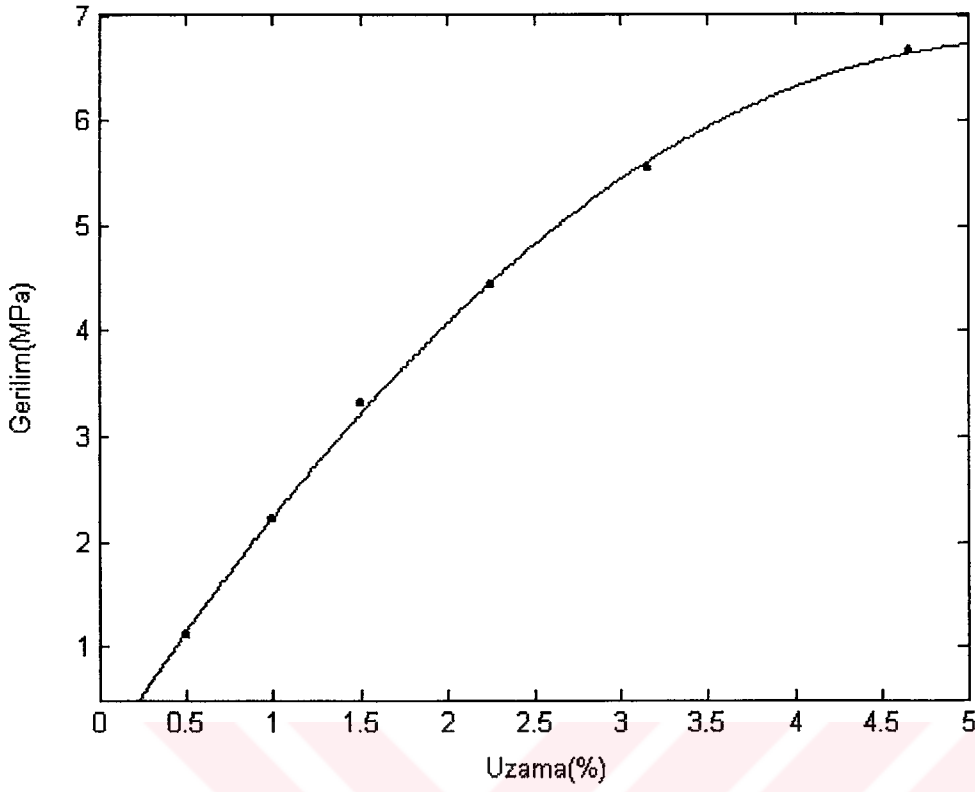
Şekil 2.22 %50 oranında PP katkılı DYPE karışımında birinci kopma geriliminin sıcaklığa bağlı değişim eğrisi



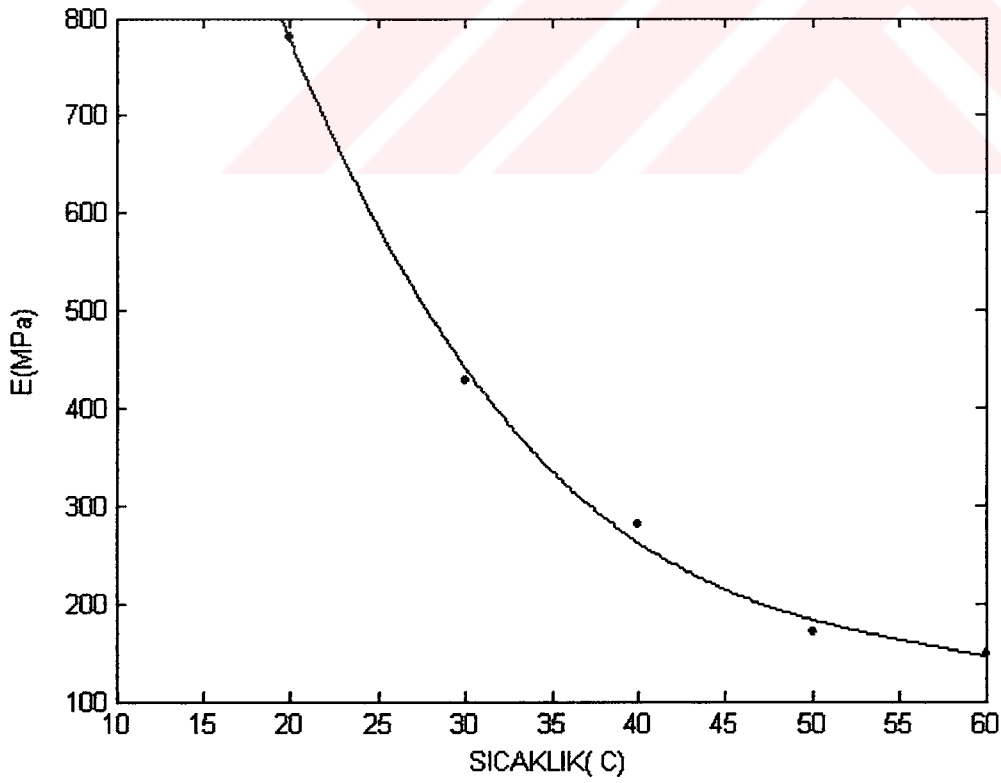
Şekil 2.23 %50 oranında PP katkılı DYPE karışımında birinci uzama bölgesinin sıcaklığa bağlı değişim eğrisi



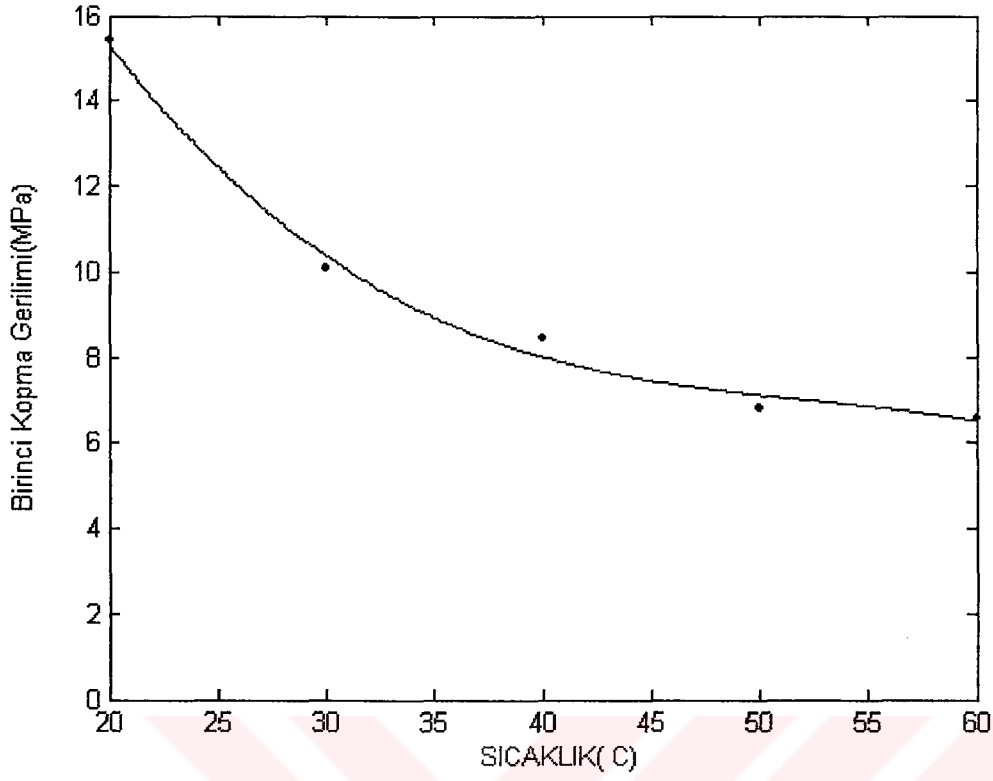
Şekil 2.24 Saf YYPE örneğinin 60⁰ C' deki gerilim-uzama eğrisi



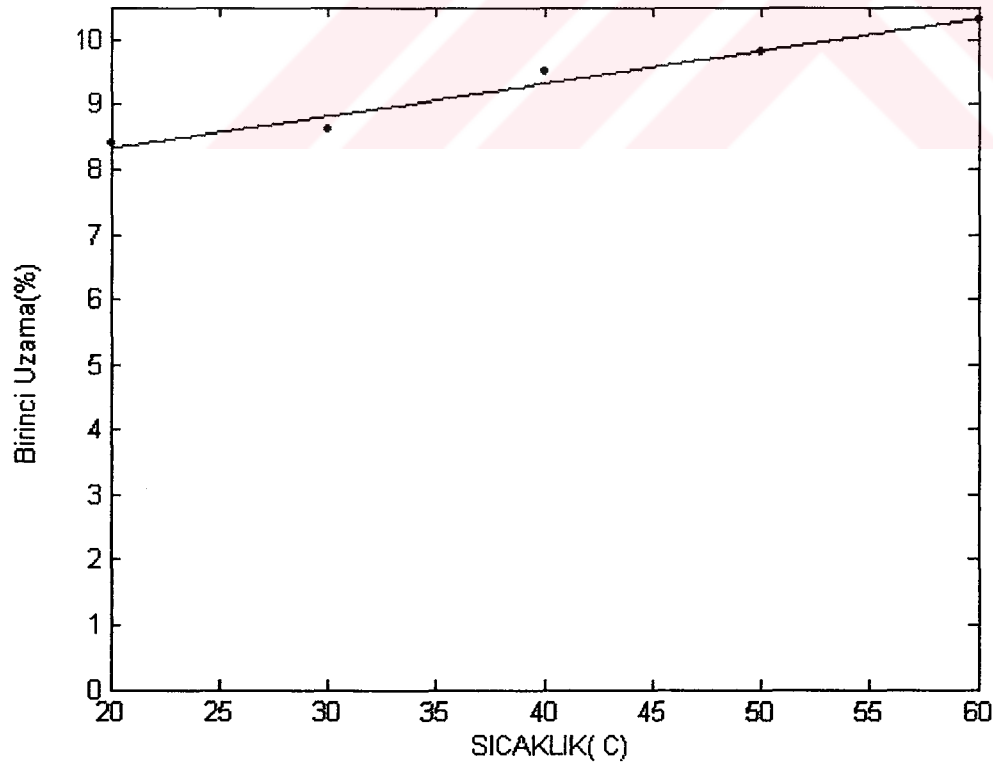
Şekil 2.25 %3,5 Karbon Siyah katkılı YYPE/KARBON SİYAH karışımının 60⁰ C' deki gerilim-uzama eğrisi



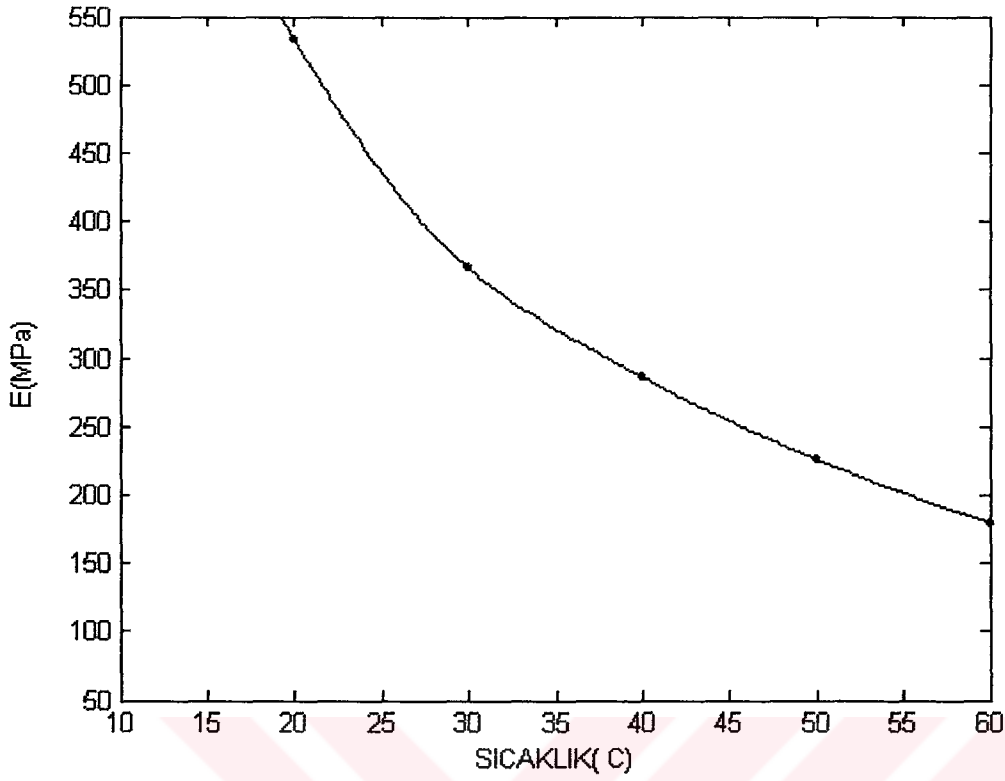
Şekil 2.26 Saf YYPE örneğinde elastiklik modülünün sıcaklığa bağlı değişim eğrisi.



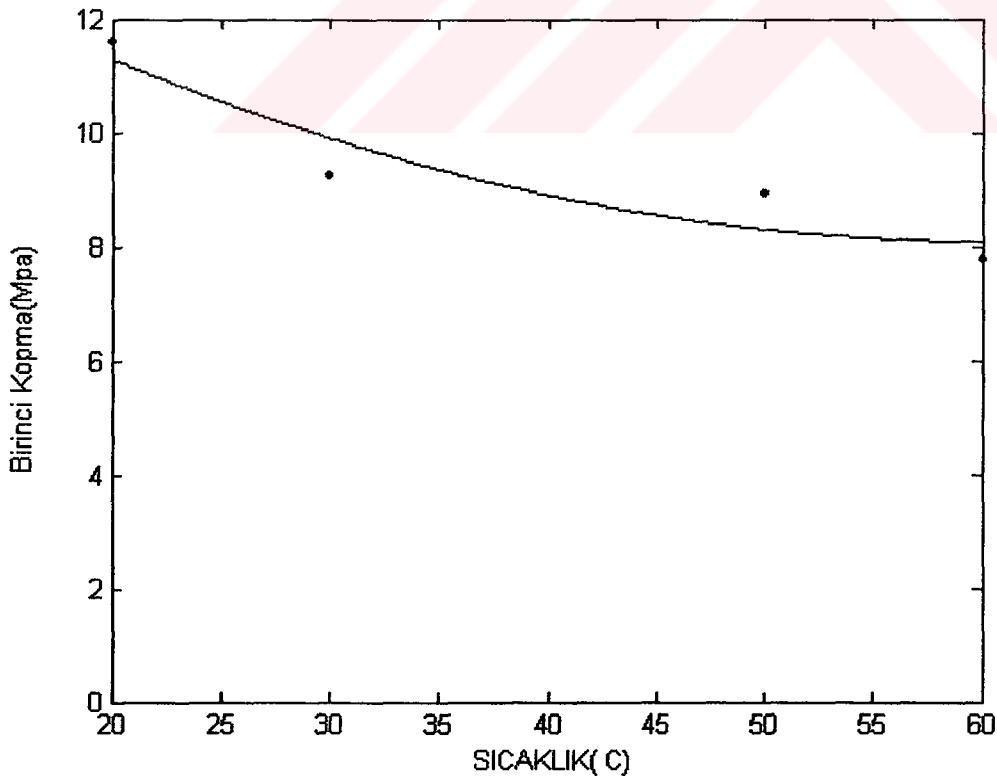
Şekil 2.27 Saf YYPE örneğinde birinci kopma geriliminin sıcaklığa bağlı değişim eğrisi.



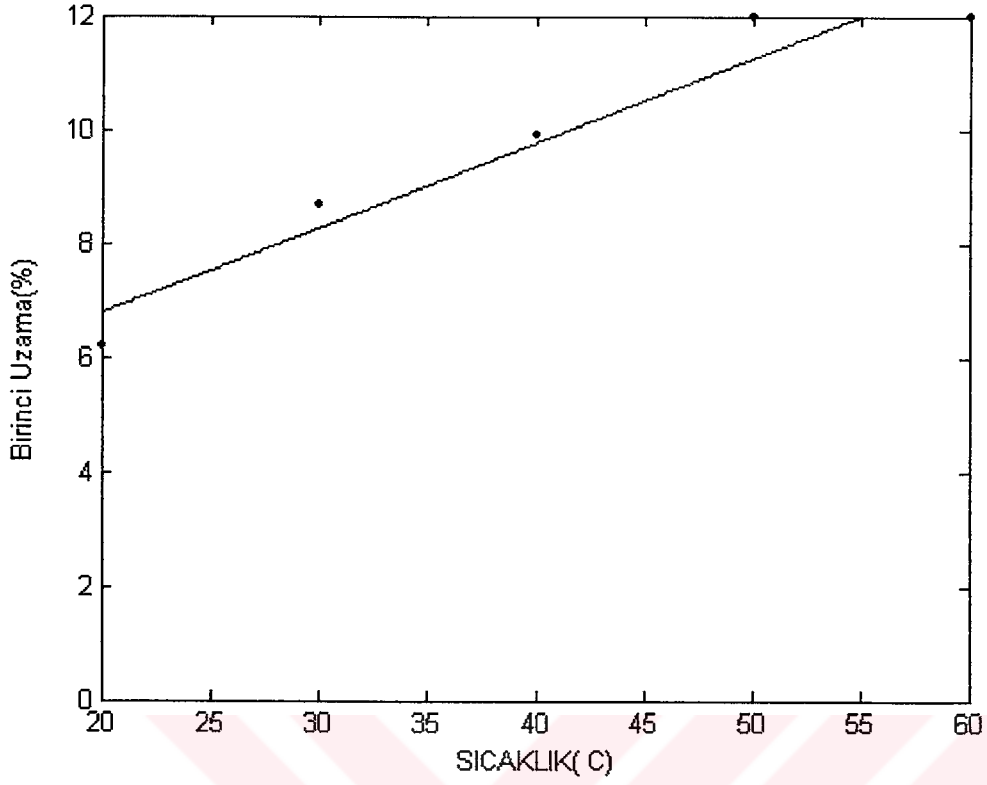
Şekil 2.28 Saf YYPE örneğinde birinci uzama bölgesinin sıcaklığa bağlı değişim eğrisi.



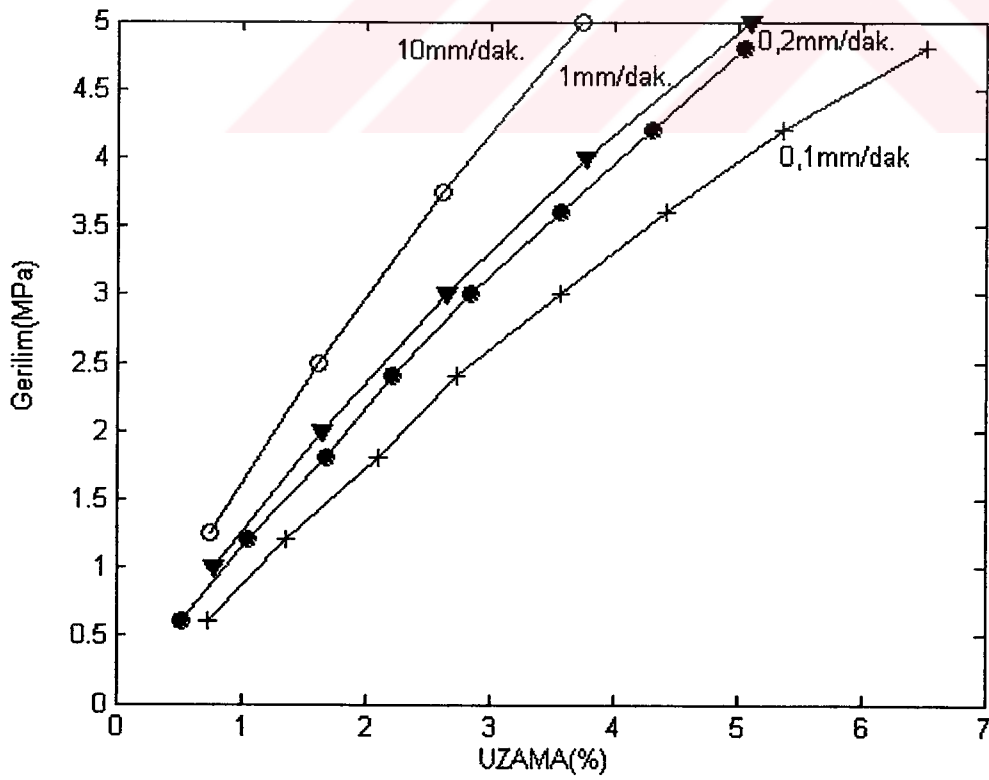
Şekil 2.29 %3,5 oranında Karbon Siyah katkılı olan YYPE/ KARBON SİYAH karışımında elastiklik modülünün sıcaklığa bağlı değişim eğrisi.



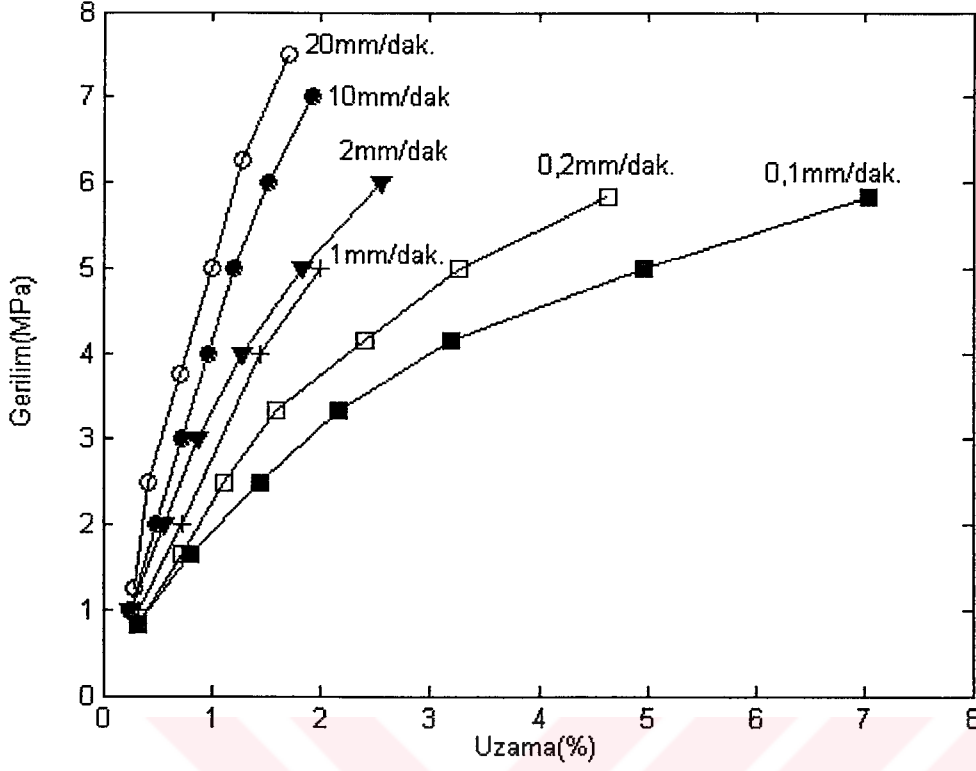
Şekil 2.30 %3,5 oranında Karbon Siyah katkılı olan YYPE/ KARBON SİYAH karışımında birinci kopma geriliminin sıcaklığa bağlı değişim eğrisi.



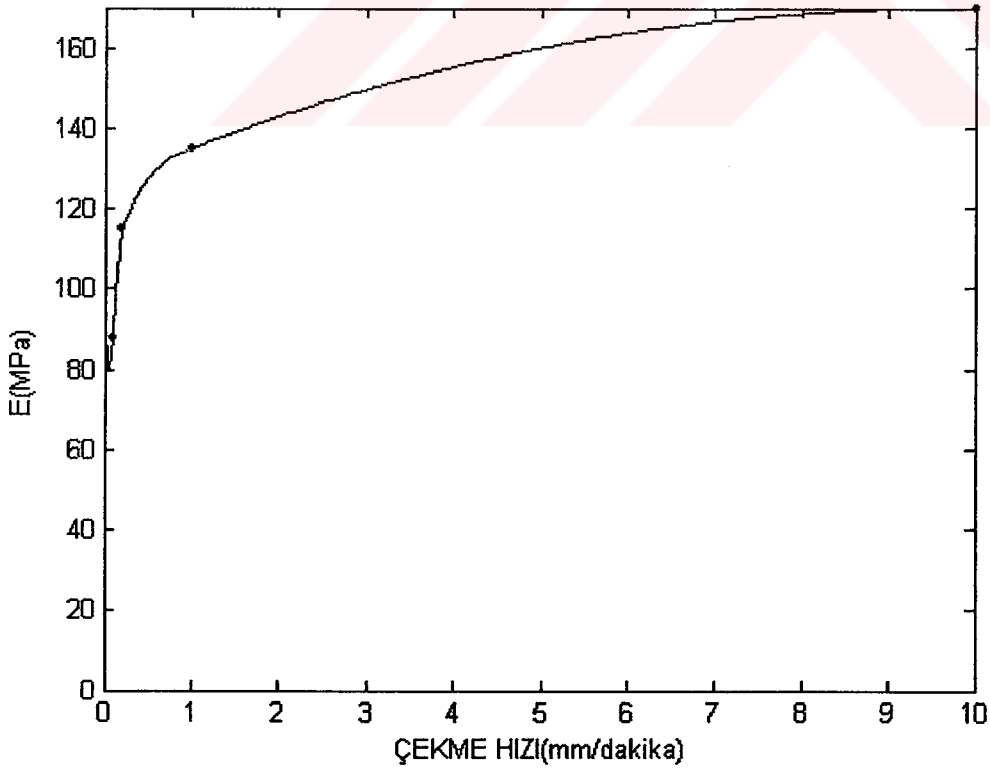
Şekil 2.31 %3,5 oranında Karbon Siyah katkılı olan YYPE/ KARBON SİYAH karışımında birinci uzama bölgesinin sıcaklığa bağlı değişim eğrisi.



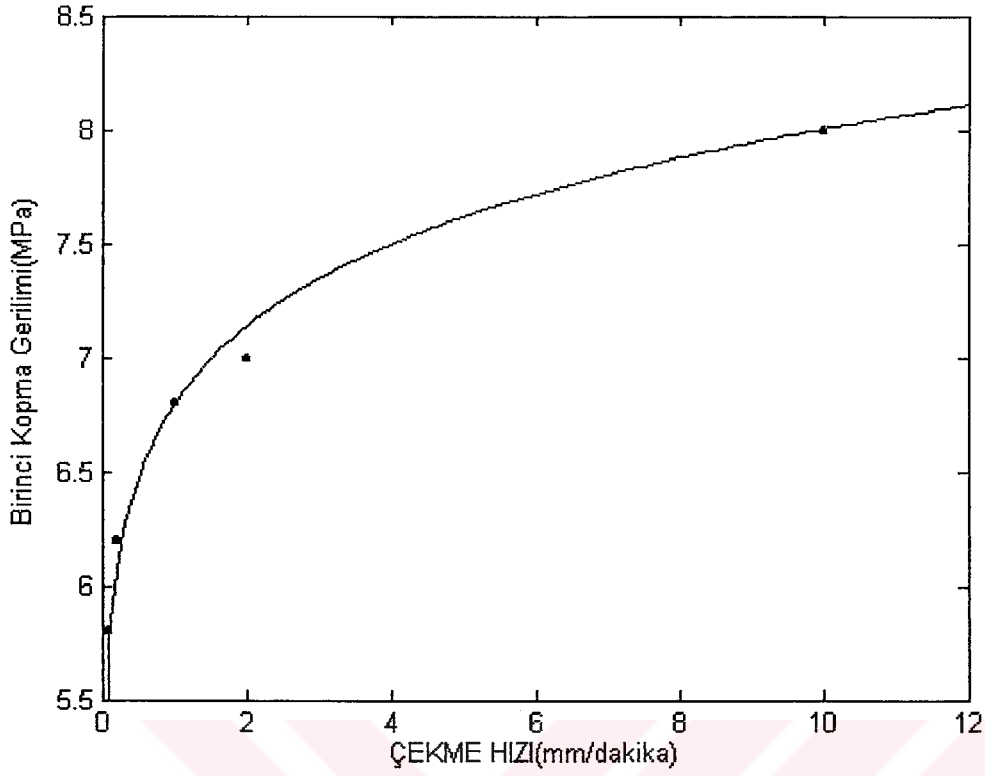
Şekil 2.32 Saf DYPE örneğinde farklı çekme hızlarında elde edilmiş gerilim-uzama eğrileri.



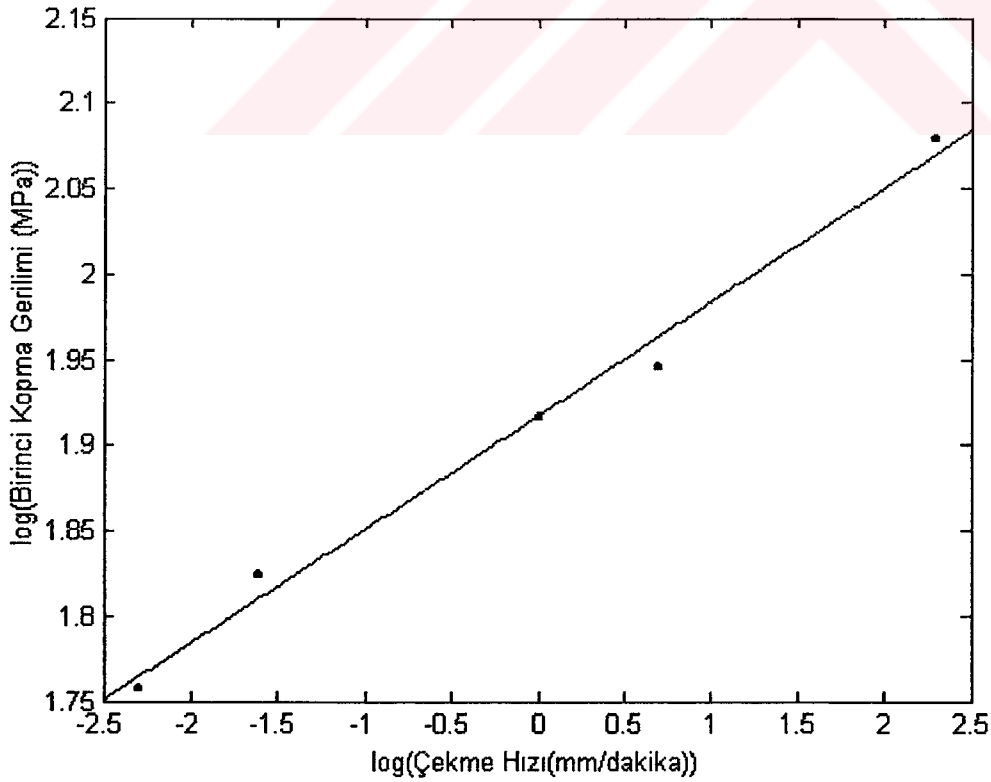
Şekil 2.33 %3,5 oranında Karbon Siyah katkılı olan YYPE/KARBON SİYAH karışımında farklı çekme hızlarında elde edilmiş gerilim-uzama eğrileri.



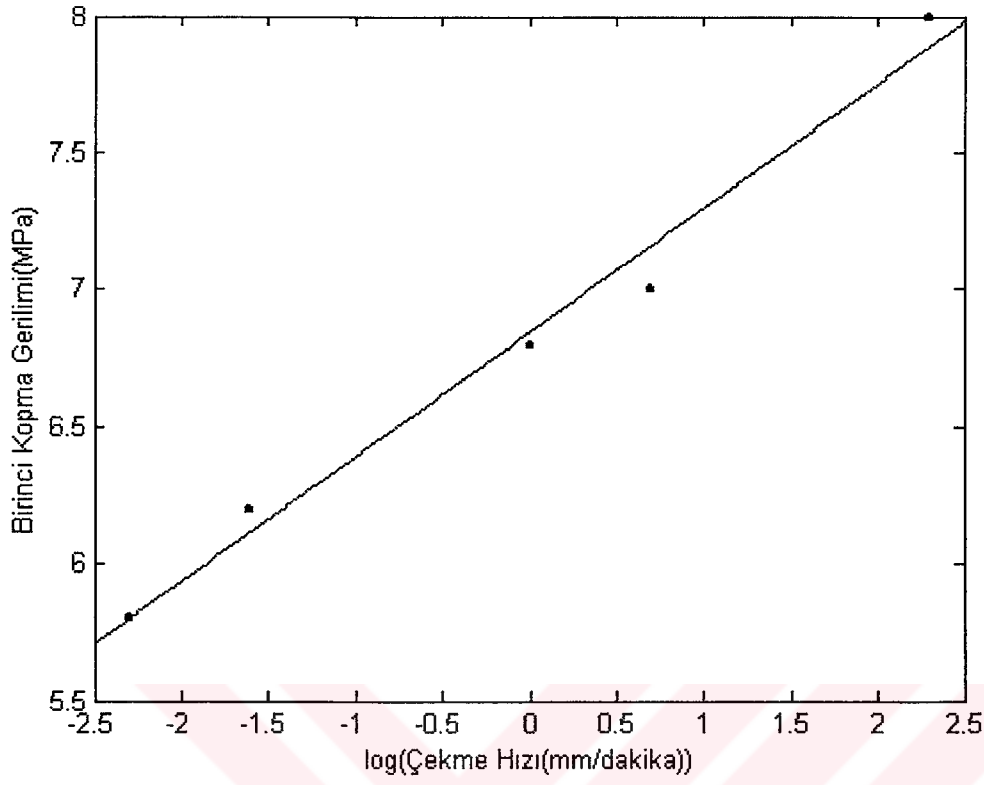
Şekil 2.34 Saf DYPE örneğinde elastiklik modülünün çekme hızına bağlı değişim eğrisi.



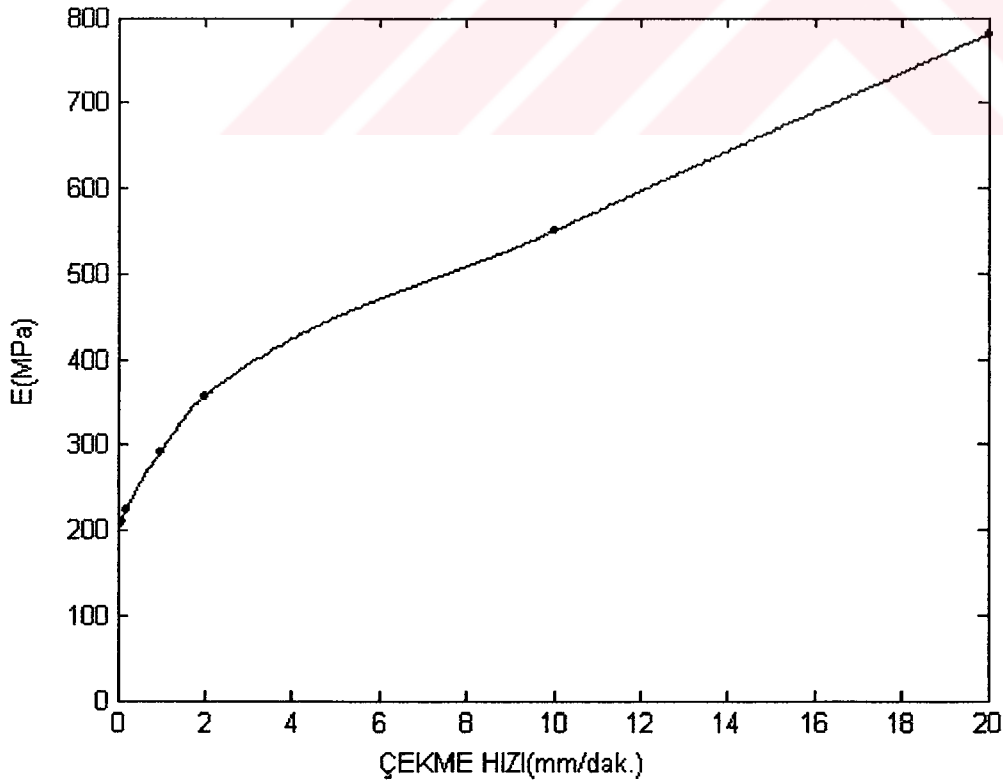
Şekil 2.35 Saf DYPE örneğinde birinci kopma geriliminin çekme hızına bağlı değişim eğrisi.



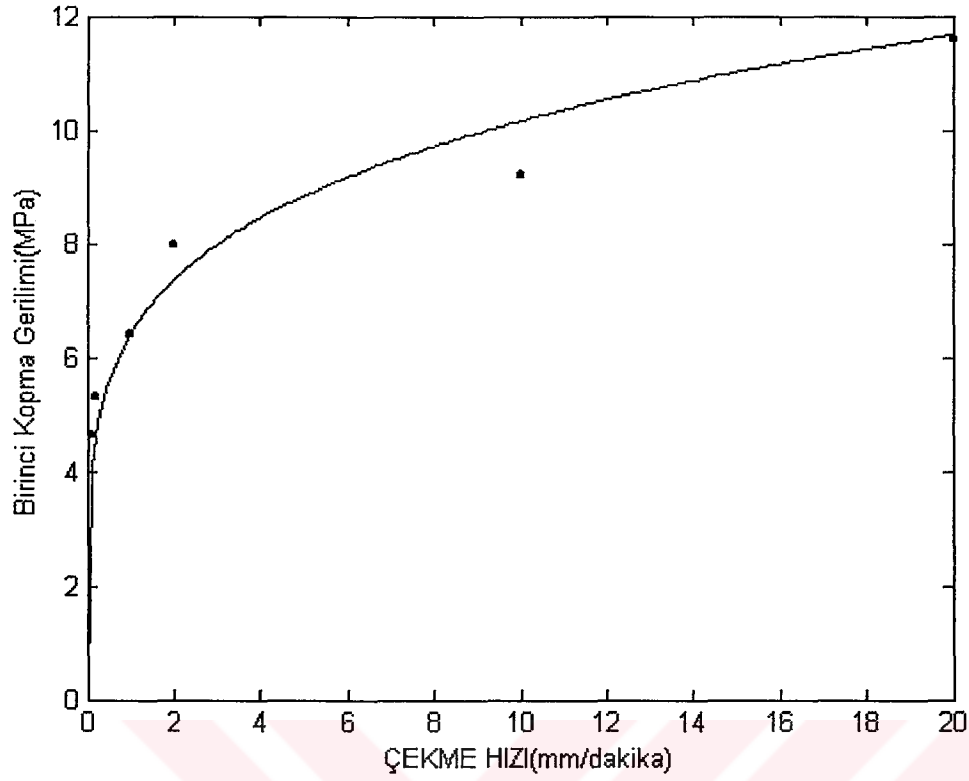
Şekil 2.36 Saf DYPE örneğinde birinci kopma geriliminin logaritmasının çekme hızının logaritmasına bağlı değişim eğrisi



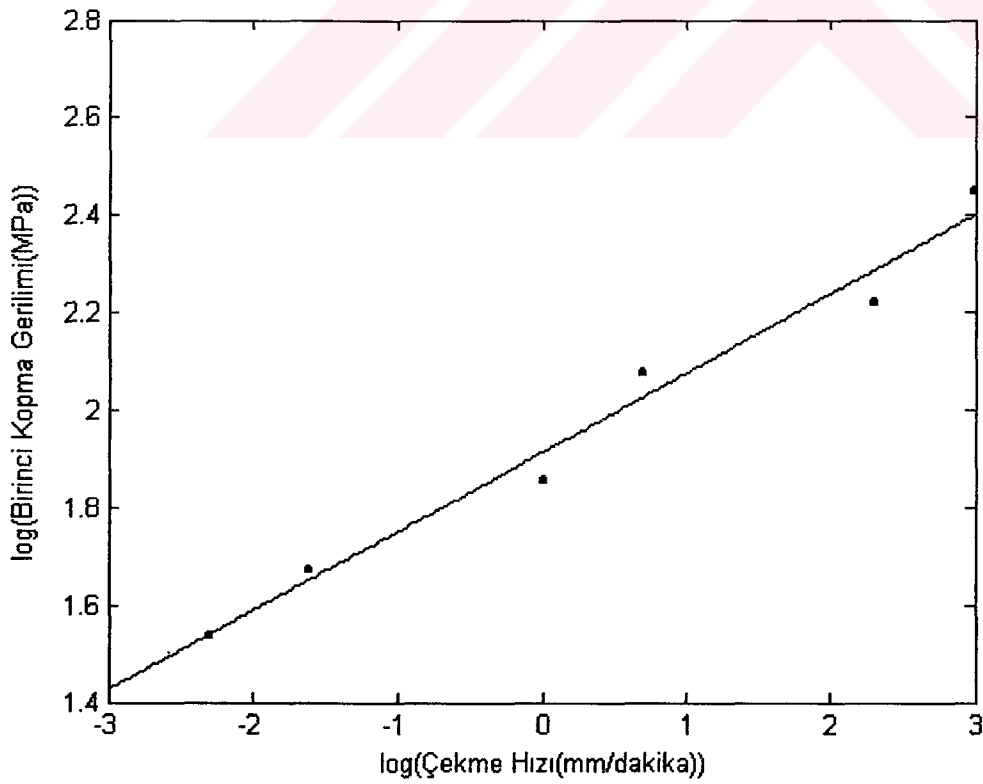
Şekil 2.37 Saf DYPE örneğinde birinci kopma geriliminin çekme hızının logaritmasına bağlı değişim eğrisi



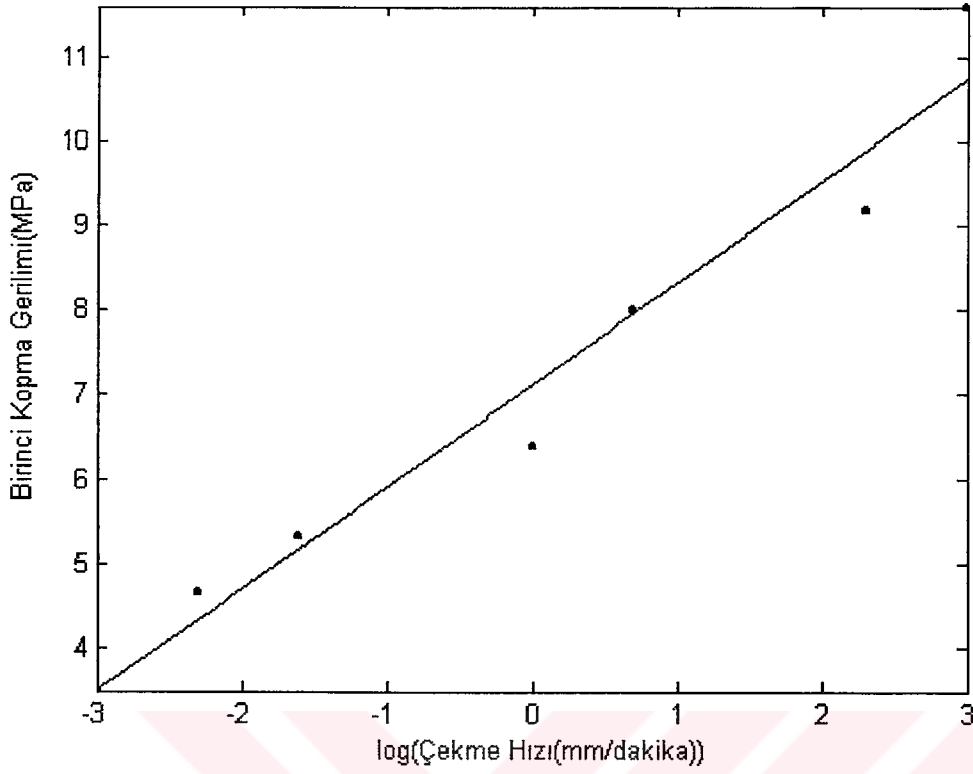
Şekil 2.38 %3,5 oranında Karbon Siyah katkılı olan YYPE/ KARBON SİYAH karışımında elastiklik modülünün çekme hızına bağlı değişim eğrisi.



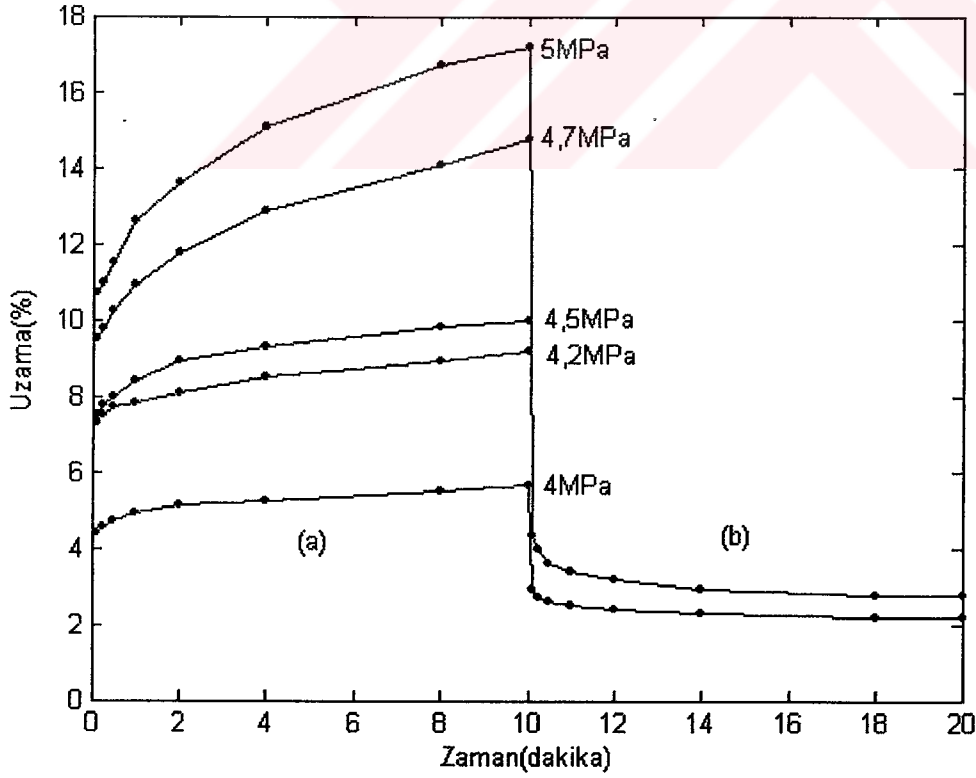
Şekil 2.39 %3,5 oranında Karbon Siyah katkılı olan YYPE/ KARBON SİYAH karışımında birinci kopma geriliminin çekme hızına bağlı değişim eğrisi.



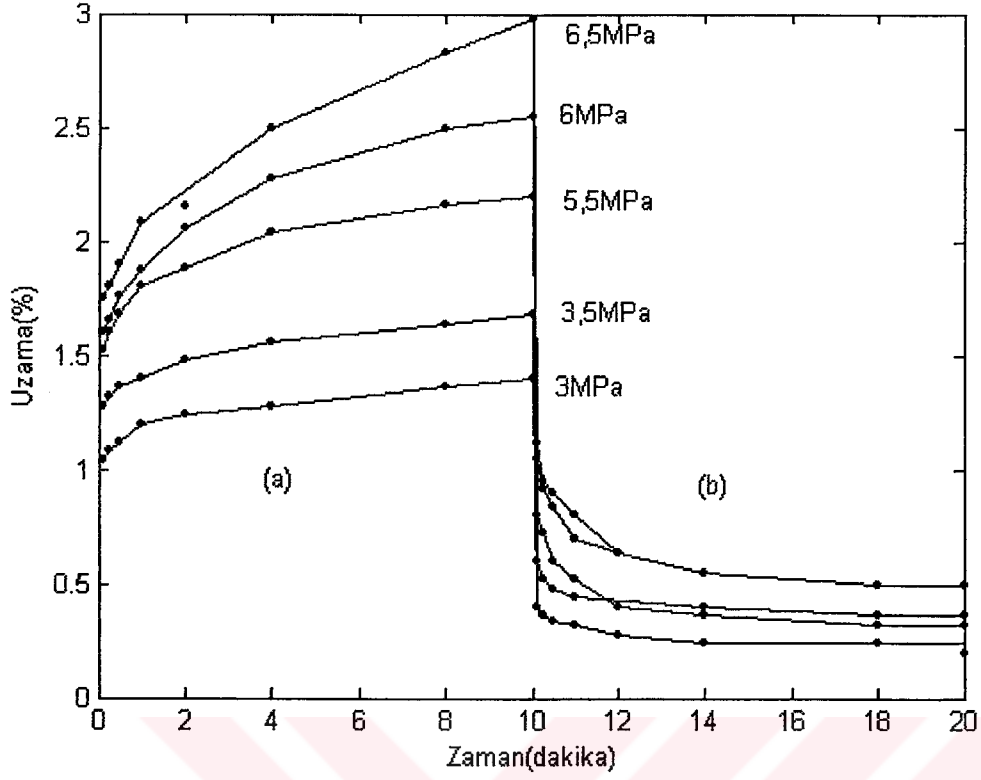
Şekil 2.40 %3,5 Oranında Karbon Siyah katkılı olan YYPE /KARBON SİYAH karışımında birinci kopma geriliminin logaritmasının çekme hızının logaritmasına bağlı değişim eğrisi



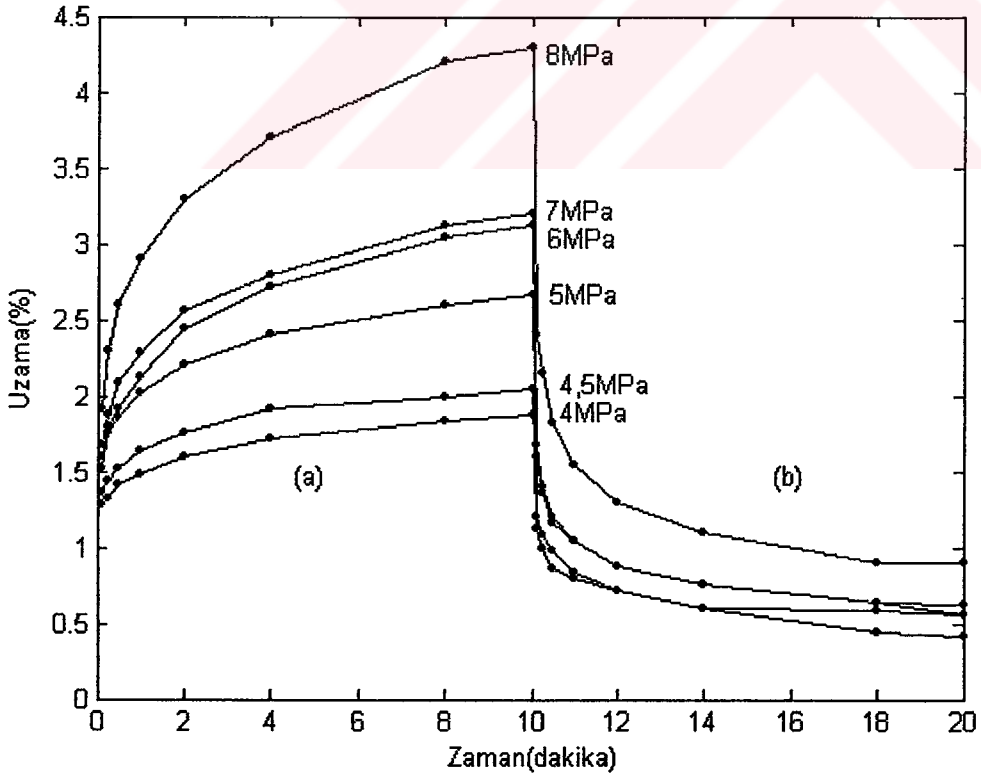
Şekil 2.41 %3,5 Oranında Karbon Siyah katkılı olan YYPE /KARBON SİYAH karışımında birinci kopma geriliminin çekme hızının logaritmasına bağlı değişim eğrisi



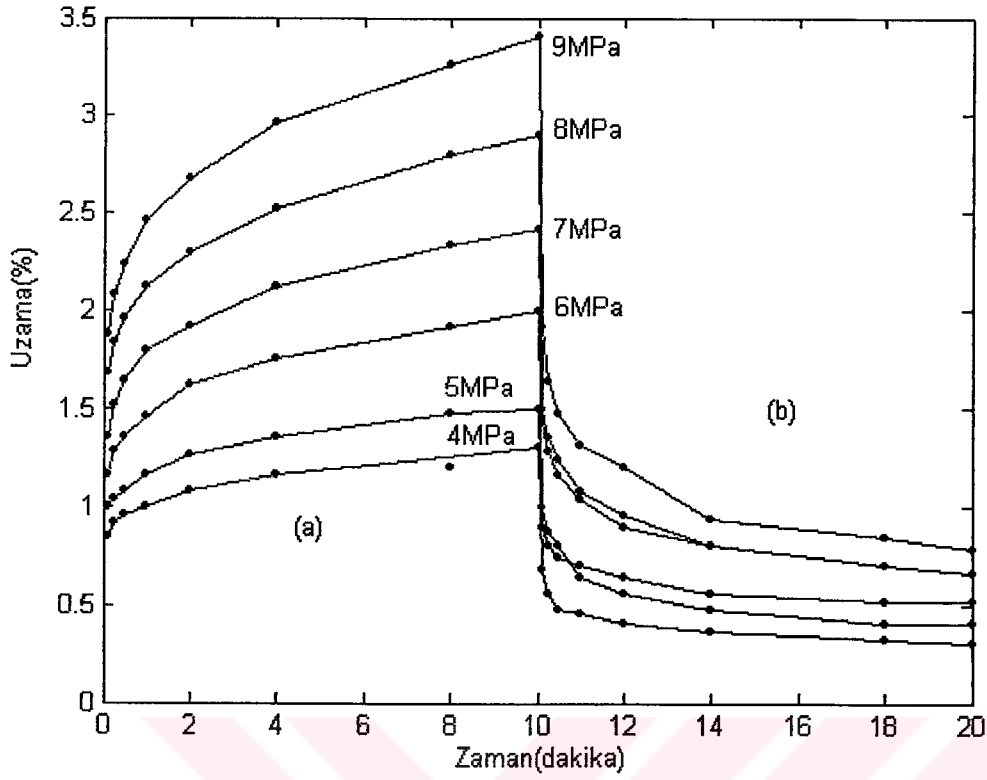
Şekil 2.42 Saf DYPE örneğinde sürünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri



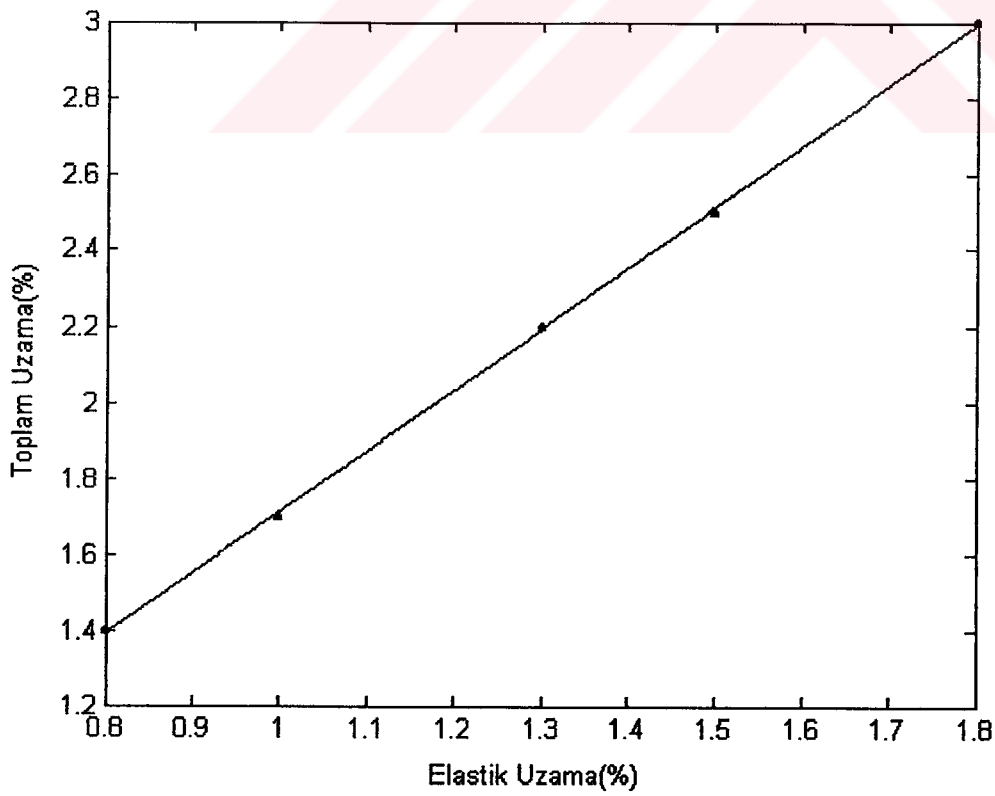
Şekil 2.43 % 50 oranında PP elyaf katkılı DYPE/PP karışımında sürünme(a) ve iyileşme(b) eğrileri.



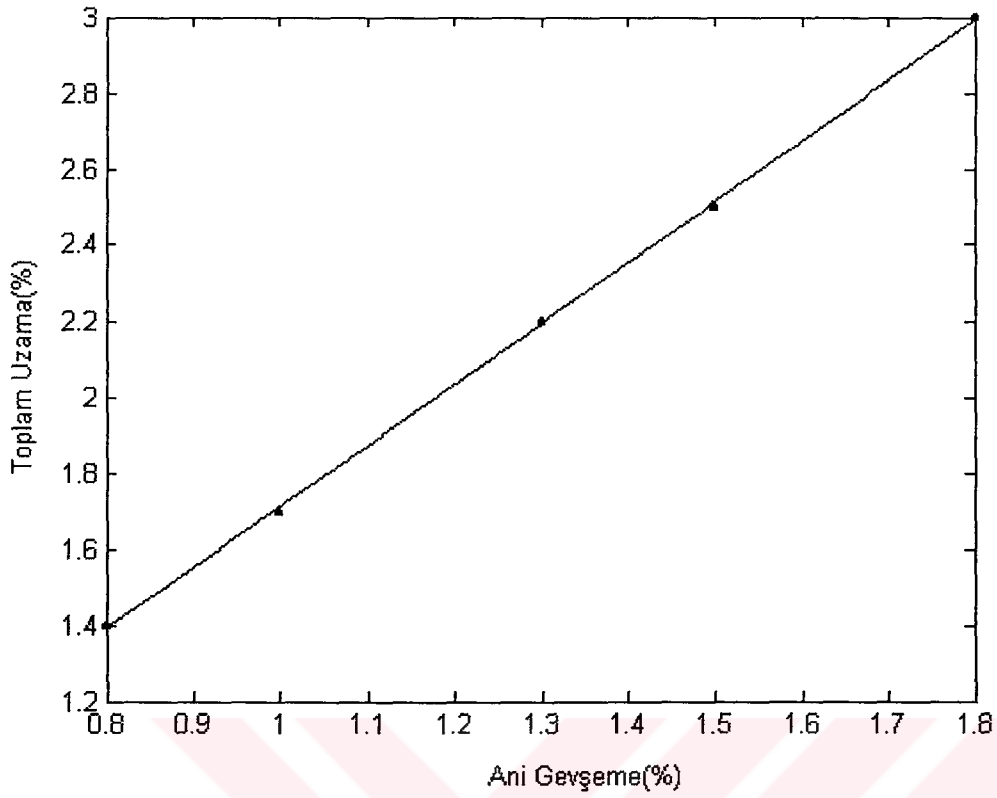
Şekil 2.44 Saf YYPE örneğinde sürünme(a) ve iyileşme(b) eğrileri.



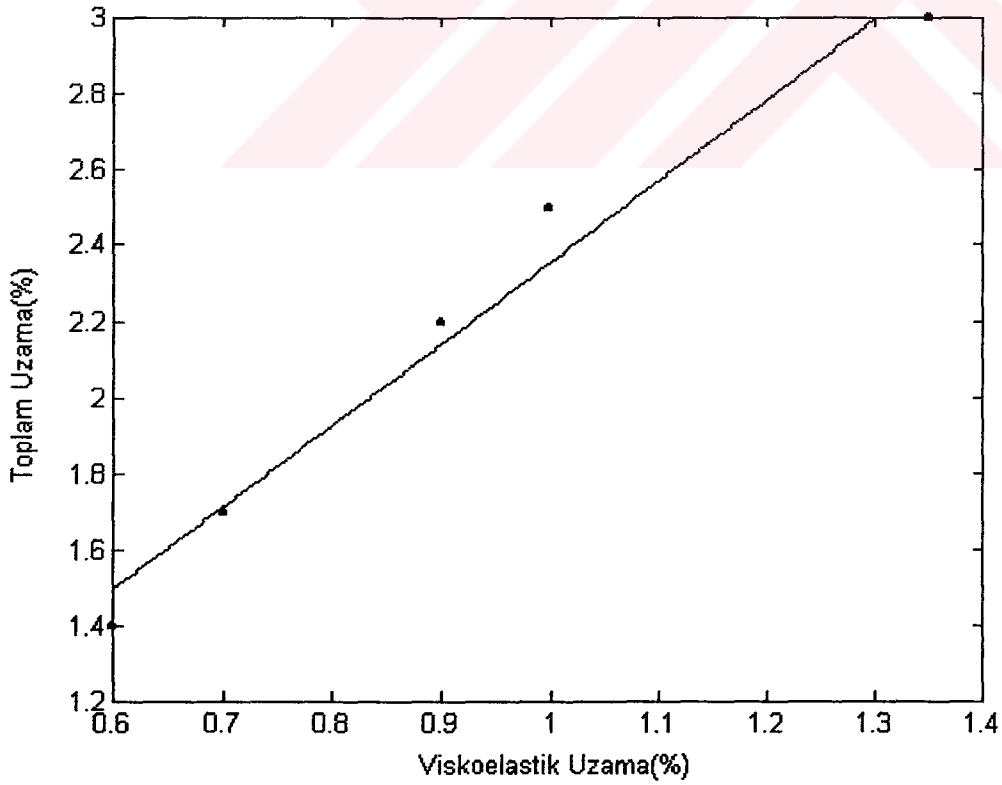
Şekil 2.45 %3.5 Karbon Siyah katkılı YYPE/KARBON SIYAH karışımında sürünme(a) ve iyileşme (b) eğrileri



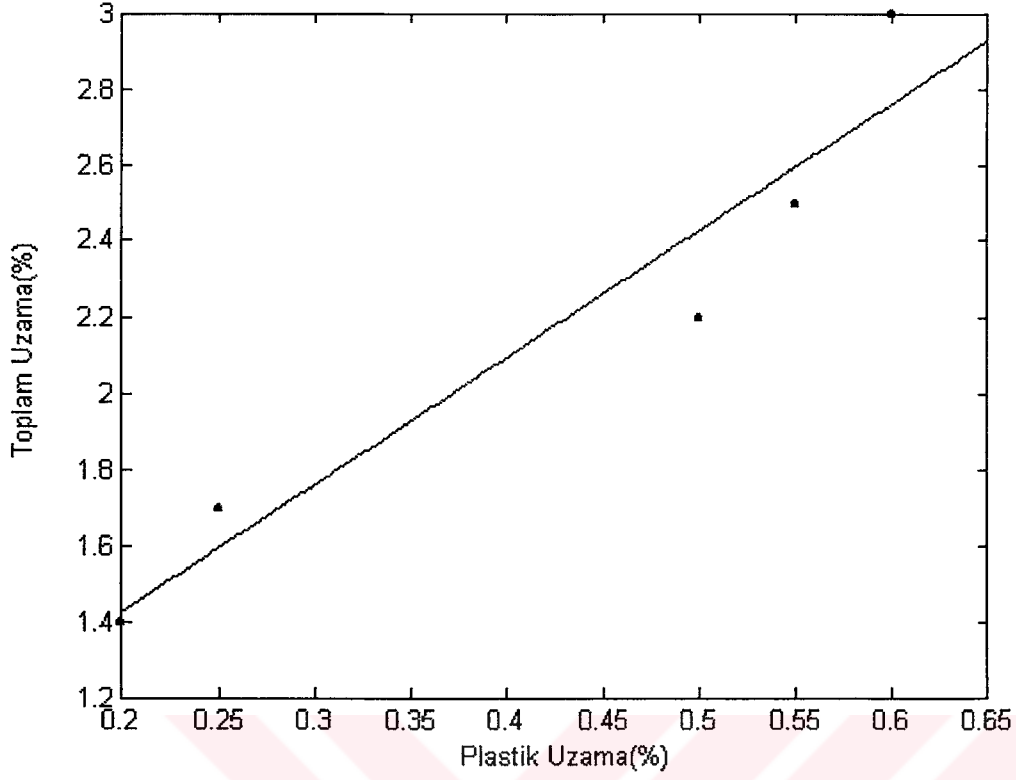
Şekil 2.46 %50 oranında PP katılmış olan DYPE/PP karışımında toplam uzamanın elastik uzamaya bağlı grafiği



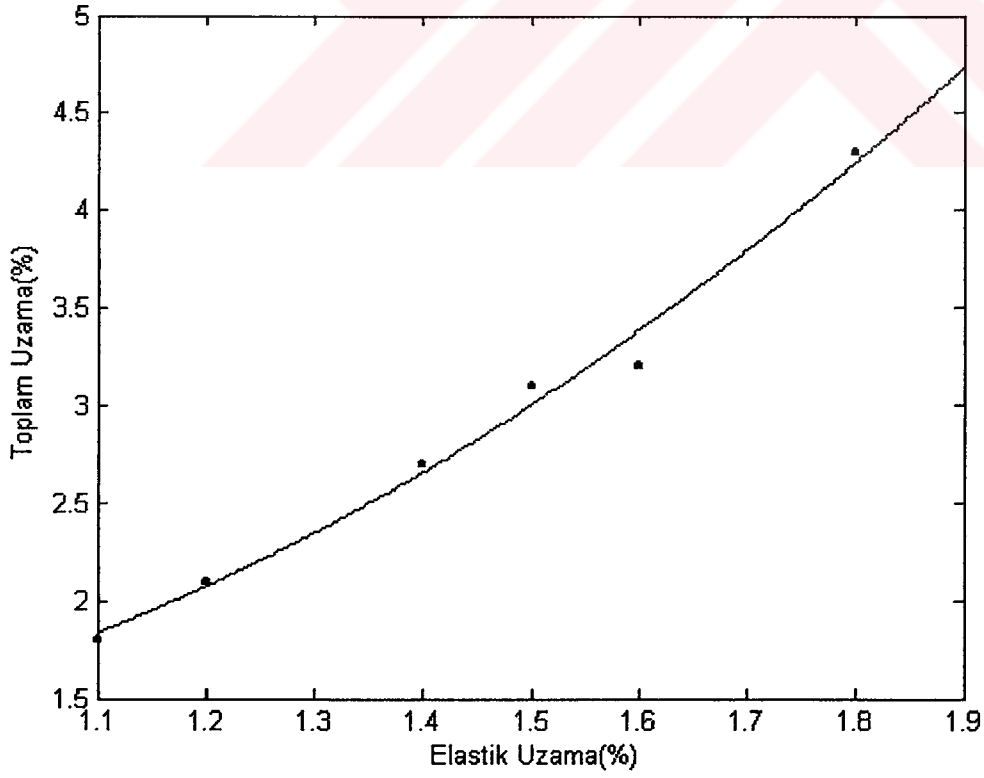
Şekil 2.47 %50 oranında PP katılmış olan DYPE/PP karışımında toplam uzamanın ani gevşemeye bağlılığı



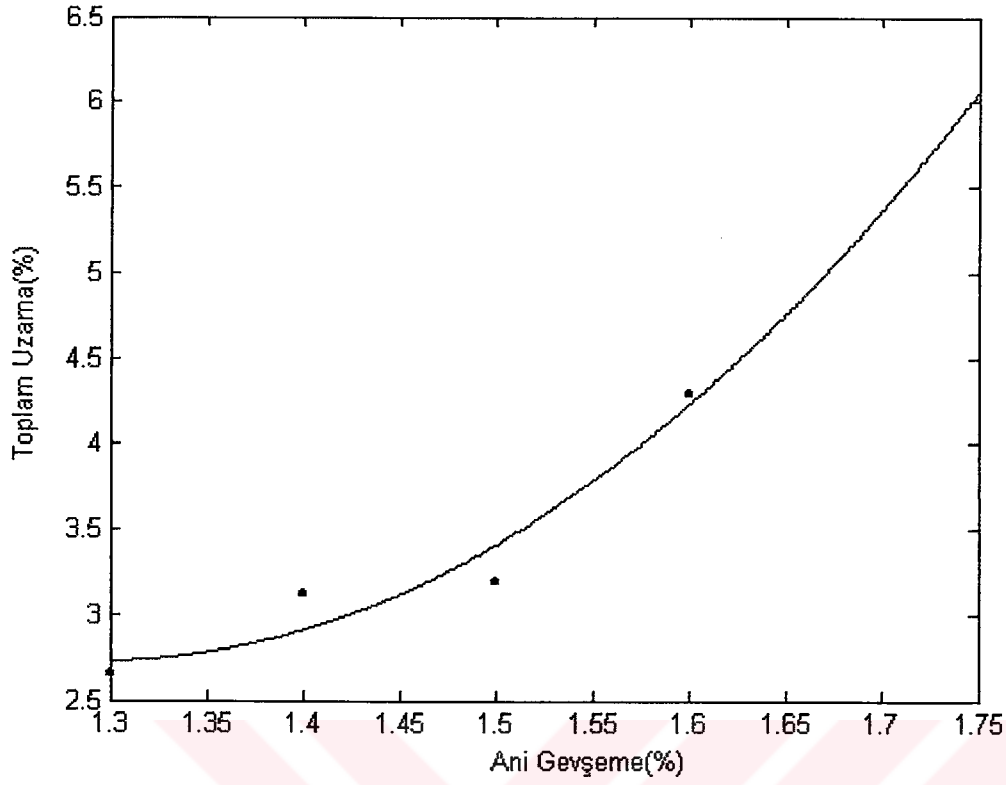
Şekil 2.48 %50 oranında PP katılmış olan DYPE/PP karışımında toplam uzamanın viskoelastik uzamaya bağlı eğrisi



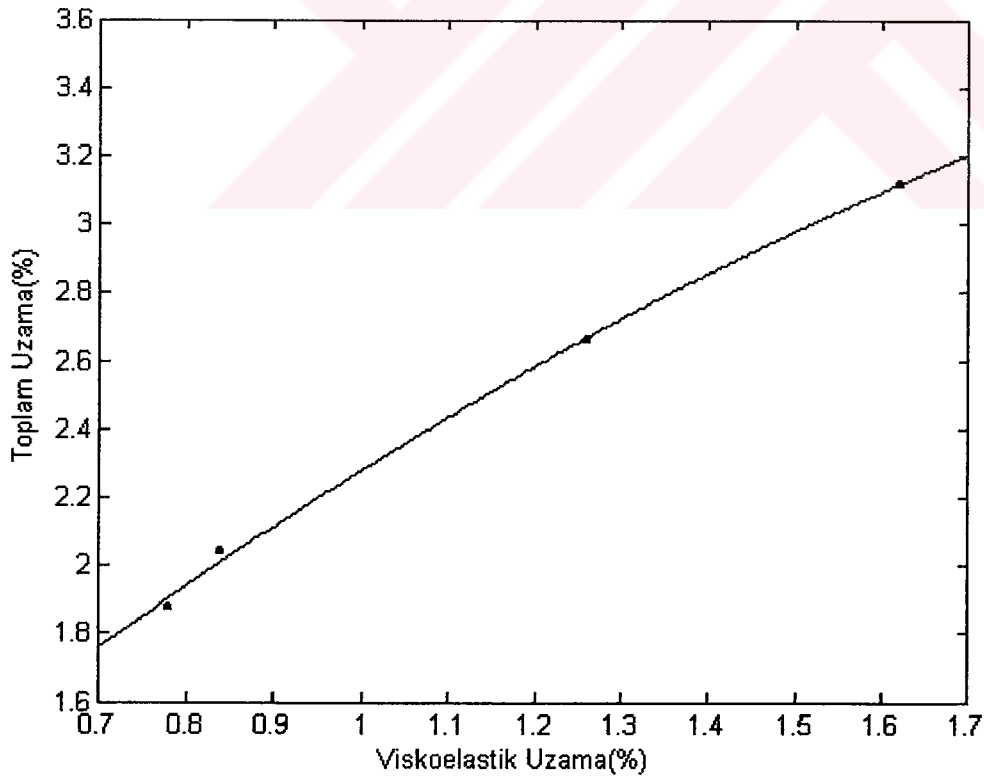
Şekil 2.49 %50 oranında PP katılmış olan DYPE/PP karışımında toplam uzamanın plastik uzamaya bağlı eğrisi



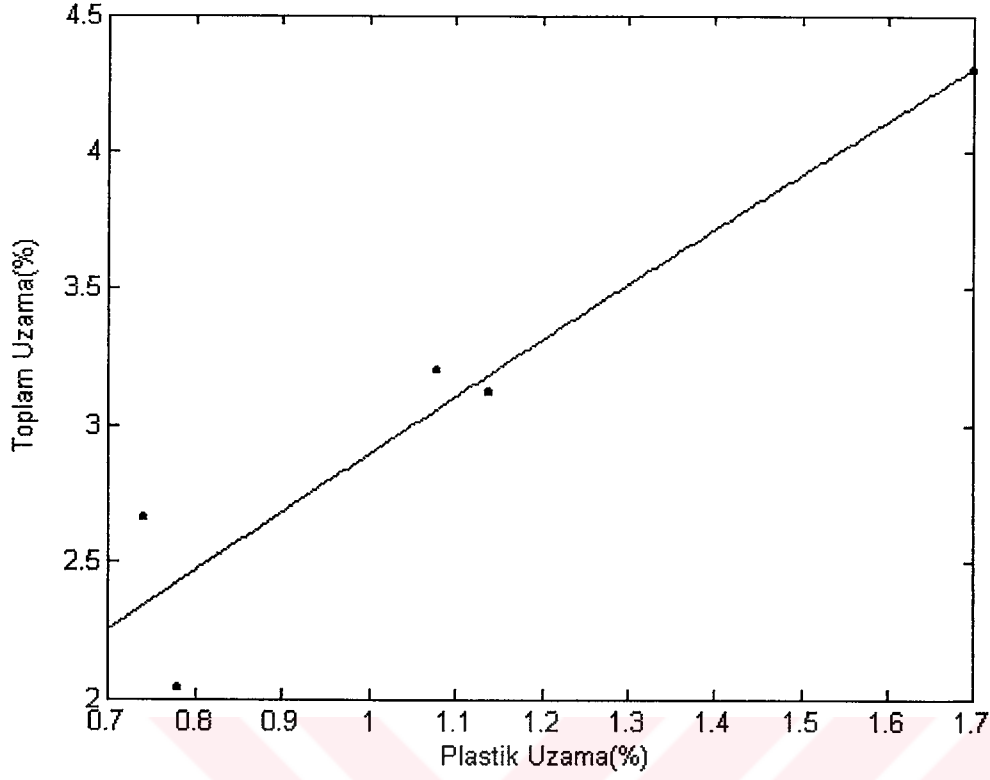
Şekil 2.50 Saf YYPE örneğinde toplam uzamanın elastik uzamaya bağlı değişme eğrisi



Şekil 2.51 Saf YYPE örneğinde toplam uzamanın ani gevşemeye bağlı değişme eğrisi



Şekil 2.52 Saf YYPE örneğinde toplam uzamanın viskoelastik uzamaya bağlı değişim eğrisi



Şekil 2.53 Saf YYPE örneğinde toplam uzamanın plastik uzamaya bağlı değişim eğrisi

KAYNAKLAR

- [1] Abdullayev, G.B., Ibragimov, N.J., Mamedov, Sh.V., Juvarly, T.Ch., (1966), "ESR Study of Behavior of Oxygen in Selenium", Phys.Stat.Sol., m16, k113.
- [2] Blom, H. P., The, J.W., Bremner, T., Rudin, A., (1998) "Isothermal and Non-Isothermal Crystallization of PP:Effect of Annealing and of the Addition of HDPE" Polymer, 39: 4011-4022.
- [3] Cotton, J.P., Decker, D., Benoit, H., Farnoux, B., Higgins, J., Jannink, G., Ober, R., Picot, C., Cloizeaux, J.D., (1974), Macromolecules, 7, 863, Physical Chemistry of Polymers, A.Tager (Der.), 1978, English Translation, Mir Publishers.
- [4] Fischer, E.W., (1976), "Structure of Amorphous Organic Polymers in Bulk", Proc.Conf. Non-Crystalline Solids, Clausthal-Zellerfeld, sept.1976.
- [5] Flory, P.J., (1969), Statistical Mechanics of Chain Molecules, New York, Wiley.
- [6] Flory, P.J., (1976), "Spatial Configuration of Macromolecular Chains", The Nobel Lecture. Brit.Polymer J. 8: 1-10.
- [7] Flory, P.J., (1984), Seminar at the polymer laboratory, Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, August 31, Polymer Fracture, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [8] Gustafsson, A., Cande Brana, M.T., Gedde, U.W. (1991)," Electrical Degradation of Binary Polyethylene Blends", Polymer, 32, 3,: 426-431.
- [9] Hill, M.J.,Oiarzabal, L., Higgins, J. S. (1994) "Preliminary Studies of Polypropylene/Linear Low Density Polyethylene Blends by Transmission Electron Microscopy", Polymer, 35, 15: 3332-3337.
- [10] Ito, J.I, Mitani, K., Mizutani, Y.(1992), "Annealing of Commercial Block Polypropylene. II.Behavior of Poly(ethylene-co-propylene) Component", Journal of Applied Polymer Science, 46: 1235-1243.
- [11] Ito,J.I., Mitani, K., Mizutani, Y. (1992), "Annealing of Commercial Block Polypropylene. I.Thermal and Physical Properties", Journal of Applied Polymer Science, 46: 1221-1233.
- [12] Jandt, K.D., Buhk, M., Miles, M.J., Peterman, J., (1994), "Shish-kebab Crystals in Polyethylene Investigated by Scanning Force Microscopy", Polymer, 35, 11 :2458-2462.
- [13] Kamal, M.R., (1999), Characteristics of The Injection Moulding Process and Products, Congree, "Structure Development in Processing for Polymer Property Enhancement", PORTUGAL, Caminha, Minho, Nato/Asi.
- [14] Kargin, V.A., Slonimsky, G.L., (1971), Outlines of the Physical Chemistry of Polymers, 2nd ed., Khimiya, Moscow.
- [15] Keller, A., (1957), Phil.Mag.2, 1171, Polymer Fracture, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [16] Kirste, R.G., Kruse, W.A., Schelten, J., (1972), Makromol,Chem.162, 299, Polymer Fracture, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [17] Kitaygorodskiy, A.I., (1955), Organiçeskaya Kristallokimya, Akademizdat, Moscow.

- [18] Kitaygorodskiy, A.I., Mhyuk, Y.V., (1961), *Kak Postrayeni Polimeri, Fiziko-Kimya*, Moscow.
- [19] Kozlowski, M.(1995), "Structure and Mechanical Properties of Heterogeneous Polymer Blends", *Journal of Applied Polymer Science*, 55: 1375-1383.
- [20] Lee, Y.K., Jeong, Y.T., Kim, K.C., (1991), "Ultralow Density Polyethylene Blends With Polypropylene", *Polymer Engineering and Science*, 31, 13: 944-953.
- [21] Lyatskaya, Ju.V., Zhulina, E.B., Birstein, T. M. (1992), "Theory of Super Molecular Structures in Polydisperse Block Copolymers: 4.Cylindrical Domains in Binary Mixtures of Diblock Coploymers and Cylinder Lamellae Transtion", *Polymer*, 33, 2 : 343-351.
- [22] Mamedov, Sh. V. , Lenger, Y., Alekperov, V.A., Abasov, S.A., Bayramova, R.L., Subaşı, M., Ören, D., (1999), "Comparison of Spetroscopic and Dynamical – Mechanical Characteristic of Some Polymer Composites on PP Base", *Polymer Compozites*, 20, 2: 216-224.
- [23] Mikaylov, N.V., Şerşnev, V.A., Şaray, T.A., Kuleznyov, V.N., Zagrevskaya, I.M., (1977), *Osnovı Fiziki I Kimii Polimerov*, Moskova, Vıssşaya Şkola.
- [24] Morales, E., Salmeron, M., Acosta, J.L.(1996), "Crystallization, Thermal Behavior, and Compatibility of Poly(etylene oxide)/Poly(propylene oxide) Blends", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 34 : 2715-2721.
- [25] Özcanlı, Y.L. (2000), *Doktora Tezi*.
- [26] Patil, R., Reneker, D.H. (1994), "Molecular Folds in Polyethylene Observed by Atomic Force Microscopy", *Polymer*, 35, 9: 1909-1914.
- [27] Tager, A., (1978), *Physical Chemistry of Polymers*, English Translation, Mir Publishers.
- [28] Yeh, G.S.Y., (1973), *Polymer Prepr.*, 14, 2, 718, *Polymer Fracture*, H.H. Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [29] Yui, N., Suziki, Y., Mori, H., Terana M. (1995), "Surface Properties of Polypropylene Films as Biomaterials", *Polymer Journal*, 27,6 : 614-622.
- [30] Zhulina, E.B., Lyatskaya, Yu.V., Birstein, T.M. (1992), "Theory of Supermolecular Structures in Polydisperse Block Copolymers: 3.Cylindrical Layers of Bidisperse Chains", *polymer*, 33, 2 : 332-342.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi : 27.01.1975

Doğum yeri : Sivas

Lise : 1988-1992

Lisans : 1994-2000

Divriği Cürek Lisesi (Sivas)

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Fizik Programı

Yüksek Lisans : 2000-Devam ediyor

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı

Çalıştığı kurum

2000-Devam ediyor

YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi

