

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TAVLAMA OLAYININ ALÇAK YOĞUNLUKLU
POLİETİLEN (AYPE), AYPE+POLİPROPİLEN POLİMER
SİSTEMLERİNİN DİNAMİK-MEKANİK VE ELEKTRİK
ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ**

139654

139654

Altan BOZDOĞAN

FBE Fizik Anabilim Dalı Fizik Programında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Vilayet A. ALEKBEROV

Brny

Doç.Dr. NeğİS ARSU *NeğİS ARSU*

İSTANBUL, 2003

Prof.Dr. Kubilay KURCU
Kurcu

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	v
ÖNSÖZ.....	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1 GİRİŞ.....	1
2 GENEL BİLGİLER.....	2
2.1 Polimerlerin Yapısı.....	2
2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması.....	3
2.3 Polimerlerin Fiziksel Yapısı.....	11
2.3.1 Amorf ve Kristal Yapı, Yönlenme Özelliği.....	12
2.3.1.1 Amorf Polimerler.....	12
2.3.1.2 Polimerlerin Kristal Yapısı.....	15
2.3.1.2.a Tek Kristaller.....	16
2.3.1.2.b Lamel Tek Kristaller.....	16
2.3.1.2.c Fibrilyar (İpliksi) kristaller.....	20
2.3.1.2.d Globular (Sarmal) kristaller.....	21
2.3.1.2.e Sferolit (Küresel) kristaller.....	21
2.3.1.3 Polimerlerin Yönlenmiş Hali.....	22
2.4 Polimerlerde Tavlama Olayı.....	25
3 DENEYSEL ÖLÇÜM METOTLARI ve ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI....	30
3.1 Dinamik-Mekanik Özelliklerin Ölçülme Metodu.....	30
3.2 Elektrik Alanda Ani Delinme ve Yaşam Ömrü Tayini.....	37
3.3 Örneklerin Yapı Değişmelerini İnceleme Metodu.....	37
3.4 Örneklerin Hazırlanması.....	38
4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve TARTIŞMA.....	39
5 SONUÇLAR.....	54
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	57

KISALTMA LİSTESİ

PE	Polietilen
PS	Polistiren
AYPE	Alçak Yoğunluklu Polietilen
iPP	İzotaktik Polipropilen
PVC	Polivinilklorür
PMMA	Polimetilmetaklarat
PC	Polikarbonat
DTA	Diferansiyel Isı Analizi
PET	Polietilenterefalat
MFI	Erime Akma İndeksi



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Polimerlerde cis ve trans konfigürasyonları.....	2
Şekil 2.2 Bir monomerden elde edilen polimerlerde gözlenebilecek taktik yapılar: a) ataktik b) izotaktik c) sindiyotaktik.....	3
Şekil 2.3 Farklı polimer makromoleküllerinin şematik yapısı.....	8
Şekil 2.4 Polimer moleküllerinde ortaya çıkabilecek dallanma tipleri.....	9
Şekil 2.5 Polimerlerin molekül karakteristiklerinin sınıflandırılma şeması.....	11
Şekil 2.6 İstatistik küme şeklinde zincirlerin birbirine karışması.....	13
Şekil 2.7 Lineer polimerler için karmaşık, birbirine geçmiş zincirlerden oluşmuş yapı modeli	13
Şekil 2.8 Amorf polimerlerin Yech modeli.....	14
Şekil 2.9 Polietilen lameler kristalinde kristalografik eksenlerin dizilişi.....	16
Şekil 2.10 Polimerlerde kristal bölgeleri için önerilen katlanmış misel modeli.....	17
Şekil 2.11 Katlanmış misel modeline göre polimerlerin tek kristallerinde gözlenebilecek kristal kusurları.....	18
Şekil 2.12 Yarı-kristal bir polimer yapısı için ilk öne sürülen iki fazlı misel modeli.....	18
Şekil 2.13 Yarı-kristal bir polimer için öne sürülen saçaklı misel modeli.....	19
Şekil 2.14 Polimer kristalinde katlanma yüzeylerinin iki boyutlu şematik gösterimi.....	19
Şekil 2.15 Şiş kebab modelinin mikro yapısı.....	20
Şekil 2.16 Küresel kristal yapısı.....	21
Şekil 2.17 Yönlenmiş polimer yapısının Peterlin modeli.....	23
Şekil 2.18 Lineer PE için tavlama zamanının uzun periyoda bağlılığı.....	25
Şekil 2.19 Arka arkaya yüksek sıcaklıklarda tavllanmış lineer PE'nin diferansiyel ısı analizi(DTA).....	26
Şekil 2.20 126 °C'de 3 saat tavlamadan sonra lineer PE'nin çatlak yüzeyinin resmi.....	26
Şekil 2.21 Kalıplanmış PP'de tavlama sıcaklıklarının (a) gerilme modülü, (b) akma gerilimi ve (c) son uzamasındaki etkileri.....	27-28
Şekil 3.1 Camabenz polimerin boyun oluştuğundaki σ 'nın ϵ 'ye bağlı grafiği.....	31
Şekil 3.2 Camabenz polimerin boyun oluşmadığındaki σ 'nın ϵ 'ye bağlı grafiği.....	31
Şekil 3.3 Dinamik-mekanik deneylerin yapıldığı manivela- kaldırıcı cihazı.....	33
Şekil 3.4 Kapron için farklı sıcaklıklarda dayanıklılığın gerilmeye bağlılığı.....	35
Şekil 3.5 Dayanıklılığın logaritmasının farklı sabit gerilmeler için $1/T$ 'ye bağlılığının ($\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$) tipik grafiği.....	35
Şekil 3.6 Küçük gerilme aralığında $\log \tau$ 'nın σ 'ya bağlılığı.....	36
Şekil 3.7 Başlangıç aktivasyon enerjinin (kırılma için) hesaplanmasının tipik grafiği.....	36
Şekil 3.8 Örneklerin ani delinme gerilimlerini bulmak için kullanılan cihaz.....	37
Şekil 3.9 İnce polimer filmlerinin yapımında kullanılan kalıp, teflon ve alüminyum folyonun şeması.....	38
Şekil 4.1 Saf AYPE ve AYPE+%20PPelyaf kompozitinin mekanik kopma yaşam ömrünün mekanik gerilmeye bağlılığı.....	46
Şekil 4.2 Saf AYPE ve AYPE+%20PPelyaf kompozitinin elektrik delinme yaşam ömrünün elektrik alan şiddetine bağlılığı.....	46
Şekil 4.3 Saf AYPE kendi kendine soğuma örneğinin farklı sıcaklıklarda mekanik kopma yaşam ömrünün mekanik gerilmeye bağlılığı.....	47
Şekil 4.4 Saf AYPE azot ile soğuma örneğinin farklı sıcaklıklarda mekanik kopma yaşam ömrünün mekanik gerilmeye bağlılığı.....	47
Şekil 4.5 Saf AYPE+%20PPelyaf kendi kendine soğuma örneğinin farklı sıcaklıklarda elektrik delinme yaşam ömrünün elektrik alan şiddetine bağlılığı.....	48
Şekil 4.6 Saf AYPE+%20PPelyaf azot ile soğuma örneğinin farklı sıcaklıklarda elektrik delinme yaşam ömrünün elektrik alan şiddetine bağlılığı.....	48

Şekil 4.7 Saf AYPE kendi kendine soğuma örneğinin farklı mekanik gerilimlerde kopma yaşam ömrünün 1/T orantılılığı.....	49
Şekil 4.8 Saf AYPE azot ile soğuma örneğinin farklı mekanik gerilimlerde kopma yaşam ömrünün 1/T orantılılığı.....	49
Şekil 4.9 Saf AYPE+%20PPelyaf kendi kendine soğuma örneğinin farklı elektrik alanlarda elektrik delinme yaşam ömrünün 1/T orantılılığı.....	50
Şekil 4.10 Saf AYPE+%20PPelyaf azot ile soğuma örneğinin farklı elektrik alanlarda elektrik delinme yaşam ömrünün 1/T orantılılığı.....	50
Şekil 4.11 Saf AYPE için kırılma aktivasyon enerjisinin σ 'ya bağlılığı	51
Şekil 4.12 AYPE+%20PPelyaf için kırılma aktivasyon enerjisinin σ 'ya bağlılığı.....	51
Şekil 4.13 Saf AYPE için elektrik delinme aktivasyon enerjisinin elektrik alana bağlılığı.....	52
Şekil 4.14 AYPE+%20PPelyaf için elektrik delinme aktivasyon enerjisinin elektrik alana bağlılığı.....	52
Şekil 4.15 AYPE+%20PPelyaf azot ile soğuma örneğinin polarizasyon mikroskobu resmi ..	53
Şekil 4.16 AYPE+%20PPelyaf su ile soğuma örneğinin polarizasyon mikroskobu resmi	53
Şekil 4.17 AYPE+%20PPelyaf kendi kendine soğuma örneğinin polarizasyon mikroskobu resmi	53



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Polimerlerin temel yapısal elemanları ile boyutları	22
Çizelge 4.1 Saf AYPE için farklı soğuma yöntemleriyle elde edilen ani kopma ve ani delinme değerleri.....	41
Çizelge 4.2 AYPE+%20PPelyaf için farklı soğuma yöntemleriyle elde edilen ani kopma ve ani delinme değerleri.....	41
Çizelge 4.3 Tüm örneklerin mekanik özelliklerine ait parametreler.....	43
Çizelge 4.4 Tüm örneklerin elektrik özelliklerine ait parametreler	43



ÖNSÖZ

Tezimin her aşamasında vaktini ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemedi bilgi, tecrübe ve önerileriyle yol gösterip yönlendiren, bilgilenmemi sağlayan ve tez konusunu öneren, sonuçların yorumlanması aşamasında hayata veda eden sayın hocam Prof.Dr. Shaval V. Mamedov'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmada tez yöneticiliğimi üstlenen, deneylerimin yapımında tecrübeleriyle bana yol gösteren ve her zaman yardımcı olan sayın danışmanım Doç.Dr. Vilayet A. Alekberov'a teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen Fizik Bölümü öğretim görevlilerine, özellikle Bölüm Başkanımız sayın hocam Prof.Dr. Emel Çıngı'ya teşekkür ederim.

Mikroskobik ölçümlerin yapımı aşamasında gördüğüm yardımlardan ötürü Dizayn Teknik Grubu çalışanlarına teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında bana önemli ölçüde destek olan, her türlü yardımlarından faydalandığım Yrd.Doç.Dr. Yeşim L. Özcanlı, Araş.Gör. Nursel Can, Araş.Gör. Çağdaş Allahverdi'ye, grubumuza ve manevi desteklerinden dolayı oda arkadaşlarıma teşekkür ederim.



ÖZET

Bu çalışmada, AYPE ve AYPE'nin karışımı olan AYPE+%20 PP Elyaf kompozitinin dinamik-mekanik ve elektrik özelliklerine tavlama sürecinin etkisi incelenmiş, mekanik ve elektrik yıpranma mekanizmaları mikrofotograflar ile gözlenerek tartışılmıştır.

Tavlamadan sonra, yukarıdaki özelliklerin sıcaklığa bağlılığı incelenmiştir. Genelde, sıcaklığa bağlı olarak bu özelliklerin kötüleşmesi ve tavlama sürecine bağlı kalmaksızın mekanik ve elektrik yıpranmanın ana zinciri oluşturan atom ve moleküler arasındaki bağın kopmasıyla oluştuğu gözlenmiştir.

Tez sonuçları sanayide sentetik boru ve elektrik kablo üretim süreçlerine uygulanmaktadır. Son yıllarda, mekanik ve elektrik dayanıklılığı arttırmak için yapılan bu tür çalışmalar yaygın olarak tüm Dünya'da yapılmaktadır.

Anahtar kelimeler: Yaşam Ömrü, Karışım, Poliolefin, Sferolit, Termofluktuasyon.



ABSTRACT

In this study, the effect of annealing process on the dynamic-mechanical and electrical properties of LDPE and LDPE+PP 20% fiber composite being a mixture of LDPE was examined, mechanical and electrical degradation mechanisms were discussed by taking the results of microphotographes into account.

After annealing, the dependence of above mentioned properties on temperature was investigated. In general, it was observed that these properties get worse depending on temperature and regardless of annealing process, mechanical and electrical degradations form as a result of breaking of bonds between atoms and molecules in main chain.

The results in the thesis are applied in industry and the production processes of synthetic pipes and electrical cables. Recently, these kinds of studies have been widely continued to improve the mechanical and electrical strength of polymeric materials.

Keywords: Life-time, blend, polyolefin, spherulite, thermofluctuation.



1. GİRİŞ

Polimer maddeler (özellikle poliolefinler) son yıllarda endüstride çeşitli alanlarda ve amaçlarda (elektrikli cihaz ve makinelerde, orta ve yüksek gerilim kablo endüstrisi, paket – ambalaj teknolojisi, araba ve uçak teknolojisinde yedek parça üretimi, boru üretimi vs.) kullanılmaktadır. Bu malzemeler kullanılma ortamına bağlı olarak zaman geçtikçe dış faktörlerin (sıcaklık, mekanik yük, nem, UV ve radyasyon ışımaları, kimyasallar, elektrik boşalmalar vs.) etkisiyle yıpranır. Polimer malzemelerden yapılan ürünlerin mekanik ve elektrik dayanımını, yaşam ömürlerini ve deformasyon özelliklerini arttırmak için çeşitli yöntemler aranmaktadır. Bu yöntemlerin amacı; yıpranma süresine ve kullanılma şartlarına bağlı olarak dış faktörlerin etkisine karşı polimerlerin yaşam ömürlerini arttırmaktır.

Literatürde poliolefinlerin özellikleri ve kullanılma şartlarına bağlı olarak yıpratıcı faktörlerin etkisine karşı dayanımının artırılmasından bahseden çok sayıda kaynak (Flory, Grassie, Mamedov, Abasov vs.) vardır. Elektrik ve mekanik dayanımı arttırmak için dolgu maddelerinin (organik ve anorganik) etkisi, lineer zincirli polimerlerde yönlenmenin etkisi, çapraz bağ yoğunluğunun etkisi, tavlamanın etkisi vs. yöntemlerini sıralayabiliriz:

Yukarıda bahsedilen bilgiler göz önüne alınarak Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE) ve AYPE temelinde yapılan %20 PP elyaf kompozitinin mekanik ve elektrik yaşam ömrüne tavlama sürecinin etkisi incelenmiş ve tavlama sürecine bağlı olarak özelliklerinin değişmesi ile bu değişmelere neden olan yıpranma mekanizması belirlenmiştir.

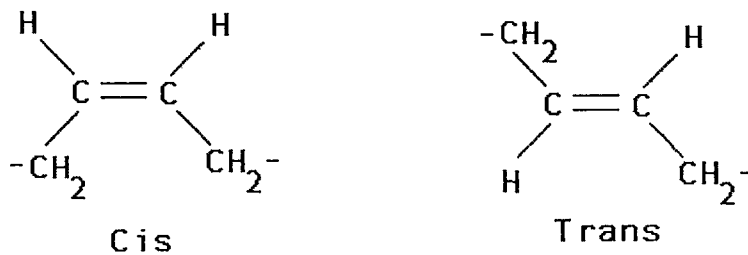
Tez konusu “Tavlama Olayının AYPE, AYPE+PP Elyaf Polimer Sistemlerinin Dinamik-Mekanik ve Elektrik Özelliklerine Etkileri” şeklinde formüle edilmiş, amacı özellikle boru ve kablo üretiminde bulduğumuz sonuçların doğruluğunu kanıtlayarak hızlı ve ekonomik yönden daha ucuz maliyet ile endüstriye katkıda bulunacak şekilde seçilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Polimerlerin Yapısı

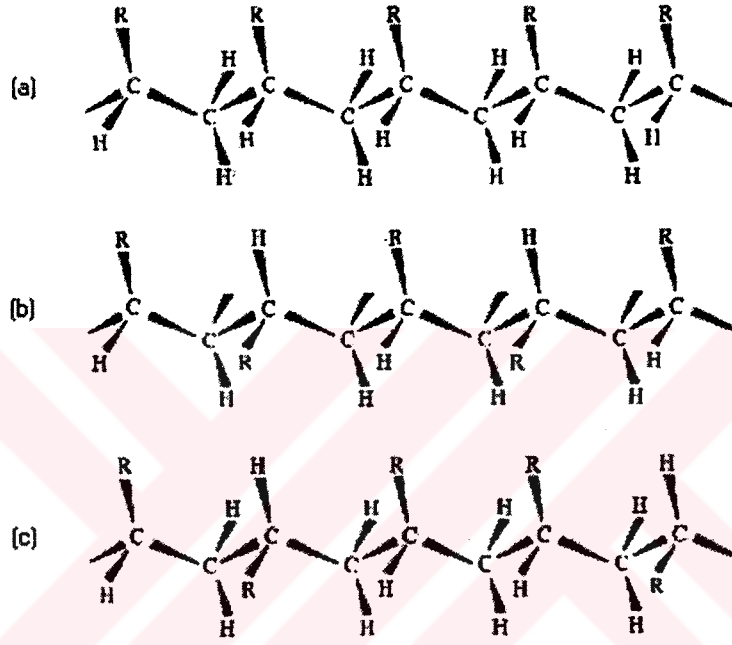
Polimer; tekrarlanan yapısal kümelerin oluşturduğu yüksek moleküllü bileşiklere ya da başka bir deyişle aynı tür atom veya atom gruplarının birbirini tekrar etmesiyle, uzun zincirlerden oluşmuş ve bu zincirlerde atomlar arasında kovalent, moleküller arasında ise zayıf Van-der Waals bağları olan birleşmelere denir. Polimer adı “polus + meros (çok + parçalı)” olarak Yunanca’dan gelmektedir. Polimeri oluşturan her bir küçük molekül monomer olarak adlandırılır. Polimerler sonuçta birçok küçük molekülün biraraya gelmesiyle oluşan makromoleküllerdir. Makromoleküllerin içinde bulunan tekrarlanan bu gruplara değişik kaynaklarda elementer birimler, tekrarlanan birimler veya monomerik birimler gibi isimler verilir.

Polimer yapısı dört çeşittir. İlk yapı, polimerlerin kimyasal yapısına ait olan konfigürasyon, bir molekülün atom kaybı ya da katılması olmadan, bağ kırılmaları sonucu alabileceği yeni şekiller için kullanılan bir terimdir. İkinci yapı, polimerlerin fizikokimya yapısına ait olan konformasyondur. Konformasyon, bağ kırılması olmadan, tek bağlar etrafında dönmeyle molekülün alabileceği geometrilerin hepsini kapsamaktadır. Konfigürasyon ve konformasyon polimerlerin geometrik yapısını tarif etmek için kullanılan terimlerdir. Konformasyon makromoleküllerin, konfigürasyon ise polimer makromolekül segmentlerinin (en kıvrak kısımlarının ya da monomerlerin) birbirine oranlı yerleşmesidir. Geometrik izomerlik, yapısında çift bağ bulunduran moleküllerde gözlenen izomerlik türü olup çift bağı oluşturan her bir karbon atomunda, farklı iki atom ya da grup bulunursa ortaya çıkar. Buna göre polimer konfigürasyonları cis ve trans olmak üzere iki türdür. *Cis* konfigürasyonu yer değiştiren gruplar C = C çift bağının aynı tarafındaysa, *trans* konfigürasyonu yer değiştiren gruplar çift bağın zıt köşesinde ise oluşur (Şekil 2.1).



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

Polimerlerde yan grupların(-R) konumuna uygun olarak üç farklı polimer yapısı ortaya çıkar. Bu tür düzenlemelere *taktisite* adı verilir. *İzotaktik polimerlerde* -R yan grupları polimer zinciri boyunca aynı yönde bulunurlar. *Sindiyotaktik polimerlerde* -R yan grupları zincirin sağında ve solunda (veya bir altında bir üstünde) bulunacak şekilde zıt konfigürasyonla sıralanırlar. *Ataktik (heterotaktik) polimerlerde* ise -R yan gruplarının zincir boyunca yerleşme geometrilerinde belli bir düzen yoktur (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Bir monomerden elde edilen polimerlerde gözlenebilecek taktik yapılar:
a) izotaktik b) sindiyotaktik c) ataktik (Schultz, 1974).

Üçüncü yapı, polimer zincirlerinin uzayda birbirine göre yerleşmesidir. Dördüncü yapı düzenli ve düzensiz polimer kısımlarının birbirine oranlı olarak yerleşmesi (amorfta ve kristal yapı) ve bunların büyüklükleridir. Son iki yapı, polimerlerin fiziksel yapısı ile ilgilidir.

2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri inceleyebilmek için sınıflandırılmaları gerekir. Amaca uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır.

- Molekül ağırlıklarına göre;
- Doğada bulunup, bulunmamasına göre;
- Kaynağına göre;

- d. Polimerleşme tepkimelerine göre;
- e. Zincirin kimyasal yapısına göre;
- f. Zincirin fiziksel yapısına göre;
- g. Tekrarlanan birimlerin kimyasal bileşimine göre;
- h. Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre;
- i. Yığılma şekline göre;

a) Polimerler molekül kütlelerin büyüklüğüne göre oligomerler, makromoleküller ve jeller olarak üç gruba ayrılabilir:

1. **Oligomerler:** Polimerleşme reaksiyonlarında pek çok monomer, diğer monomerlerle ya da ortamda daha önce tepkime vermiş ve böylece belli bir molekül ağırlığı ulaşmış bir molekül zinciri ile tepkime verebilir. Molekül büyüklüğüne göre sınıflamada kesin bir sınır olmamakla beraber geniş aralık içinde, polimerleşme derecesini kriter olarak genellikle 10^2 - 10^5 rakamları oligomerler, polimerler ve makromoleküller arasında sınır değerler olarak öne sürülür. Bu aralık içinde kovalent bağlar ile birbirine bağlanmış birkaç tekrarlanan birim içeren küçük molekül kütleli dimer, trimer, tetramer vb.den 10^2 ye kadar tekrarlanan birim içeren moleküllere *oligomerler* denir.

2. **Makromoleküller:** Küçük molekül kütleli monomer moleküllerinin kovalent bağlarla zincir halinde birbirlerine bağlanması ile oluşan 10^2 den büyük polimerleşme derecesine sahip olan moleküllere *makromoleküller* denir. Bazı kaynaklarda polimerleşme derecesi 10^2 - 10^5 arasında olan zincir halindeki moleküller için polimer; polimerleşme derecesi 10^5 ten büyük olan zincir halindeki moleküller için ise makromolekül terimi kullanılmaktadır. Bu tezde ise polimer terimi büyüğünden küçüğüne zincir halindeki her büyüklükteki molekülleri içine alan genel bir terim olarak kullanılmıştır.

3. **Jeller:** Polimer zincirlerinin çapraz bağlarla birbirlerine bağlanarak büyük bir kütle haline gelmesi durumunda molekül kütlesi sonsuz olarak alınır ve bunlar polimerik jel olarak adlandırılır.

b) Oluşumuna göre polimerler üç gruba ayrılırlar:

1. **Doğal polimerler:** Doğal makromoleküller olmaksızın doğadaki hayatın devamı düşünülemez. Çünkü hayatın kendisini oluşturan temel elemanlar bu moleküllerdir. En iyi bilinen örneklerin bazıları proteinler, selüloz, keratin gibi doğal makromoleküllerdir.

2. **Yarısentetik veya yapay polimerler:** Bu tür polimerler kimyasal tepkimeler yardımı ile doğal polimerlerden elde edilen polimerlerdir.

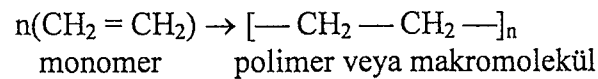
3. **Sentetik polimerler:** Monomer denilen küçük molekülü bileşiklerden çeşitli polimerleşme tepkimeleri ile tamamen insanlar tarafından elde edilen polimerlerdir. Polietilen (PE), polistiren (PS), butadien- stiren kauçuğu, polivinil klorür (PVC) vb. polimerler sentetik polimerlerdir.

c) Kaynağına göre polimerler organik, elementoorganik ve anorganik polimerler olmak üzere üç gruba ayrılırlar:

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

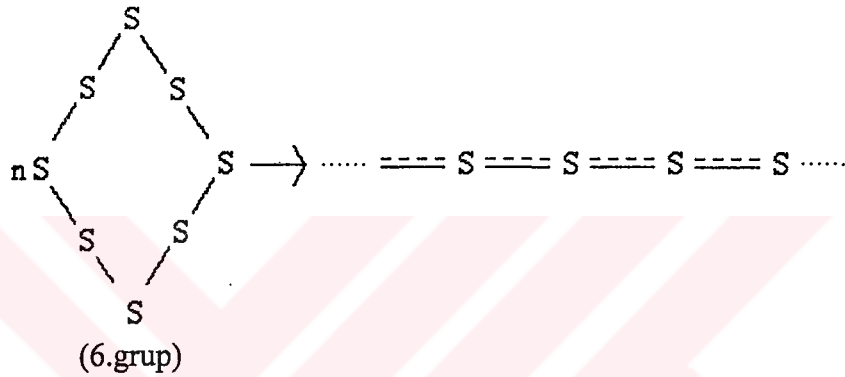
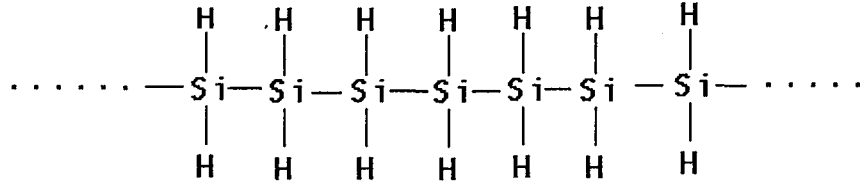
$(CH_2 - CH_2) \rightarrow$ etilen grubu

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

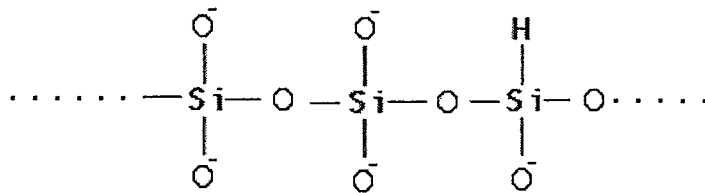


2. **Elementoorganik polimerler:** Zincirleri C atomları ve heteroatomlardan (N, S ve O atomları hariç) oluşmuş bileşikler, zincire doğrudan bağlı karbon atomlu yan gruplara sahiplerse anorganik zincirli bileşiklerdir. Ana zincirleri karbon atomlarından, yan zincirleri heteroatomlardan (N, S, O ve halojen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

3. **Anorganik polimerler:** Ana zincirinde karbon atomları olmayan polimerlerdir, genellikle organik polimerlere oranla daha fazla ısıya dayanıklı ve daha serttirler. En tipik anorganik polimerler periyodik cetvelin: a) 4.grup ve 6.grup elementlerinin homozincirli polimerleridir. 4.grup (polisilanlar)



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



Böyle bir zincir pyroxene zinciri olarak bilinir.

d) Polimerleşme tepkimelerine göre polimerler elde edildikleri polimerleşme tepkimesine göre basamaklı (kondenzasyon) veya zincir (katılma) polimerleri olarak iki gruba ayrılırlar:

1. **Basamaklı polimerler:** Basamaklı polimerleşme mekanizmasının yürümesi için tepkimeye giren monomer veya monomerlerde en az iki farklı fonksiyonel grup bulunmalıdır. Fonksiyonel grup bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Bu iki fonksiyonel grup birbiri ile tepkimeye girer ve aradan küçük molekül çıkarak basamaklı polimerleşme tepkimesi yürür.

2. **Zincir polimerleri:** Katılma polimerleşmesinde monomer molekülleri polimer zincirlerine birer birer ve hızlı katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı her aşamada tepkime ortamında yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

e) Ana zincirin kimyasal yapısına göre polimerler doymuş ve doymamış zincirli olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Doymuş zincirli polimerler homo- ve hetero-zincirli olmak üzere iki grupta incelenebilir.

1. **Homozincirli polimerler:** Ana zinciri aynı element atomlarından oluşan polimerlere *homozincirli polimerler* denir. Organik kökenli polimerlerin büyük çoğunluğunun ana zincirleri karbon atomlarından oluşur.

2. **Heterozincirli polimerler:** Ana zincirleri en az iki farklı elementten oluşan polimerlere *heterozincirli polimerler* denir.

3. **Doymamış bağlar içeren polimerler:** Bazı polimerlerin ana zincirlerinde rastgele, birer atlayarak veya aralıksız birbirini takip eden ikili ve üçlü doymamış bağlar bulunabilir. Ana zincirdeki çift bağlar birer aralıkla birbirini izlerse bu konjuge yapı, aralıksız birbirini izlerse allen yapıdadır. Ana zincirinde rastgele, konjuge veya allen şeklinde dizilmiş çift bağ bulunan polimerlerin tümüne genel olarak polienler denir.

f) Zincirin fiziksel yapısına göre polimerler, düz zincirli, dallanmış zincirli ve çapraz bağlı olmak üzere üç grupta toplanır:

1. **Düz zincirli polimerler:** Genel olarak düz zincirli bir polimerin ana iskeleti birbirlerine tek bağ ile bağlanmış aynı cins atomlardan meydana gelir.

2. **Dallanmış zincirli polimerler:** Dallanmış zincirli polimerlerde ana iskeleti oluşturan esas atom aynı anda kendi cinsinden üç atom ile kovalent bağ yapmaktadır.

3. **Çapraz bağlı polimerler:** Polimerleşme sırasında meydana gelen dalların her iki ucu farklı iki zincire bağlanabilir. Bu durumda bir dal iki farklı ana zinciri birbirine bağladığı için oluşan polimerlere *çapraz bağlı polimerler* denir.

g) Tekrarlanan birimlerin kimyasal bileşimine göre sınıflandırmada esas nokta, birbirini takip eden tekrarlanan birimlerin birbiri ile aynı kimyasal yapıya sahip olup olmamasıdır.

1. **Homopolimerler:** Birbirini takip eden tekrarlanan birimlerin kimyasal yapısı aynı ise *homopolimer*dir.

2. **Kopolimerler:** İki ya da daha fazla monomer içeren polimerler *kopolimer* olarak adlandırılırlar. Gerçi kopolimerler genellikle farklı monomerlerin düzensiz birleşmesinden oluşarak *rastgele (random) kopolimeri* oluştururlar. Bununla beraber, alternatif, blok, graft ve steroblok kopolimerler bu kuralın dışındadır. *Alternatif kopolimerde* monomer birimleri birbiri ardına gelir. *Blok kopolimer* farklı homopolimerlerin uzun segmentlerini içerir. *Graft kopolimer (aşı)* asıl mevcut bir polimer zinciri üzerinde bir dallanma olarak ikinci bir monomer içerir. A ve B monomer kısımları göstermek üzere,

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A- Homopolimer

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B- Alternatif kopolimer

-A-B-A-A-A-B-B-A-B-A-A-A-B-A-B-B- Random (Rastgele) Kopolimer

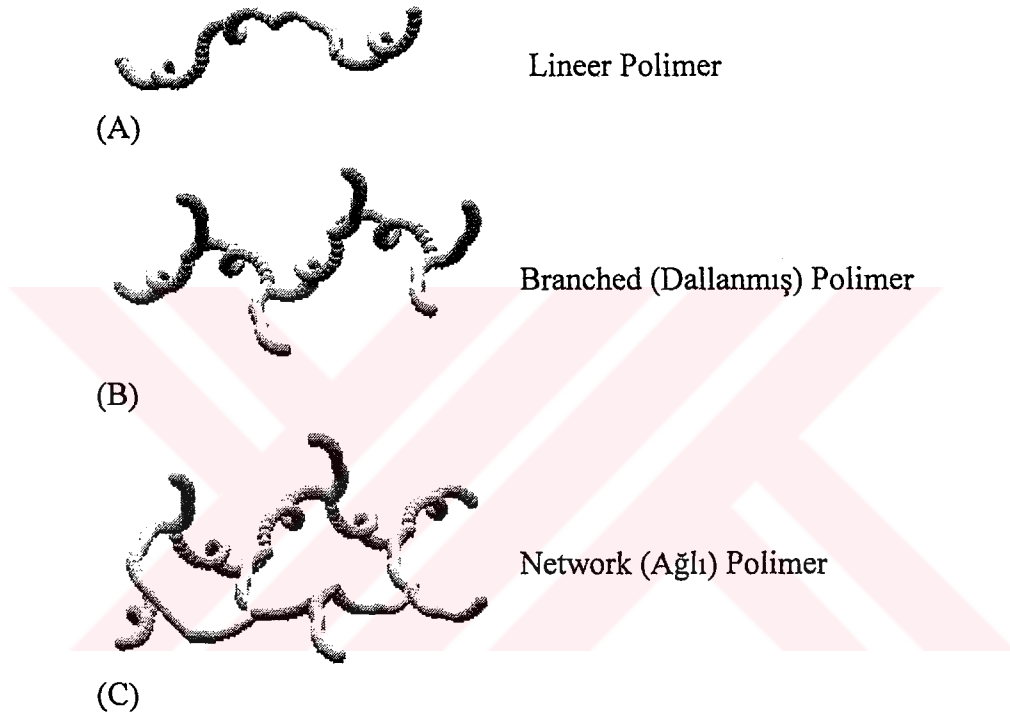
-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B- Blok Kopolimer

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-
|
B
|
-B-B-B-B-B-B-

Graft (Aşı) Kopolimer

Şekil 2.3 Farklı polimer makromoleküllerinin şematik yapısı (Rosen, 1993).

dir. Ayrıca polimerler lineer, dallanmış ve ağılı olarak da tanımlanırlar. Lineer polimerde dallanma yoktur (Şekil 2.4 A). Graft kopolimerler dallanmış polimerlerin bir örneğidir (Şekil 2.4 B). Network (Ağılı) polimerler difonksiyonlu monomerler yerine, polifonksiyonlu monomerler kullanıldığında meydana gelirler. Ağılı polimerler ayrıca çapraz bağlı polimerleri de kapsarlar (Şekil 2.4 C). Çünkü, çapraz bağlanmayla polimer zincirleri hareketliliklerini kaybederler. Bu nedenle erimeyecekleri ya da akmayacakları için kalıpla da şekillendirilemezler.



Şekil 2.4 Polimer moleküllerinde ortaya çıkabilecek dallanma tipleri (Rosen, 1993).

h) Isıya karşı davranışlarına göre polimerler termoplastik ve termoset olarak ikiye ayrılır:

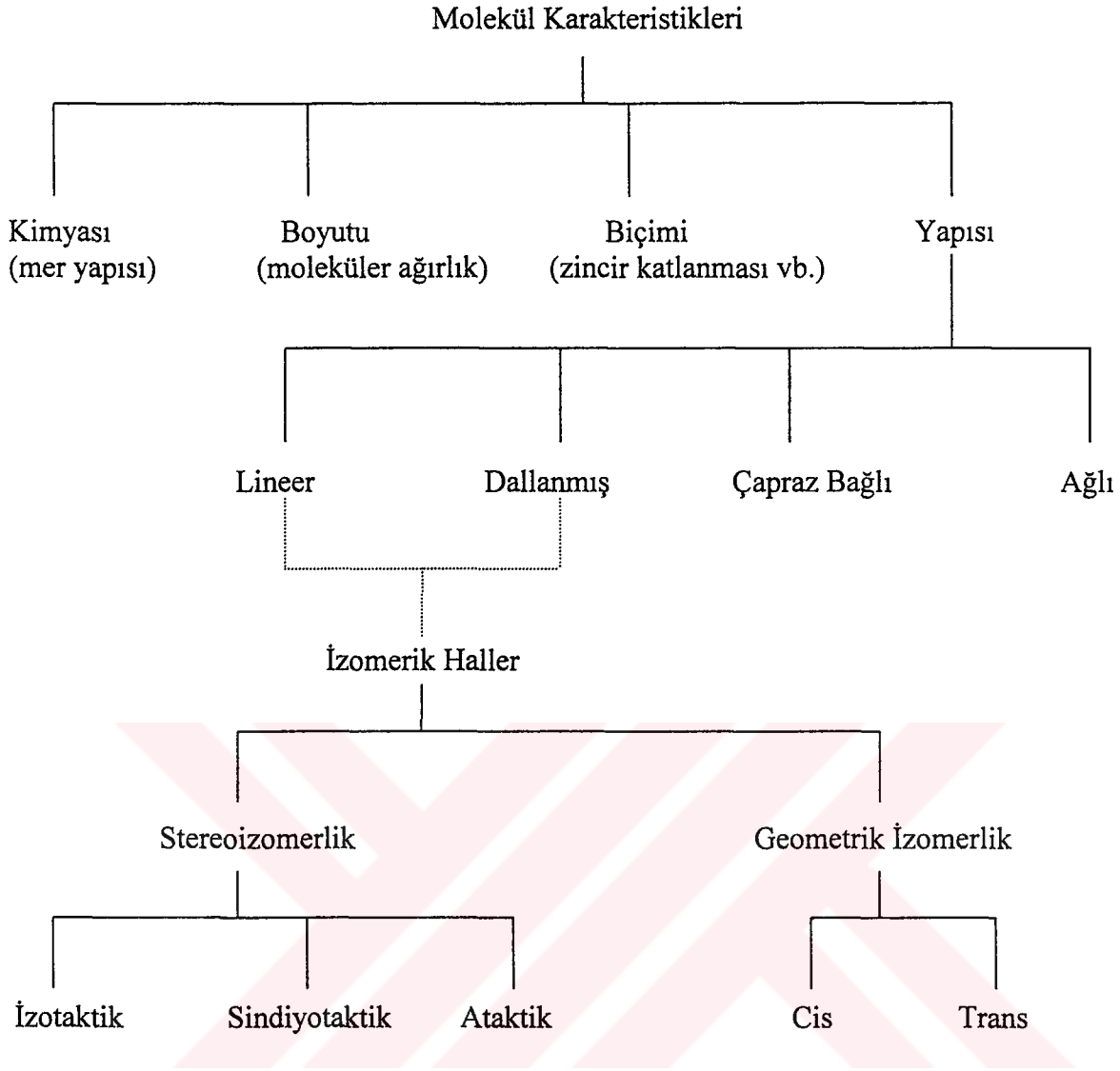
- 1. Termoplastik polimerler:** Fiziksel olarak uzun zincirler halinde bulunan lineer ya da dallanmış zincirlerden oluşan polimer sistemleridir. Termoplastik bir malzeme sıcaklık artışı ile eriyerek şeklini değiştirebilir böylece, kalıplara dökülebilmesi mümkün olur.
- 2. Termoset polimerler:** Yüksek oranda çapraz bağ içeren polimerler ısıtıldıkları zaman termoplastikler gibi yumuşamaz ve erimezler, hatta tersine sertleşirler. Sıcaklık daha da arttırılırsa doğrudan ısısal bozunmaya uğrarlar yani, kimyasal olarak parçalanırlar. Bu

nedenle, ısıtınca sertleşen polimerlere ısı ile sertleşen anlamına gelen *termoset polimerler* denir.

i) Yığılma şekline göre polimerler amorf veya kristal olarak iki grupta değerlendirilebilir:

Aslında diğer organik ve inorganik küçük moleküllü maddeler gibi polimerleri kesin olarak amorf ve kristal polimerler diye iki gruba ayırmak mümkün değildir. Polimerlerin en önemli özelliği büyük moleküllü olmasıdır. Ancak, belli miktardaki polimer örneğindeki moleküllerin büyüklükleri birbirinden farklıdır yani, polimerler polidisperstir. Bu durum, sadece polimerlerde görülen kristal ve amorf kısımların birarada bulunması özelliğinin kaynağıdır. Bu nedenle bir polimere kristal veya amorf demektense kristal fazı çok büyükse kristal, amorf fazı çok büyükse amorf denilebilir. Çünkü, aynı polimerin değişik ortamlarda elde edilen katısında amorf veya kristal faz miktarları farklı olabilir.

Polimerlerin molekül karakteristiklerini daha iyi anlamak için şematik olarak (Şekil 2.5) gösterilim.



Şekil 2.5 Polimerlerin molekül karakteristiklerinin sınıflandırılma şeması (Callister, 2000).

2.3 Polimerlerin Fiziksel Yapısı

Polimerik bir maddenin özellikleri sadece kimyasal yapısına değil aynı zamanda onun fiziksel yapısına da bağlıdır. Bir polimerin fiziksel yapısı, makroskopik bünyeyi meydana getiren ve uzaysal olarak birbirinden ayrılabilen elemanlardan meydana gelir. Fiziksel yapı bu elemanlarda bulunan makromoleküler zincirin paketlenme şeklini, bu elemanların şekli ve boyutları ile bir çok elemanın birbirlerine göre aldığı uzaysal düzeni anlatır.

Bir polimerin kimyasal yapısı küçük mol kütleli maddelerden farklıdır. Uzun zincirli olduklarından dolayı polimerlerin fiziksel yapıları da küçük molekülü maddelerden farklıdır. Küçük mol kütleli maddeler katı, sıvı ve gaz hallerinde bulunurlar. Ancak, polimerler için bu tip fiziksel bir hal ayrımı kolayca yapılamaz. Isıtılan 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, polimerler 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 kristal oranı çok yüksek olan polimerlere *kristal*, amorf oranı çok yüksek olan polimerlere de *amorf polimerler* denir.

2.3.1 Amorf ve Kristal Yapı, Yönlenme Özelliği

2.3.1.1 Amorf polimerler

Bir maddenin fiziksel yapısı her şeyden önce onun kristal veya belli bir kristal örgüsüne sahip olmayan amorf madde ile olan ilgisi ile belirlenir. Amorf yapıda polimer molekülleri veya segmentleri yapı içinde sürekli hareket halindedir. Zincire benzer moleküller gelişigüzel dönme ve katlanma hareketi yaparlar. Amorf polimerlerdeki bu düzensizlik sıcaklığa bağlı olarak farklı fiziksel durumların oluşumunu belirler. Amorf yapıya sahip olan polimerlerin çoğunda çekme ve zorlamaların etkisi altında, molekül zincirleri çekme yönünde bir *yönlenme* göstermekte, bu olaya yönlenme özelliği denilmektedir. Bu özelliğe sahip amorf yapılar daha fazla çekme dayanıklılığına sahiptirler.

Camsı durum, zinciri oluşturan atomların denge durumu etrafında titreşim hareketi ile karakterize edilir. Pratik olarak birimlerin titreşim hareketi veya zincirlerin bir bütün olarak hareketi söz konusu değildir. Polimer türüne göre camsı geçiş sıcaklığının altında polimer molekülleri, 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 makromoleküllerin bütün olarak mobilitesi ile karakterize edilir.

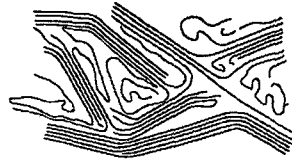
Amorf yapıda görülen zincirlerin yerleşmesindeki kaotiklik bu durumların tümünde 1960 yılına kadar tartışma konusu olmuş, “İstatistik küme (random coil)” veya “spagetti” modelinin amorf durumu daha iyi açıkladığı düşünülmüştü. Daha sonra, amorf polimerlerin röntgen analizi ve diğer yöntemlerin (spektroskopi 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. ışın ve küçük açılı röntgen saçılması (X-ışın saçılması), spektroskopi yöntemleri, nötron saçılma yöntemi ve daha önce elde edilen sonuçları göz önüne alarak, istatistik küme ve yakın düzen modellerinin PS, poli(metil-metaklarat) (PMMA), polikarbonat (PC), silikon kauçuğu ve PE amorf bölgeleri için geçerli olduğunu gösterdiler. Flory ise, polimerlerin çözeltilerde ve lastiğe benzer zincirlerin amorf kısımlarının bir ve iki fazlı malzemelerdeki durumlarını inceleyerek, zincirlerde sadece istatistik küme modelinin geçerli olduğunu kabul etti ve elde ettiği sonuçlar Fischer, Kirste, Cotton, Schelten vd., Benoid vd., Picot ve diğerlerinin deneysel sonuçları ile desteklendi. 1970'li yıllara kadar istatistik küme ve zincirlerin tam kaotik yerleşmesi fikri hakimdi. Bütün bu fikirler de Şekil 2.6'daki duruma uygundu.



Şekil 2.6 İstatistik küme şeklinde zincirlerin birbirine karışması (Tager,1978).

Sonraki yıllarda yani kristalin polimerlerin keşfedilmesinden sonra ilk defa kristal olmayan polimer yapısı için demet veya tomar modelini (Şekil 2.7) öneren V.A.Kargin ve arkadaşları amorf polimerlerde belli derecede yapısal düzenin var olduğunu ileri sürmüştür.



Şekil 2.7 Lineer polimerler için karmaşık, birbirine geçmiş zincirlerden oluşmuş yapı modeli (Tager,1978).

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 arkadaşları tarafından ileri sürülen fikirler amorf polimerlerin (hem katı polimerler hem de eriyik çözeltiler) yapısı ve özelliklerinin anlaşılmasında temel oluşturmuş 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. Yech tarafından amorf polimer yapısı için Şekil 2.8'deki model önerilmiştir. Burada bahsedilen katlanma sahası, yakın mesafeli bir yönlenme olan katlanmış konformasyondaki zincirlerin birbirine paralel olarak uzandığı bir alanı temsil eder. Buradaki zincir paralelliği, ileride değinilecek olan lamel kristallere benzerdir. 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 2.8 Amorf polimerlerin Yech modeli: OD-düzenli bölgeler; GB-damarlı bölgeler; IG-grain sınırları (Tager, 1978).

Doğrudan yapılan 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 $0,8 \text{ g/cm}^3$ 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 bağlıdır. Yukarıda söylenenlerin sonucu olarak, doğrudan yapılan ölçümler ve dolaylı olarak yapılan değerlendirmeler amorf polimerlerin belli derecede yapısal yönlenmeye sahip olan bünyeler olduğunu göstermektedir.

2.3.1.2 Polimerlerin Kristal Yapısı

Kristal polimerlerdeki yönlenmenin en son hali atomların birbirlerine göre düzeninin her yerde aynı olduğu ideal kristal yapıların, yani tek kristal oluşmasıdır. Bu ideal bir haldir ve pratikte gerçekleşmesi ancak çok özel şartlarda 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 karmaşıklaktır. Diğeri, atomların uzun bir zincir halinde birbirine bağlanmasıdır. Polimer zincirinde atomların bu şekilde birbirlerine bağlanması ideal bir kristal oluşturmaları için gerekli olan serbest difüzyonu engeller. Bu yüzden, polimerlerde daha az veya çok yönlenmiş bölgeler daima birbirini izler. Her birinde aynı moleküler zincirin bulunması nedeniyle, bu bölgeler birbirlerinden ayrılamadığı için, polimerler ayrı ayrı fazlar oluşturamazlar ve kristal bir polimerin toplam yapısı çok mükemmel olmayan bir kristal veya farklı derecede yönlenmiş kristal ve amorf bölgelerin karmaşık bir bileşimi olarak yorumlanabilir. Bu durumda polimerin kristalleşme derecesinden bahsetmek gerekir. Kristalleşme derecesi sık sık amorf-kristal hali birlikte içeren bir polimerin yönlenme derecesinin nicel bir ölçüsü olarak kullanılır,

$$C = C_{amorf}(1 - x) + C_{kristal}x \quad (2.1)$$

şeklindedir. Burada C-polimerin IR spektrumlarındaki çizgilerin yoğunluğu veya X ışınları resimlerindeki yansımalar ve geçirgenlik gibi çok çeşitli büyüklükleri gösterir; C_{amorf} ve $C_{kristal}$ sadece amorf veya kristal bölge için bu parametrenin değerleri ve x, polimerdeki kristal bölgenin kesridir. Burada, polimerin kristalleşme derecesi aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\%Kristal = 100.x = \frac{C - C_{amorf}}{C_{kristal} - C_{amorf}} 100 \quad (2.2)$$

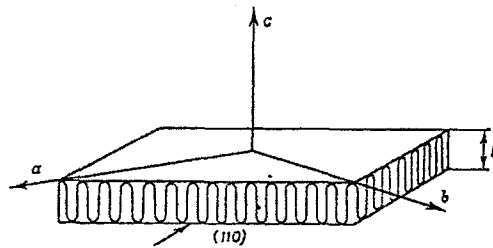
Genelde, farklı yöntemler ile elde edilen kristalleşme dereceleri ile ilgili tahminler birbirini tutmaz. Bu nedenle, kristalleşme derecesi terimi anlamında bir belirsizlik vardır ve kesin bir fiziksel anlam ifade etmez. Sadece bir polimerin yapısı ile ilgili ortalama bir toplam tahmini göstermektedir. Fakat yapı değişikliklerini karakterize etmek için faydalı bir kavramdır.

2.3.1.2.a Tek Kristaller

Bir makroskopik sistem tamamen birim hücrelerden meydana geliyorsa ve bunların tümü, yalnız öteleme ile yani belli periyotlarla eşit uzaklıkta kenarlar boyunca paralel olarak kaydırınca üst üste çakışıyorsa, fiziksel yapı tek (ideal) kristal terimi ile ifade edilir. Polimer biliminin gelişim yıllarında, polimerlerde kristal bölgelerin bulunduğu bilinmesiyle tüm polimer zincirlerin tek kristal verecek şekilde düzenlenemeyeceği, dolayısıyla polimerlerin tek kristallerinin hazırlanamayacağı düşünülmüştür. Tek kristal terimi ilk defa 1957'de polietilenin tek kristali Fischer, Teil ve Keller tarafından hazırlanmıştır. Gerçekte, polimerlerin tek kristallerinde zincir istiflenirken meydana gelen birkaç örgü hatası her zaman bulunur ama, bu örgü hataları önemsizdir.

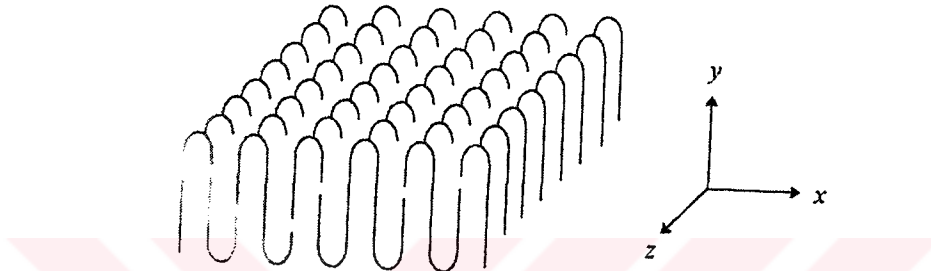
2.3.1.2.b Lamel Tek Kristaller

Polimer kristalleri genellikle bir polimerin seyreltik çözeltilerinden kristallenmesi ile büyürler. Böyle hazırlanan polimerler genelde birbirlerine benzer özellikler gösterirler. Çoğu ince levha (lamel) (Şekil 2.9) şeklinde olmakla birlikte içi boş piramite benzeyen kristal yapılarıyla da karşılaşmıştır.



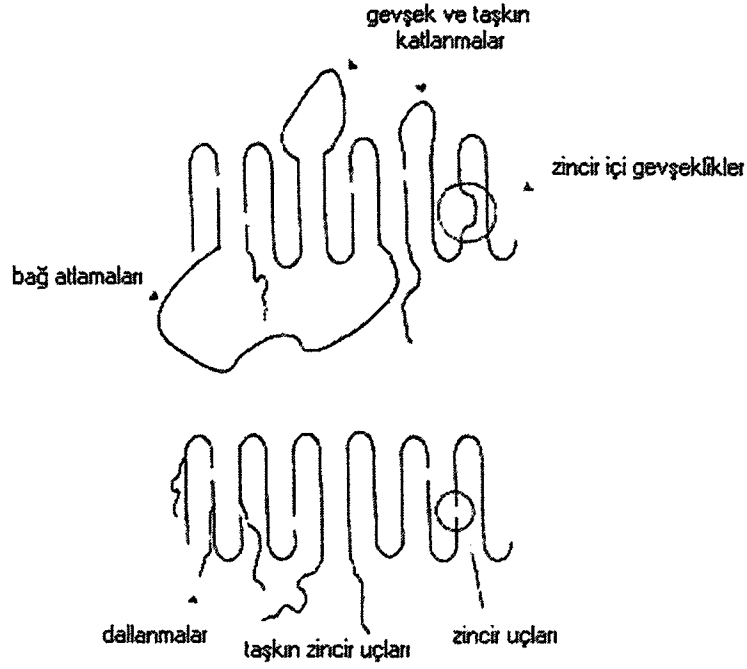
Şekil 2.9 Polietilen lameler kristalinde kristalografik eksenlerin dizilişi, L büyük periyot uzunluğudur (Tager, 1978).

Lamel tipi kristallere yönelik yapılan elektron mikroskop çalışmaları, polimer zincirlerinin lamel düzlemine dik doğrultuda yönlendiğini göstermiştir. Lamellerin kalınlığı genelde 100 Å, polimer moleküllerinin boyutu ise 1000 Å dolayındadır. Bu verilere göre, ortalama 1000 Å uzunluğundaki bir polimer zincirinin 100 Å kalınlığındaki lamel düzlemine dik olarak yerleşebilmesi için katlanması gerekir. Bu yaklaşımla, polimer kristalleri için *katlanmış misel modeli* öne sürülmüştür (Şekil 2.10). Katlanmış misel modelinde farklı uzunluklardaki polimer zincirlerinin lamel düzlemine dik doğrultuda yaptıkları katlanmalarla kristal yapıya yerleştikleri varsayılır.



Şekil 2.10 Polimerlerde kristal bölgeleri için önerilen katlanmış misel modeli (Saçak, 2002).

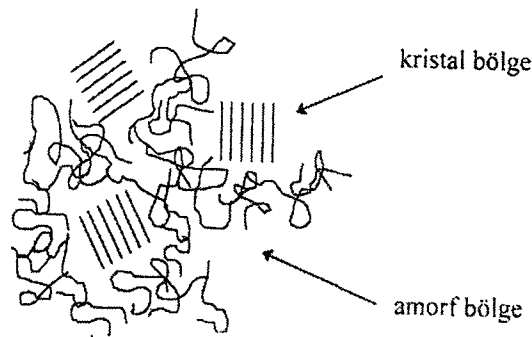
Polietilen tek kristallerinin deneyle bulunan yoğunlukları, kristal yoğunlukları kristal geometrisi üzerinden hesaplanan kuramsal yoğunluğundan daha düşüktür. Bunun nedeni, kristal yapısında bulunan kusurlu bölgelerdir. Kristal içerisindeki bir zincirin bitim noktasıyla diğer zincirin başlangıç noktası kaçınılmayacak bir kusur türüdür. Polimer kristallerinde Şekil 2.11’de topluca gösterilen gevşek ve taşkın katlanmalar, gevşek zincir sonları, zincir içi gevşeklikler, dallanmalar, bağ atlamaları gibi kusurlara da rastlanılır. Bu kusurlu kısımlar, difüzyona izin veren amorf bölgeler olarak düşünülmektedir.



Şekil 2.11 Katlanmış misel modeline göre polimerlerin tek kristallerinde gözlenebilecek kristal kusurları (Saçak, 2002).

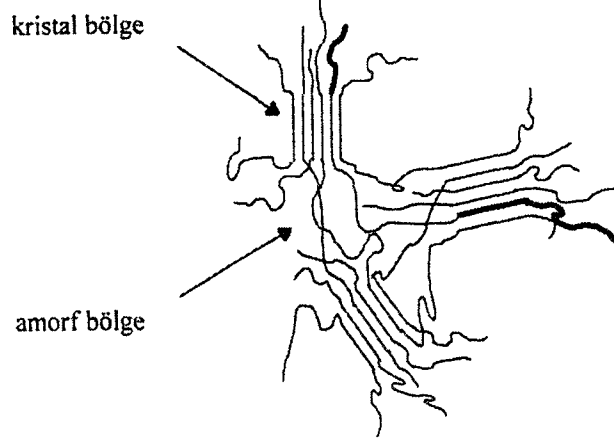
Katlanmış zincir modeli polimer kristalleri için önerilen en son modellerden birisi olmakla birlikte, polimer tek kristallerinin ve yüksek kristallikteki polimerlerin davranışını açıklamada iyi sonuçlar vermektedir. Kristalitesi düşük polimerlerin özelliklerini yorumlamada *saçaklı misel modeli* daha yararlıdır.

Kristalitesi düşük olan yarı-kristal polimerlerin yapısı için öne sürülen ilk modellerden birisi *iki fazlı misel modeli* (Şekil 2.12)'dir. Bu modelde, her bir polimer zincirinin yalnız amorf veya kristal bölgede yer alabileceği varsayılmıştır.



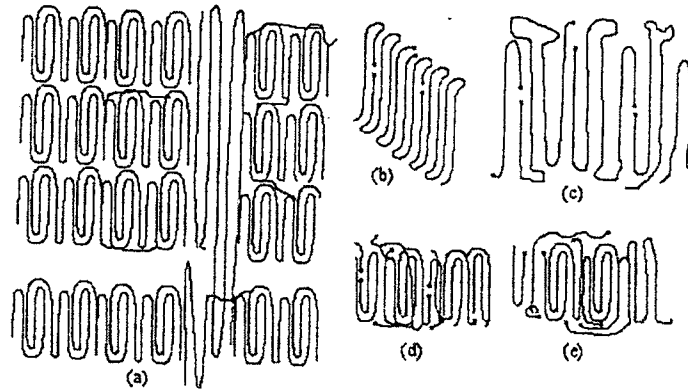
Şekil 2.12 Yarı-kristal bir polimer yapısı için ilk öne sürülen *iki fazlı misel modeli*. Polimer zincirleri ya kristal ya da amorf bölgede bulunabilir (Saçak, 2002).

Sonraları geliştirilen saçaklı misel modelinde (Şekil 2.13) ise bir polimer zincirinin amorf ve kristal bölgelere aynı anda katkıda bulunabileceği önerilmiştir. İki fazlı misel modelindeki gibi amorf ve kristal kısımlar arasında kesin sınırlar yoktur.



Şekil 2.13 Yarı-kristal bir polimer için öne sürülen saçaklı misel modeli. Koyu gösterilen polimer zincirinde olduğu gibi polimer zinciri kristal ve amorf bölgelere katkıda bulunabilir (Saçak, 2002).

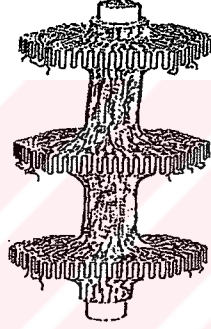
Lamel yapıyı karakterize eden esas parametre katlanma sayısıdır. Katlanma oluştukça zincir çeşitli yollardan kristale dönebilir. Zincir kristalden çıktıktan sonra ona belli bir uzaklıkta kristale dönerse katlanma yüzeyi düzenli bir yapıya sahip olabilir (Şekil 2.14). Eğer lamel dışına çıkan bir zincir dışarı çıktığı yere komşu bir yerden geri dönerse veya bu kristale hiç dönmeyerek uzun ilmekler, serbest uçlar ve bozuk bölgeler oluşturursa, katlanma yüzeyleri (Şekil 2.14.d’de olduğu gibi) oldukça düzensiz olan bir yapı ortaya çıkar. Lamelde katlanmış yüzeyleri oluşumunun ara durumları Şekil 2.14.c-d’de gösterilmiştir.



Şekil 2.14 Polimer kristalinde katlanma yüzeylerinin iki boyutlu şematik gösterimi. a, b, c, d, e zincirlerin ve zincir uçlarının katlanma yüzeylerindeki olası durumları (Tager, 1978).

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

Uzamış konformasyonlarında kalabilen zincirlerin olduğu kristalleri elde etmenin pratik yolu, büyük deformasyonlar altında soğutulan eriyiğin kristal hale getirilmesidir. Bu yolla elde edilen yapılar “şiş kebab” olarak bilinen, geniş konformasyonda yüksek molekül kütleli moleküllerden meydana gelen uzun lif halindeki merkezi gövdelerin varlığı ile karakterize edilir (Şekil 2.15). Zincirleri katlanmış konformasyonlarda olan ince yapraklar bir çekirdek üzerindeymiş gibi bu gövde üzerinde çaprazlamasına büyür. Benzer yapılar bazı polimerlerin iyi karıştırılan çözeltilerinden elde edilebilir.



Şekil 2.15 Şiş kebab modelinin mikro yapısı (Schelten, 1976).

2.3.1.2.c Fibrilyar (İpliksi) kristaller

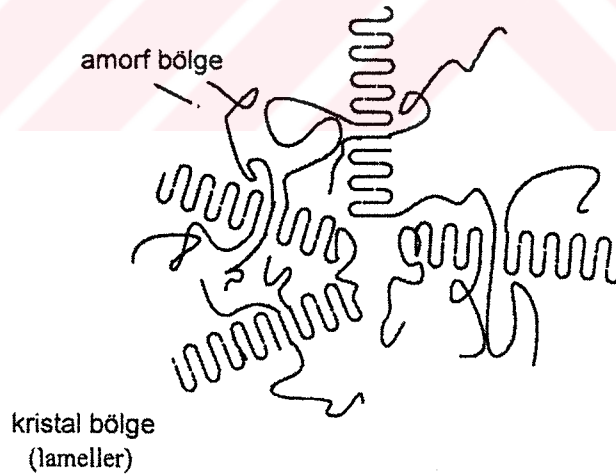
İplik şekline sahip fibrilyar kristaller lamel şeklindeki tek kristallerin oluşumunu önleyen koşullar ile yani eriyiğin hızla soğutulması veya orta derişiklikte bir çözeltiden çözücünün buharlaştırılmasıyla meydana gelir. Uzunluklarının mikronlar mertebesinde olmasına rağmen, fibrilyar kristaller 100-200 Å kalınlığındadır. Bazı araştırmacılar fibrilyar kristallerin lamellerin üst üste sarılarak bir araya gelmesiyle oluştuğunu, bazıları ise bir fibril kristal lamellerin bozulması ile oluştuğunu ve bu yüzden kristallerin esas olarak sadece bir kristalografik yönde büyüdüğünü düşünürler. Böyle fibrilyar kristallerde moleküler zincirler daha uzun olan kristal eksenlere diktir ve katlanmış bir konformasyona sahiptir.

2.3.1.2.d Globular (Sarmal) kristaller

Bu tip kristallerde örgü noktaları, sarmal (globular) konformasyonlarda bulunan makromoleküller tarafından oluşturulur. Bu küresel yapıların birbirine göre aldığı uzaysal düzen oldukça düzgündür. Globular kristal oluşumu, biyopolimerler için karakteristiktir. Bu tür tek kristaller sentetik polimerler için elde edilemez.

2.3.1.2.e Sferolit (Küresel) kristaller

Erimiş polimerlerde zincirler arası dolaşmalar polimer çözeltilerine göre çok daha yoğundur. Erimiş haldeki polimerler hızla soğutulduğunda kristallenmeye zaman kalmaz ve çoğu polimer amorf yapıda katılaşır. Erimiş polimerlerden uygun soğutma hızıyla hazırlanan filmler üzerine yapılan optik mikroskop çalışmalarından, kristal bölgelerin çoğu kez *sferolit* (küresel kristal) denilen yapıda olduğu anlaşılmıştır (Şekil 2.16). Küresel kristal yapı, bir merkezden başlayarak açısız büyümüş lameller topluluğudur. Yarı-kristal polimerlerde amorf bölge içine gömülmüş milyarlarca küresel kristal bulunur.



Şekil 2.16 Küresel kristal yapısı. Erimiş bir polimerin soğutulmasıyla yapılan kristallendirmede kristalizasyon bir noktadan başlar ve lameller her açıda ilerleyerek küresel kristal oluştururlar (Saçak, 2002).

Günümüzde kristal polimerler için yapısal elemanların artan karmaşıklığına göre yapısal elemanların belli bir sırası ve boyutsal özelliklerinin sırası arasında bir ayırım yapılmaktadır. Bu temel yapısal elemanlar Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Polimerlerin temel yapısal elemanları ile boyutları (Tager, 1978).

Elemanlar	En küçük boyut, nm	En büyük boyut, nm
Molekül	0,2-0,5	10^2 - 10^4
Kristal hücresi	0,3-0,5	2,5-3,0
Kristalit	2,0-10,0	10,0-50,0
İpliksi kristal	10,0'a kadar	10^3 - 10^4
Tek kristal	10,0	10^2 - 10^3
Hedrit, ovaler	10^1 - 10^3	10^3 - 10^5
Küresel kristaller	10^4 - 10^6	10^6 dan fazla

Yapısal elemanların boyutları artarken, en küçük ve en büyük boyutları arasındaki fark kaybolur, makromoleküllerin kendi özellikleri ortaya çıkar ve süpermoleküler diziliş karakteri (derecesi) çeşitli polimer özelliklerinin sergilenmesinde daha belirleyici olur. En basit elemanlardan fiziksel yapıların oluşması blokların karmaşık yapılar halinde bir araya gelmesi kadar basit değildir. Karmaşık fiziksel yapıların gerçek oluşma süreci ve buna göre ısısal veya mekanik etkilerle bölünmesi, karmaşık elemanların en basit elemanlardan oluşmasında olduğu gibi, basamaklar halindedir. Fakat tek bir moleküle kadar herhangi bir yapısal eleman, karmaşık fiziksel yapıların oluşmasındaki ilk harekete katkıda bulunabilir. Buna göre, kristal bir polimer yapısının tam tanımı ve şifresinin çözülmesi: kristaldeki makromolekül zincirlerinin konformasyonlarının, basit bir kristal hücresinin tipinin ve parametrelerinin; kristalit ve amorf bölgelerin boyutlarının; polimerik maddede meydana gelen tabaka, fibril sarmal veya küresel gibi temel morfolojik yapı oluşumlarının ve makromolekülleri lamel, tek kristal ve bu elemanların hedrit, küresel vb. şekilde düzeni gibi karmaşık bir yapıda bulunan en basit yapı elemanlarının düzeninin belirlenmesinden ibarettir. Bunların tümü polimerlerde yapısal oluşumların incelenmesi konusunu oluşturur.

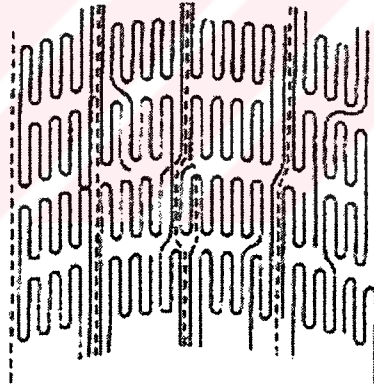
2.3.1.3 Polimerlerin Yönlenmiş Hali

Polimerik maddelerin yapısındaki temel özellik olan makromolekülün boyutlarında görülen son derece büyük anizotropi, sadece, polimerlere özgü olan yönlenmiş hal sayesinde mümkündür. Bu makromoleküllerin bir (eksensiz) veya iki (iki eksenli veya düzlemsel yönlenme) yönde büyük çoğunlukla yönlenmesi ile karakterize edilir ve bu belirgin bir şekilde ortaya çıkan anizotropi özelliğini meydana getirir. Yönlenmiş halin son şekli, tüm

makromoleküllerin paralel olarak istiflenebilmesidir. Yönlenmiş halde, amorf ve kristal polimerler arasındaki fark, onun polimerik maddenin bağımsız hali olarak düşünülmesinin bir sonucu olarak yok olur.

Polimerlerin yönlenmiş hallerinin esas özellikleri; makromoleküllerin tercihen uzama yönünde yönlenmesi, zincirlerin fibril eksenini boyunca düzenlenmiş bir fibril yapı ve yönlenmiş (kristal) bölge ve amorf tabakaların daha çok birbirini takip etmesi nedeniyle daha büyük bir periyodunun bulunmasıdır.

Tek eksenli olarak yönlenmiş haldeki polimerlerin yapısı, Şekil 2.17’de görülen Peterlin modeli ile daha açık bir şekilde sunulmaktadır. Bu modelin temel özellikleri; yapının açıkça 10-20 nm çapında mikrofibrillere ayrılmış (kesikli çizgiler) olması, bozuk tabakalar (az yönlenmiş) tarafından bölünmüş zincirleri katlanmış konformasyonda bulunan kristal bloklarda görülen çaprazlama ardışıklık ve çok sayıda fibril içi ve birçok sayıda fibriller arası bağlantı zincirlerinin bulunmasıdır.



Şekil 2.17 Yönlenmiş polimer yapısının Peterlin modeli (Tager, 1978).

Bu modelin en önemli özelliği, bağlantı zincirlerinin bulunmasıdır. Az sayıda fibriller arası bağlantı zincirlerinin bulunması mikrofibrillerin zayıf şekilde bağlanmasını açıklar.

Peterlin modeli esas olarak, esnek zincirli polimerlere uygulanır. Onların yapılarında katlanmaların bulunma ihtiyacı, malzemeleri son derece ulaşılamaz bir kuramsal dayanıma sahip hale getirir. Dayanımın maksimum değerlerine yaklaşma olasılığı, katlanamayan ve bu yüzden de tüm zincirlerin hemen hemen paralel olarak istiflendiği bir yapı meydana getiremeyen sert zincirli polimerlerin dışında, yönlenmiş maddelerin oluşturulması ile

bağlantılıdır. Polimerlerin yönlenmiş hali, polimerik maddelerin elyaf ve film haline gelebilmesi bakımından önemlidir.

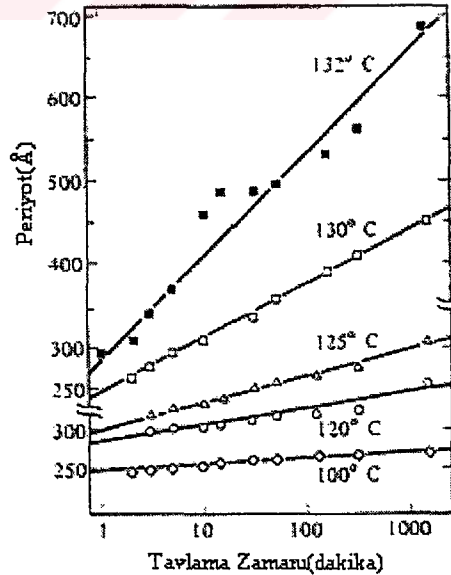


2.4 Polimerlerde Tavlama Olayı

Polimerlerde tavlama olayı polimer malzemesinin dayanımını arttırmak için uygulanmaktadır. Polimerler amorf ve kristal hallerin karışımından oluşurlar. Amorf kısımlar polimere esneklik, kristal kısımlar ise sertlik ve rijitlik özelliğini kazandırmaktadır. Eğer, polimer fazla kristallik oranına sahipse sert olmasının yanında gevrek hale gelmekte ve tersi durumda ise fazla esnek olmaktadır. Bu iki karşıt durumun dengesi tavlama olayı ile aşıl原因 malzeme daha dayanıklı hale getirilmektedir.

Yüksek kristalitedeki yarı-kristal polimerlerin tavlaması polimerik tek kristal tavlmasına benzer olduğu görülmektedir.

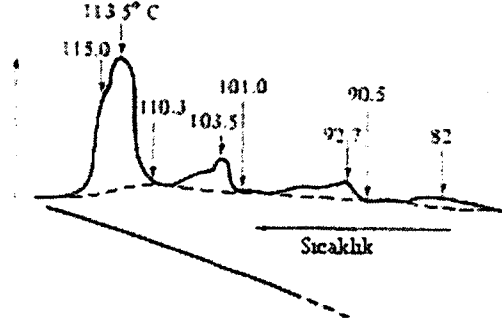
1. Çözeltiden-büyüyen malzeme olayındaki gibi, eriyikten kristallendirilmiş polimerlerin tavlaması lamellerin kalınlaşmasıyla sonuçlanır.
2. Eriyikten kristallendirilmiş malzemeler logt tavlama oranı karakteristiğini sergilemektedirler. Şekil 2.18 (tipik eriyikten kristallendirilmiş polimerler için) tavlama zamanıyla lineer PE'nin uzun boşluklarında (spacing) logaritmik artışı göstermektedir. Bu durum, çözeltiden kristallendirilmiş polimerler içinde geçerlidir.



Şekil 2.18 Lineer PE için tavlama zamanının uzun periyoda bağlılığı (Schultz, 1974).

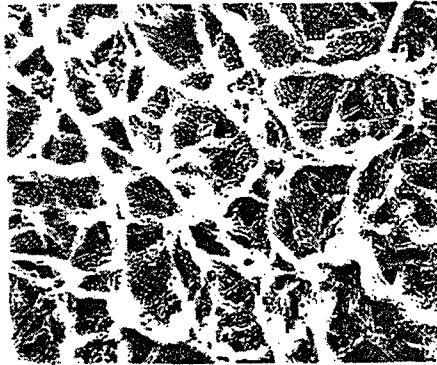
3. Eriyikten kristallendirilmiş polimerlerde, erime noktası tavlama ile artmaktadır. Şekil 2.19, sırasıyla arka arkaya yüksek sıcaklıklarda kısa sürede tavlama gösteren PE

örneğinin Diferansiyel Isı Analizi (DTA) termogramıdır. Esas erime noktasına ek olarak, üç yeni erime endotermi (noktaları) ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.19 Arka arkaya yüksek sıcaklıklarda tavllanmış lineer PE'nin diferansiyel ısı analizi (DTA) (Schultz, 1974).

4. Tek kristaller için, tavlama işlemi boyunca yoğunluk minimuma doğru değişmekte yani, değişim giderek azalmaktadır.
5. Mevcut oluşumlar aynı mekanizmaların hem eriyikten kristallendirilmiş hem de çözeltiden kristallendirilmiş polimerlerde egemen olduğunu göstermektedir. Şekil 2.20 eriyikten kristallendirilmiş lineer PE'nin tavlamasında elde edilen mikroyapıyı göstermektedir. Burada görülen periyodik kristal-boşluk yapısıdır ve tek kristale çok benzemektedir. Görünüşe göre, bu boşlukların bitişik kristallerin kalınlaşmış kısımlarıyla doldurulmaktadır. Bunun kanıtı ise, malzemelerin bir uçtan bir uca olan yoğunluğu artarken bile boşlukların hacimde artmasının gözlenmesidir.

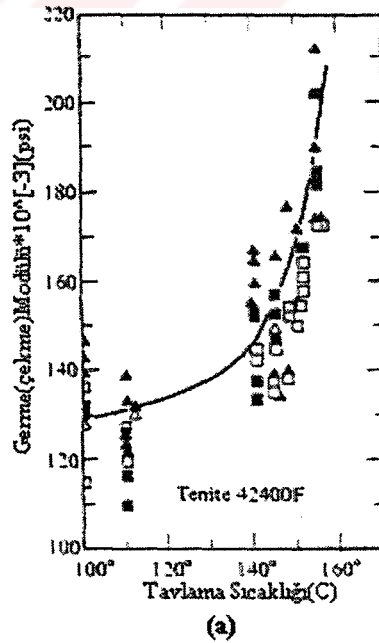


Şekil 2.20 126 °C'de 3 saat tavlamadan sonra lineer PE'nin çatlak yüzeyinin resmi (Schultz, 1974).

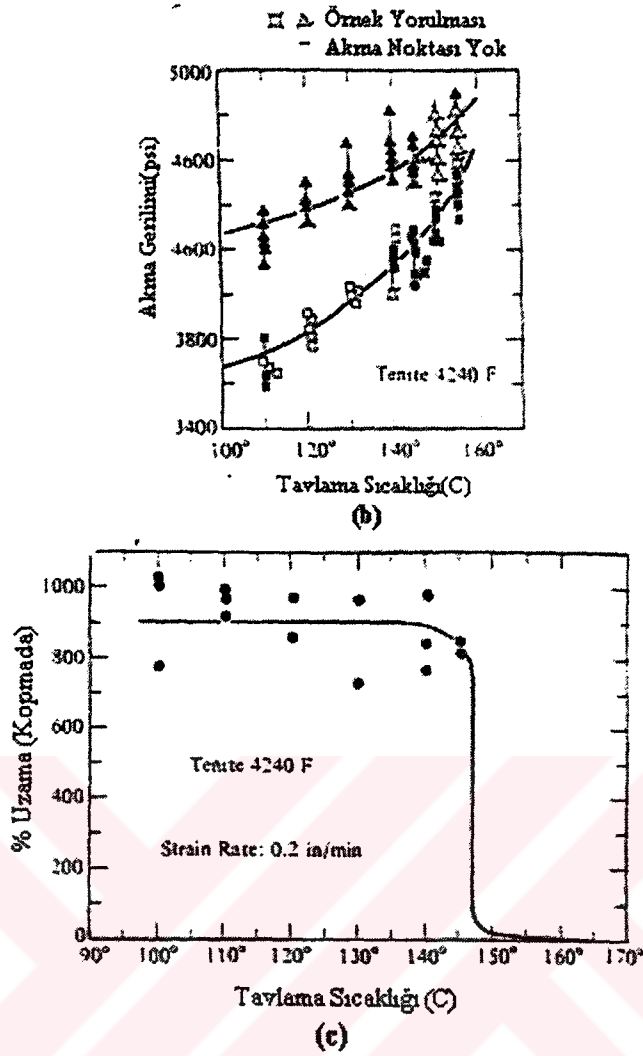
Yüksek kristalitedeki hacim polimerin tavlamasının yeni bir özelliği ise kristal bölgelerden düşük-moleküler-ağırlıklı malzemenin sızmasıdır.

Başlangıçta düşük kristalitedeki polimerlerin tavlama doğası tabiatta daha radikaldir (köktendir) ve bu daha az bilinmektedir. Bu tip sistemin en iyi örnekleri polietilenterefalat (PET) ve izotaktik polipropilen (iPP)'dir. Eriyikten ani soğutulup sonra tavlanaarak elde edilmişlerdir. Diğer bir durumda kristallığın soğutma operasyonu boyunca tümüyle gelişmediğidir; X-ışını difraksiyon çizgileri iPP'de daha düşük çözünürlük ve PET'de amorf yakın olduğunu göstermektedir. Tavlama, X-ışını eğrileri daha keskin olmakta ve özellikleri değişmektedir. PP'de oda sıcaklığında bu süreç oluşabilir. Bu malzemelerin tavlamaları boyunca oluşan morfolojik değişimler, henüz tam olarak tanımlanamamıştır. Bu nedenle, naylon 66 ve izotaktik polistirendeki gibi polimer malzemelerin bazı kısımlarında katlanmış-zincirden genişlemiş-zincir kristallerine doğru bir dönüşüm olması bunun bir kanıtıdır.

Yarı kristal polimerlerin tavlama, onların dayanıklılıklarını arttırmak için yararlı bir metottur. Bu metot çoğunlukla ticari elyaf ve filmlere uygulanmaktadır. Tipik olarak tavlama, malzemede belli üç etkiye sebep olmaktadır: (i) Başlangıç modülünü arttırmakta, (ii) çekme dayanımını arttırmakta ve (iii) uzamayı da azaltmaktadır. PP'nin mekanik özelliklerine tavlamanın etkileri Şekil 2.21'de gösterilmiştir. Buradaki mekanik özellikler tavlama sıcaklıklarına göre çizilmiştir. Tavlama etkisinin genellikle malzemeyi bükülmez yaptığı gözlenmiştir.



Şekil 2.21 Kalıplanmış PP'de tavlama sıcaklıklarının (a) gerilme modülü (Schultz, 1974).



Şekil 2.21 Kalıplanmış PP'de tavlama sıcaklıklarının (b) akma gerilimi ve (c) son uzamasındaki etkileri (Schultz, 1974).

Eriyikten kristallendirilmiş yüksek polimerlerde gözlenen X-ışını maksimumları, küçük aç ve ayırık seviyelerin katlanmış-zincir lameller tarafından üretildiği çok iyi bilinmektedir. Burada uzun aralıklar lamel kalınlığıyla ilgilidir. Lamel kalınlığı, katlanan zincir uzunluğuyla tanımlanmaktadır. Bu aralık veya lamel kalınlığı, kristallerin büyüdüğü sıcaklıkla ve daha yüksek kristalizasyon sıcaklıklarıyla belirlenmektedir.

1959'da, Bassett ve Keller tavlama kristallerin büyüme mekanizmasını araştırmışlardır. İlk olarak PE kristalleri içindeki moleküler yönelmenin tekrar düzenlenmesiyle bu büyümeye yardım ettiğini bulmuşlardır. Statton ve Geil'in deneylerine göre, uzun aralıklar zincir moleküllerin değiştirilmemiş yönelmesiyle artmaktadır, artış lamellerin kalınlaşmasına uygun olarak artmaktadır. Daha uzun moleküler katlanma uzunluğunun oluşması için tekrar katlanmaları gerektiği sonucunu bulmuşlardır. Bu sonuç, Statton, Hirai v.d., Fischer ve

Schmidt tarafından sonraki çalışmalarında da ortaya çıkartılmıştır. Statton, lamel kalınlığındaki bu değişim eğer polimer kristalleri başka bir ortama (havadan farklı) daldırılırsa, havadakinden daha hızlı olarak meydana geldiğini göstermiş ayrıca, kristal glükol veya gliserine daldırıldığında yaklaşık 10 saniye içinde son katlanma uzunluğu olan 300 Å'ı elde etmiştir. Kristalizasyondaki benzer hızlanma, Woods meteline örnek daldırıldığında katlanmalar arasındaki segmentlerin uzunluklarındaki %200'lük bir artışla sonuçlandığı bulunmuştur.

Isıtmada uzun aralıktaki (spacing) artışın genellikle geri dönüşümsüz olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, Keller ve çalışma arkadaşları son zamanlarda 90 °C'de (95 ile 125 °C arasında tavllanmış) kristallerin büyümesindeki uzun aralıkların azalmalarını göstermişlerdir. Bu araştırmacılar, bu olayın katlanma uzunluğunu etkilemediğini fakat, kristal lamellerinin içindeki moleküllerin eğilmesinin artması gerektiğini göstermişlerdir. Bu ise, katlanma paketlenmesinin tekrar düzenlenme süreçleriyle açıklanabilmektedir.

Daha yüksek sıcaklıklardaki tavlama boyunca incelenmekte olan katlanma uzunluğundaki artış, bu polimer kristallerinin moleküler olarak tekrar yönlenebilmesiyle sonuçlanmaktadır. Diğer ilginç bir not ise, tavlama boyunca katlanma uzunluğundaki artış genellikle 120 Å'dan daha ince lameller için telaffuz edilmektedir.

Dallanmadaki farklılık nedeniyle oluşan PE'nin yoğunluğundaki değişiklik, dönme dayanıklılığı değerlerini tavlama sürecinde yoğunluğundaki farklılık sebebiyle büyük oranda etkilerken, düşük sıcaklıklarda bu değerler etkilenmez.

3. DENEYSEL ÖLÇÜM METOTLARI ve ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI

3.1 Dinamik- Mekanik Özelliklerin Ölçülme Metodu

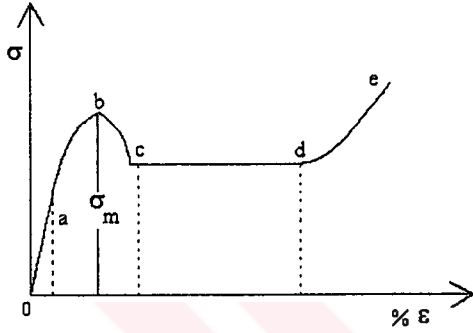
Polimerlerin yıpranma mekanizmalarından yıpranmanın, farklı dış faktörlerin ayrı ayrı ve aynı anda etkisi altında olduğu bellidir. Malzemenin veya polimer örneğinin, dış kuvvetlerin etkisiyle atomlar, moleküller, iyonlar,.. v.s. arasındaki bağların kırılması sonucunda kısımlarına ayrılmasına *parçalanma*, parçalanmaya karşı gösterdiği dayanıklılığına *mekanik direnç* denir. Parçalanma gevrek ve plastik olmak üzere iki çeşittir. Malzemede dış kuvvetlerin etkisiyle oluşan deformasyonlar esnek deformasyonlar ise, yani, tersinirse, gevrek parçalanma gözlenir ve σ_{gevrek} gerilme ile tayin edilir. Plastik parçalanma, yapı elemanlarının yer değiştirmesi sonucunda meydana gelir. Deformasyonlar oluşurken karakteristik özellikler gösterirler. Bu deformasyonlar amorf polimerlerde bazen tersinir olur, kristal malzemelerde ve düşük moleküllü camlarda ise tersinir olmaz.

Deformasyon sırasında örneğin boyutları değişir. Örnekte oluşan gerilme hesaplandığında etkileyen kuvvetin her andaki kesit alanına oranını bulmak mümkündür. Böylece, gerçek gerilme değeri bulunur. Fakat, endüstride, bazen polimerin dayanma özellikleri kuvvetin etki etmeden önceki örneğin kesit alanına oranı ile ifade edilir. Bu orana *şartlı gerilme* denir. Polimerlerin parçalanma anındaki deformasyonuna (oranlı uzamasına) *maksimum oranlı deformasyon* ($\epsilon_{\text{kırılma}}$) denir. Bu değer polimerin yapısına, faz ve fiziksel durumuna bağlıdır. Örneğin, esnek polimerin kırılma anındaki uzaması %1000'lere ulaşır. Diğer taraftan ϵ_k dış faktörlere de yani, sıcaklığa, deformasyon türüne, gerilmenin etkileme hızına v.s. bağlıdır. Kırılma anındaki gerilmeye *parçalanma gerilmesi*, *kırılma gerilmesi* (σ_k) veya *kırılma dayanıklılığı* denir. Deney şartlarına bağlı olarak malzemede farklı deformasyonlar oluşabilir. Örneğin, σ 'nın ya da ϵ 'nın sabit değerinde statik şartlardaki deformasyon, deformasyona neden olan kuvvetin etkileme süresi (dış kuvvetin etkisiyle örnek kırılana kadar geçen süre) ile değerlendirilir. Bu değere *dayanıklılık süresi* denir ve τ_k statik yorulma olarak adlandırılır. Kuvvetin zamana bağlı olarak değiştiği dinamik şartlardaki parçalanma dinamik yorulma olarak adlandırılır. Eğer malzemeyi etkileyen kuvvet 5-20 m/dak. ve daha büyük hızla değişiyorsa, bu tür parçalanmaya *darbe ile parçalanma* ve parçalanmanın her birim yüzey alanına harcanan enerji değerine *özel darbe viskozitesi* denir. Dinamik halde kuvvet defalarca

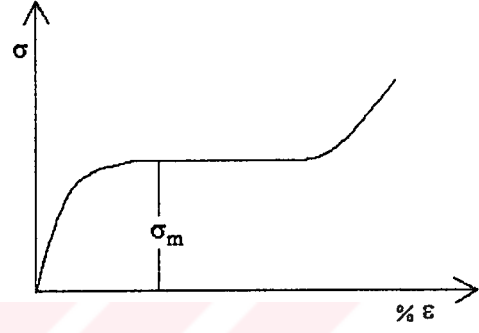
etki eder ve örnek parçalanır. Bu olay yorulma veya örneğin yorulmaya dayanıklılığı olarak bilinir.

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

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



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



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

Bu eğriler 0a, ab, bc, cd, de olmak üzere beş ayrı bölgeden oluşmaktadır. 0a- Küçük deformasyonların gözlemlendiği Hooke Bölgesi'dir; ab- Çok büyük gerilmenin (σ_m - mecburi esnekliği oluşturan gerilme) etkisi ile çok büyük deformasyonun olduğu mecburi esneklik bölgesidir. Kuvvet kaldırılrsa bile deformasyonun dönme hızı çok küçük olur ve camabenzet durumunda kayıp olmaz ($T < T_c$), fakat $T > T_c$ 'de polimer kendi haline döner, yani, camabenzet polimerlerin deformasyonu her zaman tersinirdir. Camabenzet polimerlerin deformasyonuna *soğuk çekme* veya *çekilme* denir. Gerilme arttıkça bir süre sonra örneğin kesit alanı küçülerek boyun oluşur ve deformasyon artar (bc bölgesi). Boyun oluşuktan sonra ise $\sigma = \text{sabit}$ iken örneğin tamamında etkili olur (cd bölgesi). Gerilmenin b noktasındaki değerine *mecburi esnekliğin sınır değeri* denir. de bölgesi, boyunun örnek hesabına son uzamasına uygundur. Sıcaklık arttıkça σ_m artar. Çünkü, zincirlerin yeniden gruplaşması için daha büyük gerilmeler gerekir. Eğer, yaşam ömrü (dayanıklılık süresi) σ_m 'den büyükse, örnekte mecburi esnek deformasyon oluşur. Fakat, öyle bir düşük sıcaklık ve zincir kısımlarının yeniden gruplaşması için gerilmenin değeri öyle küçük yaşam ömrüne uygun olur ki (çok küçük sıcaklıklarda) $\sigma_m = \sigma_{\text{gevrek}}$ olur ve örnek gevrek parçalanır. Bu sıcaklığa *gevrek parçalanma sıcaklığı* ya da *gevrekleşme sıcaklığı* denir ve T_g ile gösterilir. T_g sıcaklığında σ_m 'nin sınır değeri σ_g 'ye eşit

olmaktadır. σ_m 'nin değeri ise polimerin yapısına yani, moleküllerarası karşılıklı etki enerjilerine, makromoleküllerin istiflenme yoğunluğuna ve molekül kütlesine bağlıdır.

Önce Griffiths (1921), sonra ise Aleksandrov ve Zhourkov (1933), dayanıklılığın (3.1) ve (3.2) denklemlerini, daha sonra Frenkel ve Eyring (3.3) denklemini vermişlerdir. Griffith'in dayanıklılığın

$$\tau = Ae^{-\alpha\sigma} \quad (3.1)$$

tabi olduğunu ifade eden denklemi, yalnız gevrek deformasyonu gözönüne almakta idi. Buna göre dayanıklılık ne parçalanmanın sınır gerilme değerine bağlı, ne de kinetik bir olay olduğu yani, zamana ve sıcaklığa bağlı olduğu düşünülüyordu. İlk defa bu sürecin kinetik karakterli olduğunu Aleksandrov ve Zhourkov (1933) açıklamıştır. Daha sonra Zhourkov ve çalışma arkadaşlarının kapsamlı deneyleri ve çalışmaları (1940 yılından başlayarak) ile, özellikle polimerler için, bu kanıtlandı ve desteklendi. (3.1) denkleminde α yapıya hassas bir sabittir. Zhourkov bu denklemi daha geniş yazarak, denklemdeki sabitlere fiziksel anlam vermiştir.

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}} \quad (3.2)$$

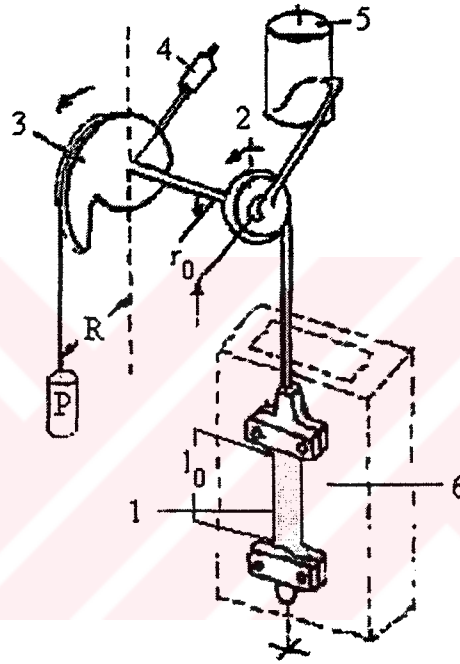
Burada τ - dayanıklılık yani, yaşam ömrü, τ_0 - 10^{-12} - 10^{-13} s ve atom ve moleküllerin denge konumu etrafında titreşimlerinin periyoduna eşit olan sabit, U_0 - mekanik gerilme uygulanmadığında ($\sigma = 0$) parçalanma aktivasyon enerjisi (metaller için sublimasyon enerjisine, polimerler için ise polimer zincirindeki bağların kırılma enerjisine eşittir), $R=8.31$ J/molK, evrensel gaz sabiti ve γ - yapıya hassas bir parametredir. Burada γ 'nın fiziksel anlamı şu şekilde verilebilir. $\gamma\sigma$ - dış kuvvetin polimer parçalanırken yaptığı iştir. Eğer parçalanma yani, atomlar arasındaki bağın kırılması, atomlar arasındaki mesafe iki kat arttığında oluşuyorsa (atomlar çapları kadar uzaklaşırsa- ℓ), f_a - her bir atomu etkileyen kuvvet olmak üzere, yapılan iş $\gamma\sigma = f_a \ell$ şeklindedir. Eğer etkileyen kuvvet kesit alanında yerleşen atomlar arasında homojen dağılırsa, her bir atomu etkileyen kuvvet yaklaşık olarak $\sigma \ell^2$ dir ve buradan $\gamma \approx \ell^3 \approx V_a$ (V_a - atomun hacmidir) olur.

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

$$W_{3 \rightarrow 2} = v_0 \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) \quad (3.3)$$

denklemini ile tayin edilir. Burada, v_0 - segmentlerin (polimerin en kıvrak kısmı) denge konumu etrafında titreşimlerinin frekansı, U - 1 mol. segmentin komşularla bağ enerjisidir.

Örneklerin dinamik-mekanik özelliklerini incelemek için 2 tip cihaz vardır: Archimedes kanununa dayalı yüzen cisim mekanizması ve örneğin kesit alanı değişirken σ 'sının sabit kalmasını sağlayan manivela (kaldıraç) cihazı (Şekil 3.3) kullanılır.



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

İkinci tip yani, manivela (kaldıraç) cihazı, hem çekme hem de Zhourkov deneylerini kullanmakla çekmenin farklı hızlarında, gerilmelerinde ve sıcaklıklarda polimerin dinamik-mekanik özelliklerini ölçmek ve sonuçları termofluktuasyon teorisi ile incelemek mümkün olduğundan, daha çok kullanılır. Kısaca bu mekanizmayı açıklayalım: Örnek Şekil 3.3'de gösterildiği gibi sıkıçlara ve esnek tartı yardımıyla 2 numaralı kısma bağlanır. r_0 yarıçaplı bu blok, bir silindir çubukla manivela (kaldıraç) mekanizmasına sıkı bir şekilde bağlanır. Kaldıraçın profili boyunca esnek tartı gerilir ve çekici rolü oynayan P yükü asılır. Örneğin uzaması süresinde 2 bloğu şekil üzerinde belirtilen eksen yönünde 3 manivela (kaldıraç) ile birlikte döner. Bu ise manivela (kaldıraç)'ın R kolunun küçülmesine, dolayısıyla örneği

etkileyen kuvvetin küçülmesine neden olur. Manivela (kaldıraç)'ın şekli, R kolu örneğin kesit alanının değişmesine uygun olarak değişecek şekilde hesaplanarak yapılmalıdır.

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

$$S = S_0 (1/(1+\epsilon)) \quad (3.4)$$

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

$$\sigma = F/S = F(1+\epsilon)/S_0 \quad (3.5)$$

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

$$F(\epsilon) = F_0/(1+\epsilon) \quad (3.6)$$

şeklinde değişiyorsa manivela (kaldıraç) mekanizmasına göre örneği,

$$F = PR/r_0 \quad (3.7)$$

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

$$R = R_0 / (1+\epsilon) \quad (3.8)$$

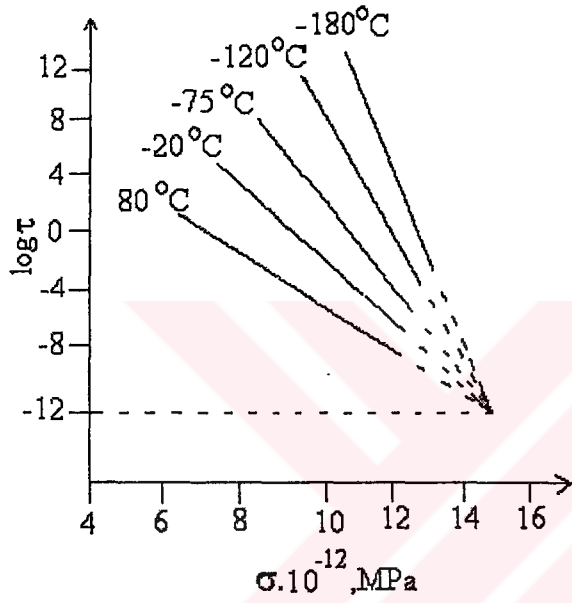
şeklinde azalmalıdır. Burada R_0 - kolun ilk uzunluğudur. Emanuel ve Buçaçenko (1982), (3.8) şartını sağlayan manivela (kaldıraç)'ın polar koordinatlarda ki denklemini bulmuşlardır:

$$\rho = \frac{R_0}{1+\epsilon} \sqrt{1 + \left(\frac{r_0}{l + (1+\epsilon)} \right)^2} \quad (3.9)$$

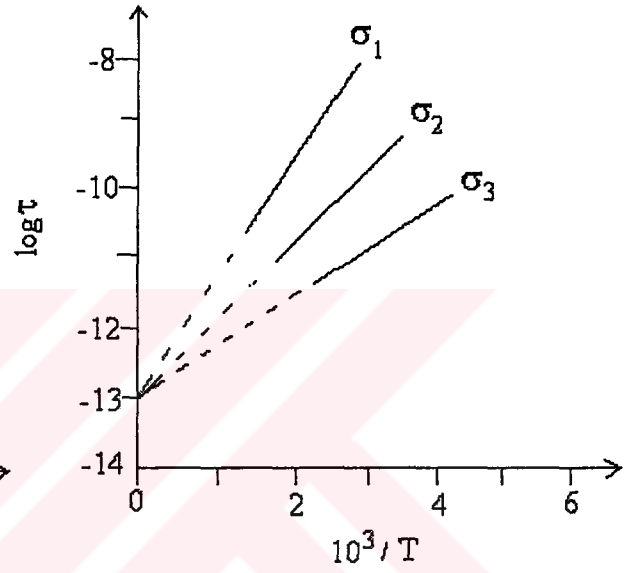
Örneğin özelliklerine bağlı olarak cihazın parametreleri değiştirilebilir. Örneğin, eğer malzemenin esnekliği çok küçükse ($\epsilon \ll 1$), $r_0 \cong \ell_0$, eğer büyük ise (reçineler ve plastikler için $\epsilon \approx 2-10$) r_0 / ℓ_0 oranı 2-3 kat fazla olmalıdır. Pratik olarak maksimum dönme ile (yani 270 °C) cihaz yapılabilir. Manivela (kaldıraç) cihazının hassas olması için, boyutlarının yeteri kadar büyük olması yani, R_0 / r_0 kollar oranı 5- 10 arası seçilmelidir. Manivela mekanizması

hazır olduktan sonra şekildeki manivelayı dengeleyen yük (4) keyfi bir denge durumunda olacak şekilde dikkatle ayarlanmalı ve manivelayı döndürürken denge durumunda olmalıdır. Cihazda sıcaklık hücresi vardır ve 196 °C'den 1000 °C'ye kadar ölçü yapılabilir.

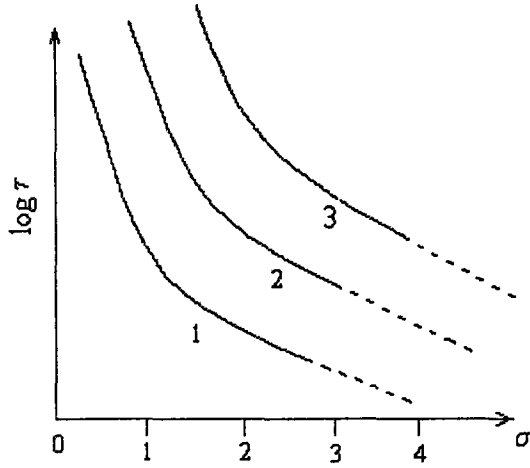
Bu şekillerdeki doğrusallığın teorik olarak da çıkacağı açıktır. $\log \tau_0$ - her bir doğrunun ordinat ekseninde kesiştiği değerdir, doğruların eğim açısı ise ΔU 'yu verir ve ΔU , σ ile ters orantılıdır, yani, σ küçüldükçe ΔU artar ya da tam tersi olur.



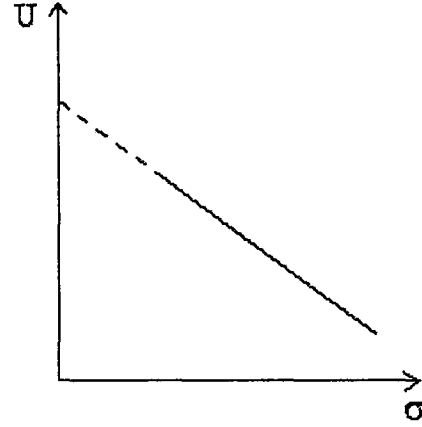
Şekil 3.4 Kapron için farklı sıcaklıklarda dayanıklılığın gerilmeye bağlılığı (Tager, 1978).



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



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



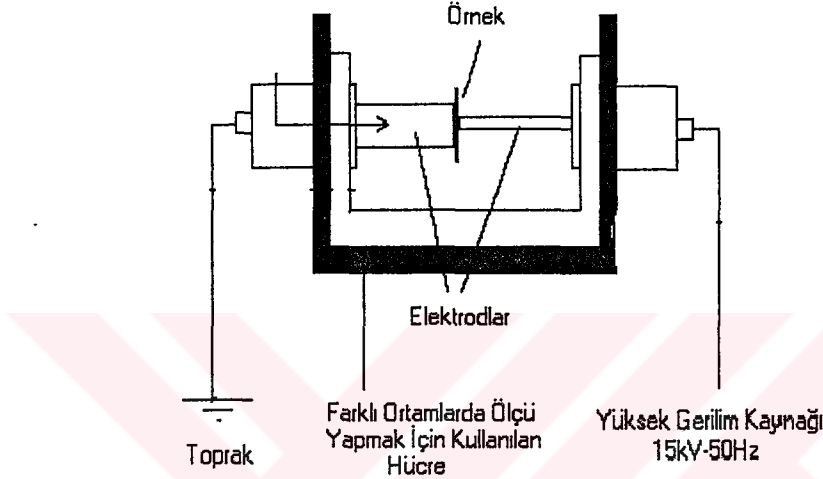
Şekil 3.7 Başlangıç aktivasyon enerjinin (kırılma için) hesaplanmasının tipik grafiği (Tager, 1978).

Şekil 3.4'deki $\log \tau \rightarrow f(\sigma)$ doğrusal olma durumu, σ 'nın yalnız orta değerlerinde geçerli olup, σ 'nın çok küçük τ 'nın çok büyük aralıklarında ya da σ 'nın çok büyük ve τ 'nın çok küçük aralıklarında geçerli değildir (Şekil 3.6). Gerçekten de, eğer şekildeki her bir doğru ekstrapole edildiğinde, $\sigma = 0$ değerinde örneğin kendi kendine parçalanması, eğer bu doğruların uç kısımları eğilerek ordinat eksenine asimtotik yaklaşıyor bu defa da örneğin sonsuza dek yaşayabileceği olasılıkları gözönüne alınmalıydı. Her iki olasılığın olması çok az ihtimallidir. Fakat, deneysel olarak $\log \tau$, $\sigma \rightarrow 0$ iken çizilen eğriler doğrusal değil, eğriseldir. $\log \tau$ 'nın σ 'nın büyük değerlerinde doğrusallıktan sapması, katı cisimlerde esnek dalgaların yer değişme hızının düşük olması ile açıklanabilir. Bu düşünce orantılılığın darbe değerli yüklerde incelenmesi ile kanıtlanmıştır.

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

3.2 Elektrik Alanda Ani Delinme ve Yaşam Ömrü Tayini

Ani elektrik delinme ve yaşam ömrü tayini deneyleri Şekil 3.8'deki cihaz ile yapılmıştır. Bu cihazda örnek önce elektrotlar arasına konur. Örneklerin kalın olması durumunda, elektrik direnci örneğimizin direncinden büyük olan trafo yağı hücreye konulur. Bunun yapılış amacı; yüksek gerilimlerde, uygulanan gerilimin örnek yerine havadan diğer elektroda ulaşarak kısa devre yapmasını engellemektir.



Şekil 3.8 Örneklerin ani delinme gerilimlerini bulmak için kullanılan cihaz.

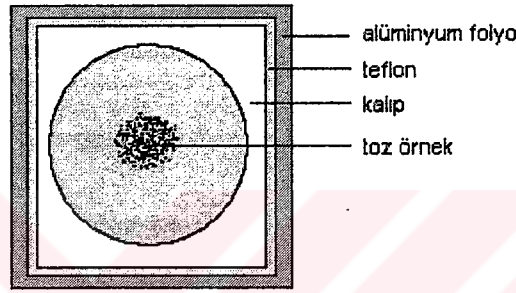
Elektrik hücresinin elektrotlarından biri (çapı 30 mm) toprağa, diğeri (çapı 10 mm) gerilim kaynağına (0-15 kV ve frekansı 50 Hz) bağlanmış ve etkileyen gerilim otomatik olarak ayarlanmıştır. Örnek, iki elektrod arasına sıkıştırılmış ve şekli elektrodların kenarlarından elektrik boşalması olmayacak şekilde alınmıştır. Elektrik delinmede termofluktuasyon teorisinin geçerliliğini değerlendirmek için $\log \tau_E \rightarrow f(E)$ grafiği çizilmiş ve farklı sıcaklıklarda hazırlanan örneklerin delinme aktivasyon enerjisi ve yapıya hassas parametreler χ ve β hesaplanmıştır.

3.3 Örneklerin Yapı Değişmelerini İnceleme Metodu

Bütün örneklerin yapı değişmeleri; Polarizasyon Mikroskobu (Olympos) ile incelenmiştir. Polarizasyon mikroskobunda her bir örneğin filmi, büyütmesi 200 olan polarizasyon mikroskobuyla çekilmiş ve yapı değişmeleri mikroskopik mikrofotograflar ile gözlenilmiştir.

3.4 Örneklerin Hazırlanması

Deneylerde yoğunluğu $0,85 \text{ g/cm}^3$, erime akma indeksi (melt flow indeks-MFI) $0,32 \text{ g/10 dak.}$ ve molekül kütlesi 3.10^4 g/mol olan AYPE, yoğunluğu $0,915 \text{ g/cm}^3$, MFI'sı $0,7 \text{ g/10 dak.}$ ve molekül kütlesi 2.10^4 g/mol olan PP elyaf kullanılmıştır. Toz halinde alınan AYPE ve makas yardımıyla ince ince kesilen PP örnekleri farklı oranlarda alınarak ve havanda, homojen karışım oluşturmak üzere uzun süre (30-40 dakika) karıştırılarak hazırlanır. Hazırlanan karışım, iki teflon tabakanın sonra da iki alüminyum folyonun arasına Şekil 3.9'daki gibi yerleştirilir.



Şekil 3.9 İnce polimer filmlerinin yapımında kullanılan kalıp, teflon ve alüminyum folyonun şeması.

Bu işlemin ardından hazırlanan AYPE ve AYPE/PP elyaf örnekleri 145°C ve 10 MPa basınç altında Hidrolik Basınç Presinde (TY79PC ϕ CP386-74) 10 dakika bekletildikten sonra üç tür soğutma yöntemi uygulandı. Birincisi, presten çıkarılan örnekler derhal sıvı azot içerisinde daldırılarak yaklaşık 10-15 saniye bekletildi ve aşırı hızlı soğutma örnekleri elde edildi. İkincisinde ise örnekler aynı yöntemle su içerisinde bekletildi ve su ile soğuma örnekleri elde edildi. Son yöntemde ise 145°C 'de 10 dakika preslenen örnek, presten çıkarılmayarak sadece presin ısıtılması kesilerek basıncın kendi kendine düşmesi beklendi ve böylece kendi kendine soğuyan örnekler elde edildi.

Sıcak presleme (10 MPa , 145°C , 10 dakika) yöntemi ile ($20\text{-}60 \mu\text{m}$) kalınlıklı örnekler (ince film şeklinde) yapılmıştır. Örnekler, mikrotome ile kaşık şeklinde kesilerek deney şartına uygun hale getirildikten sonra mikrometre yardımıyla kalınlıkları ölçülüp, deney düzeneğine bağlanmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve TARTIŞMA

Tüm polimer malzemeleri üretim süreçlerinde ve ürün olarak kullanıldığında farklı dış faktörlerin (sıcaklık-ısı, UV ve çeşitli ışınlar, elektrik alan, mekanik gerilme vs.) etkisine maruz kalmaktadır. Bu dış faktörlerin etkisi ile polimerlerde tersinmez parçalanma ve yıpranma süreçleri oluşur. Sonuç olarak polimer ürünleri yıpranır, mekanik ve elektrik özellikleri kötüleşir, yaşam ömrü azalır. Buna bağlı olarak polimer malzemelerin mekanik ve elektrik dayanımının değişiminin araştırılması pratik ve bilimsel açıdan merak edilmektedir. Başka bir ifade ile polimerlerin mekanik ve elektrik özellikleri nasıl iyileştirilebiliriz ve stabilize edebiliriz? Bu söylediklerimizi göz önüne alarak polimerlerin özelliklerini iyileştiren ve stabilize eden çeşitli yöntemlerin olduğu kaynaklardan bellidir. Bu yöntemlerden biri, saf polimere amaca uygun olarak katkı maddeleri eklemek ve karışımlar hazırlamaktır. Diğer yöntem ise polimerlerin tavlama olayıdır. Katı maddelerde tavlama olayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tezde amacımız tavlama olayının dayanıma etkisi ve tavlamadan sonra polimerlerin yıpranma mekanizmasını incelemektir. Poliolefinler arasında parçalanma sürecine en hassas malzemeler PE ve PP'dir. Bu polimerler özel makromoleküler ve süpermoleküler yapıya sahiptir. Söz konusu PE ise onun fiziko-mekanik özellikleri kristallenme derecesine, makromolekülün uzayda dizilişine yani alınma şartlarına bağlıdır. Kristalik polimerden yüksek kalitede ürün almak için kristallenme olayını düzenlemek ve oluşan yapıyı stabilize etmek gerekir. Bu amaca kristallenme rejimini değiştirmekle ulaşılır. Kaynaklarda (Schultz, 1974) tavlama süreci iki yöntemle alınmaktadır:

- Polimer örnekleri alındıktan sonra sıcaklık işlemleri yapılır, yani belli sıcaklıkta polimer örnekleri farklı zamanlarla fırında tutulur. Bu işlem sürecinden sonra polimerin özellikleri incelenir.
- Eriyik halde olan polimerler farklı hızlarda soğutulur:
 1. Sıcak pres altında hazırlanan örnek oda sıcaklığına kadar kendi kendine (K.K.) soğuması beklenir. Böyle alınan numunelerin soğuma hızı $V_{K.K.}=1-2 \text{ }^{\circ}\text{C/dakika}$ dır. Bu yöntem ile alınan örneklerle yavaş soğuma ile alınan örnekler denir.
 2. Sıcak pres ile hazırlanan örnek daha sonra sıvı azota batırılarak soğutulur. Bu yöntem ile alınan örneklerle hızlı soğuma ile alınan örnekler denir ve soğuma hızı $V_{AZOT}=2000 \text{ }^{\circ}\text{C/dakika}$ dır.

3. Sıcak pres ile hazırlanan örnek su (soğuma hızı yaklaşık $V_{SU}=700$ °C/dakika) ile soğutulmaktadır.

Bu yöntemlerle alınan tüm örneklerde maddenin kimyasal yapısı değişmemekle birlikte sadece fiziksel yapısı değişmektedir. Yani, farklı süpermoleküler yapıya sahip örnekler alınabilir (Tager, 1978): Süpermoleküler yapı elemanları Çizelge 2.1’de gösterilmiştir. Küresel kristaller bu elemanlardandır. Tavlama sürecinde bu küresel kristallerin boyutu ve sayısı çok önemlidir. Soğutma hızlarına bağlı olarak farklı süpermoleküler yapıya sahip örneklerde küresel kristal boyutu ve sayısı değişir. Polarizasyon mikroskobu resimlerinde soğuma hızı arttıkça küresel kristal ölçüsünün küçüldüğü ve sayısının arttığı görülmektedir. Soğutma hızı azaldığında küresel kristal boyutunun büyüdüğü ve sayısının küçüldüğü görülmektedir.

Daha önceki çalışmalarımızda (Mamedov vd.,1999, 2000) AYPE ve farklı yüzdelerde PP elyaf karışımının elektrik ve mekanik özelliği incelenmiştir. Araştırma sonuçlarına göre PP elyafın AYPE’ye %20 oranında katkısının optimal iyileşme verdiği görülmektedir. Saf AYPE ve AYPE+%20 PP elyaf örnekleri daha önce belirtilen yöntem ile hazırlanmıştır. Bu metot ile alınan örneklerin mekanik(τ_M) ve elektrik(τ_E) yaşam ömürlerinin mekanik gerilmeye(σ) ve elektrik gerilimine(E) bağlılığı araştırılmıştır. Deney sonuçları Şekil 4.1-4.2’de verilmiştir.

Şekillerden görüldüğü gibi farklı yöntemlerle hazırlanmış örneklerde $\log \tau_M \rightarrow f(\sigma)$ ve $\log \tau_E \rightarrow f(E)$ grafikleri doğrusaldır. Yani, τ_σ ve τ_E , σ ve E ’nin artması ile eksponansiyel olarak azalır ve bu azalmalar

$$\begin{aligned}\tau_\sigma &= Ae^{(-\alpha\sigma)} \\ \tau_E &= Be^{(-\beta E)}\end{aligned}\tag{4.1}$$

denklemleriyle karakterize edilir. Bu denklemlerde A, α, B, β malzemenin yapısına ve deney sıcaklığına bağlı olan sabitlerdir. Grafiklerden ani kopmanın ve ani delinmenin değerlerini bulabiliriz. $\tau_\sigma = 1s$ veya $\log \tau_\sigma = 0$ ve $\tau_E = 1s$ veya $\log \tau_E = 0$ değerlerinde σ ve E ’nin aldığı değerler Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Saf AYPE için farklı soğuma yöntemleriyle elde edilen ani kopma ve ani delinme değerleri.

Örnekler	σ , MPa	$E, 10^6 \text{V/m}$
Saf AYPE Kendi kendine soğuma	44,210	60,365
Saf AYPE Suda soğuma	51,753	71,707
Saf AYPE Azot ile soğuma	55,116	78,353

Çizelge 4.1'den soğuma hızı arttıkça σ ve E 'nin değerlerinin arttığı görülmektedir. Aynı sonuçlar AYPE+%20 PP elyaf karışımı için Çizelge 4.2'de verilmiştir. Karışım için de σ ve E 'nin değerleri soğuma hızına bağlıdır.

Çizelge 4.2 AYPE+%20PPelyaf için farklı soğuma yöntemleriyle elde edilen ani kopma ve ani delinme değerleri.

Örnekler	σ , MPa	$E, 10^6 \text{V/m}$
AYPE+%20PPelyaf Kendi kendine soğuma	50	71,974
AYPE+%20PPelyaf Suda soğuma	54,922	82,206
AYPE+%20PPelyaf Azot ile soğuma	58,446	90,909

Farklı soğuma hızına bağlı örneklerin yıpranma mekanizmasına bakalım. Bunun için tüm örneklerin saf ve karışım için (farklı soğuma hızlarında alınmış) $\log \tau_M \rightarrow f(\sigma)$ ve $\log \tau_E \rightarrow f(E)$ bağıllığını farklı hızlarda ölçelim. Deney sonuçları Şekil 4.3-4.4-4.5-4.6'da gösterilmiştir.

Şekillerden görülebileceği gibi saf AYPE ve AYPE+%20 PP elyaf örneklerinin farklı işlem süreçlerinde mekanik ve elektrik yaşam ömürlerinin mekanik gerilmeye ve sıcaklığa (T) bağıllığı aşağıdaki denklemle karakterize edilir (Regel vd., 1974):

$$\tau_{\sigma} = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}\right) \quad (4.2)$$

(4.2) denkleminde τ_0, U_0, γ maddenin mekanik dayanım özelliğini karakterize eden parametrelerdir; Aynı örnekler için elektrik yaşam ömrünün E' ye ve sıcaklığa bağıllığı ise şu denklem ile gösterilebilir (Mamedov vd., "Polymer Composites" 1999):

$$\tau_E = \tau_0 \exp\left(\frac{W_0 - \chi E}{RT}\right) \quad (4.3)$$

(4.3) denklemindeki τ_0, W_0, χ parametreleri maddenin elektrik dayanımını karakterize etmektedir. W_0 elektrik yıpranma sürecinin ilk enerji engeli yani parçalanma sürecinin aktivasyon enerjisi; χ yapıya bağlı parametredir. Farklı işlem sürecinde hazırlanan farklı örnekler için bu parametreleri hesaplamakla yıpranma mekanizmasını açıklayabiliriz. Şekil 4.7-4.8-4.9-4.10'dan yaşam ömürlerinin sıcaklığa bağlı grafikleri çizilmiştir.

Farklı işlem görmüş tüm örneklerde $\tau_0 = 10^{-12} - 10^{-13}$ saniyedir. U_0 ve W_0 parametrelerini hesaplamak için (4.2) ve (4.3) denklemlerinin logaritması alınarak aşağıdaki formülleri yazabiliriz:

$$\log \tau_\sigma = \log \tau_0 + \frac{U_0 - \gamma\sigma}{2,3RT} \quad (4.4)$$

$$\log \tau_E = \log \tau_0 + \frac{W_0 - \chi E}{2,3RT} \quad (4.5)$$

$$U_0 - \gamma\sigma = U(\sigma) \quad (4.6)$$

$$W_0 - \chi E = W(E) \quad (4.7)$$

(4.4) ve (4.5) denklemlerinden $U(\sigma)$ ve $W(E)$ ' yi bulabiliriz;

$$U(\sigma) = 2,3RT(\log \tau_\sigma - \log \tau_0) \quad (4.8)$$

$$W(E) = 2,3RT(\log \tau_E - \log \tau_0) \quad (4.9)$$

Farklı sıcaklıklarda ve σ, E 'nin farklı değerlerinde yaşam ömrünü Şekil 4.7-4.8-4.9-4.10 grafiklerinden alarak $U(\sigma)$ ve $W(E)$ değerlerini hesaplayabiliriz. Sonra $U(\sigma) \rightarrow f(\sigma)$ ve $W(E) \rightarrow f(E)$ değişimlerinin grafikleri ise Şekil 4.11-4.12-4.13-4.14'deki gibi çizebiliriz. Grafiklerden görüldüğü üzere farklı hızlarda alınan örnekler için doğrular $U(\sigma)$ ekseninde aynı noktada kesişmektedir. Bu noktaya oranlı değer U_0 ve W_0 'ın değerleridir. γ ve χ 'nin değerlerini bulmak için (4.6) ve (4.7) denklemlerini kullanırız. Grafikten görüldüğü gibi Şekil 4.11-4.12-4.13-4.14 σ ve E 'nin büyük değerlerinde $U(\sigma)$ ve $W(E)$ değerleri sıfıra eşittir. (4.6) , (4.7) denklemlerinde $U(\sigma) = 0$ ve $W(E) = 0$ olmak üzere;

$$U_0 - \gamma\sigma = 0 \quad (4.10)$$

$$W_0 - \chi E = 0$$

alabiliriz. (4.10) denklemlerinden,

$$\gamma = \frac{U_0}{\sigma} \quad (4.11)$$

$$\chi = \frac{W_0}{E}$$

Şekil 4.11-4.12-4.13-14 grafiklerinde γ ve χ doğrunun eğimleridir. (4.2) ve (4.3) denklemlerindeki tüm parametreleri hesaplanmış olarak Çizelge 4.3 ve 4.4'ü verebiliriz.

Çizelge 4.3 Tüm örneklerin mekanik özelliklerine ait parametreler.

Örnekler	σ , MPa($\tau=1s$)	τ_0 ,s	γ ,kcal/mol.MPa	U_0 , kcal/mol	τ ,s($\sigma=25$ MPa)
Saf AYPE Kendi kendine soğuma	44,210	10^{-13}	0,448	36,516	$31,6 \cdot 10^3$
Saf AYPE Suda soğuma	51,753	10^{-13}	0,385	36,516	$19,95 \cdot 10^6$
Saf AYPE Azot ile soğuma	55,116	10^{-13}	0,366	36,516	$39,8 \cdot 10^6$
AYPE+%20PPelyaf Kendi kendine soğuma	50	10^{-13}	0,406	36,516	$398 \cdot 10^3$
AYPE+%20PPelyaf Suda soğuma	54,922	10^{-13}	0,351	36,516	$50,12 \cdot 10^6$
AYPE+%20PPelyaf Azot ile soğuma	58,446	10^{-13}	0,349	36,516	$79 \cdot 10^6$

Çizelge 4.4 Tüm örneklerin elektrik özelliklerine ait parametreler.

Örnekler	E , $10^6V/m$ ($\tau=1s$)	τ_0 ,s	χ , 10^{-6} kcal.m/ mol.V	W_0 ,kcal./mol	τ ,s($E=40$ $10^6V/m$)
Saf AYPE Kendi kendine soğuma	60,365	10^{-13}	0,213	30,55	2512
Saf AYPE Suda soğuma	71,707	10^{-13}	0,183	30,55	$25 \cdot 10^3$
Saf AYPE Azot ile soğuma	78,353	10^{-13}	0,165	30,55	$89 \cdot 10^3$
AYPE+%20PPelyaf Kendi kendine soğuma	71,974	10^{-13}	0,183	30,55	22387
AYPE+%20PPelyaf Suda soğuma	82,206	10^{-13}	0,157	30,55	$158,5 \cdot 10^3$
AYPE+%20PPelyaf Azot ile soğuma	90,909	10^{-13}	0,143	30,55	$398 \cdot 10^3$

Çizelge 4.3 ve 4.4'den çıkarılan sonuca göre tüm örnekler için; saf AYPE ve AYPE+%20 PP elyaf tavlama öncesi ve sonrası τ_0 , U_0 ve W_0 parametreleri değişmemektedir. Değişen γ ve χ parametreleridir.

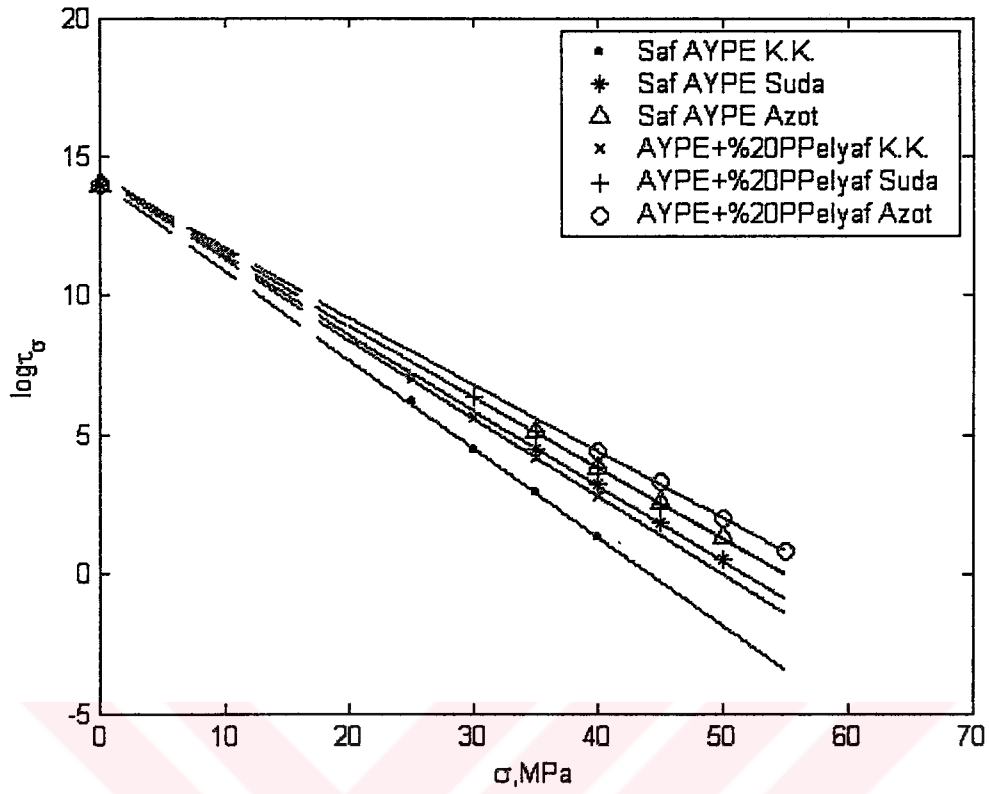
τ_0 parametresi sıvılarda, katılarda ve polimerlerde yaklaşık olarak 10^{-12} - 10^{-13} s ve sıcaklığa bağlı olarak değişmesi çok azdır. Tavlama öncesi ve sonrası, aynı zamanda saf karışımda başlangıç aktivasyon enerjilerinin U_0 ve W_0 değişmemesi bu süreçlerin her birinde polimerin kimyasal yapısının değişmemesidir. Farklı örneklerde ve farklı işlem sürecinde kimyasal yapının değişmemesinden dolayı U_0 ve W_0 parametreleri sabittir.

Çizelge 4.3 ve 4.4' den γ ve χ ' nin değişmesi σ ve E'nin değişmesiyle ters orantılıdır. Termofluktasyon mekanizmasına göre (Regel vd., 1974) yıpranma ana zincirde kovalent bağın kopması ile oluşur. Mekanik yük ve elektrik alan potansiyel kuyunun yüksekliğini azaltır ve sıcaklığın etkisiyle atom potansiyel kuyudan dışarı çıkar (bağ kopar). Farklı işlemlerle alınmış saf AYPE ve AYPE+%20 PP elyaf karışımının yıpranması U_0 ve W_0 ' ın değişmemesinden dolayı termofluktasyon mekanizması geçerlidir. Yüksek moleküllü polimer birleşmelerin önemli yapı özelliği polimerin uzun zincirden oluşması ve zincirde fazla sayıda atom ve moleküllerin olmasıdır. Bu tür birleşmeler iki tür bağ ile karakterize edilir. Kimyasal bağ ve moleküllerarası bağ (Tager, 1978). Her iki tür bağın polimerde bulunması iki tür yapının oluşmasına neden olur: 1. Kimyasal Yapı ve 2. Fiziksel yapı. Kimyasal yapının değişmesi ana zinciri oluşturan atom ve moleküllerin çeşidine bağlıdır. Tavlama sürecinde kimyasal yapının değişmesi söz konusu olamaz. Bu süreçte ancak fiziksel yapı değişmektedir. Deneysel sonuçlara göre mekanik ve elektrik özelliğinin değişebilir olması fiziksel yapıyla ilgilidir.

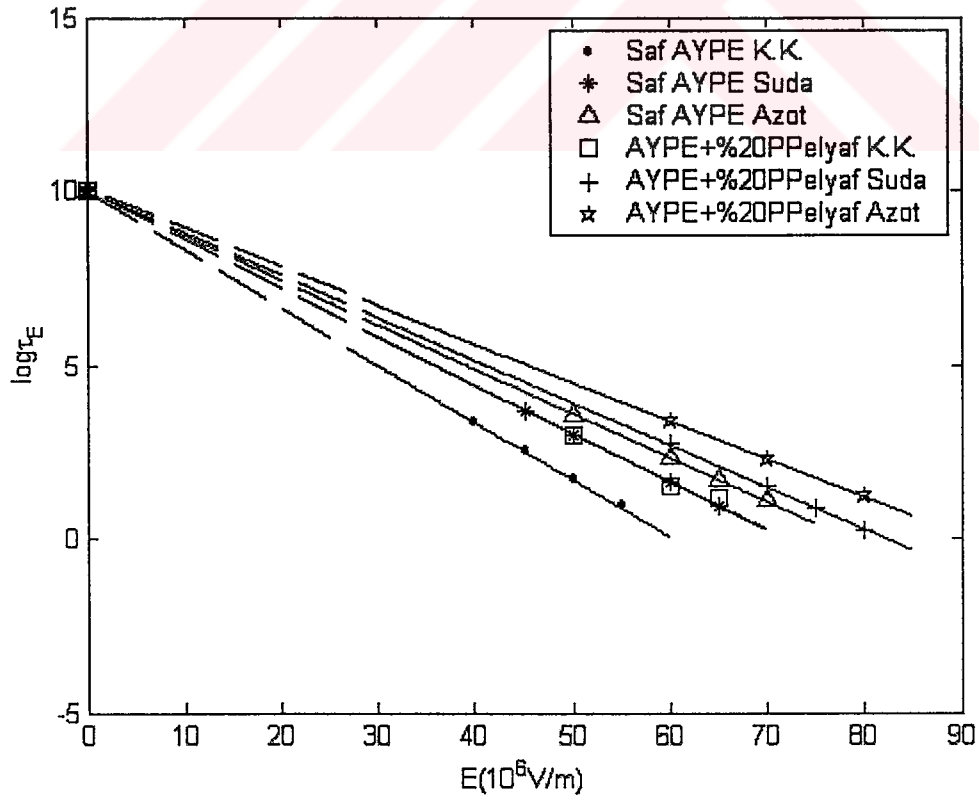
Mikroskobik ölçümlerden (Şekil 4.15-4.16-4.17) alınan sonuçlara göre tavlama olayında soğuma hızının artmasıyla süpermoleküler yapı değişir. Süpermoleküler yapı değişmesinin soğuma hızına bağlılığı polimer örneğimizin özelliklerini etkilemektedir. Yüksek hızda soğutulan polimer örneklerinin moleküler yapısını oluşturan küresel kristallerin boyutunun küçük ve sayısının fazla olması küresel kristal yüzeyinin temasını arttırmakla karşılıklı etkileşme iyileşmektedir. Sayısı az ve boyutu büyük küresel kristallerin yüzeyi iyi temasta olmadığından karşılıklı etkileşme azalır. Küresel kristal yapı bir merkezden başlayarak radyal yönde ilerleyen çok sayıda kristal bölgelerden oluşmaktadır. Küresel yapı, yönlendirilmiş ve düzenli bir yapıya sahiptir. Küresel kristallerin boyutu birkaç mikron ile 0,1mm arasındadır.

Mekanik ve elektrik özellikleri ise bu karşılıklı etkileşmeye bağlıdır. Sayısı fazla ve boyutu küçük olan küresel kristallerin yüzey etkileşmesinin iyi olmasından dolayı mekanik ve elektrik dayanımı düşük hızlı soğumaya göre daha fazladır.

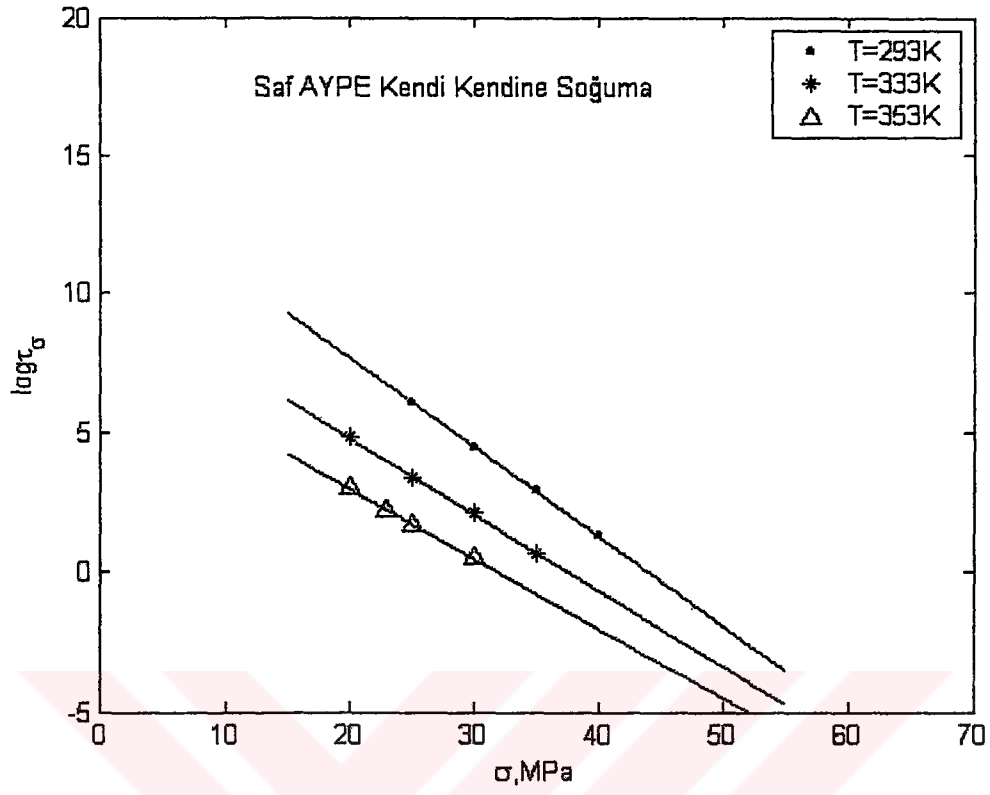




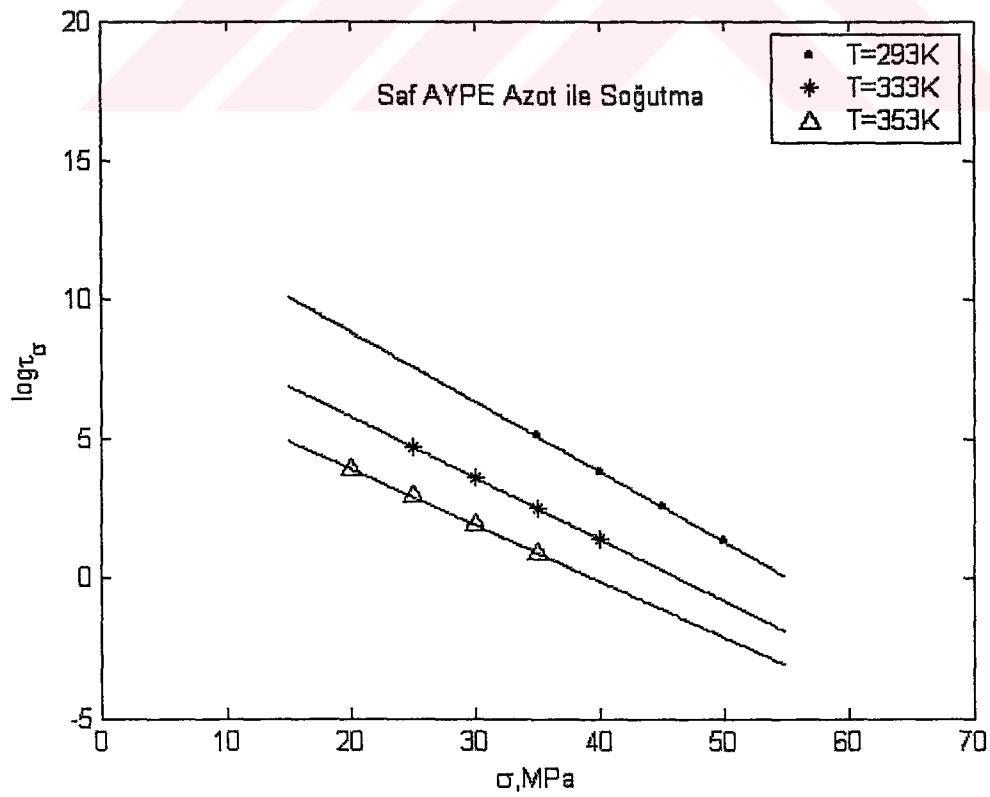
Şekil 4.1 Saf AYPE ve AYPE+%20PPelyaf kompozitinin mekanik kopma yaşam ömrünün mekanik gerilmeye bağlılığı.



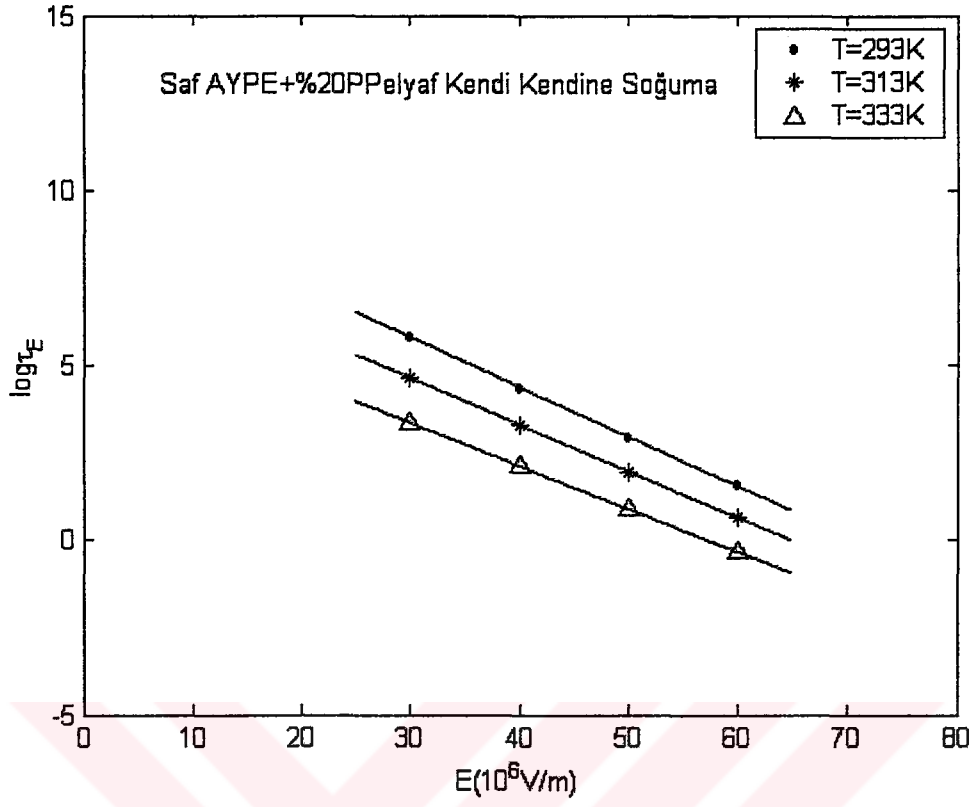
Şekil 4.2 Saf AYPE ve AYPE+%20PPelyaf kompozitinin elektrik delinme yaşam ömrünün elektrik alan şiddetine bağlılığı.



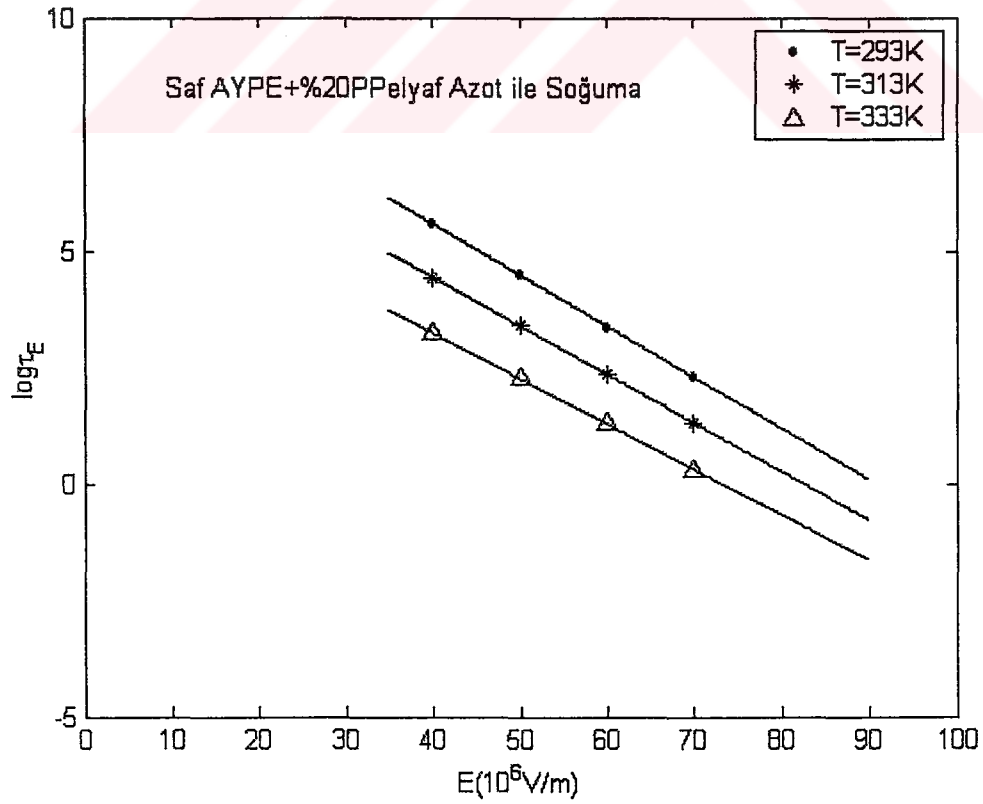
Şekil 4.3 Saf AYPE kendi kendine soğuma örneğinin farklı sıcaklıklarda mekanik kopma yaşam ömrünün mekanik gerilmeye bağlılığı.



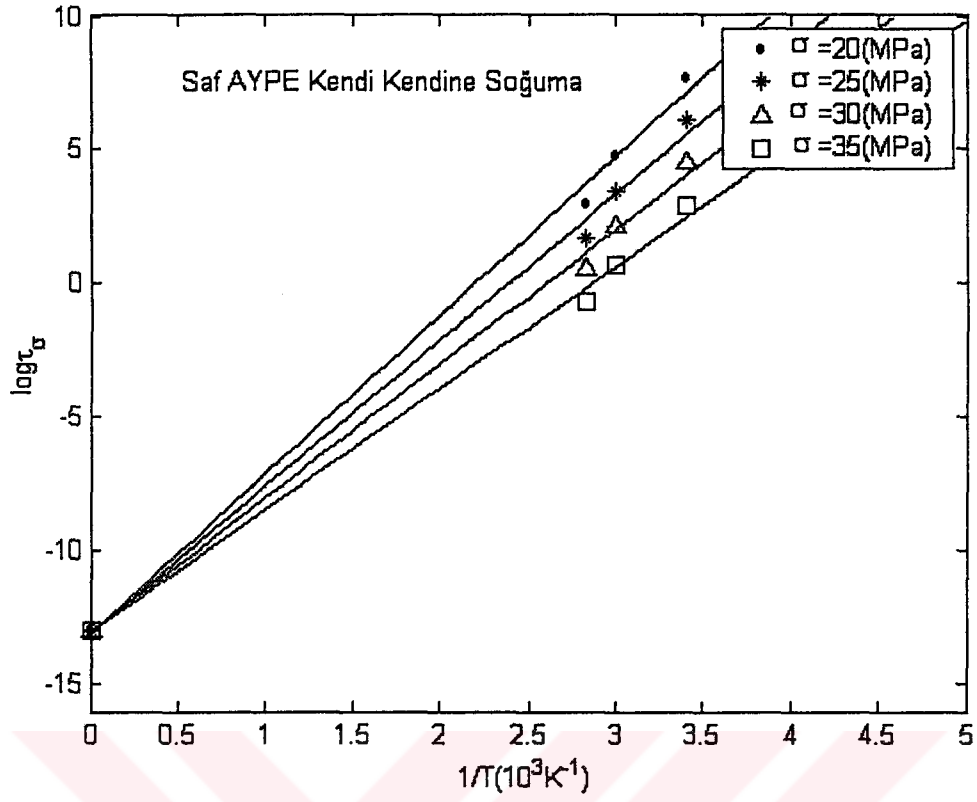
Şekil 4.4 Saf AYPE azot ile soğuma örneğinin farklı sıcaklıklarda mekanik kopma yaşam ömrünün mekanik gerilmeye bağlılığı.



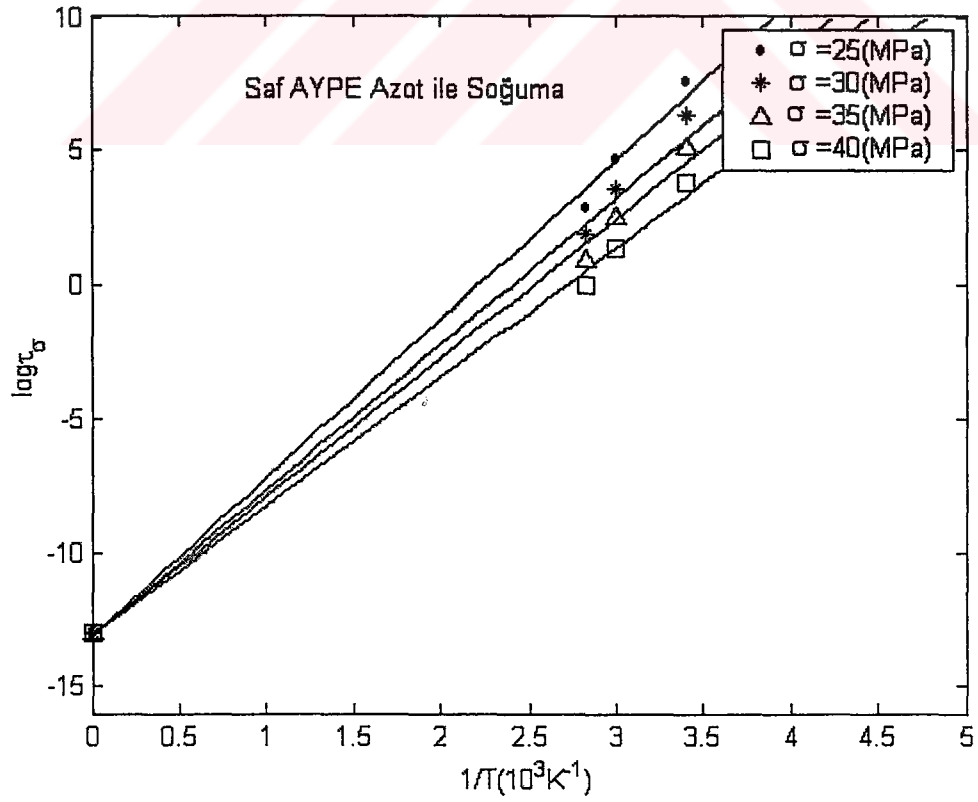
Şekil 4.5 Saf AYPE+%20PPelyaf kendi kendine soğuma örneğinin farklı sıcaklıklarda elektrik delinme yaşam ömrünün elektrik alan şiddetine bağlılığı.



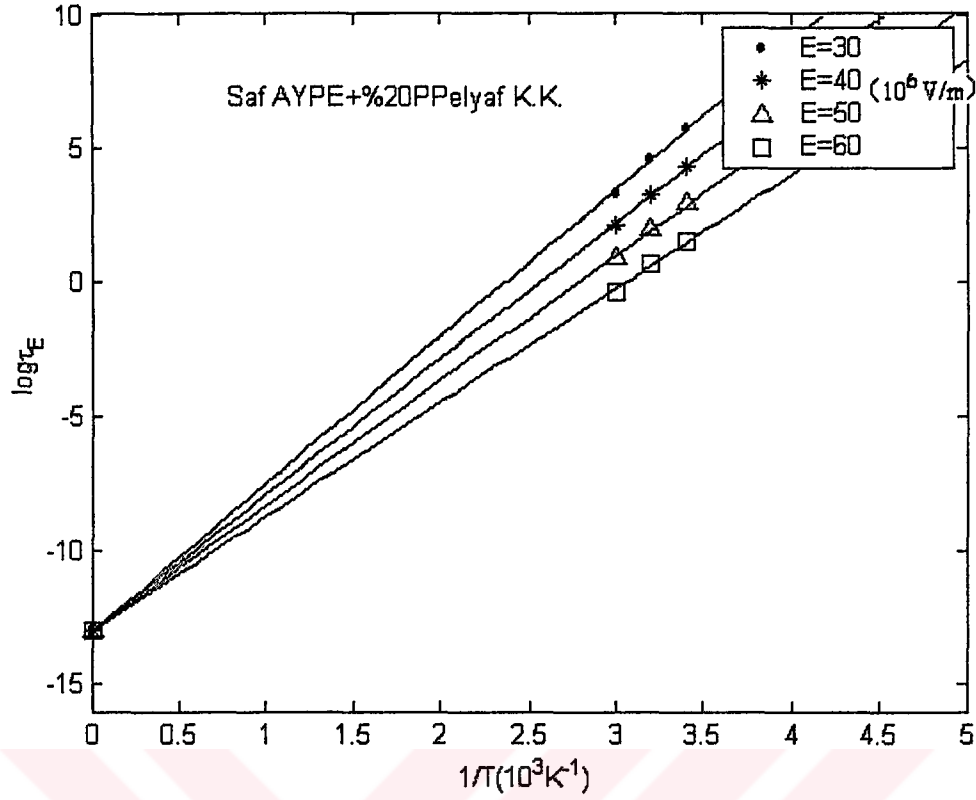
Şekil 4.6 Saf AYPE+%20PPelyaf azot ile soğuma örneğinin farklı sıcaklıklarda elektrik delinme yaşam ömrünün elektrik alan şiddetine bağlılığı.



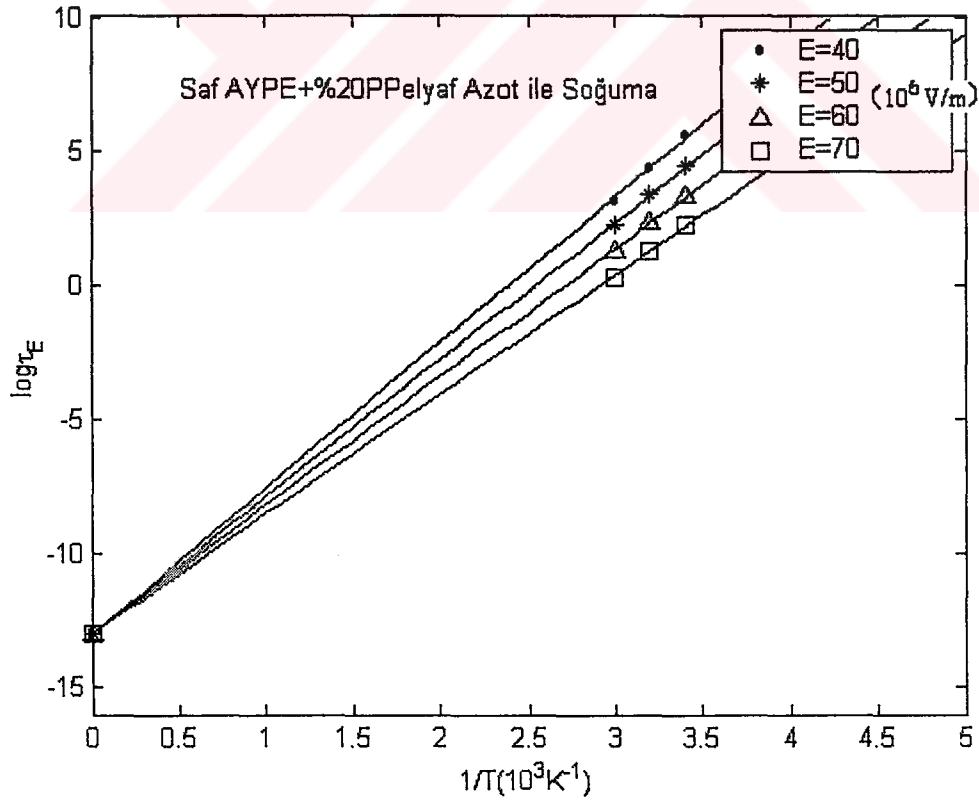
Şekil 4.7 Saf AYPE kendi kendine soğuma örneğinin farklı mekanik gerilimlerde kopma yaşam ömrünün $1/T$ orantılılığı.



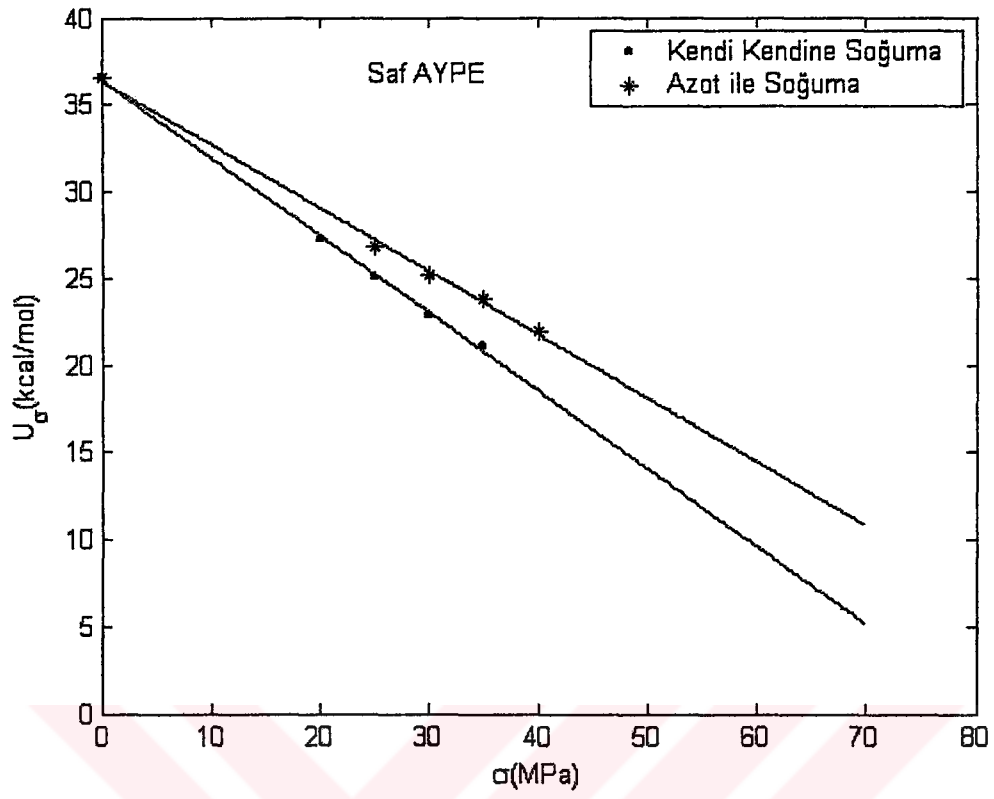
Şekil 4.8 Saf AYPE azot ile soğuma örneğinin farklı mekanik gerilimlerde kopma yaşam ömrünün $1/T$ orantılılığı.



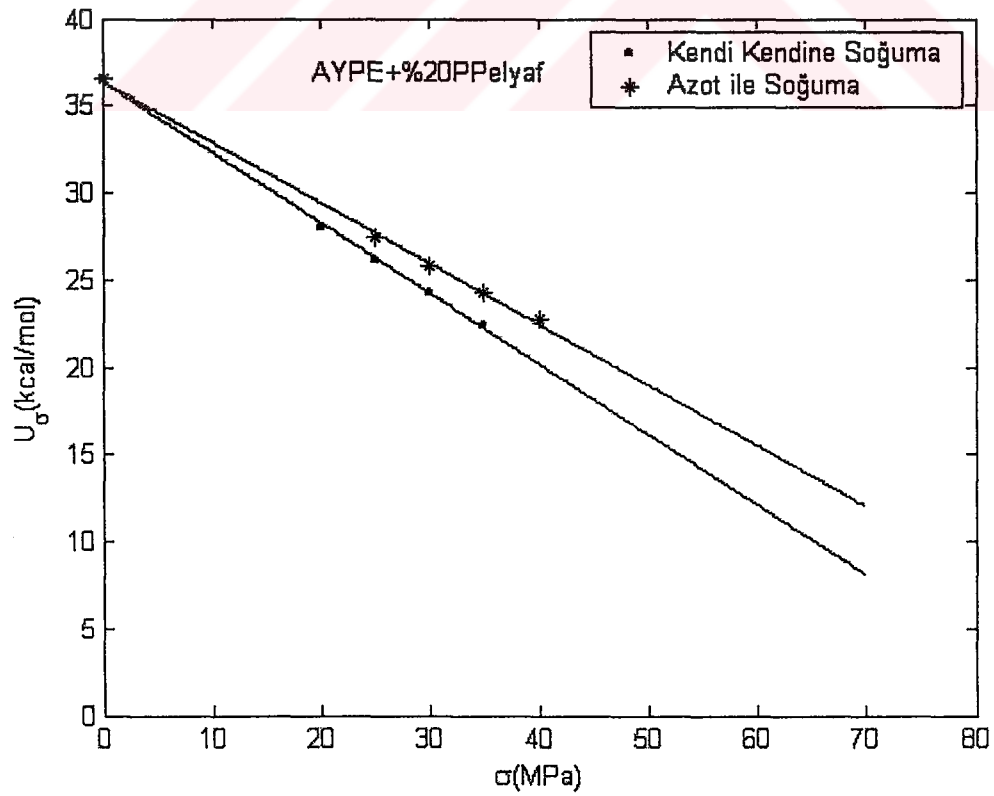
Şekil 4.9 Saf AYPE+%20PPelyaf kendi kendine soğuma örneğinin farklı elektrik alanlarda elektrik delinme yaşam ömrünün $1/T$ orantılılığı.



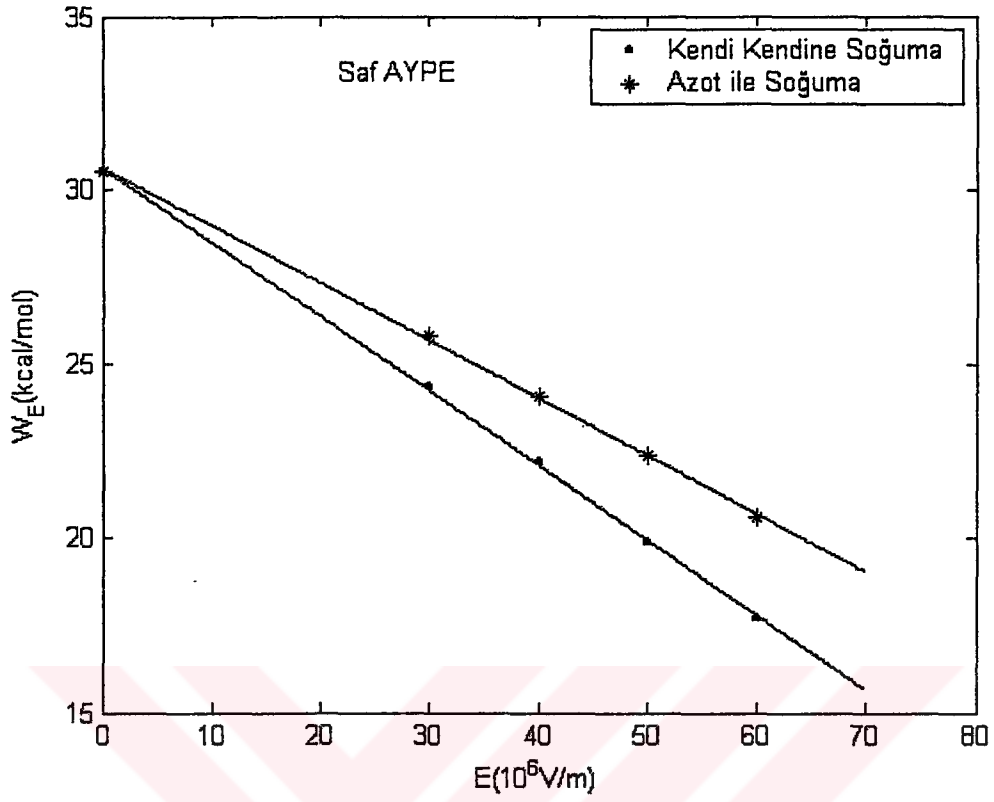
Şekil 4.10 Saf AYPE+%20PPelyaf azot ile soğuma örneğinin farklı elektrik alanlarda elektrik delinme yaşam ömrünün $1/T$ orantılılığı.



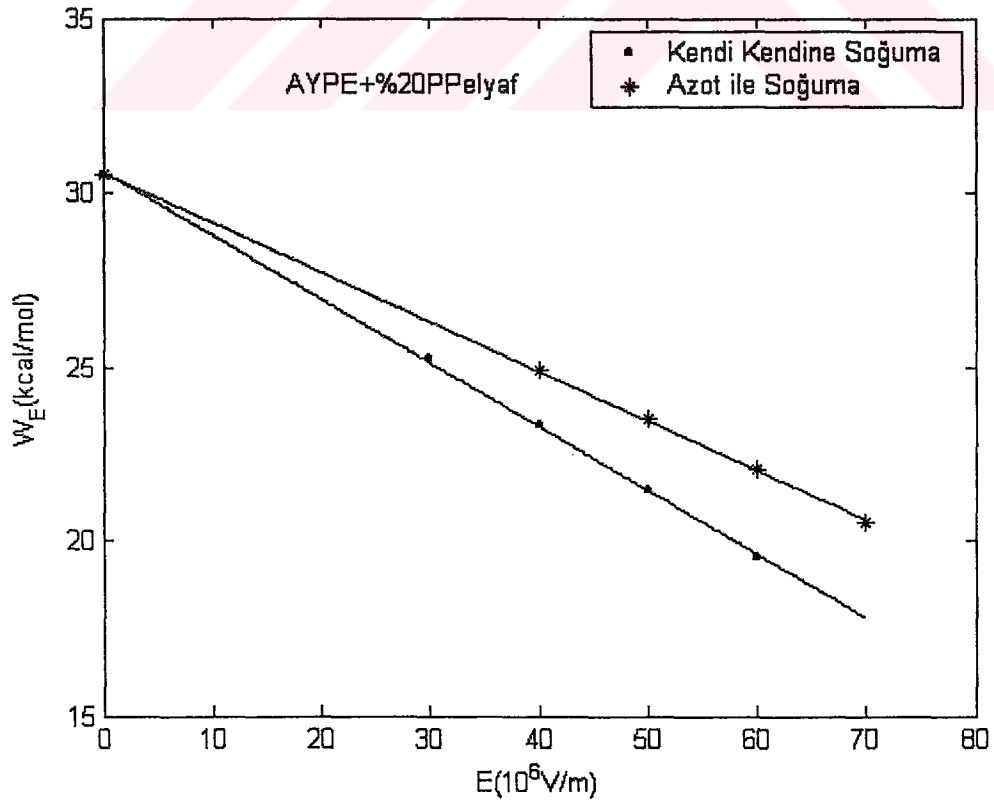
Şekil 4.11 Saf AYPE için kırılma aktivasyon enerjisinin σ 'ya bağlılığı.



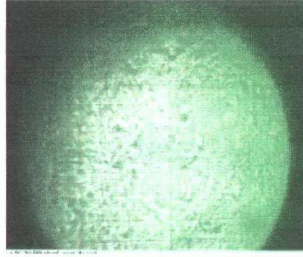
Şekil 4.12 AYPE+%20PPelyaf için kırılma aktivasyon enerjisinin σ 'ya bağlılığı



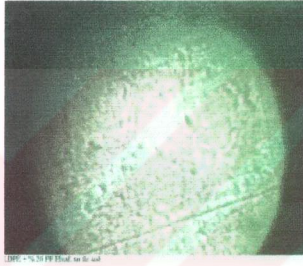
Şekil 4.13 Saf AYPE için elektrik delinme aktivasyon enerjisinin elektrik alana bağlılığı.



Şekil 4.14 AYPE+%20PPelyaf için elektrik delinme aktivasyon enerjisinin elektrik alana bağlılığı.



Şekil 4.15 AYPE+%20PPelyaf azot ile soğuma örneğinin polarizasyon mikroskobu resmi.



Şekil 4.16 AYPE+%20PPelyaf su ile soğuma örneğinin polarizasyon mikroskobu resmi.



Şekil 4.17 AYPE+%20PPelyaf kendi kendine soğuma örneğinin polarizasyon mikroskobu resmi.

5. SONUÇLAR

Hem saf hem de katkılı (%20 PP elyaf) olan AYPE'nin mekanik (σ) ve elektrik (E) yıpranmaları incelenmiş ve yıpranma mekanizması termofluktuasyon kavramı ile açıklanmıştır. Tavlama sürecine bağlı olarak bu örneklerde yaşam ömrü ($\log \tau$)'nın σ ve E gerilimlerine bağlılığı ölçülmüştür. Bu sonuçlardan $\sigma=0$ iken mekanik kopma (U_0) ve $E=0$ iken elektrik yıpranma (W_0) aktivasyon enerjisi, yapıya bağlı γ ve χ parametreleri ve atomun titreşim periyodu hesaplanmıştır. Tavlama sürecine bağlı olarak her üç durumda $\tau_0 = 10^{-13}$ s ve $U_0 \cong 153$ kJ / mol , $W_0 \cong 128$ kJ / mol'dur. Yani, tavlama sürecine bağlı olmaksızın tüm örneklerde yıpranma mekanizması aynı olup termofluktuasyon kuramına uygundur. Fakat yapıya bağlı (γ ve χ) parametreler önemli bir şekilde değişir. γ ve χ parametrelerinin değişmesi, malzemenin fiziksel yapısının değişmesi anlamına gelmektedir. Aynı zamanda γ ve χ parametreleri ile mekanik gerilme (σ) ve elektrik alan (E) ters orantılıdır (Çizelge 4.3 ve 4.4).

Tavlama sürecinde soğuma hızına bağlı, olarak farklı fiziksel yapı (süpermoleküler yapı) oluşmasından dolayı, mekanik ve elektrik dayanımı değişmektedir. Boyutu küçük ve sayısı fazla olan küresel kristallerden oluşan malzemeler için σ ve E değerleri büyük, boyutu büyük ve sayısı az olan küresel kristallerden oluşan malzemeler için σ ve E değerleri küçüktür.

KAYNAKLAR

- Akar, A., (1989), Polimer Kimyasına Giriş, İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, İstanbul.
- Aleksandrov, A.P., Zhourkov, S.N., (1933), Brittle Fracture (Rusça), Gosteortekhzizat, Moskova.
- Baysal, B., (1994), Polimer Kimyası, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Boenig, H.V., (1966), Polyolefins: Structure and Properties, Elsevier Publishing Company, New York.
- Callister, D.W., (2000), Materials Science and Engineering an Introduction, John Wiley & Sons, New York.
- 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.
- Emanuel, N.M., Buçacenko, A.L., (1982), Chimiceskaya Fizika Stareniya Stabilizatsi Polimerov (Russian), M.Nauka.
- Fischer, E.W., (1976), "Structure of Amorphous Organic Polymers in Bulk", Proc.Conf. Non-Crystalline Solids, Clausthal-Zellerfeld.
- Flory, P.J., (1969), Statistical Mechanics of Chain Molecules, New York, Wiley.
- Flory, P.J., (1984), Seminar at the polymer laboratory, Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, August 31, Polymer Fracture, Kausch, H.H., (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heildberg.
- Frenkel, Ya.İ., (1975), Kinetic Theory of Liquid, Leningrad, Nauka (in Russian).
- Griffith, A.A., (1921), Phil. Trans. Roy. Soc., 221, p.163, Polimerlerin Fiziko-kimyasının Temelleri (Rusça), H.B.Mikaylov, B.A.Şerşnev, T.A.Şaray (Der.), 1977, Vişşaya Şkola, 212.
- Kargin, V.A., Slonimsky, G.L., (1971), Outlines of the Physical Chemistry of Polymers, 2nd ed., Khimiya, Moscow.
- Keller, A., (1957), Phil.Mag.2, 1171, Polymer Fracture, Kausch, H.H., (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heildberg.
- Kirste, R.G., Kruse, W.A., Schelten, J., (1972), Makromol, Chem. 162, 299, Polymer Fracture, Kausch, H.H., (Der.), 1972, Verlag-Berlin.
- Mamedov, Sh.V., Alekperov, V.A., Özcanlı, Y.L., (1999), "The Comparison of Relaxation Events with Spectroscopic Properties of Polymer Composites with Fibrillar Dopings on the Basis of Low Density Polyethylene and Polypropylene", Macromolecular Symposia, Molecular Order and Mobility in Polymer Systems, 55-69.
- Mamedov, Sh.V., Alekperov, V.A., Lenger, Y., Ören, D., Abasov, S.A., Subaşı, M., Bayramova, R.L., (1997), "Comparison of Spectroscopic and Dynamical-Mechanical Characteristics of Some Polymer Composites on Polypropylene Base", The International Plastics Society, 216-224.

- Mamedov, Sh.V., Alekperov, V.A., Can, N., Özcanlı, Y.L., (2000), "The Comparison of Dynamical and Mechanical Properties of Pure PP and Doped Fiber PP Composites and the Long-Term Effects of Electrical Degradation on This Process", Proceedings of the 8th International Conference on Fibre Reinforced Composites, 597-603.
- Mikaylov, H.B., Şerşnev, B.A., Şaray, T.A., (1977), Polimerlerin Fiziko-kimyasının Temelleri (Rusça), Visşaya Şkola, 212.
- Rosen, S.L., (1993), Fundamental Principles of Polymeric Materials, Second Edition, John Wiley & Sons Inc., New York.
- Saçak, M., (2002), Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Schelten, J., Ballard, D.G.H., Wignall, G.D., Longman, G.W., Schmatz, W., (1976), Polymer 17, 751, Polymer Fracture, Kausch, H.H., (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- Schultz, J., (1974), Polymer Materials Science, Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- Slutsker, A.I., Regel, V.R., (1974), Katı Maddelerin İstikrarının Kinetik Doğası, Moskova.
- Tager, A., (1978), Physical Chemistry of Polymers, English Translation, Mir Publishers.
- Tomaşevskiy, E.E., Slutsker, A.L., (1963), Zav. Lab., 29, 994, Physical Chemistry of Polymers, A. Tager, (Der.), 1978, English Translation, Mir Publishers.
- Yech, G.S.y., (1973), Polymer Prepr., 14, 2, 718, Polymer Fracture, Kausch, H.H., (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heildberg.
- Zhourkov, S.N., Tomaşevskiy, E.E., (1966), Proceeding of the Conference on the Physical Basis of Yield and Fracture, Oxford University Press, London.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	29.04.1978	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1992-1995	Yeni Levent Lisesi
Lisans	1995-1999	Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Fizik Bölümü
Yüksek Lisans	2001-2003	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü

Çalıştığı kurum

2001-Devam ediyor Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Fizik Bölümü Araştırma Görevlisi