

151622

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN EDEBİYAT FAKÜLTESİ**

**ÇAPRAZ BAĞLI ALÇAK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN
MALZEMELERİNDE DİNAMİK-MEKANİK VE
ELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Fizikçi Ümit ALKAN

151622

**FBE Fizik Anabilim Dalı Fizik Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Doç. Dr. Nergis ARSLAN

Yrd. Doç. Dr. Macide ÇANTÜRK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Yeşim Lenger ÖZCANLI

Yeşim

İSTANBUL, 2004

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1 Temel Kavramlar.....	2
2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması	4
2.3 Polimerlerin Stereokimyası ve Fiziksel Yapısı	8
2.3.1 Polimerlerin Stereokimyası	8
2.3.1.1 Konformasyon	8
2.3.1.2 Konfigürasyon	8
2.3.2 Polimerlerin Fiziksel Yapısı.....	10
2.4 Polimerlerde Polimerizasyon Reaksiyonları	14
2.4.1 Basamaklı Polimerizasyon	14
2.4.2 Zincir Polimerizasyonu	15
2.4.2.1 Serbest Radikal Zincir Polimerizasyonu	16
2.4.2.2 İyonik Zincir Polimerizasyonu.....	18
2.5 Polimerlerin Mekanik Özellikleri.....	19
2.6 Polimerlerin Mekanik Özelliklerini Etkileyen Faktörler.....	19
2.6.1 Süper Moleküler Yapıların Etkisi.....	20
2.6.2 Dolgu Maddelerinin Etkisi	20
2.6.3 Çapraz Bağ Yoğunluğunun Etkisi	21
2.7 Polimerlerin Elektrik Özellikleri	21
2.8 Polimerlerde Elektrik Özellikleri Etkileyen Faktörler	23
2.8.1 Stereodüzenliliğin Etkisi	23
2.8.2 Sıcaklık Etkisi.....	23
2.8.3 Dolgu Maddelerinin ve Çapraz Bağ Yoğunluğunun Etkisi.....	23
2.9 Çapraz Bağlanma	24
2.9.1 Çapraz Bağlı Polimerlerin Genel Özellikleri	26
2.9.1.1 İşlenebilirlik ve Isısal Özellikleri	26
2.9.1.2 Mekanik Özellikleri.....	27

2.9.1.3	Elektrik Özellikleri	27
2.9.2	Çapraz Bağların Sınıflandırılması	28
2.9.2.1	Geçici Çapraz Bağlar	28
2.9.2.2	Güçsüz Çapraz Bağlar	28
2.9.2.3	Güçlü Çapraz Bağlar	28
2.10	Çapraz Bağlı Alçak Yoğunluklu Polietilen (XLPE) Malzemeleri	29
2.10.1	Polietilen (PE)	29
2.10.2	Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE)	30
2.10.2.1	AYPE'nin Mekanik Özellikleri	30
2.10.2.2	AYPE'nin Elektrik Özellikleri	31
2.10.3	AYPE'nin Çapraz Bağlanması	31
2.10.3.1	Peroksit ile Çapraz Bağlanma	31
2.10.3.2	Silan ile Çapraz Bağlanma	31
2.10.3.3	Işıma ile Çapraz Bağlanma	33
2.10.4	Silan ve Peroksit Çeşitleri	34
2.10.4.1	Silan Çeşitleri	34
2.10.4.2	Peroksit Çeşitleri	35
3.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
3.1	Örneklerin Hazırlanması	37
3.2	Dinamik-Mekanik Özelliklerini Ölçme Yöntemi	37
3.3	Elektrik Alan Altında Ani Delinme ve Yaşam Süresi Tayini	41
4.	DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	42
	KAYNAKLAR	53
	ÖZGEÇMİŞ	54

SİMGELİSTESİ

$\overline{M}_n$	Sayısal ortalama molekül kütlesi
$\overline{M}_w$	Kütlece ortalama molekül kütlesi
$\overline{X}_n$	Ortalama polimerleşme derecesi
τ	Yaşam süresi
σ	Gerilim kuvveti
γ	Yapısal duyarlık parametresi
ν_0	Atomların titreşim hareketlerinin frekansı
V_α	Bir atomun hacmi
k	Boltzman sabiti
R	Evrensel gaz sabiti
χ	Elektrik iletkenliği
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı



KISALTMA LİSTESİ

PE	Polietilen
PP	Polipropilen
AYPE	Alçak Yoğunluklu Polietilen
YYPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
PVC	Polivinil Klorür
XLPE	Çapraz Bağlı Alçak Yoğunluklu Polietilen
PEXa	Peroksit ile Çapraz Bağlı Alçak Yoğunluklu Polietilen
PEXb	Silan ile Çapraz Bağlı Alçak Yoğunluklu Polietilen
PEXc	Işıma ile Çapraz Bağlı Alçak Yoğunluklu Polietilen



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Polimer bir yapıya örnek: Polietilen (PE) (Akyüz, 1998).....	3
Şekil 2.2	Bir polimer örneğinde molekül ağırlığı dağılımı (Billmeyer, 1984)	4
Şekil 2.3	(a) Amorf ve Kristalin Polimer (Saçak, 2002), (b) Yönlenmiş Polimerler (Savaşçı vd., 1998).....	8
Şekil 2.4	Aktif poli(etil akrilat) zincirine bir etil akrilat monomeri iki türlü katılabilir. Bunlar, baş-baş ve baş-kuyruk katılmasıdır. (Saçak, 2002).....	9
Şekil 2.5	Stereodüzenli Polimerler: a) ataktik, b) izotaktik, c) sindiyotaktik (Beşergil, 2003).....	10
Şekil 2.6	Poli(1,4-isopren) cis- ve trans- izomerleri (Tager, 1978)	10
Şekil 2.7	Karbon-karbon zincirinin gerilmiş düzlemsel zigzag modeli (Baysal, 1994)	11
Şekil 2.8	Yarı kristal polimerlerde “saçaklı misel” yapısı (Baysal, 1994).....	12
Şekil 2.9	PE kristallerinin “katlanmış-zincir lamel” yapısı (Baysal, 1994).....	12
Şekil 2.10	Polimerlerin kristal modelleri. M: saçaklı misel, F: katlanmış zincir modeli, O: düzenlenmiş bölge, K: kıvrım, T: bağlantı kısmı, E: gevşek uç (Beşergil, 2003).....	13
Şekil 2.11	Kristalizasyon işlemi, S: başlama, I: birinci ara kademe, I': ikinci ara kademe, C: tamamlanma, N:çekirdek, S: büyüyen sferulit, S: tamamen büyümüş sferulit, B: sferulit-arası sınırı (Beşergil, 2003).....	13
Şekil 2.12	Mekanik dayanıklılığın çapraz bağ yoğunluğuna bağlılığı (Tager, 1978).....	21
Şekil 2.13	Bazı polimerlerin öz dirençlerinin sıcaklığa bağlılığı: 1-poli(vinil asetat); 2-poli(vinil bütiral); 3- poli(vinil formal); 4-poli(vinil metil-acrilat); 5-poli(vinil etilat); 6- polistiren (Tager, 1978).....	22
Şekil 2.14	Çapraz bağlı bir polimer (Tager, 1978)	26
Şekil 2.15	Farklı PE çeşitlerinin moleküler yapıları (Akyüz, 1998).....	29
Şekil 2.16	Peroksit ile AYPE'in çapraz bağlanması (Billmeyer, 1984)	31
Şekil 2.17	Ekstruderin genel yapısı (Pişkin, 1987)	33
Şekil 2.18	AYPE'nin ısıma ile çapraz bağlanması (Billmeyer, 1984).....	34
Şekil 2.19	Dikumil peroksitin genel yapısı (Billmeyer, 1984)	36
Şekil 3.1	İnce XLPE filmlerinin yapımında kullanılan kalıp.....	37
Şekil 3.2	Cama benzer polimerin boyun oluştuğunda ki σ 'nın $\%e$ 'ye bağlı grafiği Tager, 1978)	38
Şekil 3.3	Polimer Fiziği Araştırma (PFA) Laboratuvarında bulunan manivela cihazının şeması	39
Şekil 3.4	PFA Laboratuvarında elektrik ani delinme ve yaşam süresini bulmak için kullanılan cihaz	41
Şekil 4.1	PEXb örneklerinde σ 'nın $\%$ silan oranına bağlılığı.	45
Şekil 4.2	XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda mekanik gerilim altındaki yaşam süresinin mekanik gerilmeye (σ) bağlılığı.	46
Şekil 4.3	XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda elektrik gerilim altındaki yaşam süresinin elektrik alan şiddetine (E) bağlılığı	46
Şekil 4.4	XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda mekanik gerilim altındaki yaşam süresinin $1/T$ 'ye bağlılığı.....	47
Şekil 4.5	XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda elektrik gerilimi altındaki yaşam süresinin $1/T$ 'ye bağlılığı.....	47
Şekil 4.6	XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda kopma aktivasyon enerjisinin σ 'ya bağlılığı	49
Şekil 4.7	XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda elektrik delinme aktivasyon enerjisinin E'ye bağlılığı	50

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Bazı Polimerlerin Elektriksel Direnç Özellikleri (Pişkin, 1987)	23
Çizelge 2.2 PE'lerin yoğunluğa bağlı sınıflandırılması (Ezdeşir vd.,1999).....	30
Çizelge 2.3 Termoplastiklere katkı maddeleri olarak kullanılan başlıca peroksitler (Billmeyer, 1984)	36
Çizelge 4.1 AYPE ve XLPE örneklerinin dinamik-mekanik ve elektrik özelliklerini belirleyen parametreler.....	51



ÖNSÖZ

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

Yüksek lisansa başladığımda beni polimer fiziğine yönlendiren ve çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Fizik Bölümü Başkanımız sayın hocam Prof.Dr. Emel Çingir'ya teşekkür ederim.

Bu çalışmada tez yöneticiliğimi üstlenen, deneylerimin yapımında tecrübeleriyle bana yol gösteren ve her zaman yardımcı olan sayın danışmanım Yrd.Doç.Dr. Yeşim Lenger Özcanlı'ya teşekkür ederim.

Polimer Fiziği Araştırma Labaratuvarı'ndaki çalışmalarım sırasında bana çalışma ortamı hazırlayan ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Doç.Dr. Vilayet Alekberov'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında bana önemli ölçüde destek olan, her türlü yardımlarından faydalandığım Yrd.Doç.Dr. Macide Cantürk'e, Araş.Gör. Mehmet Arif Kaya'ya, grubumuza ve manevi desteklerinden dolayı arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

ÖZET

Bu çalışmada, peroksit ile çapraz bağlanmış olan alçak yoğunluklu polietilen (XLPE) malzemelerinin dinamik-mekanik ve elektrik özellikleri ve silanla çapraz bağlanmış olan alçak yoğunluklu polietilen (PEXb) malzemelerinin dinamik-mekanik özellikleri incelenmiştir.

Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE)'nin %1.55 oranında silan ile çapraz bağlandığında mekanik ve elektrik dayanımının maksimum değer aldığı ve daha yüksek silan oranlarıyla çapraz bağlandığında ise bu dayanımlarının düştüğü gözlenmiştir. Bununla birlikte, % 0.75 oranında dikumil peroksit ile çapraz bağlandığında mekanik ve elektrik dayanımının maksimum değer aldığı gözlenmiştir.

Tez sonuçları endüstride boru ve elektrik kablo üretimi süreçlerinde uygulanmaktadır. Son zamanlarda, polimerlerin mekanik ve elektrik dayanımı arttırmak için bu tür çalışmalar yaygın bir biçimde artmaktadır.

Anahtar kelimeler: Polietilen, Çapraz bağlanma, Dayanıklılık, Termofluktuasyon, Makromolekül



ABSTRACT

In this thesis, dynamic-mechanical and electrical properties of peroxide crosslinking low density polyethylene (XLPE) materials, and dynamic-mechanical properties of silane crosslinking low density polyethylene (PEXb) materials was investigated.

It was observed mechanical strength of low density polyethylene (LDPE) materials crosslinking (%1.55 in ratio) with silane has been increased. However, the mechanical strenght for higher the ratio of thatwas decreased. In addition, mechanical and electrical strength of LDPE materials crosslinking (%0.75 in ratio) with dicumyl peroxide has reached the maximum value.

The results of this research can be applied to the industrial area of the production proceses pipes and electrical cables. Recently, research in this area has been increased ro improve mechanical and elektrical strength of polymers.

Keywords: Polyethylene, Crosslinking, Strength, Thermofluktuation, Macromolecular



1. GİRİŞ

Polimerler çok eski zamanlardan bu yana insanoğlunun yaşamında kullanılan malzemelerdir. Günümüzde çeşitli amaçlarda (boru ve elektrik kabloları üretiminde, araba ve uçakların yedek parça üretiminde, vb.) kullanılmaktadır. Bu kadar geniş bir kullanım alanları olan polimerlerin yapılarında kullanım alanlarına bağlı olarak çeşitli dış faktörlerin (UV ışınları, nem, sıcaklık, yük, vb.) etkisiyle bozunmalar oluşabilmekte ve bu da polimerin yaşam süresini önemli derecede etkilemektedir. Dolayısıyla, kullanım alanlarına bağlı olarak polimerlerden daha iyi performans (yani dayanım) elde edebilmek amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Kaynaklarda polimerlerin özelliklerine ve kullanım şartlarına bağlı olarak dayanımlarını artırılması için geliştirilen bir çok yöntemden bahsedilmektedir. Bu yöntemlerin başlıcaları elektrik ve mekanik dayanımları arttırmak için polimerlere katılan dolgu maddelerinin etkisi, lineer zincirli polimerde yönlenmenin etkisi, çapraz bağ yoğunluğunun etkisi, vb. olarak sıralanabilir.

Yukarıda bahsedilen bilgiler ışığında alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) malzemelerinin çapraz bağlanmaları sonucunda malzemenin elektrik ve mekanik özelliklerine etki eden yıpranma mekanizmaları incelenmiştir.

Tez konusu da buna bağlı olarak “Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE) Malzemelerinde Dinamik-Mekanik ve Elektrik Özelliklerinin İncelenmesi” olarak formüle edilmiş olup, amacı ise özellikle boru ve kablo üretiminde bulduğumuz sonuçların doğruluğunu kanıtlayarak endüstriye katkıda bulunacak şekilde seçilmiştir

2. GENEL BİLGİLER

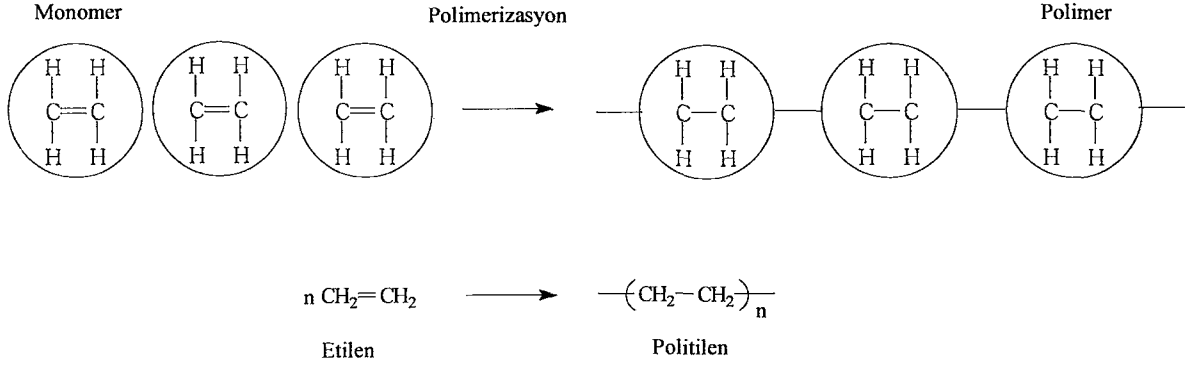
2.1 Temel Kavramlar

Polimer kelimesi Yunanca'da çok anlamına gelen “polus” ve parça anlamına gelen “meros” kelimelerinden türetilmiş “çok parça” anlamına gelen bir kelimedir. Polimer molekülleri bileşim ve yapı bakımından birbirinin aynısı olan çok sayıda grupların kendi aralarında kovalent bağlarla bağlanması ile meydana gelirler. Polimerlere bazen yüksek molekülü bileşikler ya da makromoleküller de denilmektedir. Bu, polimerlerin molekül kütlelerinin çok büyük olmasıyla ilgilidir. Polimerlerin molekül kütleleri on ve yüz binlerle hatta bazı hallerde milyonlarla ifade edilebilir.

Polimerler, canlı ve cansız doğada çok yaygın olarak kullanılan maddelerdir. İnsanlar yüzyıllar boyunca bu maddelerden bileşimleri ve yapıları hakkında yeterli bilgilere sahip olmadan barınma, beslenme, ulaşım, giyinme hatta eğlence gibi çeşitli amaçlar için kullanılmışlardır. En basitinden polimerlerin kullanımına örnek olarak gıda malzemelerinin taşınması ve depolanması, terilen bir takım elbise, poliester bir gömlek, polistiren bir diş fırçası, saydam bir plastik boru, röntgen filmi, vb. verilebilir. Hatta son zamanlarda canlı organizmaya uyumlu bazı polimerlerden mavi kan adıyla yapay kan yapma, hücre geliştirme çalışmaları bile vardır.

Bütün bunlara rağmen polimerlerle ilgili bir çok malzemeyi kullanırken günlük konuşmalarımızda polimerin adı bile geçmez. Onun yerine daha çok plastik veya naylon sözcükleri geçer. Plastik kelime olarak şekillenebilen ve kalıplanabilen malzeme anlamına gelir. Polimer kimyasında ve teknolojisinde plastik terimi ile kastedilen bu değildir. İçine polimer ile birlikte amaca uygun katkı malzemelerinden (dolgu maddesi, anti-oksidant, renklendirici, plastikleştirici, kayganlaştırıcı, vb.) oluşan polimerik malzemenin kalıplanarak şekillendirilmiş kullanıma hazır haline *plastik* denir. Plastik kalıplanmamış haline de *reçine* denir. Polimerler ise uygun fonksiyonel grup içeren ve monomer olarak bilinen küçük ve basit moleküllerin birbirleri ile kimyasal olarak bağlanmasıyla oluşan makromoleküllü maddelerdir.

Uygun fonksiyonel grupları sayesinde kimyasal bağlarla birbirlerine bağlanarak polimeri oluşturan en basit moleküllere *monomer* denir. Monomer birimlerinden başlayarak makromoleküllerin oluşmasına yol açan tepkimelerin tümüne ise polimerleşme tepkimesi ya da sadece *polimerleşme* denir.



Şekil 2.1 Polimer bir yapıya örnek: Polietilen (PE) (Akyüz, 1998)

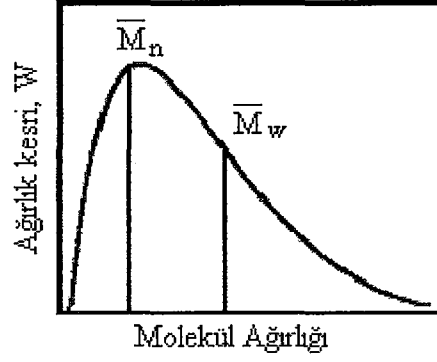
Polimer molekülünde yer alan zincir başına düşen tekrarlanan birimlerin sayısına *polimerleşme derecesi* denir. Sayıca veya kütlece ortalama değer olarak ifade edilir. Örneğin sayıca ortalama polimerleşme derecesi $\overline{X}_n$ olarak gösterilir. Polimerleşme derecesi polimerin kütlesini karakterize eder.

$$\overline{X}_n = \frac{\overline{M}_n}{M} \quad (2.1)$$

olarak basit bir formül ile verilir. Burada $\overline{M}_n$ ve M sırasıyla polimerin ve tekrarlanan birimlerin molekül kütleleridir.

Polimerlerde molekül kütlesi, farklı büyüklüklerde olan yüzlerce binlerce polimer molekülünün tümünü temsil eden kitlesel bir özelliktir. Polimerin molekül kütlesinde birkaç bin mertebesinde olan bir değişiklik polimerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde hiçbir değişmeye neden olamayabilir. Bununla birlikte, polimerler aynı molekül kütlelerine sahip polimer zincirlerinden oluşmayabilir. Aksine, polimer zincirleri değişik boylarda ve şekillerde oldukları gibi molekül ağırlıkları da birbirlerinden farklıdır. Bu nedenle polimer için molekül kütlesi değil ortalama molekül kütlesi ($\overline{M}_n$) ve polimerleşme derecesi değil ortalama polimerleşme derecesi ($\overline{X}_n$) kavramları kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan sayısal ortalama ($\overline{M}_n$) ve kütlece ortalama ($\overline{M}_w$) molekül kütesidir. Sayısal ortalama, polimerin uygun çözeltisinde bulunan polimer zincirlerinin sayısına bağlı olarak yapılan yöntemler ile saptandığından düşük molekül kütleli polimer zincirlerinin bu ortalamaya katkısı daha fazla olmaktadır. Buna karşılık, kütle ortalaması daha çok zincir büyüklüğüne bağlı olarak yapılan yöntemler ile saptandığında bu kez de büyük molekül kütleli polimer zincirlerinin ortalamaya

katkısı daha fazla olmaktadır. Dolayısıyla, $\overline{M}_n$ değerleri daima $\overline{M}_w$ değerlerinden daha küçük olmaktadır. Ancak ideal bir durumda, tüm polimer zincirlerinin aynı büyüklükte olması halinde $\overline{M}_n$ ve $\overline{M}_w$ birbirine eşit olur.



Şekil 2.2 Bir polimer örneğinde molekül ağırlığı dağılımı (Billmeyer, 1984)

Polimerleşme derecesi ve molekül kütlesi, polimer malzemelerinin özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Örneğin, normal koşullar altında gaz halinde bir monomer olan etilen polimerleştiğinde küçük molekül kütlelerinde elde edilen ürünler sıvı halde olur. Molekül kütleleri arttıkça yağimsı, mum halinde ve polimerleşme derecesi iyice arttırılıp 600-1000 değerine ulaştığında katı ve istenilen plastik özellikleri gösteren polimerler elde edilmektedir. (Tager, 1978)

2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler elde edilmelerinde, özelliklerinin incelenmesinde, işlenmelerinde önemli olan çeşitli kriterlere göre sınıflandırılarak belli gruplara ayrılırlar. En basit polimer örneği olan polietilen (PE), etilen monomerlerinin polimerizasyonu sonucu oluşmaktadır. Polimerler birkaç tekrarlanan birim içeren küçük molekül kütleli olanlardan binlerce tekrarlanan birim içeren büyük molekül kütleli olanlara kadar çok geniş bir molekül kütlesi ağırlığına sahiptir. Bu geniş aralık içinde polimerleşme derecesi kriter olarak alındığında, genellikle 10^2 ile 10^5 rakamları oligomerler, polimerler veya makromoleküller arasında sınır değerler olarak öne sürülür. İşte bu aralık içinde ortamdaki monomerlerin 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 *oligomer*, 10^2 den büyük tekrarlanan birim içeren moleküllere ise *makromoleküller* denir. Polimer zincirlerinin çapraz bağlarla birbirine bağlanarak büyük bir kütle haline gelmesi durumunda molekül kütlesi sonsuz olarak alınır ve

bunlar polimerik *jel* olarak adlandırılır.

Polimerler doğal veya sentetik olabilirler. Doğal polimerlerin bazıları ise farklı yapıda değişik birimlerin bir araya gelmesiyle oluşan biyopolimerlerdir. Proteinler, nükleik asitler (DNA, RNA) ve enzimler bu tür doğal polimerlere örnek olarak verilebilir. Doğal polimerlerin modifikasyonu ile elde edilen polimerlere de yarı sentetik polimerler denir. Bunlara örnek olarak, selülozdan elde edilen rejenere selüloz ve diğer selüloz türevleri verilebilir.

Polimerler doğal veya sentetik olmalarına bakılmaksızın kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırılabilir. Buna göre, organik polimerler yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomları içerir. Eğer polimer ana zinciri üzerinde dizili atomların hepsi aynı türden ise bu polimerler homozincir, farklı atomlar ise heterozincir polimerler olarak adlandırılır. Bir atomun polimer ana zinciri üzerinde yer alabilmesi için, öncelikle en az iki değerlikli olması gerekir. Dolayısıyla hidrojen ve halojenler bu nedenle ana zincir üzerinde yer alamaz. Kararlı yapıların elde edilebilmesi için bir başka koşulda ana zincir üzerinde yer alan atomları arasındaki bağ enerjilerinin yeterli olmasıdır.

Organik polimerler kadar yaygın olarak kullanılmayan inorganik polimerlerin ana zincirlerinde karbon atomu yerine periyodik cetvelin IV-VI grup elementleri yer alır. İnorganik polimerlerde ana zincirdeki bağ enerjileri daha yüksektir. Dolayısıyla da bu polimerler daha yüksek ısısal ve mekanik dayanıklılık gösterir. Ana zincirde karbon içermeyen fakat yan zincirlerde karbonlu bileşikler taşıyan polimerler elemento-organik polimerler olarak adlandırılır.

Kimyasal yapıya bağlı olarak polimerler homopolimer ve kopolimer olarak adlandırılır. Tek bir polimer biriminin tekrarlanmasıyla oluşan polimerlere homopolimer denir. Kopolimerler ise polimer zinciri boyunca tekrarlanan monomerler birden fazladır. Yani bu polimerlerde iki veya daha fazla monomer çeşidi vardır ve monomerlerin dizilişlerine göre birkaç farklı biçimde olabilirler.

a) *Rastgele (Random) Kopolimer:*

-A-A-B-A-B-B-B-A-A-B-A-A-A-B-A-A-A- (2.2)

b) *Ardarda (Alternatif) Kopolimer:*

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A- (2.3)

c) *Blok Kopolimer:*



d) *Aşılı (Graf) Kopolimer:*

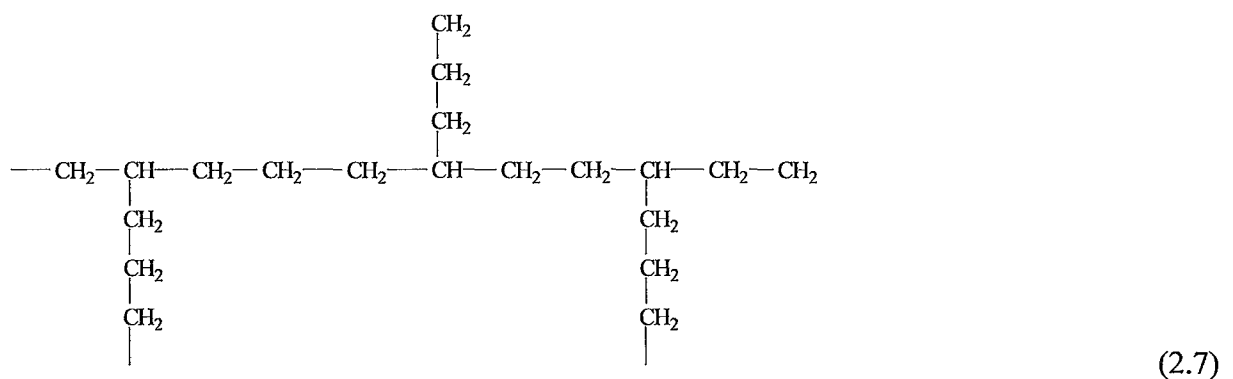


Polimerler, zincirlerin fiziksel yapısına göre doğrusal (lineer), dallanmış zincirli ve çapraz bağlı polimerler olarak üç grupta toplanırlar.

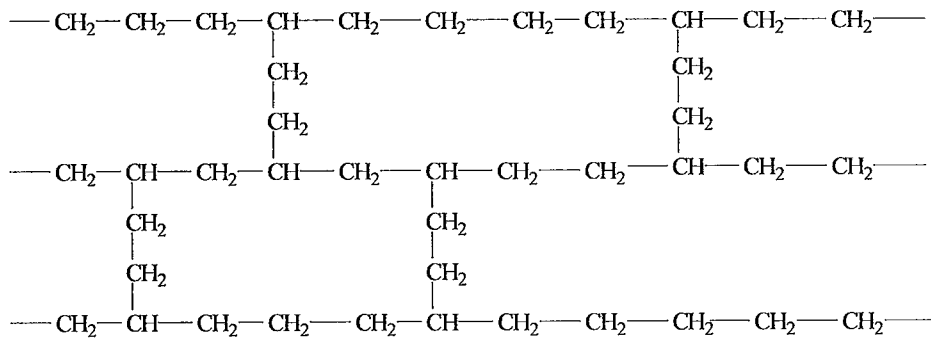
a) *Doğrusal (linear) Polimerler:* Genelde düz zincirli bir polimerin ana iskeleti birbirine tek bağlarla bağlanmış aynı cins atomlardan meydana gelir.



b) *Dallanmış Polimerler:* Dallanmış zincirli bir polimerde, ana iskeleti oluşturan esas atom aynı anda kendi cinsinden atomlar ile kovalent bağ yapmaktadır. Örneğin, dallanmış PE’de karbon atomu aşağıda görüldüğü gibi en az diğer üç karbon atomu ile kovalent bağ yapmıştır.



c) **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 polimere çapraz bağlı polimer denir. Aşağıda PE molekülünde çapraz bağların bağlantı noktaları ve çapraz bağlanmanın şekli açıkça görülmektedir.

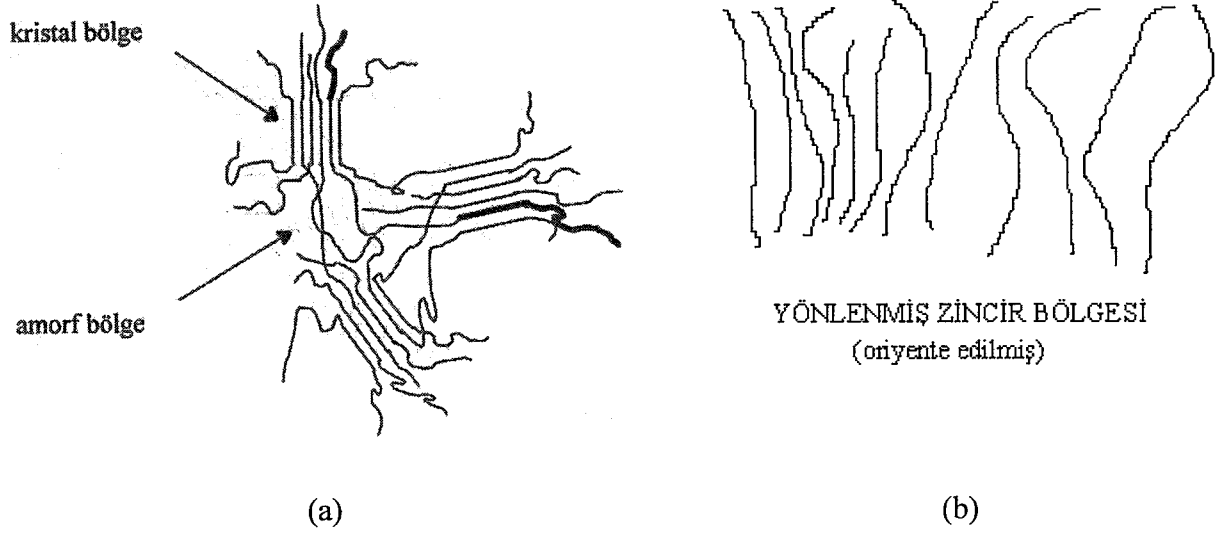


(2.8)

Polimerler sentez yöntemlerine göre de sınıflandırılabilir. Örneğin, ester oluşumu gibi bir kondenzasyon reaksiyonu ile sentez edilen polimerler *kondenzasyon polimerleri* olarak adlandırılır. Eğer, sentez reaksiyonu bir çift bağ açılması ve monomerlerin birbirine, zincir halkaları gibi, katılmasıyla oluşuyorsa bu polimerlere *zincir* veya *katılma* polimerleri denir.

Polimerler işlenme şekillerine, başka bir deyişle ısıya veya çözücülere karşı gösterdikleri davranışlara göre termoplastik ve termoset polimerler olarak ikiye ayrılırlar. *Termoplastikler*, ısı ve basınç altında yumuşar, akarlar ve böylece çeşitli formlarda şekillendirilebilirler. Bunlar doğrusal yapıdadırlar ve tekrar tekrar eritilip şekillendirilebilirler. Yüksek oranda çapraz bağ içeren polimerler ısıtıldıkları zaman termoplastikler gibi yumuşamazlar ve erimezler, hatta tersine sertleşirler. Sıcaklık daha da arttırılırsa doğrudan ısısal bozunmaya uğrarlar. Yani fiziksel olarak parçalanırlar. Bu nedenle, ısıtılınca sertleşen polimerlere ısı ile sertleşen anlamına gelen *termoset* polimerler denir.

Polimerler fiziksel durumlarına göre amorf, kristalin ve çekilerek yönlendirilmiş (oriyente edilmiş) polimerler olarak sınıflandırılabilir. Amorf polimerlerde, polimer zincirleri yapısal bir düzen göstermez. Moleküller arasında kendi kendini tekrar eden, düzenli boşluklar ve mesafeler yoktur. Kristalin polimerlerde ise polimer zincirlerinin bazı bölümleri bir araya gelerek düzenli bir biçimde dizilebilmekte ve moleküller arasında kendi kendini tekrar eden, düzenli boşluklar ve mesafeler oluşabilmektedir. Böylece, polimer yapı içinde üç boyutlu düzenli yapılar meydana gelebilmektedir. Zincir uzunluğu nedeniyle, polimerler diğer küçük molekül ağırlıklı ve kristal yapıdaki klasik organik maddelerin tam düzenli yapısına ulaşamazlar. Zincir dolanmaları, üst üste binmeler, vb. gibi nedenlerle kristallenme derecesi yüksek polimerlerde bile belirli miktarda amorf bölgeler bulunmaktadır.



Şekil 2.3 (a) Amorf ve Kristalin Polimer (Saçak, 2002), (b) Yönlendirilmiş Polimerler (Savaşçı vd., 1998)

Çekilerek yönlendirilmiş polimerler ise, bir polimer maddenin belirli yönlerde gerdirilmesi sonucu, polimer zincirlerinin gerdirme yönüne paralel olarak dizilmesi ile elde edilmektedir. (Tager, 1978)

2.3 Polimerlerin Stereokimyası ve Fiziksel Yapısı

2.3.1 Polimerlerin Stereokimyası

Polimer zincirlerinin üç boyutlu şekillerinin ve zincirlerde bulunan atom veya atom gruplarının zincir boyunca diziliş biçimleri polimer özelliklerini etkilemektedir. Polimer özelliklerini etkileyen bu faktörler konformasyon ve konfigürasyon başlıkları altında toplanabilir. (Saçak, 2002)

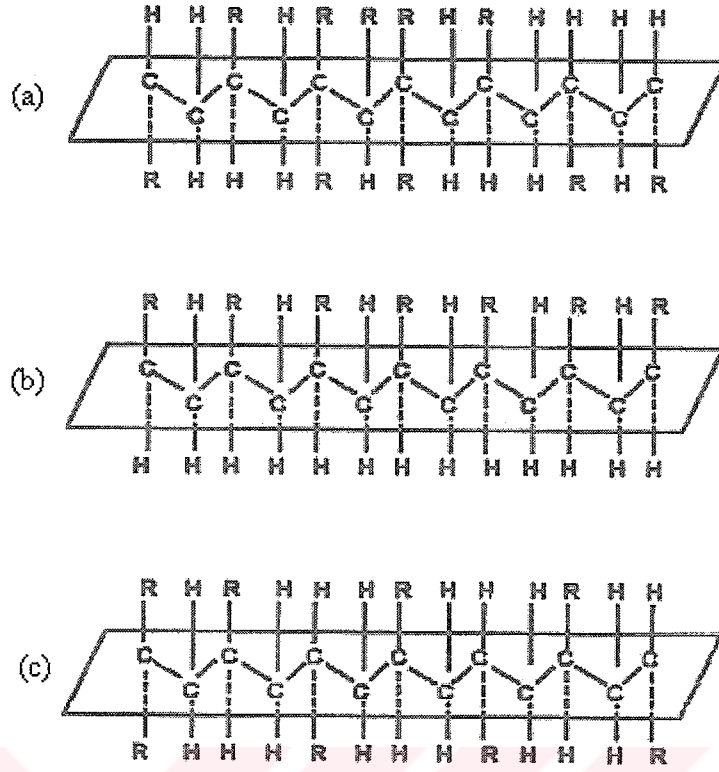
2.3.1.1 Konformasyon

Polimerde konformasyon, zincirlerin bağ kırılmaları olmadan aralarındaki tek bağlar etrafında dönmeleri ve farklı düzenlenmeleri sonucu oluşan yapıları tanımlamaktadır. Örneğin bir polimer zinciri iyice gerdirilerek bir düzlem üzerinde “zig-zag” görünümüne sokulabilir. Aynı zincir, daha az gerilerek bükümlü veya yün yumağı şeklinde bir yapıya sokulabilir.

2.3.1.2 Konfigürasyon

Konfigürasyon, atomların uzayda yerleşmeleri sonucu oluşan ve bu atomların yerlerinin

- a) *Baş-kuyruk ve kuyruk-kuyruk düzenlenmesi* özellikle katılma polimerlerinde karşılaşılan bir konfigürasyon türüdür.



Şekil 2.5 Stereodüzenli Polimerler: a) ataktik, b) izotaktik, c) sindiyotaktik (Beşergil, 2003)

- c) *Geometrik izomerlik* (veya cis-, trans- izomerliği), yapısında çift bağ bulunduran moleküllerde gözlenen izomerlik türüdür. Çift bağı oluşturan her bir karbon atomunda, farklı iki atom veya grup bulunuyorsa ortaya çıkar.



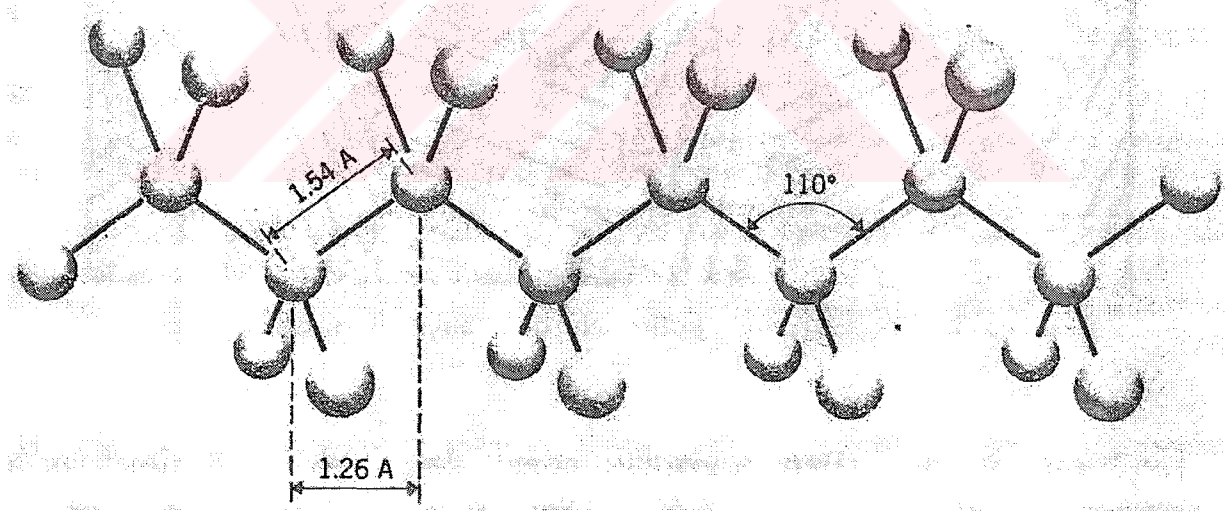
Şekil 2.6 Poli(1,4-isopren) cis- ve trans- izomerleri (Tager, 1978)

2.3.2 Polimerlerin Fiziksel Yapısı

Polimerik bir maddenin özellikleri sadece kimyasal yapısına bağlı olmayıp, 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 şekil ve boyutları ile bir çok elemanın birbirlerine göre aldığı uzaysal düzeni anlatır.

Bir polimerin kimyasal yapısı küçük molekül kütleli maddelerden farklıdır. Uzun zincirli olduklarından dolayı polimerlerin fiziksel yapıları da küçük molekül kütleli maddelerden farklıdır. Küçük molekül 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 molekül kütleli moleküllere sahip olmalarıdır. Örneğin, katı haldeki küçük molekül 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.

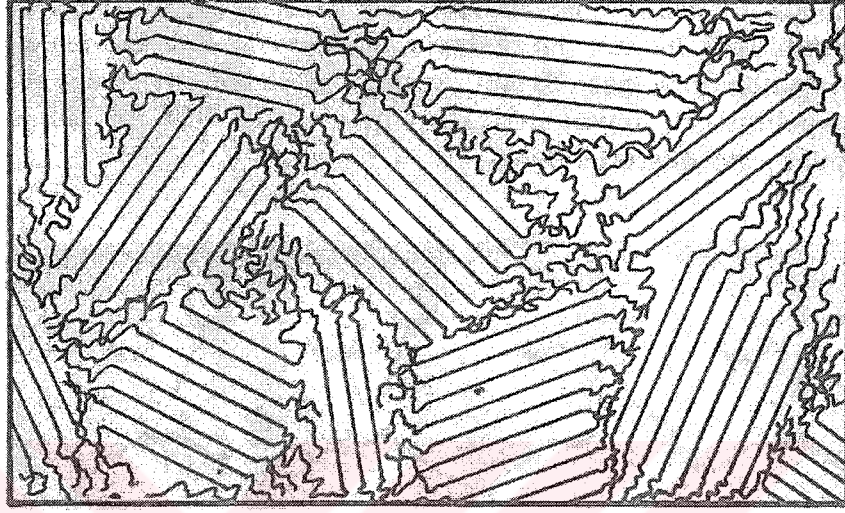
Polimerlerin çoğu, bir kristal katı düzenindeki katıyla viskozitesi çok yüksek sıvı halinin amorf karışımlarından oluşur. Genellikle yinelenen birimlerin küçük ve özdeş olan zincirler bir kristal örgüsüne girebilir. Çeşitli büyüklükteki birimlerin rasgele bağlanması ile elde edilen zincirler ise kristallendirilemez.



Şekil 2.7 Karbon-karbon zincirinin gerilmiş düzlemsel zigzag modeli (Baysal, 1994)

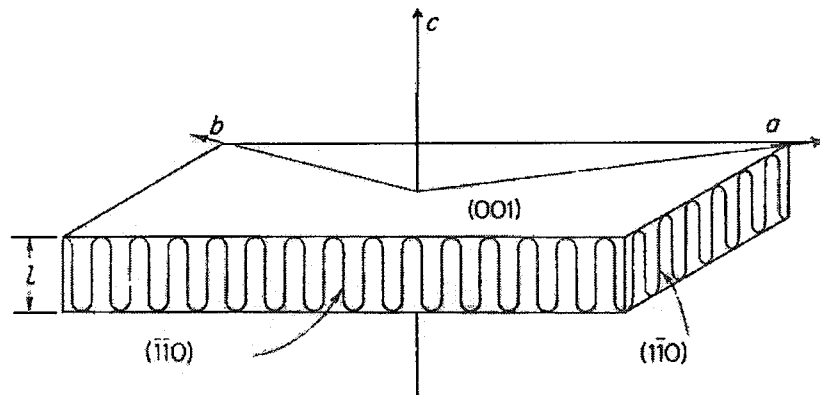
Kristal yapıda zincirler düzlemsel zigzag (Şekil 2.7) bir düzende (PE) bulunabilecekleri gibi bir heliks düzeni (polipropilen) de gösterebilir. Bir katı polimerin içinde kristallerin büyüklüğü, biçimi ve yerleşme düzeni *morfoloji* (morfo=şekil, loji=bilim) teriminin kapsamına girer.

Erimiş halde bulunan bir polimer soğutularak kristallendirilmesi sonucu elde edilen katının yoğunluğu, amorf polimerin yoğunluğu ile kristalin birim hücre boyutlarından hesaplanan kuramsal yoğunluğu arasında bir değer alır. Bu durumu açıklamak için 1930 yıllarında geliştirilen *saçaklı misel* (Şekil 2.8) modelinden yararlanılmıştır. Buna göre, katı polimerde kristal ve amorf bölgeler iki ayrı faz oluşmaktadır.



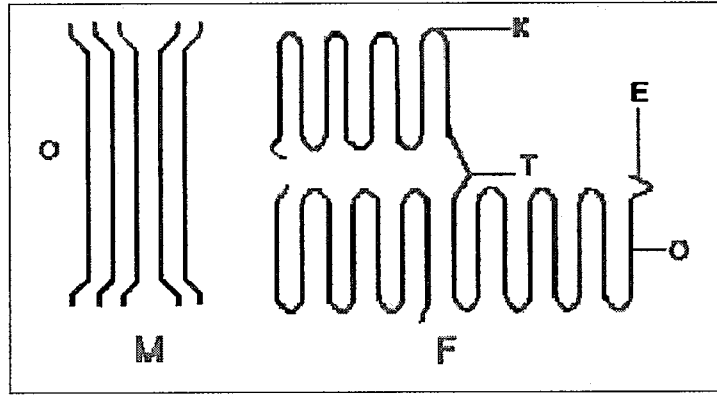
Şekil 2.8 Yarı kristal polimerlerde "saçaklı misel" yapısı (Baysal, 1994)

1957 yılında PE seyreltik çözeltisinden *tek kristaller* halinde kristallendirilmiştir. Şekil 2.9'da *katlanmış zincir lamel* modeli denilen bu yapıda, polimer zincirleri öne ya da arkaya doğru katlanarak kristale yerleşir. (Baysal, 1994)

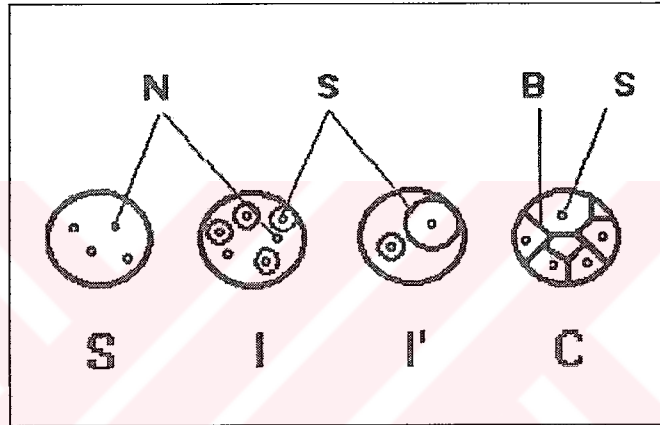


Şekil 2.9 PE kristallerinin "katlanmış-zincir lamel" yapısı (Baysal, 1994)

Düzgün katlanan zincirler ince tek kristaller şeklini alırlar; bunlara *lamel* denir. Lamel kalınlığı kristallenme koşullarına bağlıdır. Lameller arasında Şekil 2.10'da da görüldüğü gibi pek çok moleküler bağlanmaların olduğu görülmektedir. Bunlara *lameller arası bağlar* denir.



Şekil 2.10 Polimerlerin kristal modelleri. M: saçaklı misel, F: katlanmış zincir modeli, O: düzenlenmiş bölge, K: kıvrım, T: bağlantı kısmı, E: gevşek uç (Beşergil, 2003)



Şekil 2.11 Kristalizasyon işlemi, S: başlama, I: birinci ara kademe, I': ikinci ara kademe, C: tamamlanma, N: çekirdek, S: büyüyen sferulit, S: tamamen büyümüş sferulit, B: sferulit-arası sınırı (Beşergil, 2003)

Bir yarı kristalin polimer sadece lameller topluluğu değildir. Kristalizasyon işleminde bir polimer eriyiği (Şekil 2.11), kristallenme sıcaklık aralığındaki bir sıcaklığa kadar soğutulur, oluşan çekirdekler (N denilen noktalar) etrafında kristallenme başlar. Yarı kristalin madde çekirdek etrafında büyüyerek *sferulitler* (S) denilen ve polarize optik mikroskopta kürecikler şeklinde gözlenen yapılar meydana gelir. Birbirine bitişik iki sferulitin bir kısmı bir polimerik zincire diğer kısmı ikinci bir polimerik zincire ait olabilir. Böylece sferulit arası bağlar oluşur. Genelde kristal yapıda olamayan amorf polimerik maddeler saydam iken, kristallik ve sferulit oluşumu arttıkça saydamlık azalmakta; giderek opak ve saydam olmayan malzemeler oluşmaktadır. Polimer maddelerdeki kristal yapı ve sferulit oluşumu, metallerdeki kristallenmeyle aynı sonuçları doğurmaktadır. Kristallenme ve sferulit büyüklüğü arttıkça malzeme daha kırılğan hale gelmektedir. (Beşergil, 2003)

2.4 Polimerlerde Polimerizasyon Reaksiyonları

Çok sayıda aynı veya farklı monomerlerin bir kimyasal bileşimle birbirleriyle birleşerek uzun zincirler oluşturmalarına *polimerizasyon* denir. Herhangi bir küçük molekül kütleli bileşiğin monomer olabilmesi ve polimer zincirini oluşturmak üzere birbirleriyle tepkimeye girebilmeleri için o bileşiğin iki veya daha fazla fonksiyonelliğe sahip olması gerekir. Bir monomerde bulunan tepkime verebilecek aktif merkezlerin veya fonksiyonel grupların sayısına *fonksiyonellik* denir.

Polimerler bağ oluşumu mekanizmalarına göre;

1. Basamaklı polimerizasyon
2. Zincir polimerizasyonu

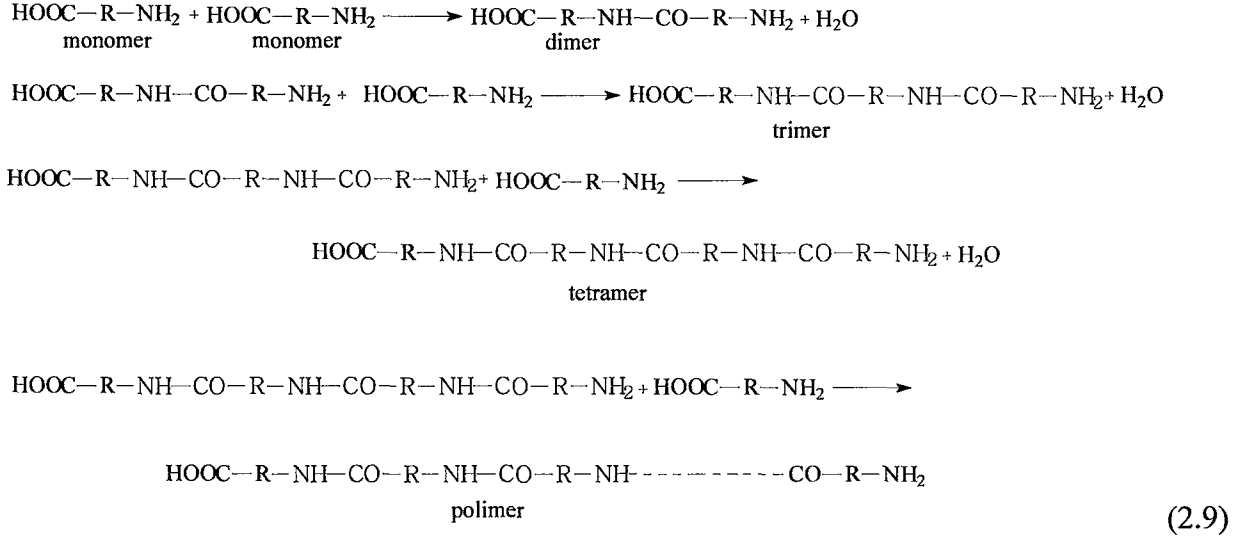
olarak iki temel polimerleşme tepkimesiyle sentezlenir. Bu iki polimerleşme tepkimeleri dışında polimerin sentezinde kullanılan başka polimerleşme tepkimeleri de vardır. Bu tepkimeler mekanizmaları takip ettikleri basamakların özellikleri bakımından zincir ve basamaklı polimerleşmeden genelde farklı değildir. (Beşergil, 2003)

2.4.1 Basamaklı Polimerizasyon

Monomer moleküllerinin kendi aralarında veya dimer, trimer ve tetramer, vb. n-merler ile birleşmesi sırasında, mutlaka bir su, alkol, amonyak gibi küçük molekül kütleli maddeler ayrılır. Bu küçük molekülli maddeler, birleşen iki fonksiyonel gruptan ayrılan atomlardan oluşur. Bunlara kondenzasyon ürünleri denilmektedir. Bu özellikler amino asitlerin basamaklı polimerizasyonlarında açıkça görülmektedir.

Dolayısıyla, birbirinden farklı iki veya daha fazla fonksiyonel grup içeren monomerlerin kovalent bağlar ile birbirleriyle bağlanması ve elementsel bileşimin değişmesi sonucu polimer ve küçük molekülli maddeleri meydana getiren tepkimelere basamaklı polimerizasyon veya kondenzasyon tepkimeleri denir.

Basamaklı polimerizasyonunda, birbirleriyle etkileşen fonksiyonel gruplar aynı monomere veya farklı monomere ait olabilir. Buna göre tepkimeye giren fonksiyonel gruplar aynı monomere ait ise buna homo-basamaklı polimerizasyon, tepkimeye giren fonksiyonel gruplar farklı monomerlere ait ise bunlara da hetero-basamaklı polimerizasyon denir

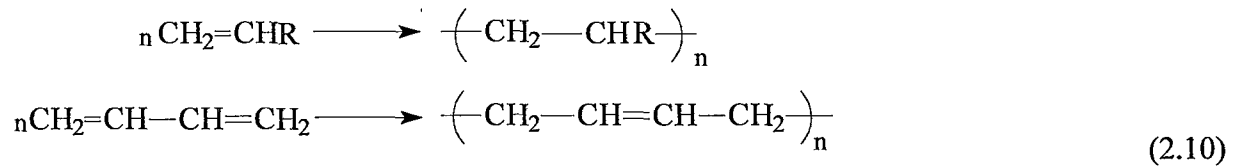


Monomer moleküllerindeki fonksiyonel grupların sayısına bağlı olarak basamaklı polimerleşme tepkimeleri ile farklı zincir yapısında polimer molekülleri meydana gelir. Monomer moleküllerinin fonksiyonelliği, yani monomer başına düşen ortalama fonksiyonel grup sayısı, iki olan monomerler, basamaklı polimerleşme ile *iki boyutlu* veya *düz zincirli polimerler* verir. Monomerlerin birisinin fonksiyonelliği ikiden fazla ise elde edilen polimer *üç boyutlu* veya *ağ yapılı polimer* olur. (Tager, 1978)

2.4.2 Zincir Polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonunun temel özelliği monomer moleküllerinin birbirleriyle birleşince polimer dışında başka bir maddenin oluşmaması ve oluşan polimer molekülünün monomer molekülü ile aynı kimyasal bileşime sahip olmasıdır.

Temel olarak moleküldeki karbon atomları arasında bir veya birden fazla π -bağı bulunan monomerler zincir polimerizasyonu verirler.



Ancak, bazı hallerde π -bağını karbon ile diğer bir atom arasında bulunduran bileşikler de zincir polimerizasyonu verebilir.



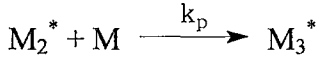
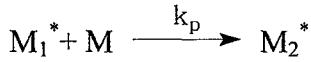
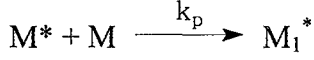
Zincir polimerleşmesinin kuramsal temelleri N.Semyonov tarafından düzenlenmiştir. Zincir polimerizasyonu aktif merkezlerin oluşması, zincir büyümesi ve zincir sonlanması olmak

üzere üç basamakta gerçekleşir. Zincir polimerizasyonunun genel mekanizması aşağıda verilmiştir.

Aktif merkezin oluşması:



Zincir büyümesi:



Zicir sonlanması: Birleşme ile sonlanma,



ve ayrı ayrı sonlanma,



olarak iki şekilde olabilir. Burada, M monomer molekülü; M* aktif merkez; M₁^{*}, M₂^{*}, M₃^{*} ve M_x^{*}, M_y^{*} büyüyen aktif zincirler; M_x, M_y ve M_{x+y} ise polimer molekülleridir.

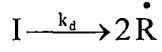
Oluşan aktif merkezlerin serbest radikal veya iyon olmasına göre iki tip zincir polimerleşmesi vardır. (Tager, 1978)

2.4.2.1 Serbest Radikal Zincir Polimerizasyonu

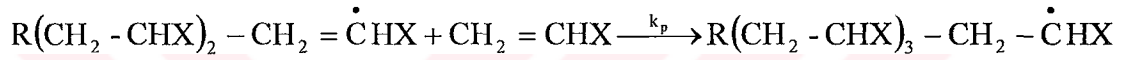
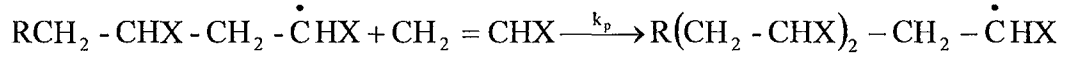
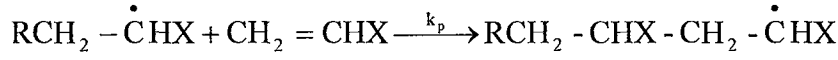
Serbest radikal zincir polimerizasyonunda aktif merkezler çiftleşmemiş elektronlara sahip olan serbest radikallerdir. Serbest radikal zincir polimerizasyonunda, serbest radikallerin tepkimenin başından sonuna kadar varlığını sürdürmektedir. Serbest radikal zincir polimerizasyonunda, her bir monomer molekülünün tepkimeye katılması ile radikal bir monomer birimi kadar uzar. Bu durumda büyümekte olan radikal, monomer molekülünü bağlama yeteneğini kaybedene kadar yani sonlanma meydana gelinceye kadar kendi radikal karakterini korur. Bu radikaller, hem birbirleri hem de ortamda bulunan diğer radikal

tutucuları ile etkileşerek radikallik özelliği olmayan polimer moleküllerini meydana getirirler. Serberst radikal zincir polimerizasyonunun temel basamakları şu şekilde verilir.

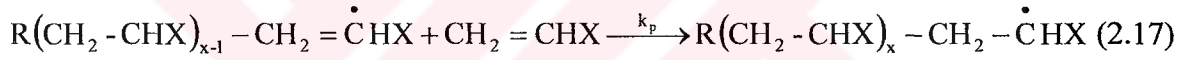
1. *Başlama basamağı:* Bu basamakta başlatıcı molekülü I parçalanarak serbest radikali meydana getirir ve daha sonra o da bir monomere katılarak ilk aktif merkezi oluşturur.



2. *Zincir büyümesi:*

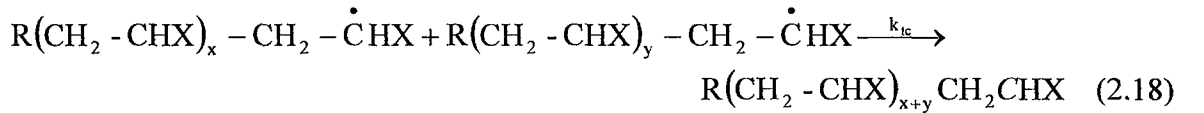


.....

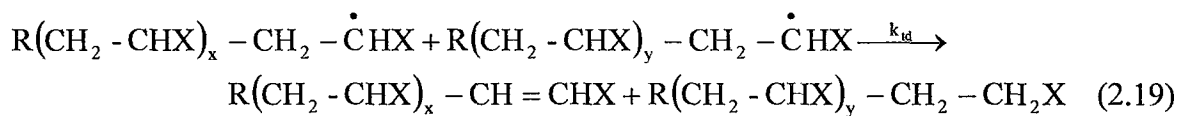


3. *Zincir sonlanması:* Sonlanma temel olarak birleşmeyle ve ayrı ayrı sonlanma olmak üzere iki temel mekanizma ile olur.

Birleşme ile sonlanmada iki makro radikal birleşerek radikallik özelliklerini kaybederler ve daha uzun bir polimer molekülünü meydana getirir.



Ayrı ayrı sonlanmada ise iki makro radikal, birinden diğerine bir hidrojenin transfer olması ile radikallik özelliklerini kaybeder.

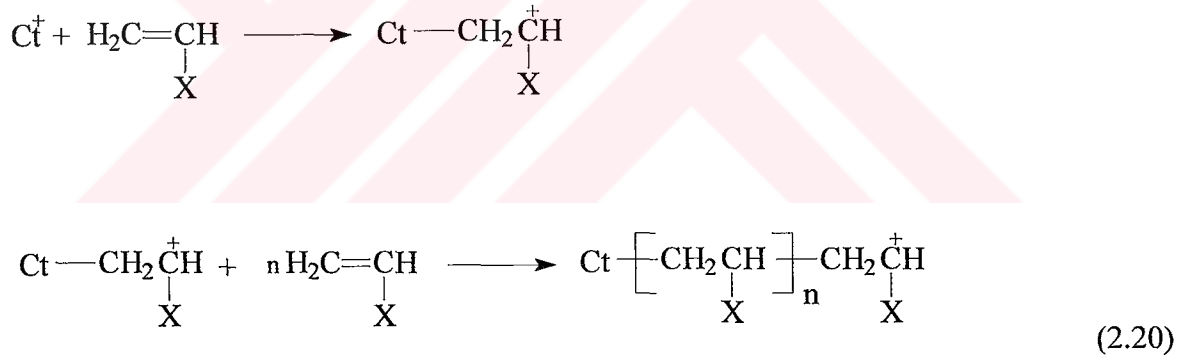


2.4.2.2 İyonik Zincir Polimerizasyonu

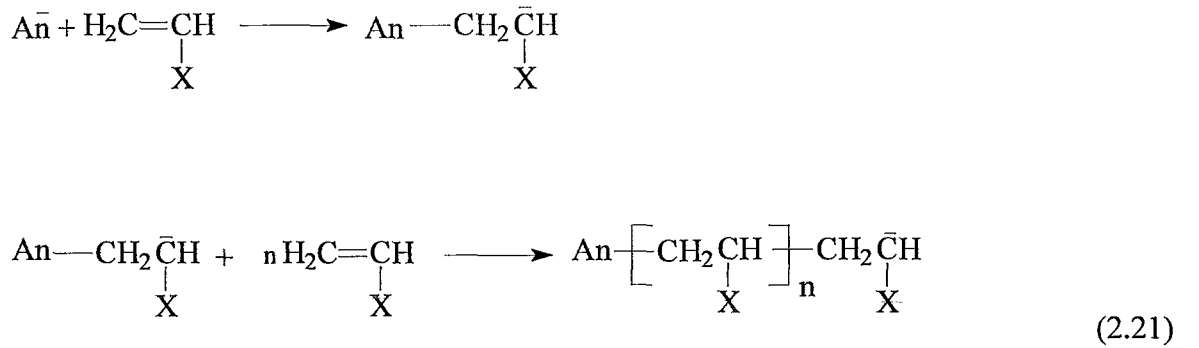
Zincir polimerizasyonunun bir çeşidi olması nedeniyle, iyonik polimerizasyon tepkimelerinde aktif merkezler birer iyondur. C=C arasında bulunan π -bağının kırılmasından sonra, π -bağındaki iki elektron iki karbon arasında eşit paylaşılarak homolitik kırılmayı meydana gelir. İki elektronda bir karbona veya ortamda bulunan başka bir atoma giderse heterolitik kırılma oluşur. Homolitik kırılmayla bir serbest radikal meydana gelirken, heterolitik kırılmayla bir iyon meydana gelmektedir. Homolitik kırılmanın meydana gelebilmesi için ortamda başka bir serbest radikalın olması gerekir. Buna karşın heterolitik kırılmanın meydana gelmesi için ortamda elektron alıcı veya verici bir maddenin bulunması gerekir. Bu tür maddelere iyonik polimerizasyon katalizörleri denir.

Oluşan aktif merkezlerin yükünün pozitif veya negatif olmasına bağlı olarak iki tür iyonik polimerizasyon tepkimesi vardır. Bunlardan birisi pozitif aktif merkez yani bir katyon tarafından yürütülen katyonik zincir polimerizasyonu, diğeri ise negatif aktif merkez yani bir anyon tarafından yürütülen anyonik zincir polimerizasyonudur.

1. Katyonik polimerizasyon:



2. Anyonik polimerizasyon:



2.5 Polimerlerin Mekanik Özellikleri

Polimerler işlenmeleri ve kullanımları süresince ısı, ışın ve yük gibi çeşitli dış etkenler ile karşı karşıya kalırlar. Bu dış etkenlerin her biri polimerik malzemenin ya kimyasal ya da fiziksel yapısını bozmaya çalışır. Polimerik bir malzemelerden beklenenler, kullanılacakları yere göre belli bir sertlik ve sağlamlıkta olmaları ve mekanik özelliklerini istenilen süre boyunca korumalarıdır.

Genel olarak polimerik bir malzemenin mekanik özellikleriyle kast edilen, malzemede dış kuvvetlerin etkisiyle ortaya çıkan uzama, akma, kopma, vb. gibi deformasyonlardır. Polimerik bir malzemenin en önemli özelliği bu deformasyonların sıcaklığa ve zamana bağlılığıdır.

Polimerik malzemelerin, dış kuvvet yüklenmesi sonucu şekillerini değiştirmemek için gösterdikleri dirence mekanik dayanım denir. Mekanik dayanım, yük miktarına, yapısal homojenliğe, moleküler ağırlığa (zincir uzunluğuna) veya moleküler ağırlık dağılımına bağlı olarak değişir.

Dayanım genellikle şekil bozulmasına neden olan bir kuvvet ile karakterize edilir. Bu kuvvete kırılma kuvveti, kopma kuvveti veya gerilim kuvveti denir ve *MPa* cinsinden ifade edilir. Malzemenin şekil bozulmasına neden olan kuvvet normal kuvvet ise kopma, kesme kuvveti ise kırılma terimi kullanılır.

Bir kural olarak malzemenin gerilim kuvveti, onun kuvvet-uzama eğrilerinden belirlenir ve numunenin kırıldığı veya koptuğu son kuvvettir.

Durgun yük altında dayanımın zamana bağımlılığı *statik yorulma* ve dinamik yük altındaki dayanımın zamana bağımlılığına da *dinamik yorulma* denir. Bu durumda ise malzemenin yaşam süresi işin içine girer. Malzemenin yaşam süresi, malzeme üzerine kuvvetin uygulandığı an ile malzemenin koptuğu an arasındaki zaman dilimidir. Polimerik malzemeleri de kapsayan malzemelerin yaşam süresi hakkında elde edilen bilgiler, parçalanma ve yapısal dayanıklılığı ile ilgili hesaplamaları yapmak için gerekli olmaktadır.

2.6 Polimerlerin Mekanik Özelliklerini Etkileyen Faktörler

Polimerlerin mekanik özelliklerine başlıca süper moleküler yapıların büyüklüğü ve şekli, dolgu maddelerinin doğası ve içerikleri, çapraz bağ yoğunlukları, vb. gibi faktörler etki etmektedir. (Tager, 1978)

2.6.1 Süper Moleküler Yapıların Etkisi

Süper moleküler yapıların şekli ve büyüklüğü polimerlerin mekanik özelliklerine birçok etkileri vardır. Örneğin, polipropilen (PP) malzemesi farklı sürelerde ısıtılınca farklı büyüklüklerde küre şeklinde numuneler meydana gelir. Değişen polimer yapıları polimerlerin dayanıklılığını ve kauçuksal deformasyona uğrama yeteneğini etkiler. Öyle ki, kristalin oranının artmasıyla moleküler hareketlilik azalır, malzeme sert ve dayanıklı olur, ancak kopmada uzama azalır.

2.6.2 Dolgu Maddelerinin Etkisi

Bu maddeler polimerik malzemenin mekanik özelliklerini geliştirmek ve maliyeti azaltmak amacıyla polimerlere katılan inert maddeler olarak tanımlanırlar. Mekanik dayanıklılığı arttırmak için kullanılan dolgulara aktif dolgular, arttırmayanlara ise inaktif dolgular denir.

Dolgu maddelerinin polimerik yapıya etkileri şöyle özetlenebilir:

- Kullanılan dolgu maddesinin yapısına ve miktarına bağlı olarak elastik modül artar.
- Polimerlerin dolgu maddeleriyle ıslanma ve bağlanma derecesi, dolgu maddesinin yapısına ve şekline bağlı olarak da çekme gerilimleri artar.
- Polimerik yapının boyutsal kararlılığı artar.
- Çarpma, yırtılma ve aşınma direnci artar.
- Sürünme (creep) azalır.
- Camsı ve yüksek kristalin polimerlerde dolgu maddelerinin mekanik özelliklere önemli bir katkısı yoktur.

Günümüzde çok çeşitli dolgu maddeleri değişik biçimlerde (fiber, küre, vb.), çok farklı amaçlarla polimerik yapılara katılmaktadır.

Yukarıda da açıklandığı üzere kullanılan katkı maddelerinin polimerin mekanik özellikleri üzerine etkileri çok farklı olmaktadır. Örneğin, PVC, vb. gibi polimerlerin T_g değerlerinin düşürülmesi için kullanılan plastikleştiriciler, sıcaklığın etkisinde olduğu gibi, elastik modülü düşürür yapıyı yumuşatırlar. Kopma gerilimi düşer ve buna bağlı olarak kopmada uzama önemli ölçüde artar. Stabilizörler, boyalar, vb. gibi diğer katkı maddeleri ise malzemeyi sertleştirir. Polimerlere üstün mekanik özellikler kazandırmak için özel katkı maddeleri kullanılmaktadır. Destekleme işlemi olarak bilinen bu yaklaşımda cam, fiberler, mika parçacıkları, silika partikülleri kullanılarak polimer malzemelerinin sertlik ve dayanıklılıkları önemli ölçüde arttırılabilmektedir. (Pişkin, 1987)

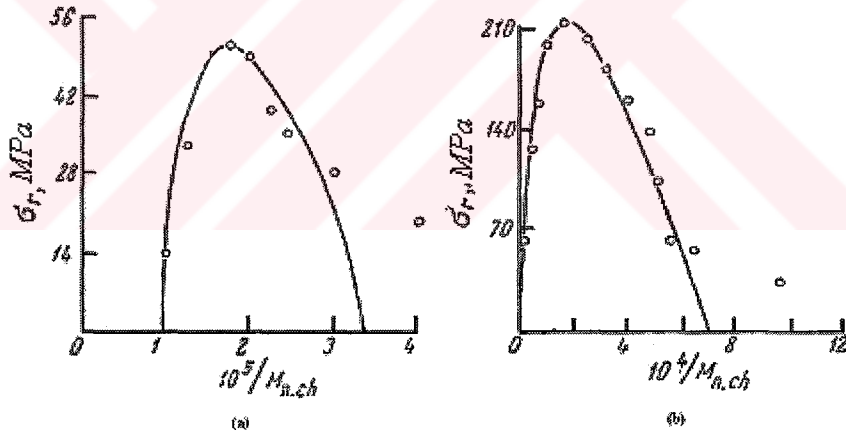
2.6.3 Çapraz Bağ Yoğunluğunun Etkisi

Çapraz bağ yoğunluğu ağ halindeki zincirlerin molekül kütlesi ile, yani iki komşu çapraz bağ arasındaki zincir uzunluğu veya birim hacimdeki çapraz bağlanma noktaları arasındaki zincir uzunluğunun mol sayısı ile karakterize edilir. Bu büyüklükler aşağıdaki eşitlik ile birbirine bağlanır.

$$N = \frac{\nu}{V} = \frac{\rho}{M_n} \quad (2.22)$$

Burada, N çapraz bağ yoğunluğu, ν mol sayısı, V örneğin hacmi, ρ polimer yoğunluğu ve M_n ağ yapılı zincirin molekül kütlesidir.

Çapraz bağ yoğunluğu polimerin tüm mekanik özelliklerini etkiler. Örneğin, genellikle elastik özellikler çapraz bağ yoğunluğu arttıkça kötüye gider. Camsı geçiş sıcaklığı artar ve sınırlı yüksek çapraz bağ yoğunlukları olan polimerler oda sıcaklığında camsı halde bulunurlar. Çapraz bağ yoğunluğu ile amorf polimerlerin dayanımındaki değişme Şekil 2.12 ile verilmektedir.



Şekil 2.12 Mekanik dayanıklılığın çapraz bağ yoğunluğuna bağlılığı (Tager, 1978)

2.7 Polimerlerin Elektrik Özellikleri

Hemen hemen tüm yüksek molekül ağırlıklı polimerler elektriksel yalıtım özelliğine sahiptirler. Bu özellikleri nedeniyle elektrik ve elektronik endüstrisinde yaygın olarak kullanılırlar.

Polimerlerin elektrik iletkenliği (χ) veya bunun tersi olan elektrik dirençleri, yapıda serbest yüklerin (elektronlar veya iyonlar) bulunmasına ve bunların yapı içinde hareketliliğine

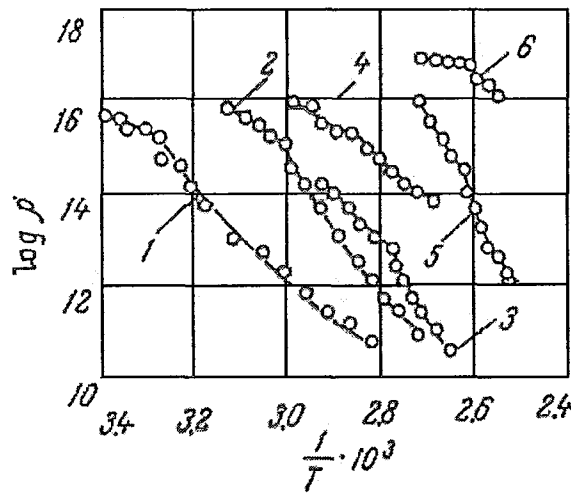
bağlıdır. Polimerik malzemeden elektriğin geçebilmesi için birinci koşul yapıda serbest iyonik veya metalik safsızlıkların bulunmasıdır. Elektrik iletimi bu serbest yükler tarafından sağlanır. Polimer zinciri veya bu zincirlere bağlı sabit yükler elektrik iletimine katılmazlar. Bir polimerik malzemeye elektrik alan uygulandığı zaman yapıdaki serbest yüklerin hareket edebilmesi için, başka bir deyişle elektriği iletebilmesi için polimerik yapıda iletim yollarının var olması gerekir. Amorf polimerlerde polimer zincirleri arasındaki boşluklar (gözenekler) veya kristalin polimerlerde kristal hataları (düzensizlikler) serbest yüklerin hareketleri için uygun kanallar oluştururlar.

Yukarıda da bahsedildiği üzere, moleküler zincirler elektrik yüklerinin transferine katılmazlar. Polimerlerin camsı durumdaki iletkenliği yaklaşık 10^{-13} ile 10^{-19} $\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ olmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla polimerlerin iletkenliği exponansiyel olarak aşağıdaki gibi artmaktadır.

$$\chi = Ae^{-\Delta U/RT} \quad (2.23)$$

Burada, A sıcaklığa zayıf olarak bağlı olan bir katsayı $\left(A \propto \frac{1}{T}\right)$, R evrensel gaz sabiti ve ΔU ise iyonların temel durumu ve aktif durumları arasındaki enerji farkı yani aktivasyon enerjisidir.

Camsı-geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda iyonik mobilite zincir birimlerinin oldukça büyük mobilitesi nedeniyle artmaktadır, ve dolayısıyla iletkenlik yükselmektedir. Polimerlerin öz direncinin sıcaklığa bağlılığı Şekil 2.13'de gösterilmiştir. (Tager 1978)



Şekil 2.13 Bazı polimerlerin öz dirençlerinin sıcaklığa bağlılığı: 1-poli(vinil asetat); 2-poli(vinil bütiral); 3-poli(vinil formal); 4-poli(vinil metil-acrilat); 5-poli(vinil etilat); 6-polistiren (Tager, 1978)

2.8 Polimerlerde Elektrik Özellikleri Etkileyen Faktörler

Polimerlerin mekanik özelliklerinde olduğu gibi elektrik özelliklerini de etkileyen birçok faktör bulunmaktadır.

2.8.1 Stereodüzenliliğin Etkisi

Polimerlerdeki sindiyotaktik veya izotaktik kısımların uzunluğu ve kantitatif oranları segmentlerin ve grupların mobilitesi üzerinde, dolayısıyla da polimerlerin karakteristik özellikleri üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır. Örneğin, sindiyotaktik polimerdeki segmentlerin hareketi ataktik zincirlerindeki kadar sınırlı olmaktadır. Bu ise sindiyotaktik polimerlerin yüksek T_g sıcaklıklarıyla ilgilidir. (Tager, 1978)

2.8.2 Sıcaklık Etkisi

Polimerlerin elektriksel iletkenliklerini belirtmek üzere *hacimsel elektrik direnç* terimi kullanılır. Çizelge 2.1’de de görüldüğü üzere polimerlerin elektriksel dirençleri 10^{12} ile 10^{18} arasında değişir. Genellikle bu değerler polimerlerin camsı geçiş sıcaklığının altında gösterdikleri direnç değerleridir. Sıcaklığın artmasıyla elektriksel iletkenlik üstel bir şekilde artar. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde, polimerik zincirler önemli bir şekilde hareketlilik kazanır. Dolayısıyla, serbest iyonlar bu yapı içinde çok daha kolaylıkla iletilebilirler.

Çizelge 2.1 Bazı Polimerlerin Elektriksel Direnç Özellikleri (Pişkin, 1987)

Polimer	log(Elektrik Direnç) (hacim) (ohm.cm)	log(Elektrik Direnç) (yüzey) (ohm.cm)	Dielektrik Bozulma Direnci (volt/mil)
Polistiren	18	10	600
Politetrafloroetilen	16	12	500
PE	15	9	450
Polimetilmetakrilat	15	-	500
Polivinilklorür	14	9	400
Silikonlar	14	13	600
Naylon	13	9	400
Fenolformaldehit	12	9	450
Selüloz türevleri	11	9	325
Ürw formaldehit	9	-	350

2.8.3 Dolgu Maddelerinin ve Çapraz Bağ Yoğunluğunun Etkisi

Polimerik malzemelerin elektrik dirençleri, elektrik iletimine yardımcı olan dolgu

maddelerinin ilavesi ile düşürülebilir. Polimerik malzemelerde statik yüklenme bazı uygulamalarda yangın çıkmasına yol açacak kadar tehlikeli boyutlara ulaşabilir. Bu tür uygulamalarda elektriksel direncin düşürülmesi amacıyla yapıya iletken dolgu maddeleri katılır. Örneğin, otomobil motorlarında kaplama maddesi olarak kullanılan silikon kauçuğun elektriksel direnci 10^{14} ohm.cm'dir. Bu uygulamalarda yangın tehlikesini önlemek için yapıya karbon siyahı katılır. Eğer karbon siyahı ilavesi ağırlıkça %15 ise malzemenin direnci 10^4 ohm.cm, %60 ise 10 ohm.cm olur. Karbon siyahı yerine gümüş kaplı metal tozlar ilave edilirse, elektriksel direnç 10^{-4} ohm.cm değerine kadar düşer.

Makromoleküllerin çapraz bağlanması her zaman segment mobilitesini azaltır. Dolayısıyla, polimerik malzemelerin yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olması düşük elektriksel iletkenliğe neden olmaktadır.

2.9 Çapraz Bağlanma

Polimer molekülleri arasındaki en etkili bağlayıcı kuvvetlerden biri de çapraz bağlanmadır. Bu tip bağlanmalar neredeyse molekülü bir arada tutan kovalent bağlar kadar etkilidir ve bu çapraz bağlanmalardan dolayı üç boyutlu (ağ) yapıları oluşur. Ağ yapılı polimerlerin oluşumunu sağlayan çapraz bağlanma reaksiyonlarının oluşumu iki temel mekanizmayla sağlanmaktadır.

Birincisi olan iki basamaklı mekanizmada önce bir monomerin bağımsız polimerik zincirleri yapılır, daha sonrada bu zincirler arasında kimyasal bağlar oluşarak zincirler birbirine bağlanır. Bu kimyasal zincirler arası bağlara *kimyasal çapraz bağlar*, bu mekanizmanın ikinci basamağına da çapraz bağlanma denir.

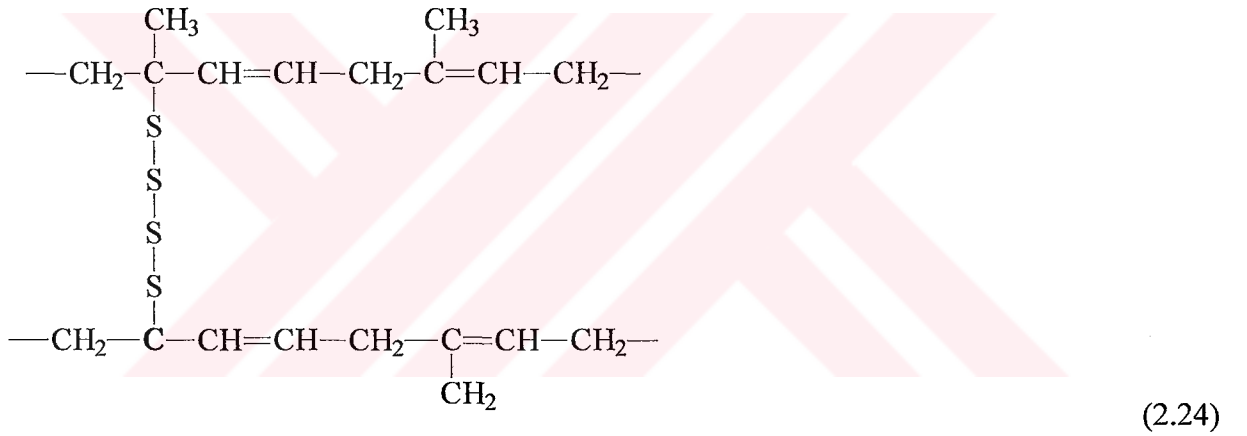
İkinci mekanizma olan tek basamaklı mekanizma ise polimer sentezleri sürecinde meydana gelir. Burada, monomer molekülleri veya çok az polimerleşmiş ön-polimer molekülleri anında polimerik bölgeleri meydana getirerek üç boyutlu çapraz bağları yani ağ yapılarını oluştururlar. Bu mekanizmayla elde edilen sıkı ağ örgüleri sert katılar gibi davranırlar. Polimer sentezleri sürecinde zincirlerin çapraz bağlanması çoğunlukla istenilmeyen bir durumdur. Çünkü oluşan çapraz bağlar reaktörlerden taşınması zor, çözünmeyen ve erimeyen ürünlere neden olmaktadır.

Çapraz bağlanma reaksiyonları ısıtmayla veya iyonizasyon radyasyonları etkisiyle oluşmaktadır. İyonizasyon radyasyonlarının etkisi altında oluşan polimerlerin çapraz bağlanması *ışımali çapraz bağlanma* olarak bilinir. Bu süreç çoğunlukla PE'de

uygulanmaktadır. PE'nin ısıtılması hidrojenin koparılmasına sebep olmakta ve doymamışlık derecesini arttırmaktadır. Dolayısıyla ışınların etkisi altında kalan polimerde serbest radikaller oluşmakta, ve oluşan bu serbest radikaller bir molekül ile veya bir başka makroradikal ile etkileşerek çapraz bağlar oluşturmaktadır.

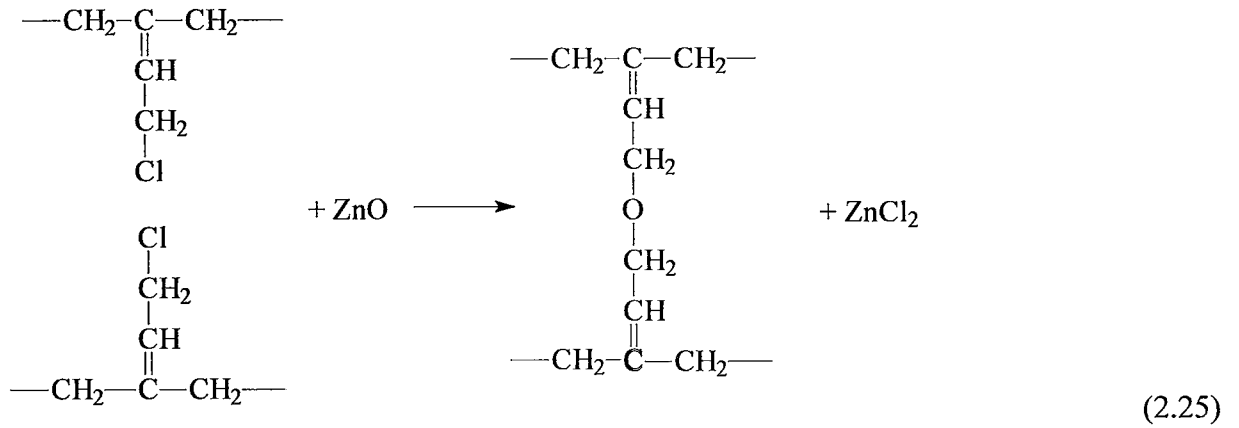
Çapraz bağlanma reaksiyonları kauçuk endüstrisinde vulkanizasyon, plastik endüstrisinde ise kürleştirme olarak bilinir. Vulkanizasyon ve kürleşme reaksiyonları genellikle ısıtmayla oluşmaktadır. Sıcaklığın artırılması ile çapraz bağlanma reaksiyonlarında keskin bir biçimde artış olmaktadır.

Vulkanizasyon reaksiyonlarında, üç boyutlu çapraz bağların (ağların) oluşumu için özel vulkanize edici ajanlara (özellikle kükürt) ihtiyaç duyulmaktadır. Örneğin doğal kauçuk yani cis-poliizopren, vulkanizasyon süreci ile günlük hayatta çokça rastladığımız lastik veya ebonite dönüştürülür. Poliizopren zincirleri kükürt köprüleri ile birbirlerine bağlanır.

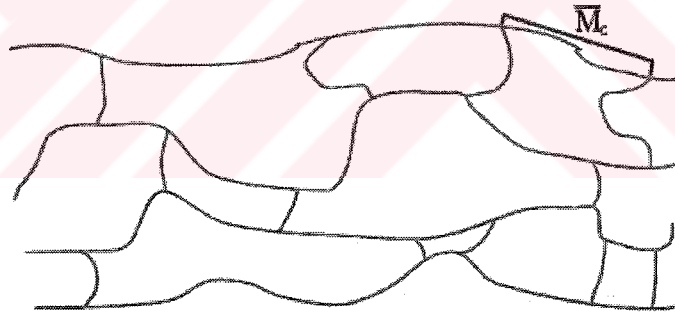


Burada C-S-C veya -C-S-S-S-C- yada kısaca -C-(S)_n-C- şeklinde oluşan çapraz bağlar kovalent bağlardır ve 120 °C'ye kadar bozunmadan dayanabilir.

Normal kauçuk %1-3 oranında kükürt kullanılarak vulkanize edilirse az çapraz bağlı yumuşak bir ürün elde edilir. Eğer %40 oranında vulkanize edilirse yüksek oranda çapraz bağlı sert bir ürün elde edilir. Bu sert ürün ebonit olarak bilinmektedir. Çapraz bağlayıcı kimyasal maddelerin kullanıldığı başka bir örnek ise polikloropren (neopren) malzemesinin vulkanizasyonudur. Burada çapraz bağlayıcı olarak ZnO kullanılmaktadır ve neopren moleküllerini birbirine bağlayan -O- köprüleridir.



Çapraz bağlanma derecelerine bağlı olarak, çapraz bağlanmanın polimer malzemelerinin özellikleri üzerine daha önce bahsedildiği gibi önemli etkileri bulunmaktadır. Oluşan çapraz bağların sayısı koparılan hidrojen atomlarının sayısıyla orantılıdır. Bir polimerde oluşturulan çapraz bağların seviyesini karakterize eden kriter, çapraz bağlar arasında kalan molekül ağırlığının ortalama değeridir ve bu sınır değeri $\overline{M}_c$ ile Şekil 2.14’de gösterilmektedir. Polimerler için ortalama molekül ağırlığı $\overline{M}_c = 5000 \text{ gr/mol}$ ise o polimer az çapraz bağlı; $\overline{M}_c \leq 5000 \text{ gr/mol}$ ise o polimer yüksek oranda çapraz bağlı polimer olarak tanımlanır.



Şekil 2.14 Çapraz bağlı bir polimer (Tager, 1978)

2.9.1 Çapraz Bağlı Polimerlerin Genel Özellikleri

Polimer molekülleri arasındaki çapraz bağların oluşumu, bu polimerleri büyük üç boyutlu çapraz bağlanmış ağ yapılarına dönüştürmektedir. Dolayısıyla, polimerdeki molekülleri serbest yapıdan alarak kapalı bir zincir oluşturmaya zorlar, yani moleküllerin hareketlerini sınırlar.

2.9.1.1 İşlenebilirlik ve Isısal Özellikleri

Polimerlerin işlenebilirliklerini inceleyebilmek için öncelikle polimerlerin ısısal

davranışlarına bakmak gerekir. Isısal davranışlarına göre polimerleri termoplastik veya termoset olarak ayırırken, malzemenin normal üretim koşullarında olup olmadıklarına dikkat edilmelidir. Çünkü, bir polimer üretildiğinde termoplastik olarak davranırken herhangi bir yolla moleküller arasında yüksek oranda çapraz bağların oluşturulması malzemenin termoset olarak davranmasına yol açabilir. Bu ısısal davranış değişikliğinde çapraz bağ derecesi önemli bir etkidir.

Termoplastik polimerler çapraz bağlanma işlemleri sırasında lineer kalırlar, ve ilk yapılarını kaybetmeden saklanabilir, işlenebilir ve kullanılabilirler. Termoset polimerler ise kimyasal olarak reaktiftirler, çapraz bağlanma işlemleri sırasında çapraz bağların oluşumuna izin verirler. Dolayısıyla, termoset malzemelerin reaktif oluşları sebebiyle stok ömrü problemleriyle karşılaşmaktadır.

Çapraz bağlı polimerler zincirleri birbirlerine daha yakın olmak için büzülürler. Böylece zincirler arasındaki serbest hacim küçülür, segmentlerin hareketleri kısıtlanır ve camsı geçiş sıcaklıkları artar. Bu etki matematiksel olarak aşağıdaki denklemde gösterilmektedir.

$$T_{gx} = T_g + K_x \cdot \rho \quad (2.26)$$

Burada T_{gx} ve T_g çapraz bağlı ve çapraz bağlı olmayan polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları, K_x sabit ve ρ çapraz bağların sayısıdır. Ayrıca,

$$T_g - T_g^0 = (3.9 \times 10^4) / \overline{M_c} \quad (2.27)$$

olarak da verilmektedir. Buradaki T_g ve T_g^0 çapraz bağlı ve çapraz bağlı olmayan polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları, ve $\overline{M_c}$ ise çapraz bağlar arasındaki segment zincirlerin ortalama molekül ağırlığıdır.

2.9.1.2 Mekanik Özellikleri

Genel olarak çapraz bağlar, polimerler moleküllerinin mobilitesini düşürücü ve dolayısıyla da modülünü arttıran bağlar olarak tanımlanır. Çapraz bağlanma, gerilme kuvveti sebebiyle oluşan moleküler bozunmalara etki eder. Örneğin, çapraz bağlanma periyodik gerilimden dolayı oluşan yorulma ömrünü azaltır. Ayrıca, çapraz bağlanma camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda sürünmeyi çok önemli miktarlarda azaltmaktadır.

2.9.1.3 Elektrik Özellikleri

Daha önce polimerlerin elektrik özellikleri üzerine etkileyen faktörlerde bahsedildiği üzere,

çapraz bağlanma polimer moleküllerinin mobilitelerini azalttığı için bu tür polimerlerin çapraz bağlı olmayan polimerlere nazaran daha iyi elektrik yalıtımı sağladığı söylenebilir.

2.9.2 Çapraz Bağların Sınıflandırılması

Çapraz bağlar üç ayrı biçimde sınıflandırılabilirler.

2.9.2.1 Geçici Çapraz Bağlar

Geçici çapraz bağlar mekanik, ısısal ve kimyasal gerilimin etkisi altında açılabilir ve etki ortadan kalktığında tekrar bağlanabilirler. Baskı altında kırılması ve yeniden bir yapı oluşturmak için bu bağlar yeterince kuvvetlidirler. Bu nedenle polisülfid elastomerlerindeki S-S çapraz bağları devamlı mekanik gerilim etkisi altında olduğunda açılır, aşamalı sürünmeye izin verir ve gerilim rahatlaması olur, ve daha sonra da yeni kararlı yapılar oluşur.

2.9.2.2 Güçsüz Çapraz Bağlar

Bu tür bağlanmalar tamamen kauçuklar için geçerlidir ve polimer moleküllerini birbirine bağlayarak akışlarını engeller. Fakat bu moleküller kauçuk kıvraklığını ve esnekliklerini değiştirmedikleri için, moleküllerin içindeki büyük segmentlerin serbest hareketlerini engelleyemez. İlk yaklaşım olarak, E (Young modülü) ile çapraz bağlar arasındaki polimer segmentlerinin ortalama moleküler ağırlıkları ters orantılıdır. Dolayısıyla,

$$E = \frac{3RTd}{\overline{M}_c} \quad (2.28)$$

olmaktadır. Buradaki, R evrensel gaz sabiti, T sıcaklık ve d yoğunluktur. Çapraz kısımlar temel alınarak σ gerilme kuvveti aşağıdaki denklemle hesaplanabilmektedir.

$$\sigma = \left(\frac{RTd}{\overline{M}_c} \right) \left(1 - \frac{2\overline{M}_c}{\overline{M}_n} \right) \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (2.29)$$

Burada, $\overline{M}_n$ çapraz bağlanmadan önceki ortalama moleküler ağırlığıdır, ve α gerilmiş uzunluğun gerilmemiş uzunluğa oranıdır.

2.9.2.3 Güçlü Çapraz Bağlar

Güçlü çapraz bağlanma sert kauçukların vulkanizasyonunda, doymamış poliesterlerin, diallil ftalat, alkid reçineleri, fenol reçinelerinin kürleştirmelerinde önemli bir faktördür. Polimer zincirlerindeki monomer birimlerinin bazılarında, çoğunda veya hepsinde çapraz bağların

oluşmasıyla, bu güçlü çapraz bağlı polimerler tamamıyla üç boyutlu ağ yapılı olurlar. Polimer molekülleri için veya çapraz bağlı polimer moleküllerinin herhangi bir işaretli segmentleri için çok az mobiliteleri kalmaktadır. Dolayısıyla, polimer zinciri arasındaki çapraz bağların yoğunluğunun artması ile segmentlerin akışkanlığı azalır ve camsı geçiş sıcaklığı önemli ölçüde yükselir. (Deanin, 1972)

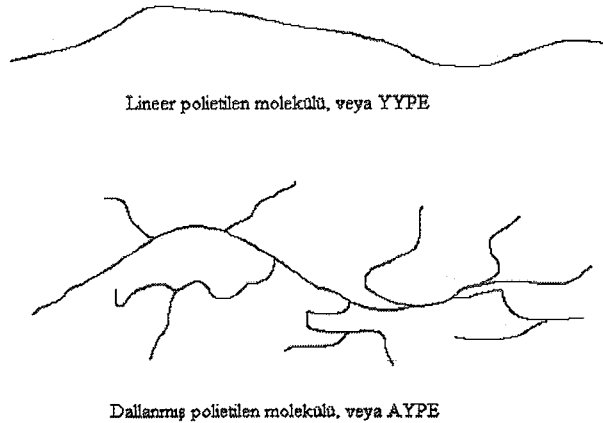
2.10 Çapraz Bağlı Alçak Yoğunluklu Polietilen (XLPE) Malzemeleri

XLPE malzemelerinin oluşturulmasında esas olarak alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) malzemeleri kullanılmaktadır. Bu sebeple, XLPE malzemelerini daha iyi kavrayabilmek için öncelikle polietilen malzemelerinin incelenmesinde yarar vardır.

2.10.1 Polietilen (PE)

Etilen monomerlerinin polimerleştirilerek hazırlanan polimerlere PE denilmektedir. 1930'lu yıllarda İngiltere'de ICT Laboratuvarlarında çok yüksek basınç altında etilenin çok az oksijen yardımıyla polimerleştirilmesi başarılmıştır. İlk üretilen PE şimdi AYPE veya dallanmış PE olarak adlandırılmaktadır. 1950'li yıllarda Ziegler-Natta adıyla anılan yeni bir katalizörün bulunmasıyla etilen malzemelerinin daha düşük basınçta polimerleştirilmesi ve yapısının daha düzenli olması sağlanmıştır. Bu yöntem sayesinde yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) veya lineer PE üretimi mümkün olmuştur.

PE kimyasal olarak poliolefinik yapıda olduğundan dolayı içerisinde çift bağ içermemektedir. Dolayısıyla PE malzemesinin çok iyi elektrik ve mekanik özelliklere, hafifliğe, düşük sıcaklıklarda yüksek esnekliklere ve nem, kimyasallar, ozon, vb. gibi etkenlere karşı iyi dirence sahiptir. Ayrıca diğer malzemelere oranla fiyatları daha uygundur. (Ezdeşir vd., 1999)



Şekil 2.15 Farklı PE çeşitlerinin moleküler yapıları (Akyüz, 1998)

Çizelge 2.2 PE'lerin yoğunluğa bağlı sınıflandırılması (Ezdeşir vd.,1999)

Yoğunluk Gr/cm ³	Kullanılan yaygın isim	Sembolü
0.91-0.925	Alçak Yoğunluklu Polietilen	AYPE
0.926-0.940	Orta Yoğunluklu Polietilen	MDPE
0.941-0.959	Yüksek Yoğunluklu Polietilen	YYPE
0.96 ve üstü	Çok Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen	UHMW-PE

2.10.2 Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE)

AYPE termoplastik reçineler grubundandır. Genel olarak film, boru, kablo ve muhtelif amaçlı plastik kapların yapımında kullanılır. AYPE'nin üretimi için kullanılan yöntemler genellikle uygulanan basınçla bağlı olmaktadır. Öyle ki, düşük basınç işlemleriyle LLDPE elde edilirken, yüksek basınç işlemleriyle tüplü veya karıştırmalı reaktörlerde kesikli veya sürekli olarak dallanmış zincirli AYPE üretilir. Bu süreçte, etilen yüksek sıcaklık (150-250 °C) ve basınçta (1000-3000 atm) polimerleştirilir. Çok az oksijen polimerleşmeyi başlatabilir. Oksijen dışında peroksitler, hidroperoksitler ve azot bileşikler de başlatıcı olarak kullanılabilir. Etilen polimerleşirken dışarıya hızla ısı verir. Bu nedenle ortamdan ısı uzaklaştırılarak sıcaklığın kontrol edilmesi gerekir.

AYPE'nin karakteristik özelliklerini kristallik, ortalama molekül ağırlığı, dallanma, yoğunluk, vb. önemli derecede etkileyen faktörlerdir. AYPE'de zincirlerdeki dallanmalar ana zincirdeki boyutlara kadar çıkabilir. Normal olarak dallanmanın toplamı kristalleşmeyi etkiler. Çünkü dallandığı zaman zincirlerin birbirine yaklaşması ve düzenli yapılar oluşturması, yani kristalleşmesi zorlaşır. Dolayısıyla da kristalleşme ile ilişkili olan sertlik, şekil muhafaza kabiliyeti, yumuşama ve akma noktası gibi özellikleri dallanma arttıkça azalır. Örnek olarak tipik ticari ürünlerde kristalin derecesi %45-55, erime noktası 105-115 °C aralığındadır. Buna karşılık, AYPE'de ise kristalin derecesi %79-90, ve erime noktası 135 °C dolayında bulunmaktadır. (Ezdeşir vd, 1999)

2.10.2.1 AYPE'nin Mekanik Özellikleri

AYPE'nin dinamik yük altındaki yorulma direnci iyidir. Akma baskısı sıcaklığa bağlı olarak uzama arttıkça artar. Sürtünme bakımından AYPE yüzeyi düzgün ve kaygan bir malzemedir. Bir çok plastikten ve metalden (örneğin alüminyumdan) daha düşük bir yüzey sürtünme katsayısına sahiptir.

2.10.2.2 AYPE'nin Elektrik Özellikleri

PE çok iyi bir yalıtkan olması sebebiyle II. Dünya Savaşı'nda radar kablolarının izolasyonu amacıyla üretilmesine yol açmıştır. Günümüzde PE güç ve iletişimle ilgili malzemelerin kılıflanmasında en fazla kullanılan malzemedir.

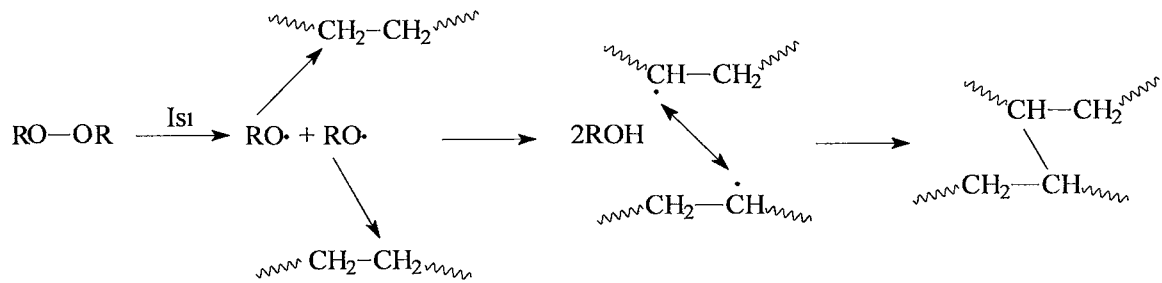
Dielektrik katsayısı AYPE yoğunluğu ile doğru orantılı olarak artar. AYPE safsızlıkları elektriksel özellikleri önemli derecede etkiler. Bunun yanı sıra, AYPE'nin elektriksel özellikleri ısıtıldığında değişmez, ayrıca sıcaklık ve frekanstan da fazla etkilenmez.

2.10.3 AYPE'nin Çapraz Bağlanması

Çapraz bağlanma AYPE'nin mekaniksel, elektriksel, ısısal ve kimyasal dirençlerini geliştirmek için önemli yollardan biridir. AYPE malzemelerinin çapraz bağlanmasında başlıca üç metot vardır. Bunlar peroksit ile çapraz bağlanma (XLPE veya PEXa), silan ile çapraz bağlanma (SXLPE veya PEXb) ve ışımayla çapraz bağlanma (PEXc) metotlarıdır. Çeşitli firmalar tarafından geliştirilmiş çapraz bağlanma yöntemleri ve ihtiyaca göre seçilebilecek çok sayıda peroksit ve silan çeşitleri mevcuttur.

2.10.3.1 Peroksit ile Çapraz Bağlanma

Peroksitler sıcaklık etkisiyle serbest radikaller meydana getiren kimyasal malzemelerdir. Oluşan bu radikaller bulundukları ortamdaki PE zinciri üzerinden bir hidrojen ile reaksiyon vererek polimer üzerinde radikal oluşumuna neden olmaktadır. Bu şekilde oluşan iki polimer radikali birleşerek aralarında bir çapraz bağ oluştururlar. Bu metot Engel işlemi olarak da bilinmektedir.



Şekil 2.16 Peroksit ile AYPE'in çapraz bağlanması (Billmeyer, 1984)

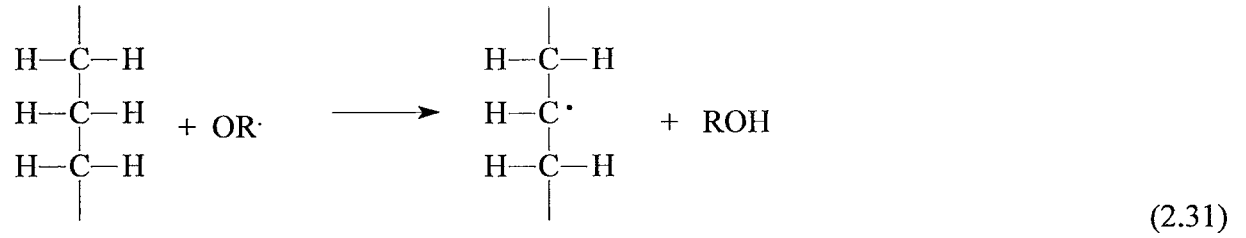
2.10.3.2 Silan ile Çapraz Bağlanma

AYPE'nin çapraz bağlanması silanol gruplarını yardımıyla da yapılabilir. Silanla çapraz bağlanma diğerlerine nazaran biraz daha karmaşık bir süreçtir. İlk olarak peroksidin

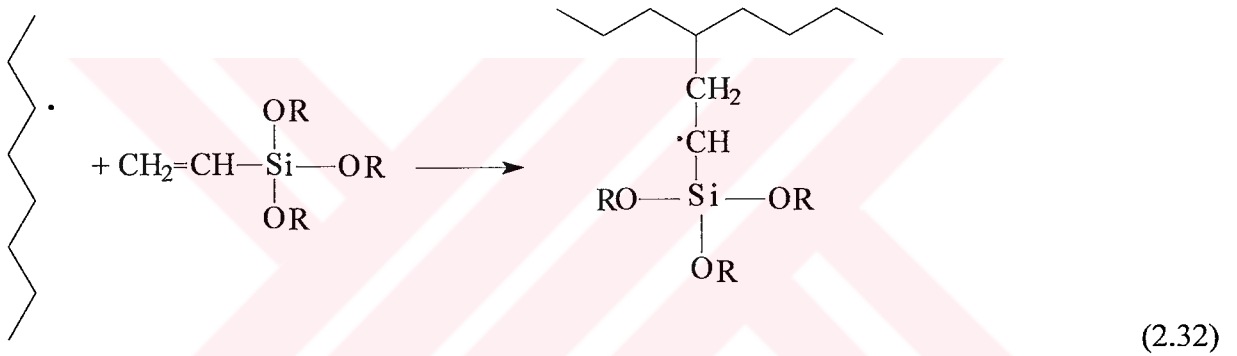
ısısal bozunması gerçekleşir ve serbest radikaller meydana gelir.



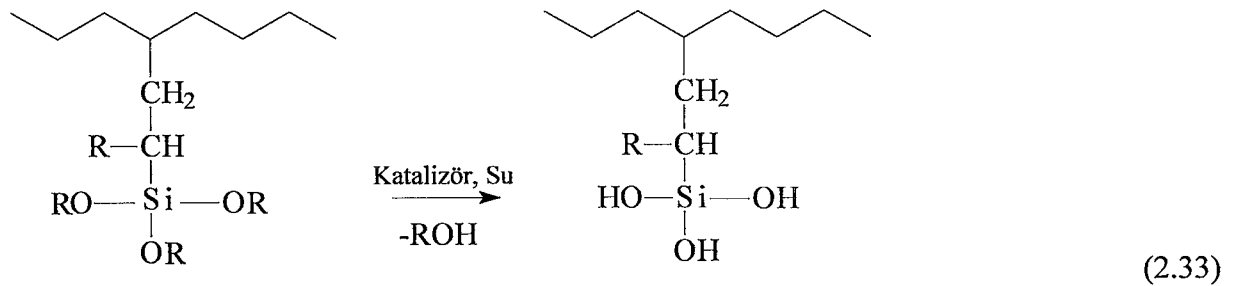
Oluşan bu serbest radikaller AYPE zincirleri üzerindeki hidrojenleri koparıp, burada serbest radikaller oluştururlar.



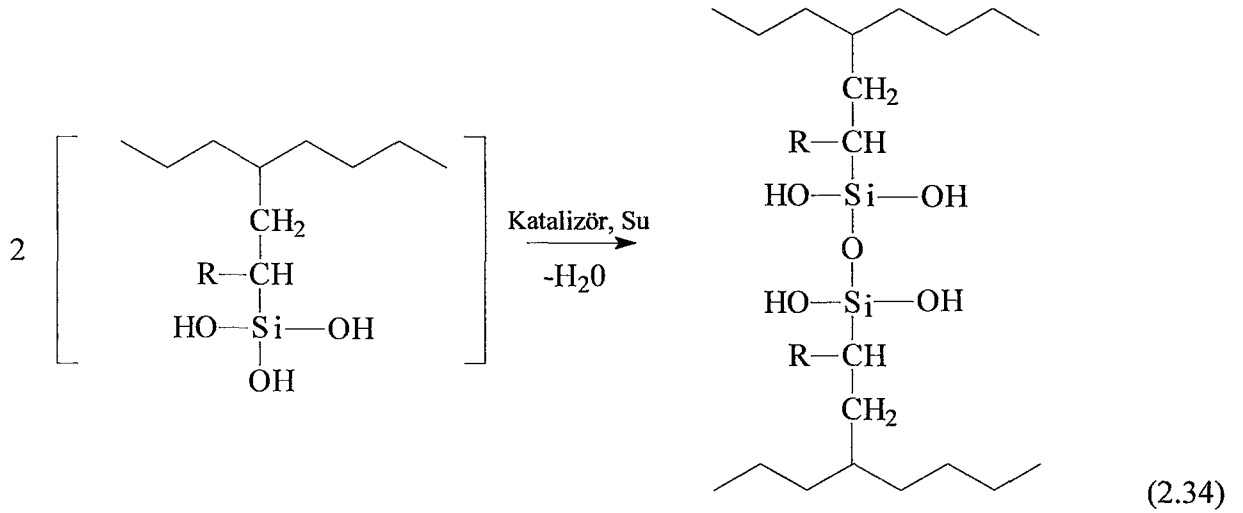
Zincir radikalleri oluşuktan sonra silan ile aşılırlar.



Silan yöntemiyle aşılana malzemeler ile elde edilmiş ürünler sıcak su ya da buhar banyosuna alınırlar ve nemli ortamda aşılammış durumda olan silanlı gruplar hidrolize uğrarlar.

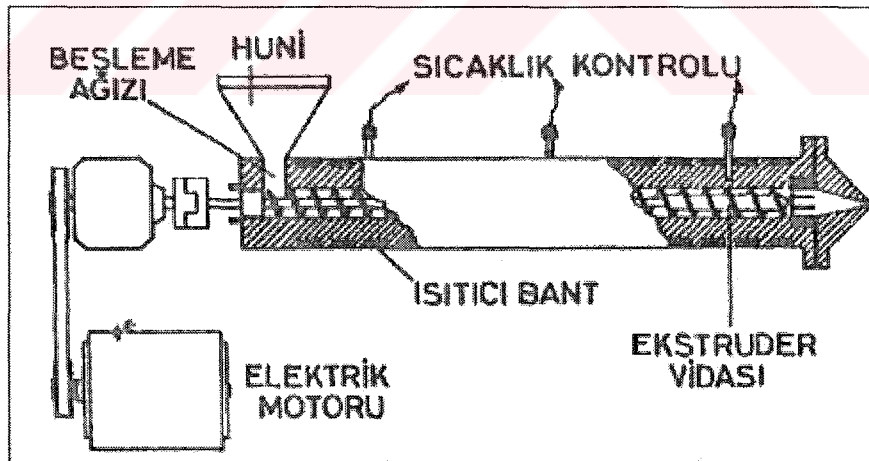


Ardından da bunu kondenzasyon reaksiyonu takip eder. Kondenzasyon neticesinde AYPE zincirleri silan bağları ile birbirlerine çapraz bağlanmış olurlar.



Bu tür reaksiyonlar için başlıca iki yöntem bulunmaktadır.

1. *İki Adımlı (Sioplas) Süreç*: Bu süreçte birinci adım olarak bir ekstruder içine AYPE, silan ve peroksit karışımı koyulur ve burada AYPE'nin silan ile aşılması sağlanır. İkinci adımda çapraz bağların oluşması için katalizör katkısı ile aşılınmış numune tekrardan extrudere yerleştirilir.
2. *Tek Adımlı (Monosil) Süreç*: Bu süreçte çapraz bağlanma tek adımda gerçekleştirilir. Silan, PE, peroksit, katalizör ve anti-oksidant birlikte extrudere alınmaktadır.



Şekil 2.17 Ekstruderin genel yapısı (Pişkin, 1987)

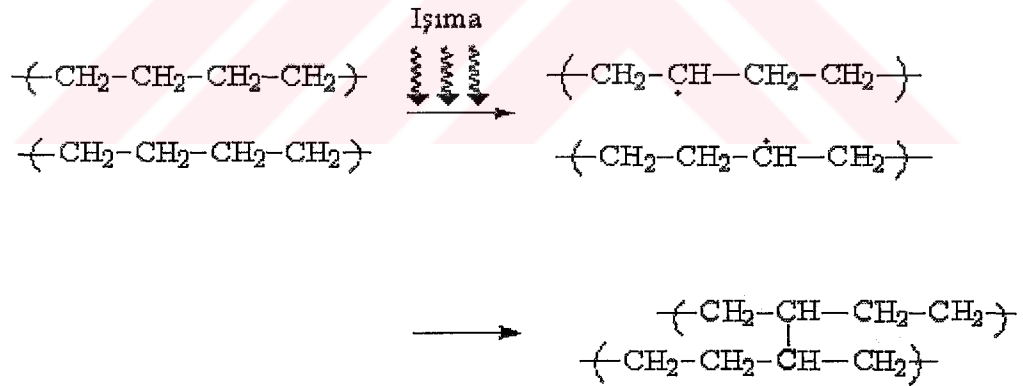
2.10.3.3 Işıma ile Çapraz Bağlanma

Polimerlerin ışınlanmaları sayesinde çapraz bağlanabilmekte ve buna bağlı olarak özellikleri de önemli ölçülerde arttırılabilmektedir. Bu metot, polimer zincirleri üzerinde serbest radikalleri oluşturmakta ve dolayısıyla da çapraz bağlanma reaksiyonlarına neden olmaktadır.

Bu metodun işlem sürecinde, diğer yöntemlerde olduğu gibi polimerlerin çapraz bağlanmalarında kullanılan kimyasal katkı maddelerine gereksinim duyulmamaktadır. Ancak polimerlerin çapraz bağlanmasını sağlamak ve reaksiyonları hızlandırmak için elektron hızlandırıcılara ihtiyaç vardır.

Kalınlıkları sadece birkaç milimetre mertebesinde olan polimerlerin çapraz bağlanma uygulamaları için düşük enerjili (0.1 MeV'dan 3 MeV'a kadar) elektron hızlandırıcıları kullanılabilir. Bununla birlikte, günümüzde yüksek enerjili elektron hızlandırıcıları veya ışıma parametreleri çok yüksek olan Gamma ışınları ile yüksek kalınlıklı (yaklaşık birkaç santimetre mertebesinde) polimerler çapraz bağlanabilmektedir. Dolayısıyla, işlenmeleri tamamlanmış halde olan polimer numunelerinin direkt olarak ışıma ile çapraz bağlanması sağlanabilmektedir. Bu durumdaki polimerlerin çapraz bağlanmasında iki çeşit iyonlaştırıcı ışımalar kullanılmaktadır. Bunlar yüksek enerjili elektron bombardımanını sağlayan Beta ışınları, ve Co^{60} veya Cs^{137} radyoaktif kaynaklarından yayılan Gamma ışınlarıdır.

Bu ışımalı çapraz bağlanma metodu aşağıdaki Şekil 2.18 ile gösterildiği gibi hızlandırılan elektronlar polimere nüfuz ederek polimerde serbest radikaller oluşturmakta ve daha sonra oluşan bu serbest radikaller birbirleriyle çapraz bağlanmaktadır.



Şekil 2.18 AYPE'nin ışıma ile çapraz bağlanması (Billmeyer, 1984)

2.10.4 Silan ve Peroksit Çeşitleri

2.10.4.1 Silan Çeşitleri

Silanlar genellikle hidrolize duyarlı kolayca alev alabilen, organik çözücülerde çözülebilen malzemelerdir. İnorganik ve organik malzemelerde yüzey düzeltici olarak, poliolefinlerde çapraz bağ oluşumunda, boya endüstrisinde kaplama ve cilalarda, vb. gibi kullanımları vardır.

Silanların genel olarak kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir.



Y, polimerlerde bağ yapan organik fonksiyonel grup olup kısa bir karbon zinciri ile silikona bağlıdır. Silanlar bu organik fonksiyonel grubun yapısına göre kloro, vinil, amino silan çeşitleri mevcuttur. X, silikon fonksiyonel grupları alkolsi veya acetoksi gruplarıdır. İlk fırsatta hidroliz olarak grubun cinsine göre alkol yada asetik asit çıkmasına neden olurlar. Böylece Si-O dolgu bağlantısı sağlanır. İki boyutta bunu düşünersek Si-O-Si bağları oluşmaktadır.

2.10.4.2 Peroksit Çeşitleri

Organik peroksitlerin genel olarak R-O-O-R yapısına sahip katkılardır. Peroksitler ısısal olarak, güçlü UV ışığı etkisi altında veya yeterli derecede uygulanan gerilim altında ayrılarak serbest radikaller oluşturabilirler.

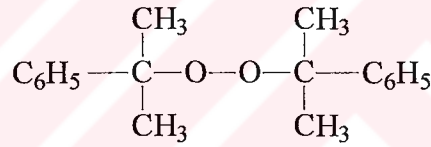


Organik peroksitlerin bozunma hızları O-O bağının enerjisine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, tert-butil yapıli peroksitlerde O-O bağ enerjisi 157 kJ.mol^{-1} iken kumil yapılielerde bu bağ enerjisi 144 kJ.mol^{-1} olmaktadır. Dolayısıyla, bu bağ enerjilerine bağlı olarak peroksitlerin yarısının bozunması için geçen süre yani yarılanma süreleri değişmektedir. Bu radikaller polimer zinciri üzerindeki hidrojeni kopararak zincirde radikal meydana getirirler. Termoplastiklerin çapraz bağlanmasında kullanılan başlıca peroksit çeşitleri ve çapraz bağ oluşturmak için uygun sıcaklık aralıkları Çizelge 2.3 ile verilmiştir.

Çizelge 2.3 Termoplastiklere katkı maddeleri olarak kullanılan başlıca peroksitler (Billmeyer, 1984)

Peroksit	Sıcaklık aralığı, °C
Dialkil Peroksit	160-200
Butil kumil Peroksit	170-200
Dimetil Di- <i>t</i> -butil-peroksihekzan	170-210
Bis(<i>t</i> -butilperoksi)-di-isopropilbenzen	170-210
Dimetil Di- <i>t</i> -butil-peroksikhekzin	175-215
Di- <i>t</i> -butil-peroksit	185-225

Peroksitler ısı ve UV ışıkları altında reaktif malzemeler olduklarından depolanmaları oldukça zor olmaktadır. Verilen polimerlere özel olarak kullanılan peroksitleri, çapraz bağlanma ve aşılama reaksiyonlarından önce peroksitlerin bozunmalarını engellemek için Çizelge 2.3'deki bileşiklerin düşük sıcaklıklarda (50 °C sıcaklığının altında) tutmak gerekmektedir. AYPE'nin çapraz bağlanmasında kullanılan Dikumil peroksit, 6 dakikalık yarılanma süresine 155 °C ulaşırken çapraz bağlanma reaksiyonunu 170 °C başlatmaktadır.

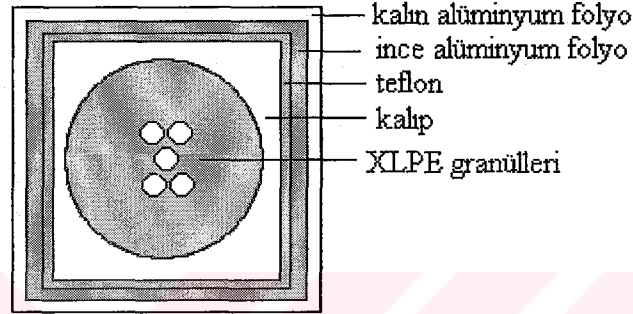


Şekil 2.19 Dikumil peroksitin genel yapısı (Billmeyer, 1984)

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Örneklerin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan örnekler, Türk Pirelli Kablo ve Sistemleri A.Ş.'tinden alınmış olup AYPE'nin dikumil peroksitle %0.75 oranında çapraz bağlanmasıyla elde edilen XLPE hammaddeleridir. Granül halinde olan XLPE'ler Şekil 3.1'de görüldüğü üzere dış taraftan içe doğru önce kalın alüminyum folyo, ince alüminyum folyo ve teflonlar arasındaki kalıbın ortasına yerleştirilmiştir.



Şekil 3.1 İnce XLPE filmlerinin yapımında kullanılan kalıp

Hazırlanan XLPE örnekleri 120 °C sıcaklıkta ve 10 MPa basınç altında Hidrolik basınçlı Presde (TY79PCΦCP386-74) 10 dakika bekletildikten sonra presten çıkarılıp aniden su içerisinde soğutulmuştur.

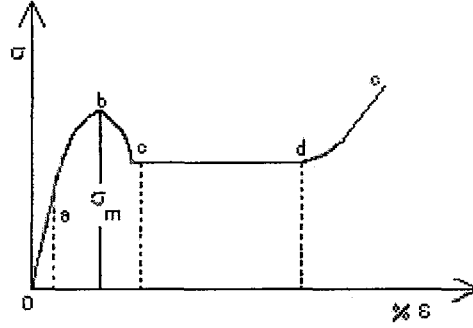
Sıcak presleme (10MPa, 120 °C, 10 dakika) yöntemi ile (40-60 µm) kalınlıklı ince filmler şeklindeki XLPE örneklerinin dinamik-mekanik özelliklerini incelenmek için kesici ile kaşık biçiminde kesilmiş, elektrik özelliklerini incelenmesi için ise örnekler daire biçiminde hazırlanmıştır.

Deneylerde kullanılan diğer örnekler Dizayn Grup'tan alınmış olup, çeşitli oranlarda silanla çapraz bağlanmış olan PEXb boru örnekleridir. Bu örneklerin dinamik-mekanik özelliklerini incelenmek için mikrotom ile kaşık biçiminde örnekler hazırlanmıştır.

3.2 Dinamik-Mekanik Özelliklerini Ölçme Yöntemi

Polimerlerin en önemli özelliklerinden biri olan dinamik-mekanik özellikleri dış faktörlerin dışında polimerlerin yapısına ve polimerizasyon süreçlerine de bağlı olmaktadır. Polimerlere yük etkimesi sonucunda oluşacak olan deformasyonların anlaşılabilmesinin bir yolu da, polimere uygulanan gerilim kuvvetlerinin (σ) polimerlerin uzaması (ϵ) ile olan ilişkilerini

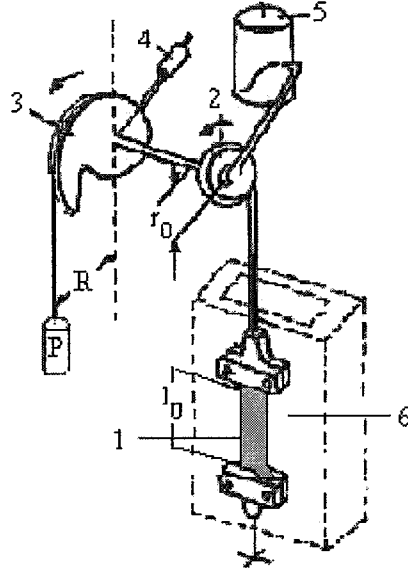
gösteren eğrileri incelemektir. Bu $\sigma = f(\epsilon)$ eğrileri polimer örneğine farklı sabit hızlarda farklı gerilim kuvvetleri uygulanarak yapılan çekme deneylerinden elde edilmektedir. Polimerlerin fiziksel halleri için bu eğrilerde farklı olmaktadır.



Şekil 3.2 Cama benzer polimerin boyun oluştuğunda ki σ 'nın $\% \epsilon$ 'ye bağlı grafiği
(Tager, 1978)

Bu eğrideki 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 cama benzer durumda kayıp olmaz ($T < T_g$), fakat $T > T_g$ 'de polimer kendi haline döner, yani, cama benzer polimerlerin deformasyonu her zaman tersinirdir. Cama benzer polimerlerin deformasyonuna *soğuk çekme* veya *çekilme* denir. Gerilme arttıkça bir süre sonra polimer örneğinin kesit alanı küçülerek boyun oluşur ve deformasyon artar (bc bölgesi). Boyun oluşuktan sonra ise sabit bir σ numunenin tamamında etkili olur (cd bölgesi). Gerilmenin b noktasındaki değerine *mecburi esnekliğin sınır değeri* denir. de bölgesi, oluşan boyunun son uzamasına uygundur. Sıcaklık arttıkça σ_m artar. Çünkü, zincirlerin yeniden gruplaşması için daha büyük gerilmeler gerekir. Eğer, yaşam süresi (dayanıklılık süresi) σ_m 'den büyükse, örnekte mecburi esnek deformasyon oluşur. (Tager, 1978)

Sonuç olarak, çekme deneyleriyle polimerlerin yük altındaki dayanıklılığını ölçülebilmesi için iki çeşit mekanizma vardır. Bunlar Archimedes prensibine dayanan yüzen cisim mekanizması ve manivela tipli mekanizmadır. Ancak, farklı çekme hızlarında, gerilimlerde ve sıcaklıklarda polimerin dinamik-mekanik özelliklerini ölçmek ve ölçümlerin termofluktuasyon teoremine uygun olması için manivela test cihazı tercih edilmektedir.



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

Şekil 3.3 Polimer Fiziği Araştırma (PFA) Laboratuvarında bulunan manivela cihazının şeması

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

Örneğin, homojen deformasyon için hacim sabit kaldığından (aksi halde Poisson parametresi 0.5'den farklı olur ve manivelanın profil hesaplaması değişmelidir) numunenin S_0 kesit alanı deformasyona bağlı olarak $S_0 l_0 = S l$ şeklinde değişir, ve $l = l_0 + \Delta l$ olarak yerine yazılırsa,

$$S = S_0 \frac{l_0}{l_0 + \Delta l} \quad (3.1)$$

$$S = S_0 \frac{1}{1 + \frac{\Delta l}{l_0}} \quad (3.2)$$

$$S = S_0 \frac{1}{1 + \varepsilon} \quad (3.3)$$

elde edilir. S_0 numunenin ilk kesit alanı, Δl mutlak uzama, l_0 örneğin ilk uzunluğu ve l ise

çekme anındaki uzunluğudur. Numunenin uzama sürecinde sabit F kuvvetinin etkisiyle oluşan gerçek gerilme değeri,

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{F}{S_0}(1 + \varepsilon) \quad (3.4)$$

ile artar. Sabit gerilim durumunda ise, numune uzarken kuvvet,

$$F(\varepsilon) = \frac{F_0}{1 + \varepsilon} \quad (3.5)$$

şeklinde ise manivela mekanizmasına göre polimer numunesine,

$$F = P \frac{R}{r_0} \quad (3.6)$$

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

$$R = R_0 \frac{1}{1 + \varepsilon} \quad (3.7)$$

şeklinde azalır. Burada R_0 kolun ilk uzunluğudur. Yapılan araştırmalar sonucunda manivelanın polar koordinatlardaki denklemi aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$\rho = \frac{R_0}{1 + \varepsilon} \sqrt{1 + \left(\frac{r_0}{l_0(1 + \varepsilon)} \right)^2} \quad (3.8)$$

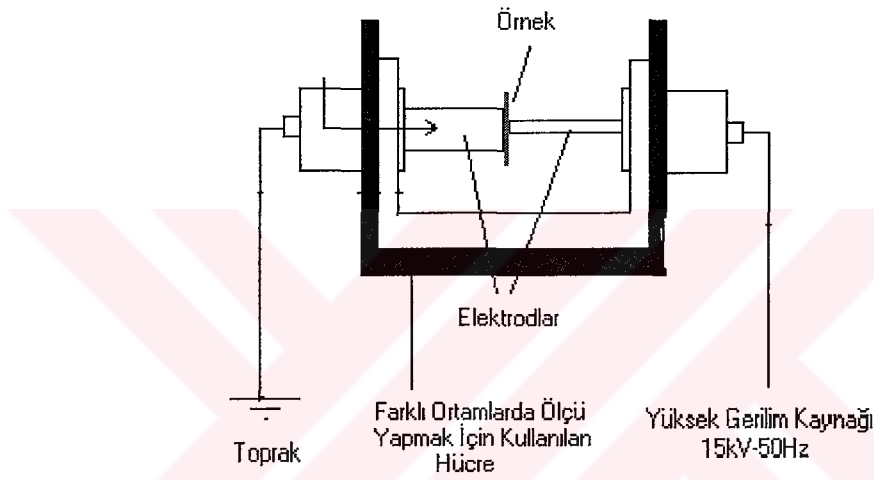
Test malzemelerinin özelliklerine göre cihazın genel parametreleri değiştirilebilir. Örneğin, eğer malzemeler zayıf deformasyona uğrarlarsa ($\varepsilon \ll 1$), o zaman r_0 yarıçapı numunenin uzunluğuna eşit kabul edilebilir. Eğer deformasyon büyük ise ($\varepsilon \approx 2-10$, reçineler ve plastikler), o zaman r_0/l_0 parametresi daha büyük olmalıdır. 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 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.

Manivela mekanizması bu şekilde ayarlandıktan sonra termofluktuasyon teorisini uygulayabilmek için farklı gerilimlerde farklı sıcaklıklarda farklı gerilim kuvvetleriyle çekme deneyleri yapılarak elde edilen sonuçlardan $\log \tau$ 'nın σ 'ya ve $10^3/T$ 'ye bağlı grafikleri

izilmesi sonucu elde edilen veriler kullanılarak, $U=f(\sigma)$ grafiği çizilir ve malzemenin yapıya hassas parametreleri bulunur.

3.3 Elektrik Alan Altında Ani Delinme ve Yaşam Süresi Tayini

Elektrik alan altında ani delinme ve yaşam sürelerinin tayini için yapılan deney düzeneği Şekil 3.4’de verilmiştir. Elektrik hücresi, toprağa bağlanmış olan çapı 30 mm olan büyük elektrot ve yüksek gerilim kaynağına bağlanmış 10 mm çapında küçük elektrodan oluşmaktadır. Presten daire biçiminde alınan XLPE ince filmlerinin kalınlıkları ölçüldükten sonra bu iki elektrot arasına yerleştirilmektedir.



Şekil 3.4 PFA Laboratuvarında elektrik ani delinme ve yaşam süresini bulmak için kullanılan cihaz

Elektrotlar arasına yerleştirdiğimiz XLPE ince filmlerine elektrik alanının homojen etki yapması amacıyla elektrotlar elmas tozları ve parlaticılarla yaklaşık 5-6 ölçümde bir çok iyi bir biçimde temizlenmektedir.

Deney düzeneğine yerleştirilen XLPE ince film örneklerimizin elektrik alan altında farklı sıcaklıklarda termofluktuasyon teorisini değerlendirmek amacıyla, deneysel sonuçlar ile $\log \tau_E$ ’nun E ’ye ve $10^3/T$ ’ye bağlı grafikleri çizilmesi sonucu elde edilen veriler kullanılarak, $W=f(E)$ grafiği çizilir ve malzemenin yapıya hassas parametreleri bulunur.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

XLPE malzemelerinin ham malzemesi olan AYPE malzemesi yakın geçmişi kadar kablo yalıtımı ve kılıf malzemesi olarak çok geniş bir biçimde kullanılmaktaydı. Ancak AYPE'nin sahip olduğu özellikleri geliştirebilmek amacıyla çapraz bağlanma yöntemleri geliştirilmiş ve artık çapraz bağlı polimerler olarak boru, kablo, gıda endüstrisinde, fotoğraf malzemesi yapımında, suni elyaf endüstrisinde ve teknolojinin diğer bazı dallarında çok büyük bir öneme sahip olan malzemelere dönüşmüşlerdir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, endüstride kullanılan silanla çapraz bağlanmış polietilen (PEXb) boru örneklerinin dinamik-mekanik ve XLPE hammaddelerinden elde edilen örneklerin dinamik-mekanik ve elektrik özellikleri incelenmiştir. Dizayn Grup'tan alınan ve boru üretiminde kullanılan PEXb hammaddesinden elde edilen boru örneklerinin silan oranına bağlı olarak dayanıklılık grafiğinde silanın oranının artmasıyla dayanıklılığının da arttığı görülmektedir (Şekil 4.1). Silanın %1.55 oranında dayanıklılık maksimum değer alır ve daha sonraki silan oranlarında ise dayanıklılık değeri düşmektedir.

Türk Pirelli Kablo ve Sistemleri A.Ş.'tinden alınmış ve kablo endüstrisinde kullanılan XLPE örnekleri, AYPE'nin dikumil peroksit ile %0.75 oranında katkılandırılmasıyla elde edilmektedir. Mekanik dayanımının ve elektrik dayanımının maksimum değer aldığı AYPE + %0.75 dikumil peroksit katkılı kompozitinde yani XLPE numunelerinde farklı sıcaklıklarda logaritmik yaşam süresinin ($\log \tau_\sigma, \log \tau_E$) mekanik (σ) ve elektrik gerilime (E) bağıllığı incelenmiştir. Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de farklı sıcaklıklar için $\log \tau_\sigma = f(\sigma)$ ilişkisi ve $\log \tau_E = f(E)$ ilişkisi gösterilmiştir.

Lineer ve dallanmış polimerlerde olduğu gibi çapraz bağlı polimerlerde de σ , E ve $\tau_{\sigma,E}$ 'nin belirli bir aralığında $\log \tau_\sigma = f(\sigma)$ ve $\log \tau_E = f(E)$ bağıllığı doğrusaldır ve bu bağıllık aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilir.

$$\tau_\sigma = Ae^{-\alpha\sigma} \quad (4.1)$$

$$\tau_E = Be^{-\beta E} \quad (4.2)$$

$\log \tau_\sigma$ ve $\log \tau_E$ 'nin sıcaklığa bağıllık grafiği Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de gösterilmiştir ve aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilir.

$$\tau_{\sigma} = \tau_0 e^{U(\sigma)/RT} \quad (4.3)$$

$$\tau_E = \tau_0 e^{W(E)/RT} \quad (4.4)$$

Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de $U(\sigma) = f(\sigma)$ ve $W(E) = f(E)$ grafiklerinde mekanik ve elektrik yıpranmanın aktivasyon enerjilerinin σ ve E ’ye bağlılığı,

$$U(\sigma) = U_0 - \gamma\sigma \quad (4.5)$$

$$W(E) = W_0 - \chi E \quad (4.6)$$

denklemleriyle verilir.

(4.1), (4.2), (4.3), (4.3), (4.4), (4.5), (4.6) denklemlerinde A , B ve α , β yapıya bağlı parametreler, $\tau_0=10^{-13}$ s. ise atom ve moleküllerin titreşim periyodu, U_0 ve W_0 mekanik ve elektrik yıpranmanın aktivasyon enerjileri, γ ve χ yapıya hassas parametreleridir.

Daha önce Y.T.Ü. Polimer Fiziği Araştırma Grubunda yapılan çalışmalarda lineer ve dallanmış AYPE’nin dinamik-mekanik yıpranmada mekanik dayanımı ve elektrik yıpranmada elektrik dayanımı karakterize eden makro parametreler (σ , E , T ve τ) ve mikro parametreler (τ_0 , U_0 , W_0 , R , γ ve χ) arasında fonksiyonel ilişkiler belirlenmiştir (Denklemler 4.1-4.2-4.3-4.4-4.5-4.6).

Bu denklemlerin incelenmesindeki amacımız, farklı yöntemlerle alınmış olan çapraz bağlı polimerler için bu denklemlerin geçerli olup olmadıklarını, mekanik ve elektrik yıpranmanın termofluktuasyon mekanizmasıyla oluşup oluşmadığını göstermektir.

Polimerik malzemelerin yapısı maddenin katı ve sıvı durumlarından farklıdır. Maddeleri oluşturan yapı taşlarının yani atom ve moleküllerin birbirleriyle kimyasal (kovalent, iyonik ve metalik) bağlarla etkileşerek katı maddeleri oluşturur. Sıvılar ise moleküllerarası (Van der Waals (dispersiyon, oryantasyon, deformasyon), Hidrojen, π -kompleks oluşumu) ve farklı makromoleküle ait olan iyonik karşılıklı etkileşmeyle oluşur. Yüksek molekülü birleşmeler ise tüm bu bağları içermektedir.

Lineer ve dallanmış polimerlerde ana zinciri (makromolekülleri) oluşturan, atom ve molekülleri birleştiren kimyasal (kovalent) bağlarla, makromolekülleri birbirlerinin yanında tutan moleküller arası (Van der Waals, Hidrojen, π -kompleks oluşumu, vs.) karşılıklı etkileşmelerdir. Bu bağların değerleri çeşitli kaynaklarda mevcuttur: kimyasal bağlar ≈ 100

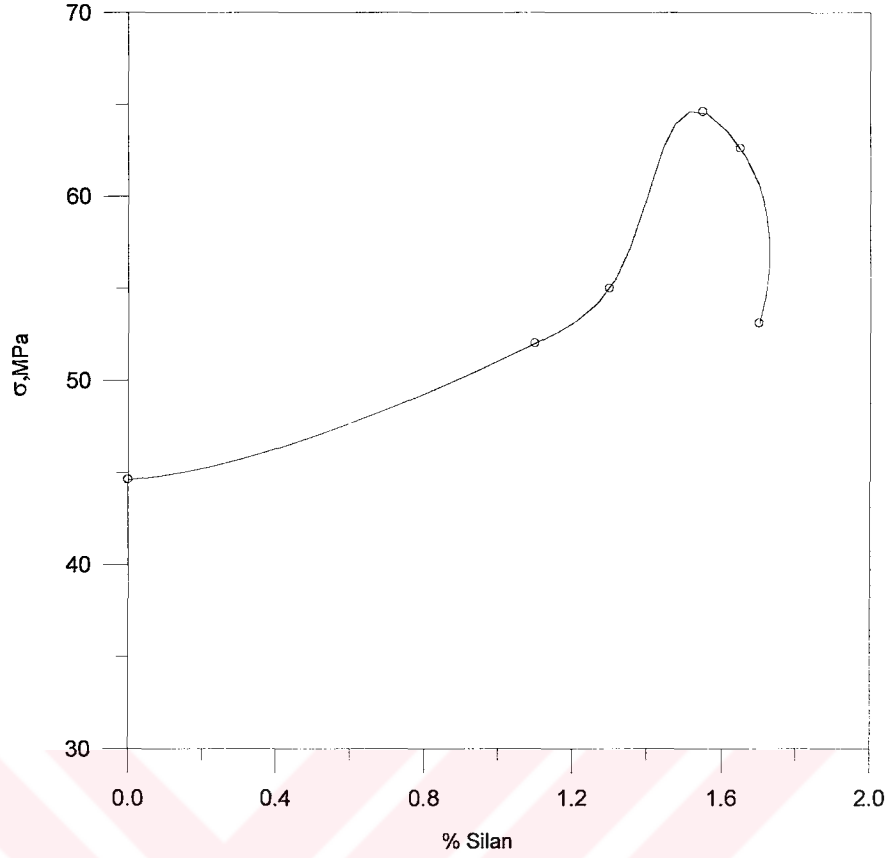
kJ/mol; moleküller arası bağlar $\approx 0.1-1$ kJ/mol; hidrojen bağı $\approx 1-50$ kJ/mol değerinde olmaktadır. Çapraz bağlı polimerlerde çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak makromolekülleri birbirine bağlayan moleküller arası karşılıklı etkileşmeler dışında kimyasal bağlarla da bulunmaktadır. Bu nedenle bağların değerleri göz önüne alınırsa lineer ve dallanmış polimerlere nazaran çapraz bağlı polimerlerde moleküller arası karşılıklı etkileşmeler artar. Bundan dolayı çapraz bağlı polimerlerin özellikleri lineer polimerlere nazaran iyileşir.

Çapraz bağlı polimerlere bazen üç boyutlu ağ yapılı veya uzaysal ağ yapılı polimerlerde denilmektedir. Böyle polimerler fluktuasyon ve fluktuasyon olmayan karakterli polimerlere ayrılırlar.

Fluktuasyon çapraz bağlar, zincirler arası (makromoleküller) bağlar ile yani fiziksel bağlar ile oluşan ağ yapılı sistemlerdir. Bu bağlar belli koşullar altında kararlıdır. Sıcaklığın değişmesiyle ısısal hareketin etkisinden dolayı bu bağlar kırılabilir. Sistem ilk koşullara geri döndüğü zaman, zincirler arası kuvvetli etkileşmeler yeniden oluşur ve sistem jelleşir. Böyle polimerlere ısısal olarak tersinir polimerler denir. Kullandığımız AYPE örneğinde ise ağ yapının oluşumu fluktuasyon olmayan çapraz bağlardan dolayı olmaktadır.

Katkıların ve ışının etkisiyle makromoleküller arasında kimyasal bağlar meydana gelir ve ağ yapıları oluşur. Böyle bağlar malzeme ısıtılınca kırılmaz ve herhangi bir sıcaklıkta erimez. Bu tip polimerler daha yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılınca, tüm polimer tersinmez bir şekilde ısısal olarak bozunur. Farklı yöntemlerle alınmış olan ağ yapılı AYPE ısısal olarak tersinmez polimerlere aittir.

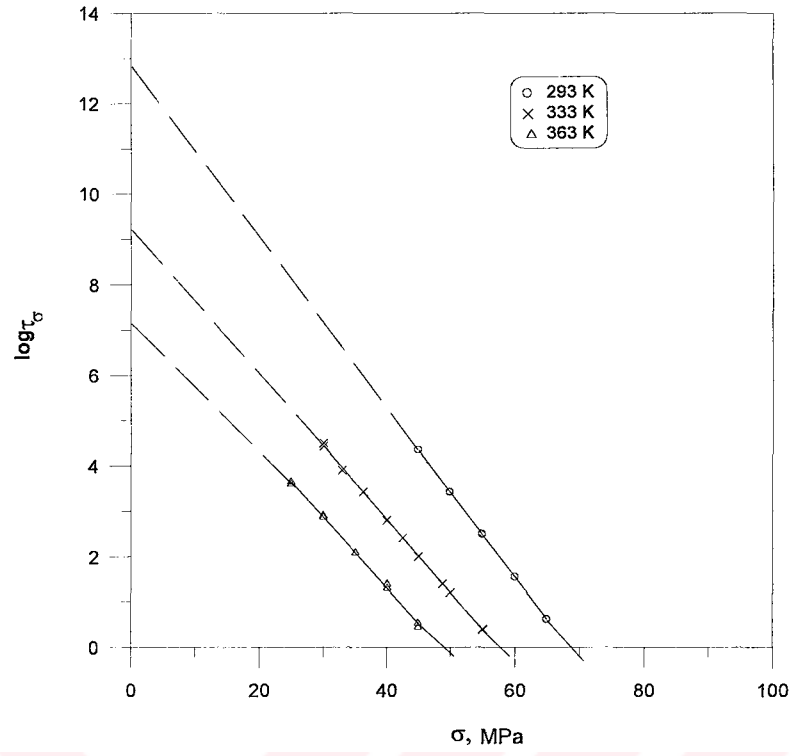
Deneyisel sonuçlara göre (Şekil 4.1) kimyasal katkı ile oluşan çapraz bağlı AYPE katkının belli bir oranında mekanik ve elektrik dayanımı maksimum değer alır. Yani optimum mekanik ve elektrik özellikleri sağlar. M_c 'si büyük olan örneklerde malzeme daha fazla uzar. Dolayısıyla malzemenin dayanımı istenilen optimum dayanıma ulaşmaz. Ters durumda yani M_c 'nin küçülmesi ile uzama azalır ve malzeme sertleşir.



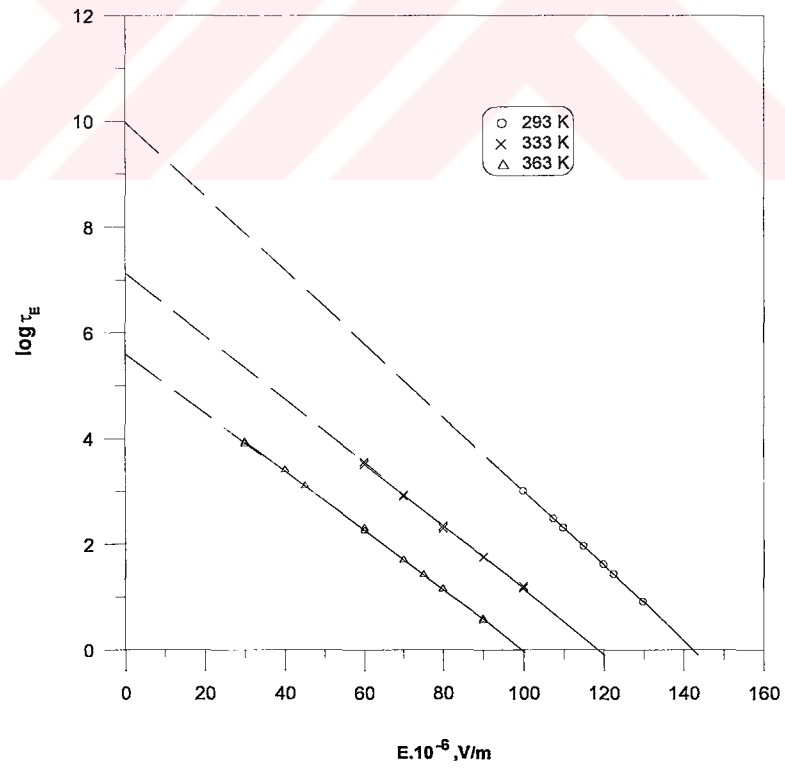
Şekil 4.1 PEXb örneklerinde σ 'nın % silan oranına bağlılığı.

Kullanım yerine bağlı olarak malzemeye her zaman statik yük etkilemez. Malzemeye dinamik yükün (periyodik yük $\sigma = \sigma_0 \sin wt$) etkisiyle ve darbe sonucu M_c 'nin küçük değerlerinde sertleşmiş malzemelerde uzama olmaksızın ani etkileyen kuvvet sonucu malzeme kırılğan halde olur. AYPE'de seyrek bir ağ yapısının oluşması viskoz-elastik deformasyonu kolaylaştırır, ancak akmayı engeller. Çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla (M_c 'nin azalmasıyla) viskoz-elastik deformasyon azalır. Çapraz bağ yoğunluğunun belli bir değerlerinden sonra viskoz-elastik uzama yeteneği olmayan sert bir malzeme meydana gelir. Örneğin, kükürtle vulkanize edilmiş olan kauçuklar günlük hayatta çokça rastladığımız lastik veya ebonite dönüştürülebilir. Ebonit çelik gibi sert bir malzemedir. Boru ve kablo üretiminde kullanılan çapraz bağlı polimerler her zaman statik ve dinamik kuvvetin etkisi altında olduğundan dolayı çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak viskoz-elastik uzama sağlanmalıdır.

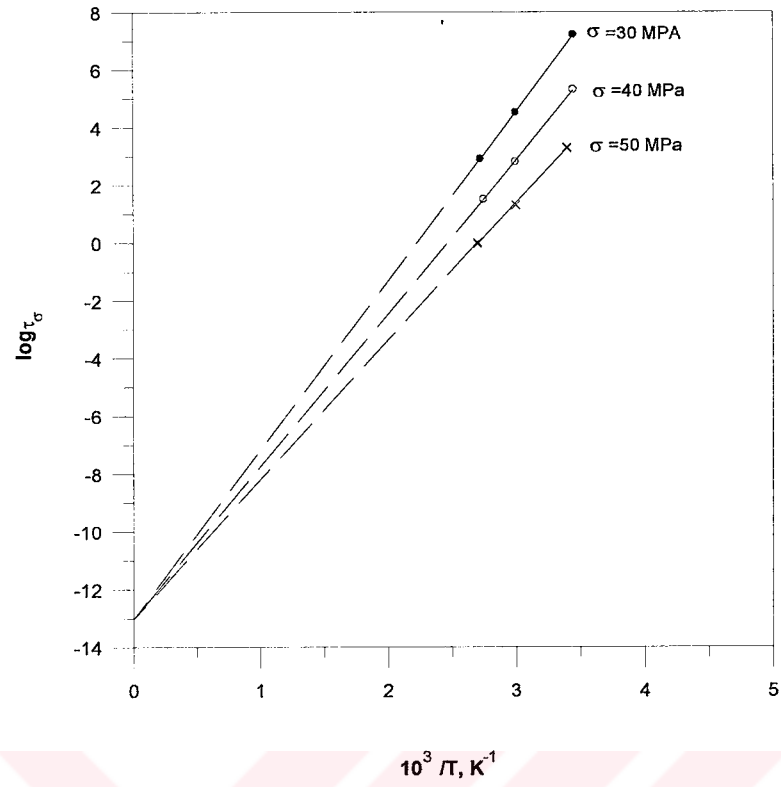
Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5'de optimum özelliğe sahip olan XLPE örneklerde sıcaklığa bağlı olarak grafikler verilmiştir. Şimdi (4.1), (4.2) ve (4.3) denklemlerinde çapraz bağlı polimerlerin yapıya duyarlı (γ, χ) ve yapıya duyarsız (τ_0, U_0, W_0) mikro parametrelerin değişimlerine bakalım.



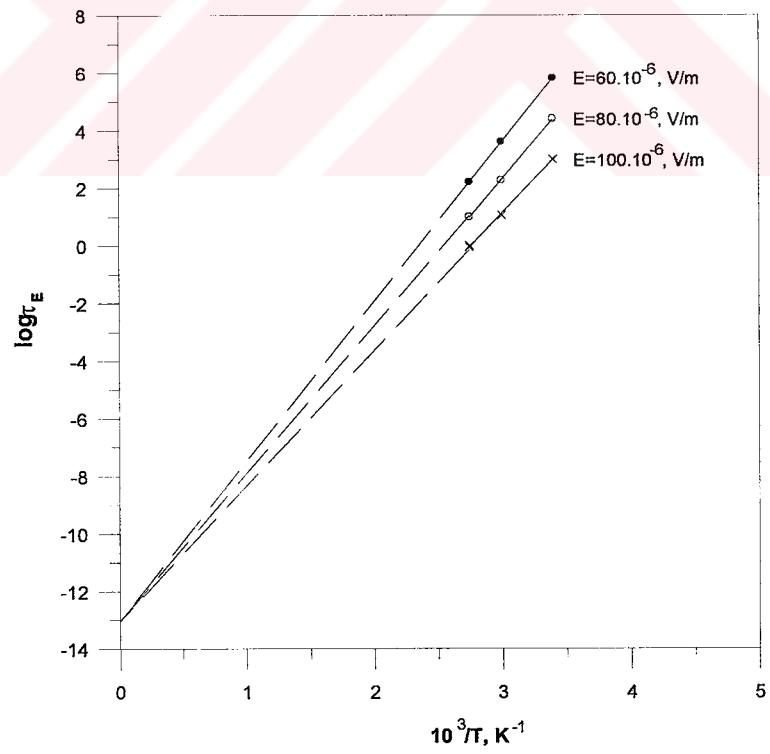
Şekil 4.2 XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda mekanik gerilim altındaki yaşam süresinin mekanik gerilmeye (σ) bağlılığı.



Şekil 4.3 XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda elektrik gerilim altındaki yaşam süresinin elektrik alan şiddetine (E) bağlılığı



Şekil 4.4 XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda mekanik gerilim altındaki yaşam süresinin $1/T$ 'ye bağlılığı



Şekil 4.5 XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda elektrik gerilimi altındaki yaşam süresinin $1/T$ 'ye bağlılığı

Deneyssel yöntemlerle Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'den τ_0 değerinin AYPE'de olduğu gibi bir sabite eşit olduğu görünür. Bu sabit, atomların denge etrafında titreşiminin periyodu $\tau = 10^{-13}$ s. olmaktadır. Deneyssel olarak alınmış bu değer, katılar ve sıvılar için teorik olarak hesaplanmış olup $\tau_0 = 10^{-12} - 10^{-14}$ s. değerine eşittir. Gerçektende belli bir T sıcaklığında her bir atom potansiyel kuyuda bulunduğu komşu atomlarla karşılıklı etkileşmektedir. Küçük titreşim hareketlerine sahip bir atomun yaşam süresinin büyük bir kısmı bu potansiyel kuyusu içinde geçirmektedir. Bir serbestlik derecesine düşen bu titreşimin ortalama enerjisi (E_{or}) kT 'ye eşittir. Eğer sıcaklık titreşiminin kuantum enerjisini ($h\nu_a = h\frac{1}{\tau_a}$) atomun ortalama titreşim enerjisine eşitlersek,

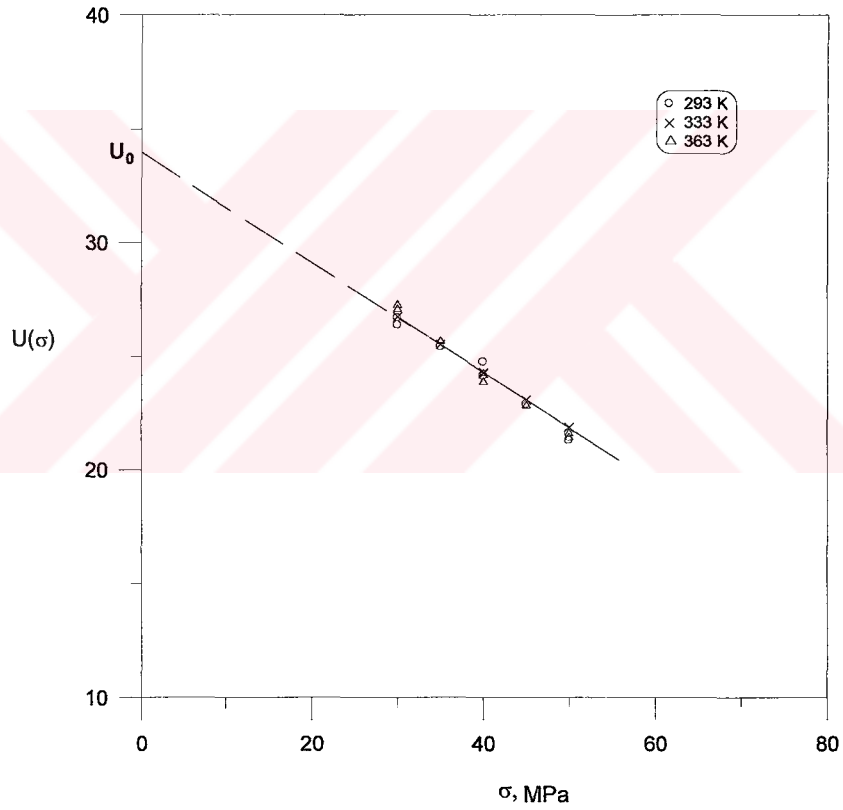
$$h\frac{1}{\tau_a} \approx kT \quad (4.7)$$

$$\tau_a = \frac{h}{kT} \quad (4.8)$$

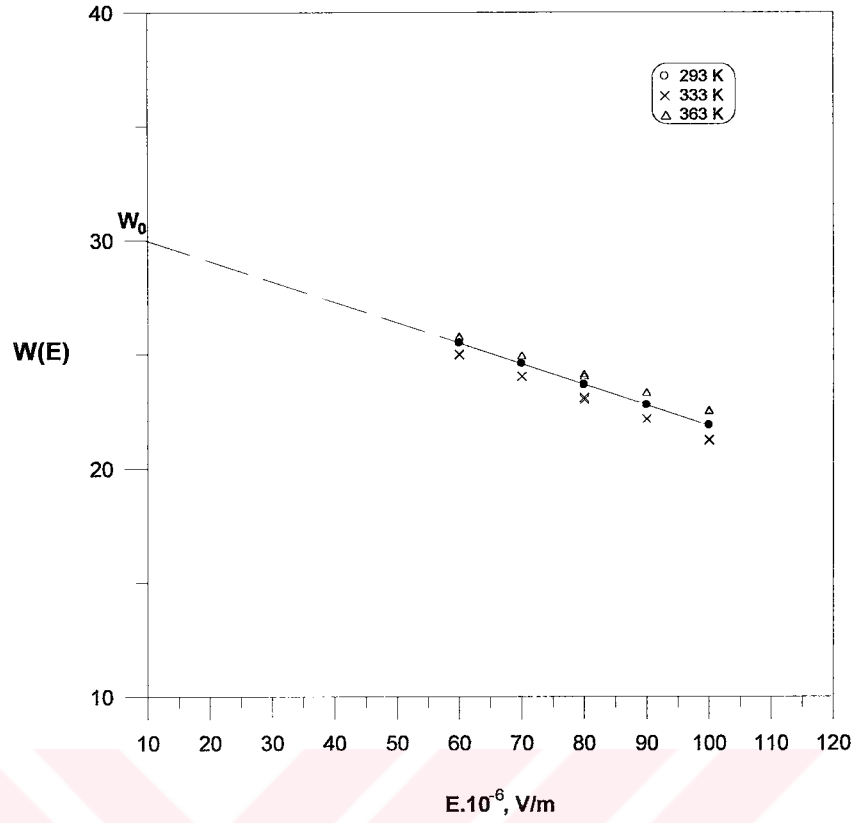
elde edilir. Burada, $h = 6,63 \times 10^{-27}$ erg.s., $k = 1,38 \times 10^{-16}$ erg/derece değerleri alınarak $T = 300^0 K$ için hesaplandığında $\tau_a \approx 10^{-13}$ s. olarak bulunur. Bu titreşimler temel olarak atomun potansiyel kuyusunun dibinde denge durumunun etrafında farklı yönlerde küçük (ani) darbeler oluşturur gibi görünmektedir. Atomların titreşiminin bu periyodik sıcaklık hareketi zaman zaman bozulur. Bu bozunmalar sırasında periyodik olan titreşimin ortalama genliği artar ve onun enerjisi titreşimin enerjisinden çok büyük olabilir. Bu olay fluktuasyon olarak adlandırılır.

Deneyssel sonuçlara göre çapraz bağlı AYPE için de termofluktuasyon yıpranması geçerlidir. Gerçektende $\exp(\frac{U}{kT})$, $\exp(\frac{W}{kT})$ ve bunların tersleri olan $\exp(-\frac{U}{kT})$, $\exp(-\frac{W}{kT})$ çarpanları (Boltzman faktörleri olarak da adlandırılır) farklı termofluktuasyon süreçlerini açıklaması için çok geniş olarak kullanılır. Boltzman faktörü buharlaşma, difüzyon, kimyasal reaksiyonların gelişmesi, vb. gibi süreçleri yönlendirir. Mekanik ve elektrik yıpranma olaylarında, Boltzman faktörü (4.3) ve (4.4) denklemlerinde bulunduğu için mekanik ve elektrik özelliklerinin fiziksel doğasını açıklayabiliriz. Yukarıda saydığımız bu olayları bir çatı altında toparlayan özellik nedir?

Bu olayların her birinde sıcaklık enerjisi maddeyi oluşturan atomlar ve moleküller arasında (atom-molekül sistemleri) eşit dağılmamıştır. Bu heterojen dağılım, kaotik ısısal hareketlilik nedeniyle oluşmaktadır. Böylece Boltzman faktörünün karakterine dayanarak polimerlerin mekanik ve elektrik gerilimlerinin etkisi altında yaşam süreleri için (4.3) ve (4.4) denklemlerinde yıpranma sürecinin termoaktivasyon (termofluktuasyon) doğaya sahip olduğu görünür. Bu süreçlerin gelişme kinetiği potansiyel engelini aşma, yani sistemin bir potansiyel enerji durumundan daha yüksek potansiyel enerji durumuna geçmesi olasılığına bağlıdır. Denklemdaki U potansiyel engel olarak bilinir, ve yıpranma sürecinin gelişmesi için uyarılmış atomların bu engeli aşması gerekir. Uyarılmış atomun aldığı bu enerji, sürecin aktivasyon enerjisidir. Aktivasyon enerjisinin (U) bir serbestlik derecesine düşen ortalama sıcaklık enerjisine (kT) oranı yani (U/kT) yıpranma sürecinin gelişme hızını gösterir.



Şekil 4.6 XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda kopma aktivasyon enerjisinin σ 'ya bağlılığı



Şekil 4.7 XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda elektrik delinme aktivasyon enerjisinin E 'ye bağılılığı

XLPE için Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de mekanik ve elektrik yıpranmanın aktivasyon enerjisinin mekanik ve elektrik gerilimine bağılılık grafiği gösterilmiştir. Denklem (4.5) ve Denklem (4.6)'ya göre $\gamma\sigma$ ve χE örneğin kopmasına ve delinmesine sebep olan dış kuvvetler tarafından yapılan işin katkısıdır. Etkiyen yük, atomların merkezleri arasındaki uzaklığı iki katına çıkardığı zaman atomlar birbirinden ayrılır. Bu denklemde yükün etkisinden sonra bağın kopmasına karşı gelen potansiyel engelin U_0 enerjisi atomu etkileyen kuvvetle orantılı olarak azalır. Orantı katsayısı γ ve χ yaklaşık olarak atomun hacmine (V_a) eşittir. Ancak deney sonuçlarına göre her zaman $\gamma \gg V_a$ olmaktadır. Yaklaşık olarak tüm atomların hacimleri aynı olduğundan farklı ve aynı AYPE ve XLPE numuneleri için γ 'nın değerleri aynı olmalıdır. Yani γ ve χ parametreleri yapıya duyarsız gibi görünmektedir. Deneysel sonuçlara göre, her bir numune için γ ve χ farklıdır. γ ve χ 'nin değişimi σ ve E 'nin değişimi ile ters orantılıdır.

(4.3) ve (4.4) denklemleri ile (4.5) ve (4.6) denklemleri birlikte ele alındığında yaşam süresi için,

$$\tau_{\sigma} = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{RT} \quad (4.9)$$

$$\tau_E = \tau_0 \exp \frac{W_0 - \chi E}{RT} \quad (4.10)$$

denklemleri elde edilir. Bu denklemlerden γ ve χ ,

$$\gamma = \frac{1}{\sigma} \left(U_0 - RT \log \frac{\tau_{\sigma}}{\tau_0} \right) \quad (4.11)$$

$$\chi = \frac{1}{E} \left(W_0 - RT \log \frac{\tau_E}{\tau_0} \right) \quad (4.12)$$

olarak bulunur.

Sabit bir sıcaklıkta parantez içindeki parametreler de sabit olduklarından dolayı $\gamma = A \frac{1}{\sigma}$

ve $\chi = B \frac{1}{E}$ alınır.

γ ve χ 'nın değerleri küçük olunca teorik dayanım değerine yaklaşılmış olunur. Yıpranmanın mekanizması statik yaklaşım yorumuna göre $\sigma_{deney} \ll \sigma_{teorik}$ olmaktadır. Yapıya duyarlı γ ve χ 'nın değerlerinin küçük olması malzemenin yapısının homojen olduğunu gösterir. XLPE örneğinde çapraz bağlanma sonucu yapıdaki heterojenlik azalmış ve bu nedenle AYPE'ye nazaran dayanım artmıştır.

Çizelge 4.1 AYPE ve XLPE örneklerinin dinamik-mekanik ve elektrik özelliklerini belirleyen parametreler

Örnekler	σ, MPa	$U_0, \frac{kJ}{mol}$	$\gamma, \frac{kJ}{mol} \cdot MPa^{-1}$	$E \cdot 10^{-7} \frac{V}{m}$	$W_0, \frac{kJ}{mol}$	$\chi \cdot 10^{-6} \frac{kJ}{mol} \cdot \frac{m}{V}$
AYPE	50	142.5	1.5	6	130	0.97
XLPE	68	142	1.4	14	129.5	0.56

XLPE ve AYPE için U_0 'ın değişmemesi çapraz bağın ilk aktivasyon enerjisinin değişmediği anlamına gelmektedir. Eğer çapraz bağlar ışınlama yoluyla oluşmuş olsaydı

makromoleküllerdeki karbon atomları birbirleri ile direkt olarak kovalent bağlar ile bağlanırlardı. Kaynaklardan ana zincirdeki dallanmanın C-C bağları ile oluşması durumunda U_0 enerjisinin azalabileceği görülmektedir. Daha sonraki çalışmalarımızda bu olaylara bakılacaktır.

Polimerik malzemeyi oluşturan makromoleküller ısısal hareketler sonucu farklı konformasyonlarda olurlar. Ana zincirde valans açısı boyunca dönmeler serbest değildir. Çapraz bağın oluşmasıyla bu serbestlik daha da sınırlanır. Buna göre çapraz bağların varlığı gevşeme (relaksasyon) süresini arttırır, zincirdeki hareketi engeller ve dengenin oluşmasını geciktirir. Çapraz bağ yoğunluğunun belli oranlardan sonra relaksasyon sürecinin artması sonucu dinamik yükün etkisiyle mekanik kayba neden olur. Polimer malzemelerinde mekanik kaybın oluşumu ısıya çevrilir ve lastikler için bu sıcaklık 100 °C kadar olabilir. XLPE malzemeleri, boru ve kablo endüstrisinde kullanıldığı için her zaman dinamik yükle karşılıklı etkileşmektedir. Kullanım ortamına bağlı olarak relaksasyon süreci ve çapraz bağ yoğunluğu göz önünde bulundurulmalıdır.

Sonuçlar:

- (1) Mekanik ve elektrik dayanımı, çapraz bağ oluşturan katkının miktarına bağlı olarak değişir.
- (2) XLPE örneklerinde AYPE’de olduğu gibi mekanik ve elektrik dayanımın zaman sıcaklık bağıllığı termofluktuasyon mekanizmasıyla oluşur.
- (3) XLPE örneklerinde U_0 ve W_0 ’ın değişmemesi mekanik ve elektrik yıpranmanın kimyasal bağlarda oluştuğunu gösterir.

KAYNAKLAR

Akyüz, Ö.F., (1998), Plastikler ve Plastik Teknolojisine Giriş, Pagev Yayınları, İstanbul

Baysal, B., (1994), Polimer Kimyası, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Yayınları, Ankara.

Beşergil, B., (2003), Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara

Billmeyer, F.W., (1984), Textbook of Polymer Science, A Wiley-Interscience Publication, New York

Deanin, R.D., (1972), Polymer Structure, Properties and Applications, Division of Cahners Publishing Company, Massachusetts

Edenbaism, J., (1992), Plastics Additives and Modifiers Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York

Ezdeşir, A., Erbay, E., Taşkiran, İ., Yağcı, M.A., Cöbek, M., Bilgiç, T., (1999), Polimerler I, Pagev Yayınları, İstanbul

Pişkin, E., (1987), Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitabevi, İstanbul

Saçak, M., (2002), Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.

Savaşçı, Ö.T., Uyanık, N., Akovalı, G., (1998), Plastikler ve Plastik Teknolojisi, Çantay Kitabevi, İstanbul

Tager, A., (1978), Physical Chemistry of Polymers, English Translation, Mir Publishers.

Regel, V.R., Slutsker, A.I., Tomashevskii, E.E., (1974), Kinetic Nature of The Strength of Solids, Moskow: Nauka

INTERNET KAYNAKLARI

[1]www.polyone.com/download/pdfs/TSR/TSR66Revised.pdf

[2]www.heatinghelp.com

[3]www.plasticpipe.org.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 20.05.1979

Doğum yeri Antakya

Lise 1993-1996 İskenderun Lisesi

Lisans 1997-2001 YTÜ Fen-Edebiyat Fak. Fizik Bölümü

Yüksek Lisans 2002-2004 YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı

Çalıştığı kurum(lar)

2004-Devam ediyor YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi

