

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER KOMPOZİTLERİN MEKANİK VE ELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
KARARLI HALE GETİRİCİ VE YIPRATICI FAKTÖRLERİN ETKİSİ ALTINDA
İNCELENMESİ**

ÜMİT ALKAN

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. YEŞİM ÖZCANLI**

İSTANBUL, 2011

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER KOMPOZİTLERİN MEKANİK VE ELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
KARARLI HALE GETİRİCİ VE YIPRATICI FAKTÖRLERİN ETKİSİ ALTINDA
İNCELENMESİ**

ÜMİT ALKAN

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. YEŞİM ÖZCANLI**

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER KOMPOZİTLERİN MEKANİK VE ELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
KARARLI HALE GETİRİCİ VE YIPRATICI FAKTÖRLERİN ETKİSİ ALTINDA
İNCELENMESİ

Ümit ALKAN tarafından hazırlanan tez çalışması 04.07.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü Fizik Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Yeşim ÖZCANLI
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Yeşim ÖZCANLI
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nurfer GÜNGÖR
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Çetin TAŞSEVEN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sevim AKYÜZ
İstanbul Kültür Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 27-01-01-02 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans ve ardından doktora tez çalışmamın her aşamasında vaktini ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemedi bilgi, tecrübe ve önerileriyle yol gösterip yönlendiren, bilgilenmemi sağlayan sayın hocam Doç.Dr. Vilayet Alekberov'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

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

Tez çalışmamı destekleyen, bu olanağı bana sağlayan Bölüm Başkanımız Prof.Dr. Kubilay Kutlu ve eski Bölüm Başkanımız Prof.Dr. Emel Çingir'ya teşekkür ederim.

Tez izleme komitemde olan İstanbul Üniversitesinden hocam Prof.Dr. Nurfer Güngör'e, üniversitemizden hocam Prof.Dr. Çetin Taşseven'e, Yrd.Doç.Dr. Macide Cantürk Rodop'a ve 2007 tarihinde trajik uçak kazasında kaybettiğimiz rahmetle ve saygıyla andığımız hocamız Prof.Dr. F. Şenel Boydağ'a doktora çalışmam boyunca özverili katkılarından ve desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamdaki WAXS deneylerinin yapılışında ve yorumlanmasında yardımlarını esirgemeyen Prof.Dr. Semra İde'ye ve Elih Hilal Şen'e çok teşekkür ederim.

Çalışma arkadaşlarım Arş.Gör. Ayben K. Uysal, Arş.Gör. Mehmet Kılıç, Arş.Gör. Önder Eğeci, Arş.Gör. Kenan Koç, Arş.Gör. Önder Yargı, Arş. Gör. Fatih Ongül, Arş.Gör. Süreyya Aydın Yüksel, Arş.Gör. Altan Bozdoğan, Arş.Gör. Baki Aksakal'a destekleri için çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem Ayşe Alkan ve kardeşim Doğan Alkan'a ve rahmetle andığım babam Mehmet Alkan'a teşekkürü borç bilir şükranlarımı sunarım.

Mayıs, 2011

Ümit ALKAN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖZET.....	xv
ABSTRACT	xvii
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	2
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Bulgular	4
BÖLÜM 2.....	5
GENEL BİLGİLER.....	5
2.1 Temel Kavramlar ve Polimerlerin Sınıflandırılması.....	5
2.2 Polimerlerin Stereokimyası ve Fiziksel Yapısı	13
2.2.1 Polimerlerin Stereokimyası.....	13
2.2.1.1 Konformasyon	13
2.2.1.2 Konfigürasyon	13
2.2.2 Polimerlerin Fiziksel Yapısı.....	15
2.3 Polimerlerin Mekanik Özellikleri.....	19
2.4 Polimerlerin Mekanik Özelliklerini Etkileyen Faktörler	25
2.5 Polimerlerin Elektrik Özellikleri.....	29
2.6 Polimerlerde Elektrik Özellikleri Etkileyen Faktörler	30
2.7 Polimerik Malzemelerin Dayanımının Arttırılması.....	32
2.7.1 Çapraz Bağlama.....	33
2.7.1.1 Geçici Çapraz Bağlar.....	36

2.7.1.2	Güçsüz Çapraz Bağlar	36
2.7.1.3	Güçlü Çapraz Bağlar	37
2.7.2	Yönlenme	37
2.7.3	Kompozit Malzemeler.....	38
2.8	Polietilen (PE).....	43
BÖLÜM 3	45
DENEYSEL METODLAR ve CİHAZLAR	45
3.1	Polimerlerin Mekanik Dayanımı	46
3.1.1	Enerji Kriteri Teorisi	47
3.1.2	Sınır Durumu Teorisi	48
3.1.3	Sıcaklık fluktuasyon (Termofluktuasyon) Teorisi.....	50
3.1.3.1	Sıcaklığın Etkisiyle Oluşan Kuvvet	51
3.1.3.2	Sıcaklık Fluktuasyonu (Enerji Fluktuasyonu).....	51
3.2	Dış Kuvvetin Etkisiyle Yıpranma	52
3.3	Yıpranmanın Kinetik Karakteri	53
3.4	Polimerlerde Mekanik Gerilim Etkisiyle Yaşam Süresinin İncelenmesi	55
3.5	Yaşam Süresini Ölçme Yöntemi	58
3.6	Yaşam Süresinin Değerlerinin Hesaplanması.....	60
3.7	Küçük Mekanik Gerilimlerde Eğrinin Karakteri.....	62
3.8	Yaşam Süresinin Sıcaklığa Bağlılığı	63
3.9	Yıpranmanın Termofluktuasyon Mekanizması	66
3.10	Örneklerin Hazırlanması	68
3.10.1	Çapraz Bağlı DYPE (XLPE)	68
3.10.2	YYPE Esaslı Kompozit Örnekler	69
3.11	Dinamik-Mekanik Özelliklerini Ölçme Yöntemi	69
3.12	Elektrik Alan Altında Ani Delinme ve Yaşam Süresi Tayini.....	71
3.13	X-ışını Difraksiyonu Analizi	72
3.14	Infrared (IR) spektroskopisi.....	75
3.15	Differansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	76
BÖLÜM 4	78
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	78
4.1	Düşük Yoğunluklu Polietilenin (DYPE) ve Çapraz Bağlı Düşük Yoğunluklu Polietilenin (XLPE) Yapısal İncelenmesi ve Mekanik ve Elektrik Dayanımının Mekanizması	78
4.1.1	XLPE ve DYPE Malzemelerinin Yapısal İncelemesi.....	79
4.1.1.1	DSC Analizi.....	80
4.1.1.2	IR spektrumu	82
4.1.1.3	WAXS Metodu ile Yapısal Analiz	84
4.1.2	DYPE ve XLPE Malzemelerinin Elektrik Dayanımına Mekanik Yükün Aynı Anda Etkisi.....	85
4.2	YYPE Temelli Hazırlanan Kompozitlerin Dayanım Özellikleri.....	100
4.2.1	YYPE Temelli Hazırlanan Kompozitlerin Mekanik ve Elektrik Dayanım Özellikleri	100

4.2.2 YYPE Temelli Hazırlanan Kompozitlerin Mekanik ve Elektrik Dayanım Özellikleri Üzerinde Yönlenmenin Etkisi	113
BÖLÜM 5	120
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	120
KAYNAKLAR.....	124
ÖZGEÇMİŞ.....	129

SİMGE LİSTESİ

\overline{M}_n	Sayısal ortalama molekül kütlesi
\overline{M}_w	Kütlece ortalama molekül kütlesi
\overline{X}_n	Ortalama polimerleşme derecesi
τ_σ	Mekanik yaşam süresi
τ_E	Elektrik yaşam süresi
σ	Mekanik gerilim dayanımı
E	Elektrik gerilim dayanımı
ν_0	Atomların titreşim hareketinin frekansı
τ_0	Atomların titreşim hareketinin periyodu
k	Boltzman sabiti
R	Evrensel gaz sabiti
	Mekanik yapıya hasas parametresi
χ	Elektrik yapıya hassas parametresi
U_0	Mekanik ilk aktivasyon enerjisi
W_0	Elektrik ilk aktivasyon enerjisi
T	Sıcaklık
T_m	Erime sıcaklığı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı

KISALTMA LİSTESİ

PE	Polietilen
PP	Polipropilen
DYPE	Düşük Yoğunluklu Polietilen
YYPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
PVC	Polivinil Klorür
XLPE	Çapraz Bağlı Düşük Yoğunluklu Polietilen
PEXa	Peroksit ile Çapraz Bağlı Düşük Yoğunluklu Polietilen
PEXb	Silan ile Çapraz Bağlı Düşük Yoğunluklu Polietilen
PEXc	Işıma ile Çapraz Bağlı Düşük Yoğunluklu Polietilen
PMMA	Polimetilmetakrilat
PP	Polipropilen
PS	Polistiren

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Polimer bir yapıya örnek: Polietilen (PE) nin polimerizasyon şeması [3] 6
Şekil 2.2	Bir polimer örneğinde molekül ağırlığı dağılımı [5] 7
Şekil 2.3	Monomerlerin dizilişlerine göre birkaç farklı biçimde oluşan kopolimerler [3] 9
Şekil 2.4	(a) Polietilenin makromolekül olarak gösterimi, (b) ve (c) Polimer molekülünün şekli [3]..... 10
Şekil 2.5	Zincirin fiziksel yapısına göre polimerler; (a) düz , (b) dallanmış ,(c) çapraz bağlı (crosslinked) ve (d) ağ yapılı (network) [3]..... 11
Şekil 2.6	(a) Amorf ve kristalin polimer [3], (b) Yönlenmiş polimerler [7] 12
Şekil 2.7	Cis- ve trans- izomerleri [4] 14
Şekil 2.8	Baş-kuyruk ve kuyruk-kuyruk katılmaları [3] 14
Şekil 2.9	Stereodüzenli polimerler [3] 15
Şekil 2.10	Polietilen birim hücresinin ortorombik kristal yapısı [3] 16
Şekil 2.11	Polimerlerdeki “katlanmış-zincir lamel” yapısı [3]..... 17
Şekil 2.12	(a)Polietilen tek kristalinin elektromikroskop görüntüsü, (b) polarize optik mikroskop ile Polietilen spherulite yapısı [3]..... 18
Şekil 2.13	Sferulit yapısının detaylı gösterimi [3] 19
Şekil 2.14	(a) Uygulanan gerilimin zaman bağıllığı, (b)Elastik, (c) viskoelastik ve (d) viskoz deformasyonlarda uzama-zaman ilişkisi [3]..... 20
Şekil 2.15	Yarı kristalin polimerlerde viskoelastik deformasyon [3] 22
Şekil 2.16	Yarı kristalin polimerlerde gerilim-uzama grafiği [3] 23
Şekil 2.17	Lif ve sert (A eğrisi), plastikler (B eğrisi) ve elastomer (C eğrisi) polimerlerde gerilim-uzama grafiği [3] 25
Şekil 2.18	Polimerlerin absorbe edecekleri enerji miktarı [13]..... 25
Şekil 2.19	Polimerlerin mekanik özelliklerinin (a) çekme hızına, (b) sıcaklığa ve kristallinite derecesine bağıllığı [13] 26
Şekil 2.20	Poli(metil metakrilat) (PMMA)’nın sıcaklığa bağlı olarak gerilim-uzama grafiği [3] 26
Şekil 2.21	Mekanik dayanıklılığın çapraz bağ yoğunluğuna bağıllığı [4]..... 28
Şekil 2.22	Bazı polimerlerin özdirençlerinin sıcaklığa bağıllığı: 1-poli(vinil asetat); 2 poli(vinil bütiral); 3- poli(vinil formal); 4-poli(vinil metil-acrilat); 5-poli(vinil etilat); 6- polistiren [4] 30
Şekil 2.23	Polimerlerde vulkanizasyon ile çapraz bağlama 34
Şekil 2.24	Çapraz bağlı bir polimer [4]..... 36

Şekil 2.25	Polimer zincirlerinin çekme gerilimi altında kalıcı yönlendiği [8]	38
Şekil 2.26	Boeing 777 uçağının üretimi [20].....	39
Şekil 2.27	Farklı polietilen (PE) çeşitlerinin moleküler yapıları [23]	43
Şekil 3.2	Bir atom için enerjinin zamana bağlılığı [28]	52
Şekil 3.3	Atomlar arası etkileşme potansiyel enerjisinin atomlar arası mesafeye bağlılığı: 1-Yüklenmemiş örnek, 2-Mekanik yük etkisi altında olan örnek, U_0 Başlangıç aktivasyon enerjisi, σ - Gerilimin etkisinden sonra aktivasyon enerjisi, r_0 - Denge uzaklığı [28]	53
Şekil 3.4	Etkiyen kuvvetin şiddetine göre atomlar arası bağın durumu [28]	55
Şekil 3.5	Atomlar arası etkileşme potansiyel enerjisinin atomlar arası mesafeye bağlılığı: σ_1 :orantılılık sınırı, σ_2 :elastisite sınırı, σ_3 :akma sınırı, σ_4 :dayanım sınırı veya sınır gerilimi, a: Kırılgan malzemeler, b: plastik malzemeler [28]	55
Şekil 3.6	Gerilim-zaman grafiği [28]	56
Şekil 3.7	Yaşam süresinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi [28].....	57
Şekil 3.8	Dayanıklılığı ölçen manivela cihazının şeması.....	58
Şekil 3.9	Örneklerin sayısının yaşam süresine göre dağılım grafiği [28]	61
Şekil 3.10	Yaşam süresinin diferansiyel dağılım eğrisi [28]	61
Şekil 3.11	Küçük yük aralığında $\log t'$ 'nin σ 'ya bağlılığı 1) AgCl-200°C, 2) Al-400°C, 3) PMMA-70°C [4]	62
Şekil 3.12	Üç farklı malzeme için farklı sıcaklıklarda yaşam süresinin gerilime bağlılığı [28].....	63
Şekil 3.13	Üç farklı malzeme için farklı gerilimlerde yaşam süresinin sıcaklığa bağlılığı [28].....	64
Şekil 3.14	Kırılmanın ilk aktivasyon enerjisi için kullanılan $U(\sigma)$ 'nin σ 'ya bağlılığı [4]..	65
Şekil 3.15	XLPE filmlerinin yapımında kullanılan kalıp	68
Şekil 3.16	Polimerik kompozit filmlerinin yapımında kullanılan kalıp.....	69
Şekil 3.17	Mekanik ölçümler için kullanılan manivela mekanizması.....	70
Şekil 3.18	Lloyd Instrument LF Plus Tek Kolonlu Ünlversal Malzeme Test Cihazı [42] ..	71
Şekil 3.19	Elektrik ani delinme ve yaşam süresini bulmak için kullanılan cihaz.....	72
Şekil 3.20	Bragg yasasının gösterimi	73
Şekil 3.21	PE için X-ışını saçılma eğrisi [5]	74
Şekil 4.1	Peroksit veya ışınla, silan ile çapraz bağlı PE'nin yapısı	79
Şekil 4.2	Dikumil peroksitin genel yapısı [5].....	79
Şekil 4.3	DYPE numunesinin DSC eğrisi	81
Şekil 4.4	XLPE numunesinin DSC eğrisi.....	81
Şekil 4.5	PE çeşitlerine ait IR spektrumları [28].....	83
Şekil 4.6	DYPE (mavi) ve XLPE (siyah) numunelerinin FT- IR spektrumları.....	83
Şekil 4.7	XLPE ve DYPE numunelerinin WAXS eğrisi.....	84
Şekil 4.8	XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda mekanik gerilim altındaki yaşam süresinin mekanik gerilmeye (σ) bağlılığı [56].....	86
Şekil 4.9	XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda elektrik gerilim altındaki yaşam süresinin elektrik alan şiddetine (E) bağlılığı [56]	86
Şekil 4.10	XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda mekanik gerilim altındaki yaşam süresinin $1/T$ 'ye bağlılığı [56]	87
Şekil 4.11	XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda elektrik gerilimi altındaki yaşam	

	süresinin $1/T$ 'ye bağıllığı [56]	87
Şekil 4.12	XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda kopma aktivasyon enerjisinin σ 'ya bağıllığı [56].....	88
Şekil 4.13	XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda elektrik delinme aktivasyon enerjisinin E 'ye bağıllığı [56]	88
Şekil 4.14	Farklı sabit mekanik gerilimler altında $\tau_{E,\sigma}$ 'nın E 'ye bağıllığı.....	91
Şekil 4.15	DYPE ve XLPE malzemelerinde aynı anda etki için sabit zaman aralığında ($\tau_{E,\sigma}$ için) elektrik gerilimin (E) ve yapıya hassas σ 'nın σ 'ya bağıllığı....	92
Şekil 4.16	DYPE ve XLPE malzemelerinin farklı sıcaklıklarda gerilimin yüzde uzanımına bağıllığı	95
Şekil 4.17	(a) Gerilim-uzama eğrisindeki değişimin sıcaklığa bağıllığı, (b) Young modülünün sıcaklığa bağıllığı [13].....	95
Şekil 4.18	Gerilim-uzama eğrisinin analizi [13].	96
Şekil 4.19	Young modülü [13].....	96
Şekil 4.20	DYPE ve XLPE malzemelerinin Young modülünün sıcaklığa bağıllığı	97
Şekil 4.21	DYPE ve XLPE malzemelerinin kopmadaki yüzde uzamasının sıcaklığa bağıllığı	98
Şekil 4.22	DYPE ve XLPE malzemelerinin gerilme dayanımlarının sıcaklığa bağlı değişimi	99
Şekil 4.23	DYPE ve XLPE malzemelerinin kopmadaki iş fonksiyonunun sıcaklığa bağıllığı	99
Şekil 4.24	YYPE ve farklı katkı oranlarındaki (YYPE+Cam elyaf) kompozit malzemesinin oda sıcaklığında (yaklaşık olarak 293 K) τ_{σ} grafiği.....	104
Şekil 4.25	YYPE ve farklı katkı oranlarındaki (YYPE+Cam elyaf) kompozit malzemesinin oda sıcaklığında (yaklaşık olarak 293 K) τ_E grafiği.....	104
Şekil 4.26	YYPE ve (YYPE+% 0.5Cam elyaf) kompozit malzemesinin farklı sıcaklıklarda τ_{σ} grafiği	105
Şekil 4.27	YYPE ve (YYPE+% 0.5Cam elyaf) kompozit malzemesinin farklı sıcaklıklarda τ_E grafiği.....	105
Şekil 4.28	YYPE ve (YYPE+% 0.5Cam elyaf) kompozit malzemesinin farklı mekanik gerilim (σ) altında $\tau_{\sigma} \cdot 10^3 / T$ grafiği.....	106
Şekil 4.29	YYPE ve (YYPE+% 0.5Cam elyaf) kompozit malzemesinin farklı elektrik gerilim (E) altında $\tau_E \cdot 10^3 / T$ grafiği	106
Şekil 4.30	YYPE ve (YYPE+% 0.5Cam elyaf) kompozit malzemesinin kopma aktivasyon enerjisinin σ 'ya bağıllığı	109
Şekil 4.31	YYPE ve (YYPE+% 0.5Cam elyaf) kompozit malzemesinin elektrik delinme aktivasyon enerjisinin E 'ye bağıllığı	109
Şekil 4.32	YYPE ve (YYPE+Cam elyaf) kompozit malzemesinde sabit zaman aralığında (τ_{σ} için), (1) mekanik gerilimin (σ) ve (2)-yapıya hassas σ 'nın % cam elyaf oranına bağıllığı	112
Şekil 4.33	YYPE ve (YYPE+Cam elyaf) kompozit malzemesinde sabit zaman aralığında (τ_E için), (1) elektrik gerilimin (E) ve (2) yapıya hassas σ 'nın % cam elyaf oranına bağıllığı	112
Şekil 4.34	Yönlenmiş polimer	113
Şekil 4.35	Yönlenmiş YYPE ve YYPE+% 0.5 cam elyaf kompozit malzemesinin 293 K sıcaklığında farklı mekanik gerilim altında yaşam süreleri	115

- Şekil 4.36 Yönlenmiş YYPE ve YYPE+% 0.5 cam elyaf kompozit malzemesinin 293 K sıcaklığında farklı elektrik gerilim altında yaşam süreleri 116
- Şekil 4.37 Yönlenmiş (1,a)-YYPE ve (2,b)-YYPE+% 0.5 cam elyaf kompozit malzemesinin 293 K sıcaklığında sabit zaman aralığında (τ_{σ} için), mekanik gerilimin () ve yapıya hassas () parametrenin λ' 'ya bağlılığı.... 118
- Şekil 4.38 Yönlenmiş (1,a)-YYPE ve (2,b)-YYPE+% 0.5 cam elyaf kompozit malzemesinin 293 K sıcaklığında sabit zaman aralığında (τ_E için), elektrik gerilimin () ve yapıya hassas () parametrenin λ' 'ya bağlılığı 119

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Bazı polimerlerin elektriksel direnç özellikleri [14].....	31
Çizelge 2.2	Cam elyafı üreten çeşitli camların özellikleri (19)	41
Çizelge 4.1	DYPE ve XLPE malzemelerinin mekanik ve elektriksel dayanım parametreleri	89
Çizelge 4.2	YYPE ve (YYPE+Cam elyaf) kompozit malzemesinin mekanik dayanım parametreleri	110
Çizelge 4.3	YYPE ve (YYPE+Cam elyaf) kompozit malzemesinin elektrik dayanım parametreleri	110
Çizelge 4.4	Yönlenme derecesine bağlı YYPE ve (YYPE+Cam elyaf) kompozit malzemesinin elektrik dayanım parametreleri	116
Çizelge 4.5	Yönlenme derecesine bağlı YYPE ve (YYPE+Cam elyaf) kompozit malzemesinin elektrik dayanım parametreleri	117
Çizelge 5.1	DYPE ve XLPE malzemelerinin kristallenme derecesi ve erime sıcaklıkları	121

**POLİMER KOMPOZİTLERİN MEKANİK VE ELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
KARARLI HALE GETİRİCİ VE YIPRATICI FAKTÖRLERİN ETKİSİ ALTINDA
İNCELENMESİ**

Ümit ALKAN

Fizik Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Yrd.Doç. Dr. Yeşim ÖZCANLI

Son yıllarda, polimer malzemelerinin özelliklerini iyileştirmek için geliştirilen teknolojiler hemen her alanda çok daha yoğun olarak kullanılmaya başlanmıştır. Polimerlere bu özelliği veren faktörler ise üretim aşamasındaki maliyetlerin düşük olması, kolay işlenebilmeleri, hafiflikleri, kimyasal maddelere karşı gösterdikleri direnç, yalıtkanlık ve özelliklerini değiştirmede limitsiz olmaları v.b. gibi özellikleridir. Polimerlerin mekanik ve deformasyon özelliklerinin metallere düşüktür, ancak yeni yöntemlerle plastiklerin bu özellikleri arttırılmaktadır. Bu yöntemler polimerlere katkı maddelerinin katılması, moleküler yönlendirme, kristallik derecesinin değişimi, çapraz bağlı ağ yapıların oluşumu ve bu gibi yöntemler olabilir. Bu yöntemlerle özellikleri geliştirilen polimerik malzemelerin dış etkiler altında yıpranmaları daha uzun sürede gerçekleşmektedir. Sonuç olarak, sanayide polimer malzemelerin kullanımı gün geçtikçe artmaktadır.

Polimer sanayisinde yüksek kaliteli yeni polimerlerin üretilmesi sınırlı olduğundan, şu ana kadar boru ve kablo üretiminde kullanılan ticari polimerlerin özelliklerini geliştirmek ve kullanım ortamına bağlı olarak bu klasik polimerlerden üretilen malzemelerin dış faktörlerin etkisi altında yıpranmasını engellemek için polimerlerde meydana gelen fiziksel ve kimyasal olayların moleküler mekanizmasını incelemek çağdaş polimer fiziğinde çok önemlidir.

Tezin giriş bölümünde polimer yapısı ve yıpranma mekanizmaları, ikinci bölümde

termofluktasyon teorisi ve deneysel cihazlar hakkında bilgiler verilmiştir.

Tezin diğer bölümlerinde, peroksit ile çapraz bağlanmış olan düşük yoğunluklu polietilen (XLPE) ve cam elyaf ile takviye edilmiş yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) kompozit malzemelerinin dinamik-mekanik ve elektrik özellikleri incelenmiştir.

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

Anahtar Kelimeler: Polietilen, apraz bağlanma, Dayanıklılık, Termofluktasyon, Makromolekül

ABSTRACT

INVESTIGATION OF MECHANICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE UNDER EFFECTS OF DEGRADATION AND STABILIZATION

Ümit ALKAN

Department of Physics

Phd. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Yeşim ÖZCANLI

In recent years the technologies, which are developed in order to improve the properties of polymer materials have been used almost in every field. The factors, given properties to polymer, are that low cost in production, easily processing, light, resistivity against chemical materials, insulator and unlimited for changing its properties etc. Mechanical and deformational properties of polymer are lower than metals; however these properties of plastics are improved by new methods. These methods are that doped of additive materials to polymers, changing of crystallinity degree, molecular orientation, formation of network structure with crosslinks. Under

external effects, deformation of polymeric materials, improved properties by these methods, has been realized for a longer time. Consequently, using plastics materials has been increased from day to day in industry.

In polymer industry, since producing of new polymers with high quality is limited, it is very important for polymer science to investigate the molecular mechanism of physical and chemical events occurred in polymers to improve the properties of commercial polymers used in production of polymer pipes and cables and to prevent wearing out of the materials fabricated from classic polymers depending on the using conditions.

The introduction section in this thesis, information about the structure of polymer and degradation mechanism, and also the second section in this thesis thermofluctuation theory and experimental machines are given in detail.

The other sections in this thesis, dynamic-mechanical and electrical properties of peroxide crosslinking low density polyethylene (XLPE) materials, and glass fiber reinforced high-density polyethylene (HDPE) composite, used in production of plastic pipes and cables, was investigated.

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

Key words: Polyethylene, Crosslinking, Composite, Strength, Thermofluctuation.

GİRİŞ

Son yıllarda, polimer malzemelerinin özelliklerini iyileştirmek için geliştirilen yöntemler hemen her alanda çok daha yoğun olarak kullanılmaya başlanmıştır. Örneğin, bazı polimerik malzemeler bu yöntemlerle özellikle darbelere karşı dayanımlarının artırılmasıyla otomobillerin iç ve dış kısımlarının yapımında kullanılmaktadır. Aynı zamanda kablo sanayisinde kullanılan polimerik malzemelerinin elektrik gerilimi altında yalıtkanlık özelliklerini, yani elektrik dayanımını arttırmak ve dielektrik kaybını azaltmak için polimerlere katkı maddelerinin katılması, moleküler yönlendirme, kristallik derecesinin değişimi, çapraz bağlı ağ yapıların oluşumu gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle özellikleri geliştirilen polimerik malzemelerin dış etkiler altında yıpranmaları daha uzun sürede gerçekleşmektedir. Dış etkiler klasik anlamda, atmosferik koşullar (nem, hava, ozon, UV) olduğu gibi, bunun yanısıra malzemenin mekanik yük altında bekletilmesi, elektrik gerilim altında bulunması, elektrik gerilim altında bulunurken elektrik yükün boşalması, radyasyona maruz kalması ve kimyasal maddelerin etkisi altında bulunması gibi etkilerdir. Özellikleri geliştirilmiş olan polimerik malzemenin dış ortamdaki etkilerin gerçekleştiği süre içerisinde yıpranmama olasılığı söz konusu değildir. Ancak esas amaç, malzemenin yıpranmasını daha uzun bir süreye yaymaktır.

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 polimerik malzemelerin, mekanik ve elektriksel özelliklerinin tarihi henüz metallerde olduğu gibi tam olarak açıklanamamıştır. Bunun nedeni

polimerik malzemelerin mekanik ve elektrik özelliklerine; malzemenin kimyasal, fiziksel yapısı ve kullanım alanlarına bağlı olarak çeşitli dış faktörlerin (UV ışınları, nem, sıcaklık, yük, vb.) önemli ölçüde etki etmesidir. Ayrıca polimerik malzemeler, viskoelastik davranış özelliği gösterdiğinden dolayı hem bir viskoz sıvı gibi akma hem de katı gibi rijit davranış sergilemektedir. Bu durum, lineer olmayan özellikler de işin içine girince karmaşık bir davranışın ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Mekanik davranışlarının belirlenmesindeki en büyük zorluk da bu nedenlerden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla, kullanım alanlarına bağlı olarak polimerlerden daha iyi performans (yani dayanım) elde edebilmek amacıyla, kaynaklarda polimerlerin özelliklerine ve kullanım şartlarına bağlı olarak dayanımlarını artırılması için geliştirilen birçok yöntemden bahsedilmektedir. Bu yöntemlerin başlıcaları elektrik ve mekanik dayanımları arttırmak için polimerlere katılan maddelerinin etkisi, lineer zincirli polimerde yönlenmenin etkisi, çapraz bağ yoğunluğunun etkisi, vb. olarak sıralanabilir.

Polimer endüstrisinde yüksek kaliteli yeni polimerlerin üretilmesi doğadaki hammadde rezervlerinin tükenmekte olmasından dolayı çok sınırlıdır. Bundan dolayı halihazırda varolan polimerler yerine daha iyi özelliklere sahip polimer üretmektense, plastik boru ve elektrik kablosu, vb. üretiminde kullanılan klasik polimerlerin kullanım ortamına bağlı olarak polimer malzemelerinin dış faktörlerin etkisi altında yıpranmasını engellemek için, polimerlerde yıpranma süresince oluşan fiziksel ve kimyasal olayların moleküler mekanizmasını incelemek polimer fiziğinde bilimsel ve endüstriyel açıdan çok önemlidir.

1.1 Literatür Özeti

Son yıllarda, polimerik ham maddelerden yapılmış boru ve elektrik kabloları üreten fabrikaların AR-GE laboratuvarlarında mekanik kopma gerilimi ve elektrik delinme gerilimi ile ilgili deneysel çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalarla polimerlerin mekanik ve elektrik dayanımını artırmak için optimum katkı oranında optimum özelliğe sahip malzemeler hazırlanmaya çalışılmaktadır. Bu polimer malzemeleri ne kadar kaliteli olsalar da dış faktörlerin etkisiyle yıpranmaktadır. Ayrıca, kararlı hale getirici faktörlerin (yönlenme, ısıl işlemler, kristallenme derecesini arttırmak, çapraz bağ

oluşturmak, üç veya dört elemanlı katkı malzemeleri kullanmak) etkisinden sonra mekanik ve elektrik yıpranma sürecinin mekanizması tam olarak açıklanmamıştır.

1.2 Tezin Amacı

Sınır kopma ve delinme gerilimlerinden küçük değerlerdeki mekanik ve elektrik gerilimlerinde polimer malzemelerinde oluşan fiziksel olayların atom ve moleküler seviyede incelenmesi ve yapı parametreleri (mekanik ve elektrik aktivasyon enerjileri, U ve W , yapıya hassas γ ve χ parametreleri, atom veya molekülün denge durumu etrafındaki titreşim periyodu τ_0 , vs.) ile karşılaştırılması bilimsel ve endüstriyel açıdan yıpranma mekanizmasının açıklanabilmesi için çok önemlidir. Dolayısıyla, bu tez çalışmasının ışığında polimer ve polimer esaslı hazırlanan kompozit malzemelerin mekanik ve elektrik yaşam sürelerinin farklı yöntemlerle artırılması sanayiye ve ekonomiye büyük bir katkı sağlayacaktır.

Bu tez çalışmasında, sentetik polimerler ve bunların temelinde hazırlanan organik ve inorganik katkılı kompozitlerin özelliklerini kararlı hale getirici faktörlerin (yönlenme, ısı işlemler, kristallenme derecesini arttırmak, çapraz bağ oluşturmak, üç veya dört elemanlı katkı malzemeleri kullanmak) ve yıpratıcı faktörlerin (mekanik ve elektrik gerilim, elektrik boşalma, UV-ışınlama, sıcaklık) etkisinden sonra mekanik ve elektrik yaşam süreleri deneysel yöntemlerle incelenerek deformasyon ve yapı değişimleriyle karşılaştırılacaktır. Malzemelerin yıpranma sürecinde mekanik kopma ve elektrik delinme sürecine kadar oluşan moleküler olayları dikkate alarak yıpranma sürecinin kinetik mekanizması termofluktuasyon teorisi ile açıklanacaktır.

Yukarıdaki amaçları detaylı bir şekilde araştırmak üzere, bu tez çalışması giriş bölümü dahil toplam beş bölümden oluşmaktadır.

İkinci bölümde, polimerlerle ilgili temel bilgiler verildikten sonra polimerlerin dayanımlarını arttırılabilmesi hakkında bilgiler verilmiştir. Bölümün sonunda, çalışmalarımızda kullanacağımız polietilen ile ilgili kısa bilgi verilmiştir.

Üçüncü bölümde, deneysel çalışmalarda polimer ve polimer temelli kompozit malzemelerin mekanik ve elektrik deformasyonlarını incelerken kullanılan

termofluktasyon mekanizması açıklanmıştır. Ayrıca, deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar tanıtılmıştır.

Dördüncü bölümde, öncelikle düşük yoğunluklu polietilen ve çapraz bağlı düşük yoğunluklu polietilen malzemesinin elektrik dayanımları üzerinde mekanik gerilimin etkisi ve mekanik dayanım parametrelerinin sıcaklıkla değişimleri incelenmiştir. Buna ilaveten, cam elyaf takviye edilerek hazırlanan yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) temelli kompozit malzemesinin mekanik ve elektrik dayanım özellikleri incelenmiştir. En son olarak YYPE ve YYPE temelli hazırlanan kompozit malzemesinin mekanik ve elektrik dayanımları üzerinde yönelmenin etkisi incelenmiştir.

Beşinci ve son bölümde, tez çalışmasına ait sonuçlar verilmiştir.

1.3 Bulgular

Tez çalışmasında polimerlerin özelliklerini iyileştirici yöntemlerden biri olan çaprazbağla sonucunda elde edilen çapraz bağlı düşük yoğunluklu polietilenin (XLPE) mekanik gerilimin ve elektrik alanın aynı etkisini sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. Deneyler sonucunda, yıpranmanın termofluktasyon teorisine uygun geliştiği ve XLPE'nin DYPE'ye göre daha iyi dayanım gösterdiği bulunmuştur.

Ayrıca, yüksek yoğunluklu polietilenin (YYPE) mekanik ve elektrik dayanımını arttırmak için cam elyaflarla farklı oranlarda takviye yapılarak kompozit malzeme elde edilmiştir. Deneyler sonucunda optimum dayanıklılık için katkı oranının %0.5 olduğu bulunmuştur. YYPE/%0.5 cam elyaf kompozitinin yıpranma mekanizmasının termofluktasyon teorisine uygun olduğu gösterilmiştir.

Bunlara ilaveten, polimerlerin özelliklerini iyileştirmek için kullanılan yönlendirme yöntemi kullanılarak YYPE ve YYPE/%0.5 cam elyaf kompozitinin mekanik ve elektrik dayanımları arttırılmıştır.

GENEL BİLGİLER

2.1 Temel Kavramlar ve Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerik birçok malzemeyi kullanırken, polimer yerine daha çok plastik veya naylon sözcükleri seçilmektedir. Oysa ki, plastik kelime olarak şekillenebilen ve kalıplanabilen malzeme anlamına gelir. Polimer teknolojisinde plastik terimi ile kastedilen bu değildir. İçine polimer ile birlikte amaca uygun katkı malzemelerinden (dolgu maddesi, anti-oksidad, renklendirici, plastikleştirici, kayganlaştırıcı, vb.) oluşan polimerik malzemenin kalıplanarak şekillendirilmiş kullanıma hazır haline plastik denir. Plastiğin kalıplanmamış haline de reçine denir. Plastik malzemesinin temel yapı taşı olan polimer ise gerek SPE (Society of Plastics Engineers) gerekse The Condensed Chemical Dictionary kaynaklarının tariflerine göre, “uygun şartlarda farklı birimlerle birleşerek büyük moleküller oluşturulmasına yatkın fonksiyonlu grupları bulunan basit moleküllerin reaksiyonu ile meydana gelen birleşiklerdir”. En yalın tanımıyla polimer, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir [1], [2].

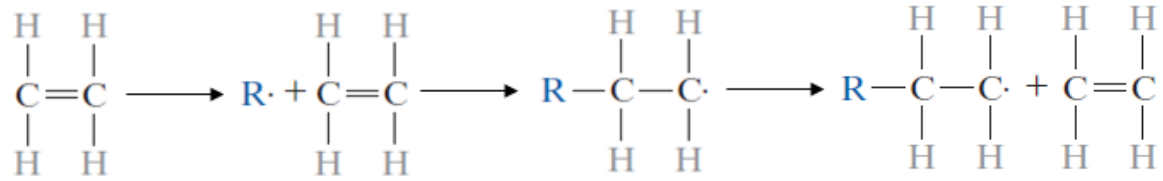
Polimer kelimesi Yunanca’da çok anlamına gelen “polus” ve parça anlamına gelen “meros” kelimelerinden türetilmiş “çok parça” anlamına gelen bir kelimedir. Polimerlere bazen yüksek molekülü bileşikler ya da makromoleküller de denilmektedir. Hidrojen ve karbon atomlarının belirli formlarda bir araya gelmesiyle “mer” parçaları oluşur, polimer ise uygun fonksiyonel grup içeren ve monomer olarak

bilinen küçük ve basit moleküllerin birbirleri ile kimyasal olarak bağlanmasıyla oluşan makromoleküllerdir.

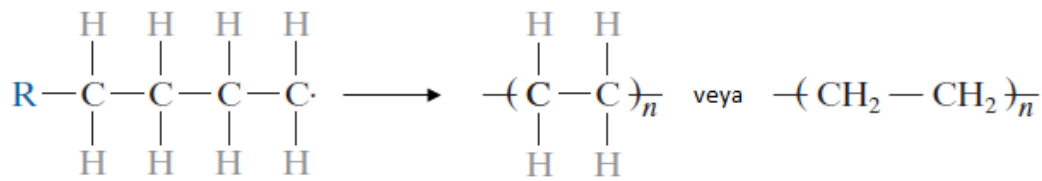
Uygun fonksiyonel grupları sayesinde kimyasal bağlarla birbirlerine bağlanarak polimeri oluşturan en basit moleküllere monomer denir. Monomer birimlerinden başlayarak makromoleküllerin oluşmasına yol açan tepkimelerin tümüne ise polimerleşme tepkimesi ya da sadece polimerleşme denir. Şekil 2.1’de gösterildiği gibi, en basit sentetik polimer olan polietilen (PE) örnek verilerek bu tanım açıklanabilir. Burada “n” polimerizasyon derecesi olup, bir polimer molekülünde yer alan zincir başına düşen tekrarlanan birimlerin (monomer) sayısıdır. Ortalama polimerleşme derecesi \overline{X}_n olarak gösterilir. Polimerleşme derecesi polimerin kütlesini karakterize eder ve aşağıdaki formülle gösterilir [3], [4].

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

Burada \overline{M}_n ve M sırasıyla polimerin ve tekrarlanan birimlerin molekül kütleleridir.



Etilen

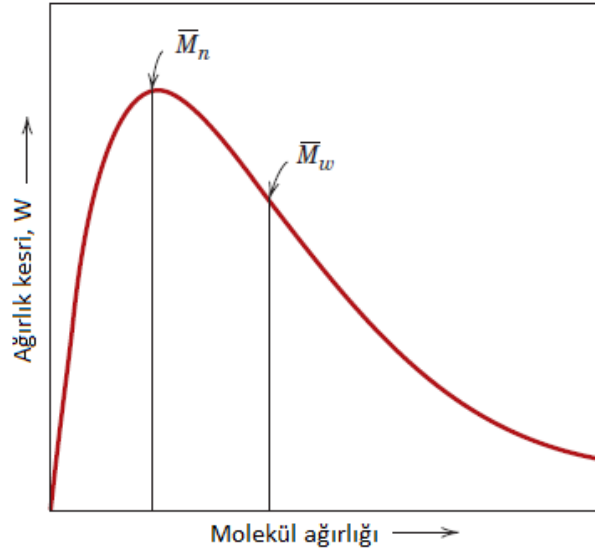


Polietilen

Şekil 2.1 Polimer bir yapıya örnek: Polietilen (PE) nin polimerizasyon şeması [3]

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 polimerler yağimsı ve mum halini alırken, şayet polimerleşme

derecesi iyice arttırılacak olursa, yani 600-1000 değerine ulaştığında katı ve istenilen özellikleri gösteren polimerler elde edilmektedir [4] (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Bir polimer örneğinde molekül ağırlığı dağılımı [5]

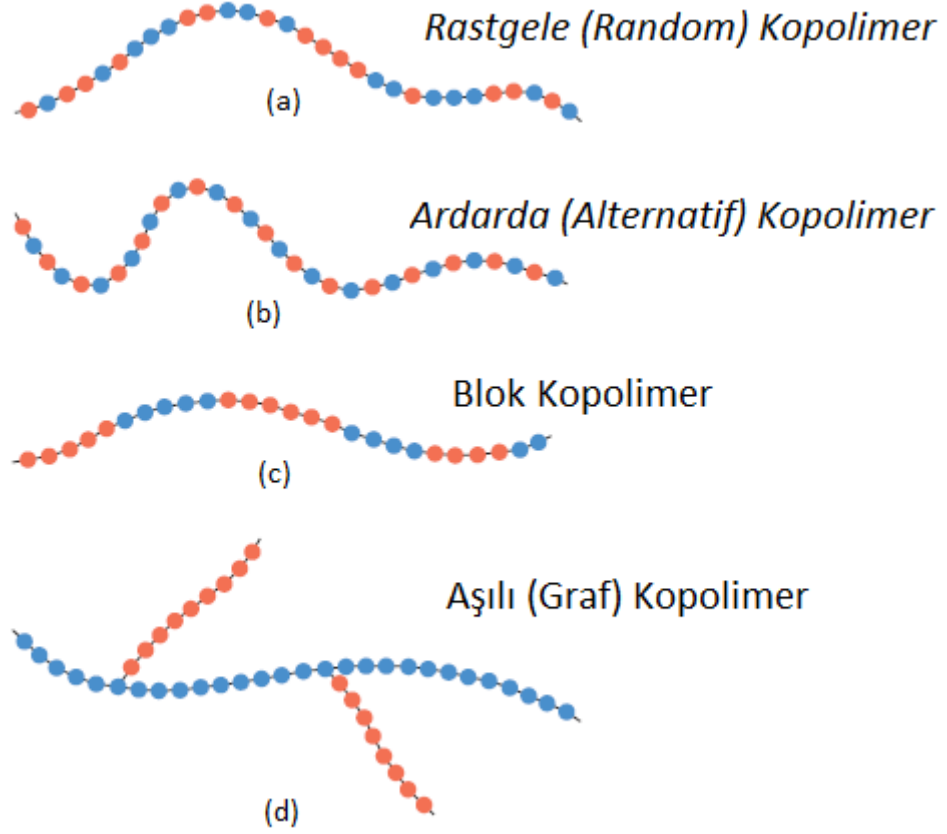
Polimerler birkaç tekrarlanan birim içeren küçük molekül kütleli olanlardan binlerce tekrarlanan birim içeren büyük molekül kütleli olanlara kadar çok geniş bir molekül kütesine sahiptir. Polimer, yenilenen birimlerden oluştuğuna göre küçük molekül kütleli (alt sınır) polimerlerden yüksek molekül kütleli (üst sınır) polimerlere kadar, arada orta molekül kütleli polimerleri de kapsayan geniş bir molekül kütesi bölgesine sahiptir. İşte bu aralık, içinde ortamdaki monomerlerin kovalent bağlar ile birbirine bağlanmış birkaç tekrarlanan birim içeren küçük molekül kütleli dimer, trimer, tetramer, vb.'den 10^{27} 'ye kadar tekrarlanan birim içeren oligomere ve 10^{27} 'den büyük tekrarlanan birim içeren makromoleküllere kadar tanımlanabilir. Polimer zincirlerinin çapraz bağlarla birbirine bağlanarak büyük bir kütle haline gelmesi durumunda molekül kütesi sonsuz olarak alınır ve bunlar polimerik jel olarak adlandırılır [2].

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 kimyasal bileşimlerine göre organik, inorganik ve elemento-organik olarak ayrılmaktadır. Organik polimerlerde başta karbon olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomları bulunmaktadır.

Bir atomun polimer ana zinciri üzerinde bulunabilmesi için en az iki değerlikli olması şarttır. Bu nedenle hidrojen ve halojenler ana zincir üzerinde bulunamazlar. Ayrıca, ana zincir üzerinde bulunan atomlar arasındaki bağ enerjisi yeterli olmalıdır. C-C bağ enerjisi 80 kcal/mol; O-O bağ enerjisi 34 kcal/mol ve N-N bağ enerjisinin 37 kcal/mol olduğu dikkate alınırsa neden birçok organik polimerde ana zincirin karbon atomlarından oluştuğu anlaşılır. İnorganik polimerlerde ana zincirde C yerine silisyum (Si), germanyum (Ge), bor (B), fosfor (P) gibi elementler bulunur. Ana zincirde bulunan bu elementlerin bağ enerjileri organik polimerlerde bulunan elementlerin enerjilerinden daha yüksektir (örneğin B-O bağ enerjisi 119,3 kcal/mol, Si-O bağ enerjisi 89,3 kcal/mol dır). Bu nedenle, organik polimerler daha yaygın olarak kullanılmalarına rağmen, inorganik polimerler daha yüksek ısı ve mekanik dayanıklılığa sahiptir. Ana zincirde karbon içermeyen fakat yan zincirlerde karbonlu bileşikler taşıyan polimerler elemento-organik polimerler olarak adlandırılır [6].

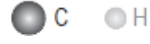
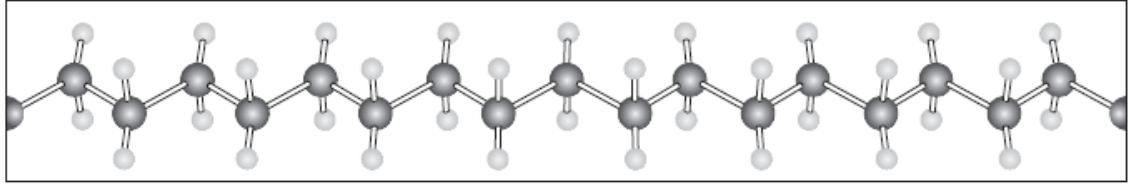
Polimerler yapılarına göre homopolimer ve kopolimer olarak sınıflandırılabilirler. Tek bir polimer biriminin tekrarlanmasıyla oluşan polimerlere homopolimer denir. Kopolimerler ise iki veya daha fazla monomerin tekrarlanmasıyla elde edilir. Şekil 2.3'de monomerlerin dizilişlerine göre birkaç farklı biçimde oluşan kopolimerler gösterilmektedir.



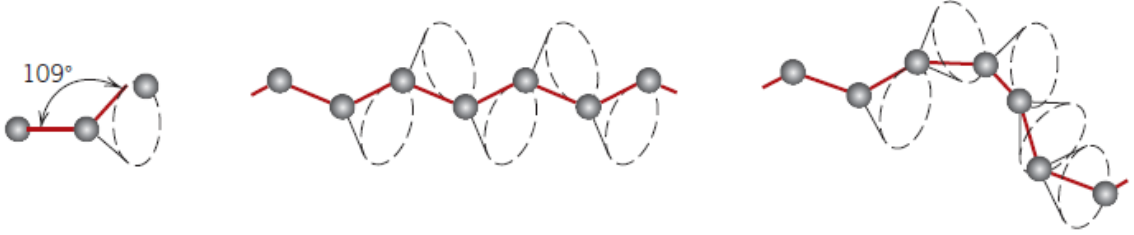
Şekil 2.3 Monomerlerin dizilişlerine göre birkaç farklı biçimde oluşan kopolimerler [3]

Polimerlerin fiziksel karakteristikleri sadece moleküler ağırlıklarına ve şekillerine bağlı olmayıp, aynı zamanda molekül zincirlerinin üzerinde istiflenmesine de bağlıdır. Polimer zincir molekülleri tamamıyla düz olarak dizilmezler, ana zincirde bükülme, kıvrılma şeklinde zigzag düzenlemeleri de vardır. Tek bağla bağlanmış “C” atomlarının açısı 109^0 dir. “C” atomları molekül de zigzag bir yol izler. Bununla birlikte, bağlar arasındaki 109^0 lik açı korunurken polimer zincirleri tek C-C bağı etrafında dönebilirler (Şekil 2.4.a ve b). Rastgele kıvrım ve bükülmeler sonuçta tıpkı spagetti görünüşünde bir yapı doğurur.

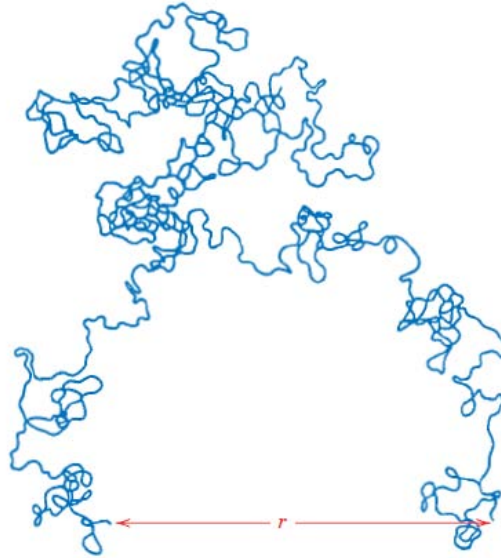
Şekil 2.4.c’de gösterildiği gibi zincir başlangıcı ile sonu arasındaki mesafe olan “r” toplam zincir uzunluğundan oldukça küçüktür [3].



(a)



(b)



(c)

Şekil 2.4 (a) Polietilenin makromolekül olarak gösterimi, (b) ve (c) Polimer molekülünün şekli [3]

Polimerler, zincirlerin fiziksel yapısına göre dört grupta toplanırlar.

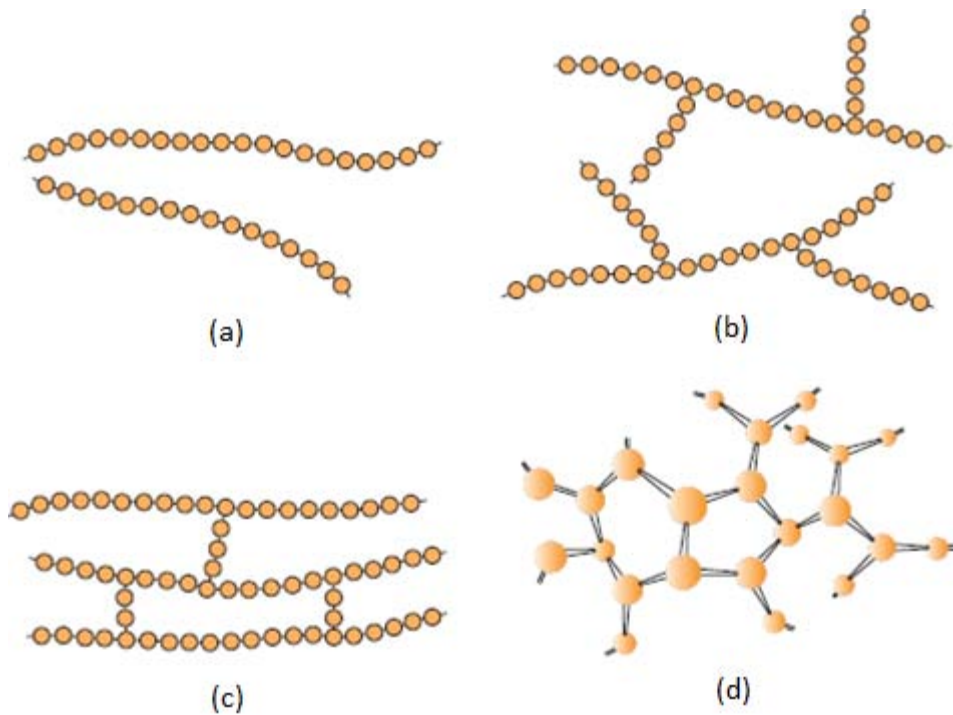
a) Doğrusal (lineer) Polimerler: Genelde düz zincirli bir polimerin ana iskeleti birbirine tek bağlarla bağlanmış aynı cins atomlardan meydana gelir (Şekil 2.5.a).

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 Şekil 2.5.b'de 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 (Şekil 2.5.c).

d) Ağ yapılı (Network) Polimerler: Monomerlerden birinin fonksiyonelliği ikiden fazla ise (yani 3 veya daha fazla aktif kovalent bağı varsa) elde edilen polimer üç boyutlu veya ağ yapılı polimer olur (Şekil 2.5.d).

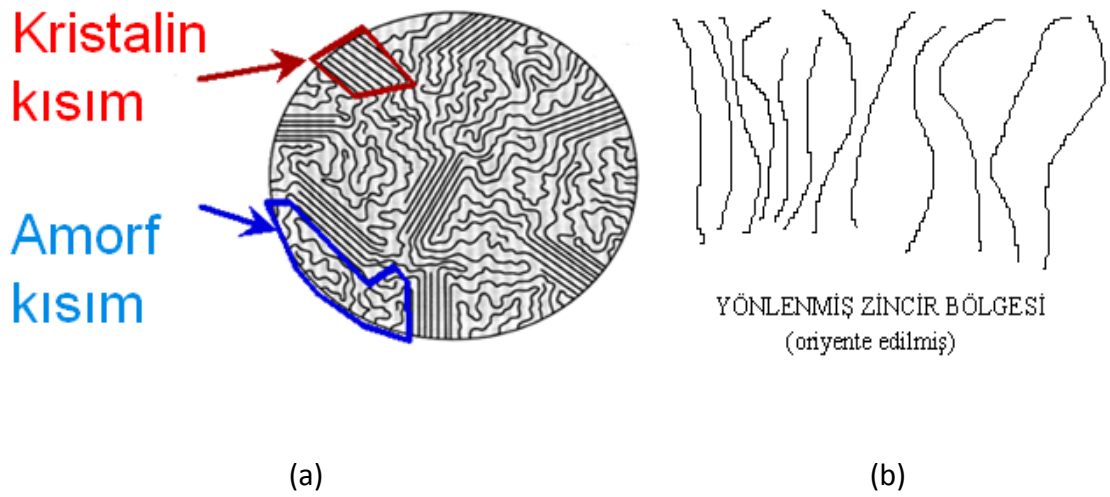


Şekil 2.5 Zincirin fiziksel yapısına göre polimerler; (a) düz , (b) dallanmış ,(c) çapraz bağlı (crosslinked) ve (d) ağ yapılı (network) [3]

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 [4]. Bilimsel olarak termoplastik ve termoset polimerler arasında ayırım esasen molekülün şekline göre yapılır. Bu bakımdan termoplastikler lineer moleküllere, termosetler ise üç boyutlu çapraz bağlı moleküllere sahip malzemelerdir.



Şekil 2.6 (a) Amorf ve kristalin polimer [3], (b) Yönlenmiş polimerler [7]

Polimerler fiziksel durumlarına göre amorf, kristalin ve çekilerek yönlendirilmiş (oriyente edilmiş) polimerler olarak sınıflandırılabilir. Amorf polimerlerde, polimer zincirleri gelişigüzel birbiri içine geçmiş yün yumakları şeklindedir. Moleküller arasında kendi kendini tekrar eden, düzenli boşluklar ve mesafeler yoktur. Kristalin polimerlerde yapısında polimer zincirlerinin tümü belli bir düzene girmiş veya kristallenmiş durumdadır. Böylece, polimer yapı içinde üç boyutlu düzenli yapılar meydana gelebilmektedir. Zincir uzunluğu nedeniyle, polimerler diğer küçük molekül kütleli ve kristal yapıdaki klasik organik maddelerin tam düzenli yapısına ulaşamazlar. Zincir dolanmaları, üst üste binmeler, vb. gibi nedenlerle kristallenme derecesi yüksek polimerlerde dahi belirli miktarda amorf bölgeler gözlenmektedir. Yarı kristalin olarak

adlandırılan bu durumda, polimerik yapının bazı kısımları kristalin bazı kısımları ise amorf yapıdadır (Şekil 2.6a) [7].

Çekilerek yönlendirilmiş polimerler (Şekil 2.6.b) ise, bir polimer maddenin belirli yönlerde gerdirilmesi sonucu, polimer zincirlerinin gerdirme yönüne paralel olarak dizilmesi ile elde edilmektedir.

2.2 Polimerlerin Stereokimyası ve Fiziksel Yapısı

2.2.1 Polimerlerin Stereokimyası

Polimer zincirlerinin üç boyutlu şekilleri 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 [8].

2.2.1.1 Konformasyon

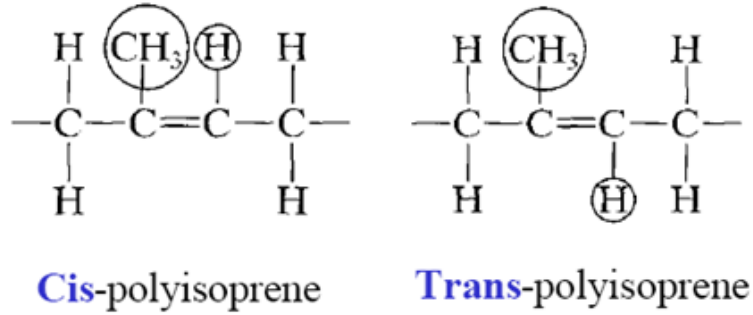
Polimerde konformasyon, zincirlerin bağ kırılmaları olmadan aralarındaki tek bağlar etrafında dönmeleri ve farklı düzenlenmeleri sonucu oluşan yapıları tanımlamaktadır. Örneğin bir polimer zinciri iyice gerdirilerek bir düzlem üzerinde “zig-zag” görünümüne sokulabilir. Aynı zincir, daha az gerilerek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

2.2.1.2 Konfigürasyon

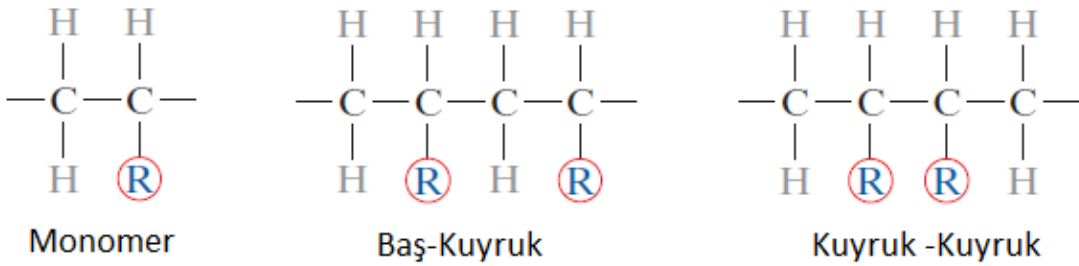
Konfigürasyon bir molekülü oluşturan atomların kesin bir düzen içinde yerleşmesi olarak açıklanabilir ve bağlar parçalanmadan bu düzen bozulmaz. Örneğin etilen molekülünde karbon atomları arasında iki çift elektronu paylaşarak çift bağ oluştururlar ve bu bağlar σ ve π bağlarıdır. π bağı C-H bağlarını yönlendirerek bir düzlem üzerinde aralarında 120° lik açılarla yerleşmelerini sağlar. Etilen örneğinde, çift bağı karbona bağlanan yan gruplar farklı ise bu konfigürasyon önem kazanır. Örneğin, A ve B gibi farklı gruplar, bir düzleme göre aynı tarafta ise bu konfigürasyon “cis”, farklı tarafta ise “trans” konfigürasyonu olarak adlandırılır (Şekil 2.7). Geometrik izomerlik olarak

adlandırılan bu yapılar, ana zinciri üzerinde çift bağlar bulunan polimerler için geçerlidir [9].

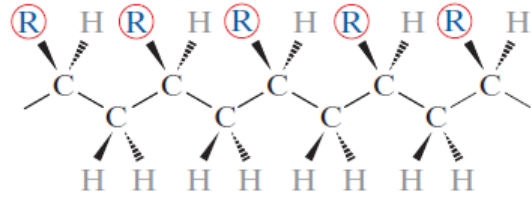
Polimerlerde gözlenebilecek diğer konfigürasyonlar baş-kuyruk, kuyruk-kuyruk düzenlenmesi ve taktisitedir. Baş-kuyruk ve kuyruk-kuyruk düzenlenmesi özellikle katılma polimerlerinde karşılaşılan bir konfigürasyon türüdür (Şekil 2.8). Polimer zincirinin taktisitesi, zincirdeki karbon atomlarının üzerinde bulunduğu düzleme göre değişik grupların ne yönde sıralandığına göre tanımlanmaktadır (Şekil 2.9). Böylece, değişik uzay yapıları polimerler oluşmaktadır. Bu yapıdaki polimerlere stereodüzenli polimerler (uzay yapıları polimerler) denilmektedir. Dolayısıyla aynı kimyasal yapıya sahip olan polimer maddelerin izotaktik, sindiyotaktik ve ataktik gibi farklı yapıları bulunabilir.



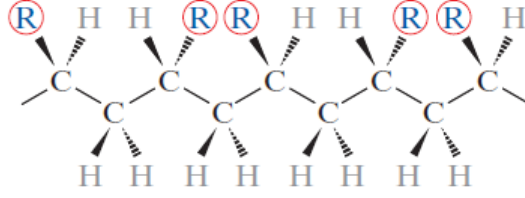
Şekil 2.7 Cis- ve trans- izomerleri [4]



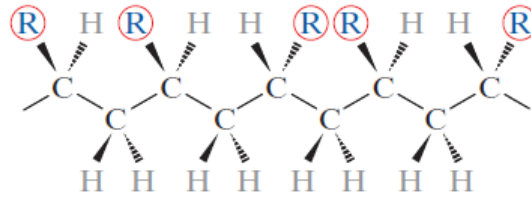
Şekil 2.8 Baş-kuyruk ve kuyruk-kuyruk katılmaları [3]



a) İzotaktik



b) Sindiyotaktik

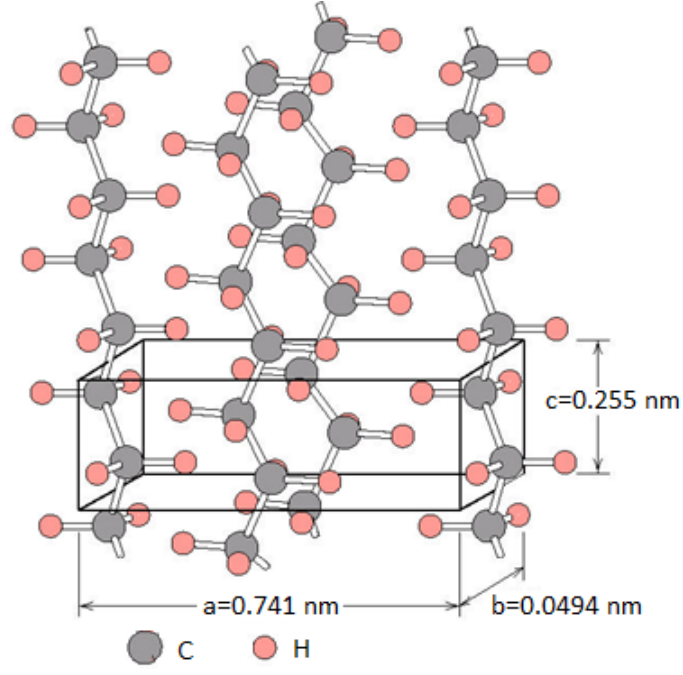


c) Ataktik

Şekil 2.9 Stereodüzenli polimerler [3]

2.2.2 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 birçok elemanın birbirlerine göre aldığı uzaysal düzeni anlatır (Şekil 2.10).



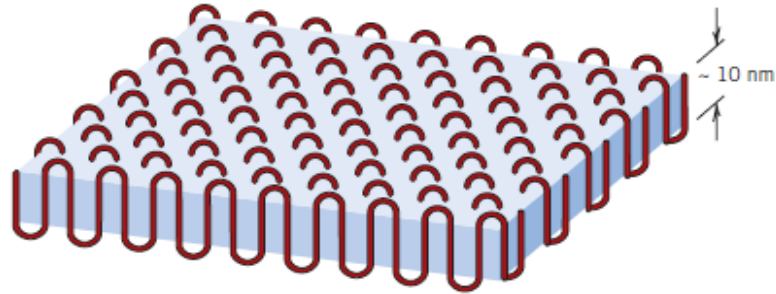
Şekil 2.10 Polietilen birim hücresinin ortorombik kristal yapısı [3]

Bir polimerin kimyasal yapısı küçük molekül kütleli maddelerden farklıdır. Bununla birlikte, uzun zincirli olduklarından dolayı polimerlerin fiziksel yapıları da küçük molekül 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 ısıtırsa hiçbir zaman buharlaşmaz, ısıl 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. Makromolekül zincirlerinin birbirlerine göre tertiplenme şekillerine göre polimerlerin fiziksel yapısını meydana getirmektedirler. Bu bakımdan daha önceki kısımda açıklandığı üzere polimerlerde amorf ve kristalin olmak üzere iki yapı vardır [3], [7].

Amorf yapıya sahip olan polimerlerin çoğunda çekme zorlamalarının etkisi altında molekül zincirleri çekme yönünde bir yönelme göstermektedirler. Bu özelliğe sahip amorf yapılar daha yüksek çekme dayanıklılığına sahiptirler.

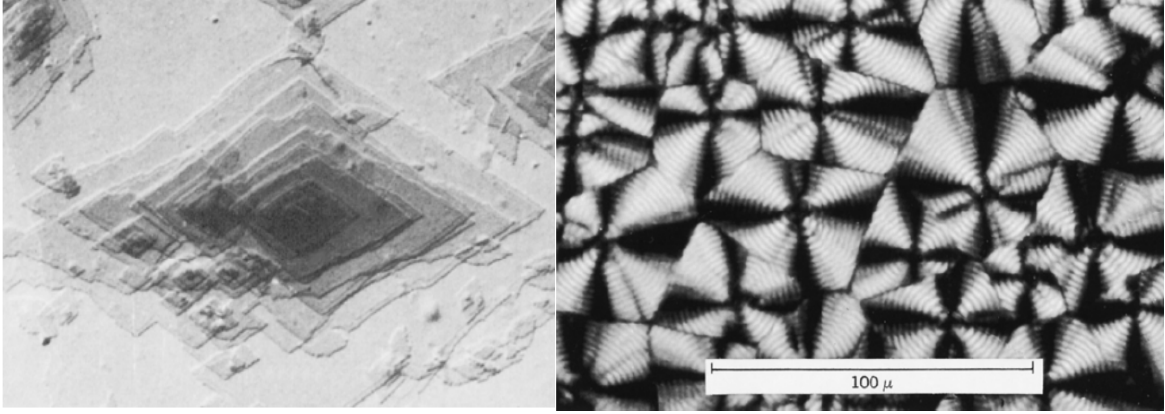
Kristalin yapıda molekül zincirleri birbirlerine göre üç boyutlu bir düzeni andıran düzenli bir şekilde bulunurlar. Kristalin yapının oluşması, molekül zincirlerinin şekline,

molekül zincirleri arasındaki kuvvetlere ve stereodüzene bağlıdır. Soğutma yoluyla eriyik durumdan katı duruma geçildiğinde lineer zincirler birbirine daha çok yaklaşabilirler ve dolayısıyla kristalin bir düzen oluşturabilirler (Şekil 2.10).



Şekil 2.11 Polimerlerdeki “katlanmış-zincir lamel” yapısı [3]

Polimerlerin kristalin yapıları üzerine X-ışını, elektron difraksiyonu ve elektron mikroskopisi gibi teknikler kullanılarak yapılan araştırmalar ile birçok olaylar ortaya çıkarılmıştır. Bu araştırmalarda ilk olarak polimerlerin kristalin halinin diğer katı malzemelerin özellikle metallerin kristal yapılarından farklı olduğu ortaya konulmuştur. Bu fark, polimerlerde kristalin kısmının tüm malzeme yapısında bulunmadığından ileri gelmektedir. Yapılan incelemelerde polimer kristallerin oluşmasının moleküller arası ve molekül içerisinde olmak üzere iki esasa dayandığı gösterilmiştir. Moleküller arası kristalleşme “Fringed-Micelle” denilen bir görünümüdür (Şekil 2.6.a). Bu model, yarıkristal polimerlerin amorf faz içerisine rastgele olarak gömülmüş küçük kristal bölgelerden meydana geldiğini öngörmektedir. Herhangi bir zincir molekülü amorf faz içine gömülerek birçok kristalden geçebilir. Bunun yanı sıra kristalleşme molekül içerisinde devam etmekte ve “katlanmış zincir” denilen bir kristalleşme tarzı meydana getirmektedir. Bu modelde ise amorf ve kristal bölgeler lamel yapıda katmanlar şeklinde meydana gelmektedir. Amorf ve kristal lameller birbirine bağ molekülleri ile bağlanmaktadır. 1957 yılında PE seyreltik çözeltisinden tek kristaller halinde kristallendirilmiştir. Şekil 2.11’de katlanmış zincir lamel modeli denilen bu yapıda, polimer zincirleri öne ya da arkaya doğru katlanarak kristale yerleşir [6], [10].

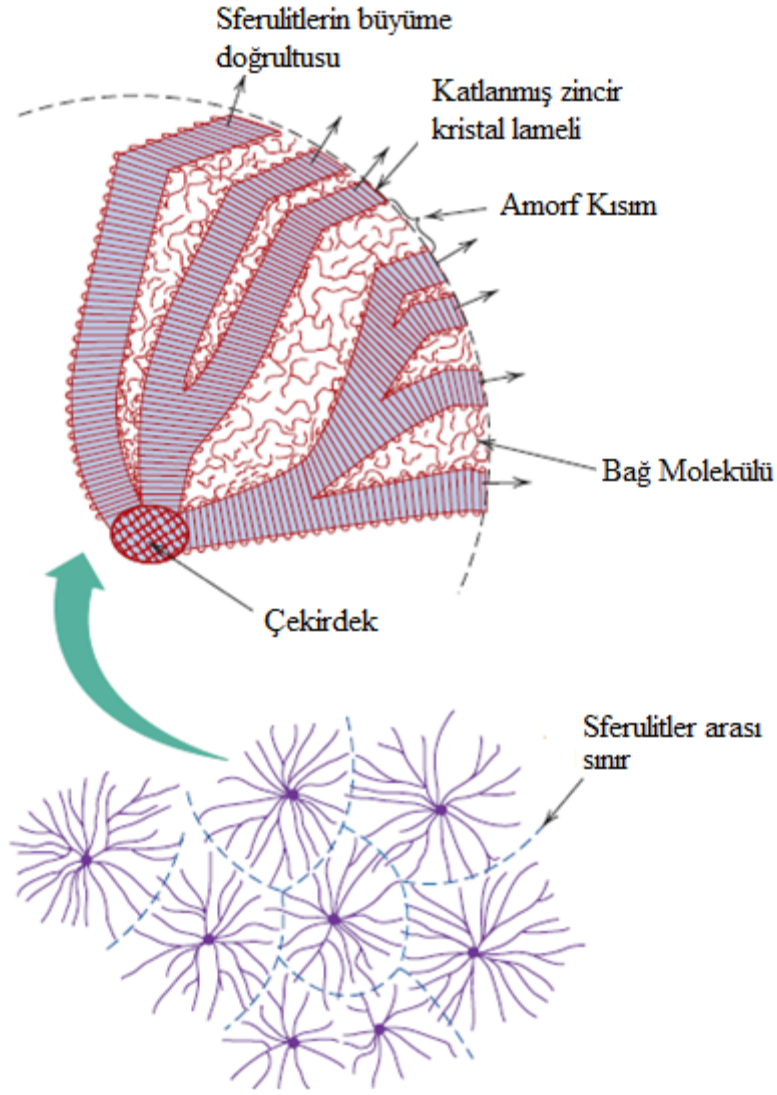


(a)

(b)

Şekil 2.12 (a) Polietilen tek kristalinin elektromikroskop görüntüsü, (b) polarize optik mikroskop ile Polietilen spherulite yapısı [3]

Erimiş halde bulunan bir polimer soğutularak kristallendirilmesi sonucu elde edilen katının yoğunluğu, amorf polimerin yoğunluğu ile kristalin birim hücre boyutlarından hesaplanan yoğunluğu arasında bir değer alır. Makroskobik yapı bakımından, kristalin polimerlerin dairesel simetriye ve merkezden çembere doğru lamellere sahip sferulit denilen bir içyapı şeklinde olduğu görülmüştür. Bir yarı kristalin polimer sadece lameller topluluğu değildir. Kristalizasyon işleminde bir polimer eriyiği kristallenme sıcaklık aralığındaki bir sıcaklığa kadar soğutulur, oluşan çekirdekler etrafında kristallenme başlar (Şekil 2.12). Yarı kristalin madde çekirdek etrafında büyüyerek sferulitler 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. Kristallitlerin büyümesi sırasında sferulitlerin etrafında bir takım şekil değiştirmeler, gerilimler ve bu gerilimlere bağlı olarak bir takım hatalar ve boşluklar meydana gelmektedir. Bu nedenle sferulitler arası sınırlar oldukça zayıf bir bölge oluşturmaktadır (Şekil 2.13). Zorlama sırasında malzemenin kopmasına neden olan çatlağın oluşması genellikle bu bölgede meydana gelir [3], [11].



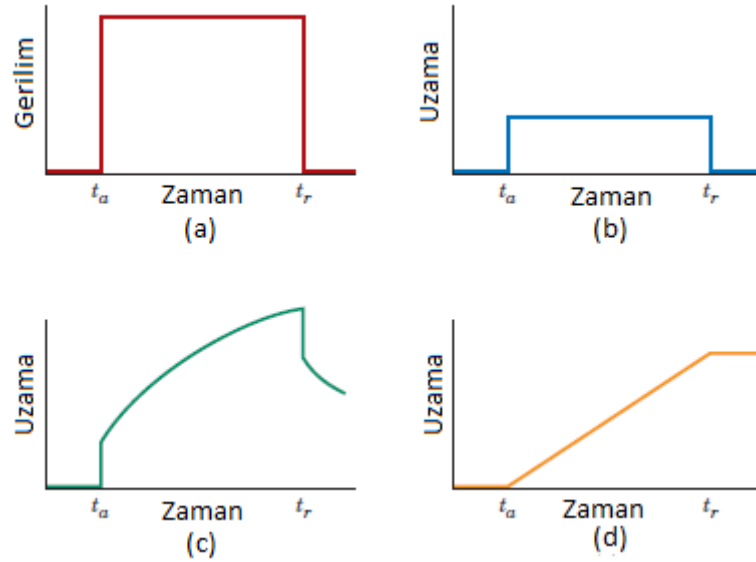
Şekil 2.13 Sferulit yapısının detaylı gösterimi [3]

2.3 Polimerlerin Mekanik Özellikleri

Polimerlerin mekanik davranışlarını bilmek, öncelikle kullanım alanlarının belirlenmesi ve ayrıca işleme sırasında ortaya çıkabilecek zorlukların üstesinden gelebilmek için gereklidir. Mekanik özellikler yapısal farklılıklardan kaynaklanabileceği gibi, polimerlerin işlenmesinden doğan farklılıklardan da etkilenmektedir. Polimerlerin mekanik özelliklerini belirlemek üzere çeşitli parametreler tanımlanmış ve bu parametrelerin ölçüldüğü testler geliştirilmiştir. Polimerik malzemenin mekanik özellikleri olarak, dış kuvvetlerin etkisi ile ortaya çıkan uzama, akma, kopma vb. deformasyonlar sayılabilir. Polimerlerdeki deformasyon olayı sıcaklık ve zaman bağlı

olduğundan, dört ana değişken yani kuvvet-deformasyon-sıcaklık-zaman arasındaki ilişkiler son derece karmaşıktır [3].

Deformasyon olayını, elastik (tersinir) ve viskoz (tersinmez) deformasyon olarak iki türe ayırabiliriz. Polimerlerde ilginç olan, aynı anda hem viskoz hem de elastik deformasyon göstermesidir. Bu nedenle polimerlerdeki deformasyon viskoelastik karakterlidir.



Şekil 2.14 (a) Uygulanan gerilimin zaman bağılılığı, (b)Elastik, (c) viskoelastik ve (d) viskoz deformasyonlarda uzama-zaman ilişkisi [3]

Elastik deformasyonda, bir malzemeye bir dış kuvvet uygulandığı zaman malzeme şekil ve boyut değişir. Uygulanan kuvvet kaldırıldığında malzeme ilk haline dönüyorsa bu deformasyon ideal elastik deformasyon olarak adlandırılır. Bir malzemenin geometrik durumundaki değişim “gerinim”, malzemenin içinde dış kuvvetleri dengelemek için oluşan tepki de “gerilim” olarak bilinir. Şekil 2.14.a görüldüğü gibi, t_a süresinde belli bir gerilim uygulanmış ve t_r süresinde gerilim ortadan kaldırılmıştır. t_a süresinde malzemenin boyu L_0 olduğu düşünülürse, t_r süresinde ise L boyuna ulaşır. Malzeme üzerindeki gerilim kalktığında Şekil 2.14.b uzama-zaman grafiğinde görüldüğü gibi yine hızla orijinal boyutuna dönüyorsa, bu ideal elastik bir davranıştır. Bu olay Hooke Kanununa göre, “Gerilim=Sabit x Uzama” olarak ifade edilir. Buradaki sabit Young modülünün karşılığı olarak düşünülebilir [3].

Viskoz deformasyon akış halini temsil eder. Burada uygulanan gerilimin etkisiyle yapıdaki moleküller birbirini üzerinden kayarak tersinmez olarak yer değiştirirler, akarlar.

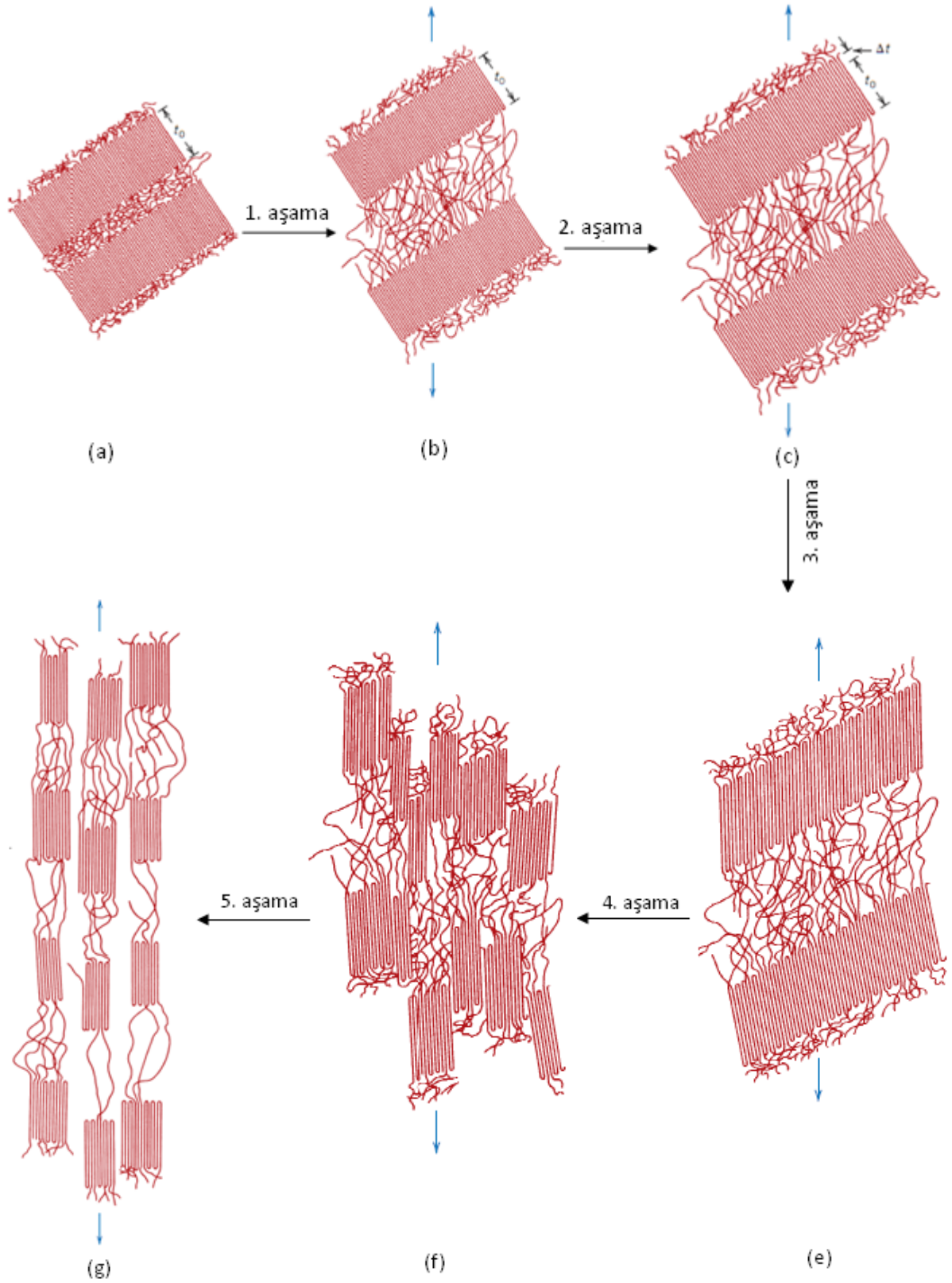
İdeal viskoz deformasyonu “Kayma gerilimi = sabit x Kayma Hızı” şeklinde ifade edilir. Burada orantı katsayısı (sabit) akış direnci, diğer bir ifadeyle viskozitedir. Şekil 2.14.d de görüldüğü gibi, $t=0$ anındaki uzunluğu L_0 olan malzemeye sabit bir gerilim uygulaması sonucu malzemenin uzunluğu yavaş yavaş artar ve belli bir sürede L değerine ulaştığı gözlenmektedir. Gerilimin kaldırılmasıyla uzama geri dönmez, malzeme son ulaştığı boyda kalır [9].

Polimerik malzemelerde ortaya çıkan deformasyon elastik ve viskoz deformasyonun arasındadır. Bu nedenle “viskoelastik deformasyon” adını alır (Şekil 2.14.c). İdeal viskoz davranış ideal gazlardan, ideal elastik davranış ise ideal katılardan beklenen davranışlardır. Polimerler kaynamadıkları için buhar ya da gaz halinde bulunamazlar. Bu nedenle polimer eriyiklerin ve katı haldeki polimerlerin viskoelastik davranışı sıvı-katı bölgesi arasındaki viskoz davranışlarla sınırlıdır. Polimer eriyiklerinin veya katı polimerlerin viskoelastik davranışlarının hangi oranda viskoz sıvıya veya elastik katıya yakın olacağı, yapısındaki moleküller arası etkileşimlere, kristaliteye, zincir sertliğine ve diğer tüm molekül ve yapı özelliğine bağlıdır.

Camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan amorf ve yarı kristalin polimerler, dışarıdan etki eden kuvvetlere öncelikle elastik deformasyonla karşılık verirler. Erime ve camsı geçiş sıcaklığı arasında bulunan yüksek molekül kütleli amorf polimerler kauçuksal elastikiyet denilen tepkiyi gösterirler. Bu tür polimerlerin zincirleri erime ve camsı geçiş sıcaklığı arasında yüksek hareket yeteneğine sahiptir, zincirler arasında oluşturulacak az miktarda çapraz bağ ile zincir hareketliliği kısmen engellenir. Erime ve camsı geçiş sıcaklığı arasında bulunan yarı-kristalin polimerler ise katı hallerinde tersinmez viskoelastik akma anlamına gelen plastik deformasyona uğrarlar [12].

Yarı kristalin polimerlerde viskoelastik deformasyon mekanizması lameller ve komşu iki lamel arasındaki amorf fazın uygulanan gerilmeye gösterdiği tepkiden meydana gelir (Şekil 2.15). Deformasyondan önce iki komşu katlanmış zincir lameli ve lameller arasındaki amorf kısım şekildeki gibidir. Hem amorf hem de lameller kristalin bölgesindeki değişikliklerle deformasyon devam eder. Amorf zincirler sıralanır ve uzarlar. Bununla birlikte, lameller kristalindeki kuvvetli kovalent bağlar gerilip, bükülür

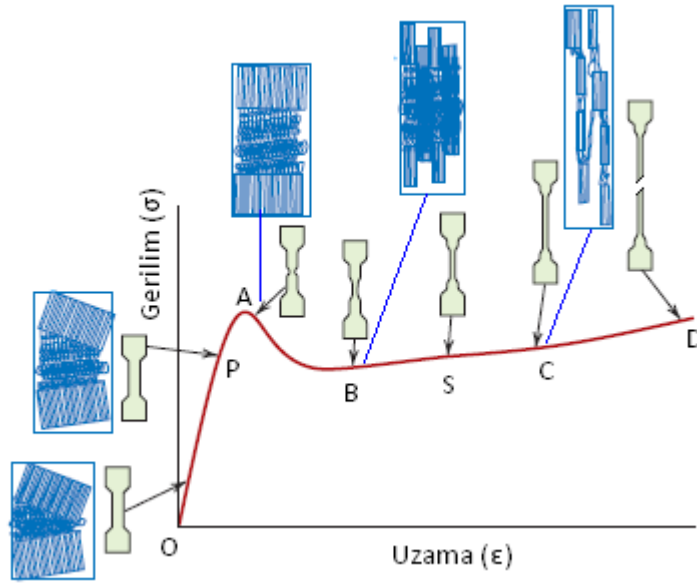
ve kalınlık Δt kadar artar. Elastik de formasyondan plastik deformasyona geçiş 3. aşamada başlar. Lamel içindeki komşu zincirler birbiri üzerinden kayarlar. Herhangi bir



şekil 2.15 Yarı kristalin polimerlerde viskoelastik deformasyon [3]

zincirin yer değiştirmesine karşı direnç nispeten zayıf ikincil veya van der Waals bağları tarafından oluşur. 4. aşamada birbirlerine bağ zincirleriyle bağlanmış olan kristalin blok segmentleri lamellerden ayrılır. Son aşamada ise, bloklar ve bağ zincirleri çekme doğrultusunda yönlenmiş olurlar. Bu nedenle belirli miktardaki çekme deformasyonuna maruz kalan yarı kristal polimerler yüksek oryantasyona sahip yapıya dönüşürler [3].

Polimerlerdeki mekanik dayanıklılık 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 gerilim kuvveti, onun kuvvet-uzama eğrilerinden belirlenir ve numunenin kırıldığı veya koptuğu son kuvvettir.



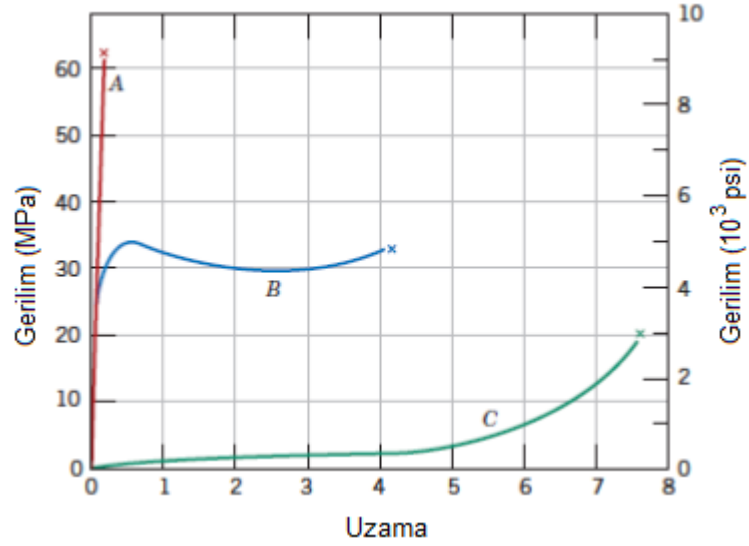
şekil 2.16 Yarı kristalin polimerlerde gerilim-uzama grafiği [3]

şekil 2.16'da yarı kristalin polimerlerde camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda kopma anına kadar uygulanan yüklemde elde edilen tipik gerilim-uzama grafiği gösterilmektedir. Grafikteki O-P arasındaki doğrusal kısım elastik bölgeye karşılık gelir ve eğimi elastik (Young) modülünü verir. Bu bölgede gerilim arttırıldığça uzamada doğrusal artar. Gerilim uzama eğrisinin doğrusallıktan sapmaya başladığı p noktasına orantısız limit denir. Malzeme P-A eğrisi boyunca doğrusal olmayan elastik deformasyona uğrar. Orantısız limit noktası geçildikten sonra, gerilime göre uzamadaki artış biraz hızlanır ve A ile gösterilen akma verimi denilen noktada en yüksek değerini

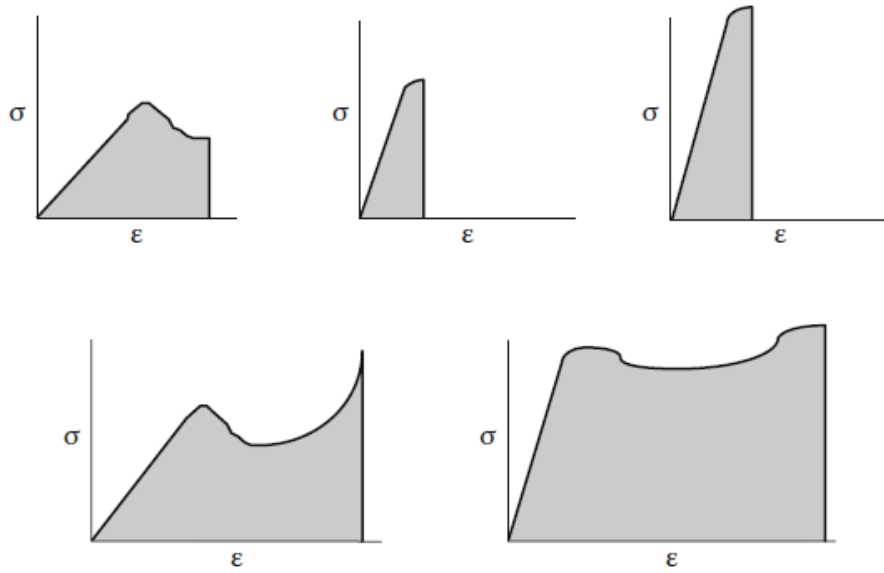
alır. Akma verimi elastik limittir ve bu nokta üzerindeki gerilimlerde kalıcı deformasyon başlar. Akma verimine karşılık gelen gerilime akma gerilimi denir. A noktası geçildiğinde, çekilen malzemenin orta kısmı incelik ve boyun oluşur. Bu boyun oluşumu B noktasına kadar devam eder. Eğrinin B-C kısmı plastik bölgeye karşılıktır. Bu bölgede gerilim hemen hemen aynı kalırken, deformasyon hızlı bir şekilde ilerler. Polimer zincirleri birbirleri üzerinden kayarlar ve malzeme uzamayı sürdürür. Plastik bölgede polimer zincirleri birbirleri üzerinden kayarak malzemenin uzamasını sağlarken, aynı zamanda çekme kuvveti doğrultusunda kısmen yönlendirilir. Dolayısıyla deformasyona karşı direnç artar ve C-D boyunca devam eder. Eğrinin sonlandığı D noktası, çekme deneyinde malzemenin kopma anıdır [12].

Polimerler çoğunlukla katı hallerinde plastik parçaların, liflerin ve elastomerlerin (kauçuk) yapımında tüketilirler. Liflerin ve sert polimerlerin Young modülleri ve kopma gerilimleri oldukça yüksektir, ancak kopma uzamaları düşüktür. Bu nedenle şekil değiştirmeye karşı oldukça direnç gösterirler. Camsı geçiş sıcaklıkları oda sıcaklıkları üzerinde olan polistiren (PS), poli(etilen tereftalat) (PET) gibi termoplastikler sert polimerlere örnektir. Yumuşak polimerlerin (polietilen, polipropilen (PP) vb.) elastik modülleri ve kopma gerilimleri orta düzeydedir. Elastomerler, Young modülleri düşük malzemelerdir. Termoplastiklerin Young modülü, elastomerlerden yaklaşık 1000 kat büyüktür (Şekil 2.17).

Malzemelerin kırılmadan veya kopmadan önce absorbe edebilecekleri en yüksek enerji miktarı, gerilim-uzama eğrisinin altında kalan alana eşittir. Sağlam polimerler yüksek düzeyde enerji absorbe edebilirler (Şekil 2.18) [13].



Şekil 2.17 Lif ve sert (A eğrisi), plastikler (B eğrisi) ve elastomer (C eğrisi) polimerlerde gerilim-uzama grafiği [3]

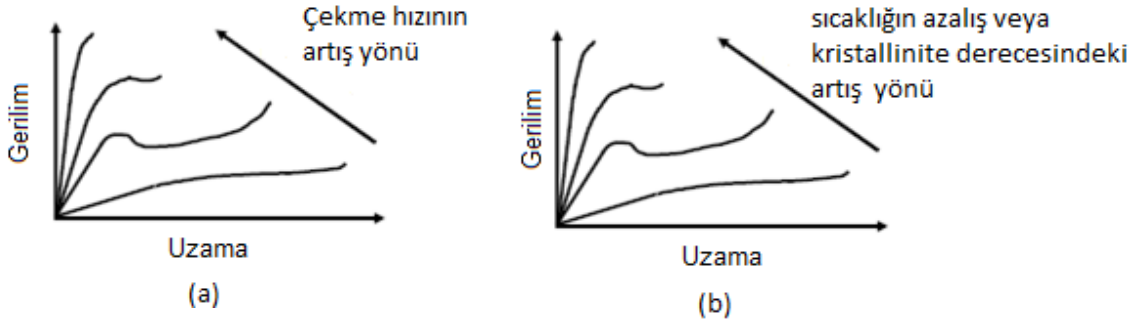


Şekil 2.18 Polimerlerin absorbe edecekleri enerji miktarı [13]

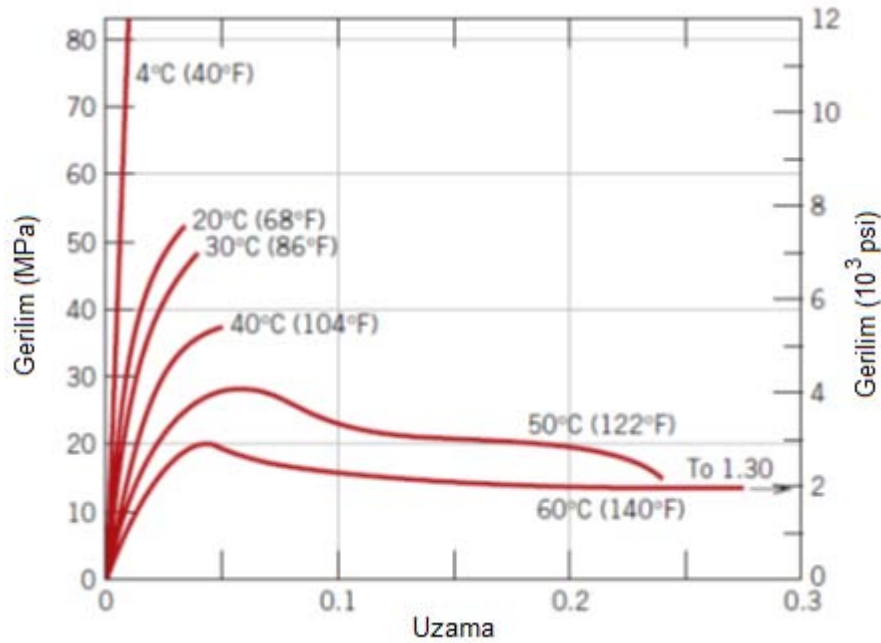
2.4 Polimerlerin Mekanik Özelliklerini Etkileyen Faktörler

Polimerlerin mekanik özelliklerinden kast edilen malzemenin maruz kaldığı dış faktörlerin sonucu yapısında meydana gelen uzama, akma, kopma vb. gibi deformasyonlardır. Bu durumda malzemenin dış faktörlere karşın yapısını değiştirmemek için gösterdiği dirence mekanik dayanım denir. Polimerlerin mekanik dayanımı sadece sıcaklık değil; yüklenme (çekme) hızı, molekül ağırlığı, yan gruplar,

kristalinite derecesi, moleküler yönelme, süper moleküler yapıların büyüklüğü ve şekli, dolgu maddelerinin doğası ve içerikleri, çapraz bağ yoğunlukları, vb. gibi faktörler etki etmektedir (Şekil 2.19) [4].



Şekil 2.19 Polimerlerin mekanik özelliklerinin (a) çekme hızına, (b) sıcaklığa ve kristalinite derecesine bağlılığı [13]



Şekil 2.20 Poli(metil metakrilat) (PMMA)'nın sıcaklığa bağlı olarak gerilim-uzama grafiği [3]

Yüklenme hızı ve sıcaklık gerilim-uzama eğrilerini önemli oranda değiştirir. Polimerlerin mekanik özellikleri polimer malzemesinin kullanıldığı ortamın sıcaklığına oldukça fazla duyarlıdır. Şekil 2.20'de PMMA'nın 4 °C ile 60 °C arasındaki birkaç sıcaklıktaki gerilim-uzama eğrisi gösterilmektedir. Sıcaklık artışıyla malzemenin, (1) elastik modülü

azalmakta, (2) kopma gerilimi azalmakta ve (3) esneklikleri artmaktadır. Bununla birlikte hem 50 °C hem de 60 °C sıcaklıklarında plastik deformasyon olmasına karşın, 4 °C sıcaklıkta malzeme tamamen gevrek (kırılgan) olmaktadır. Genel olarak, gerilim-uzama eğrilerinde sıcaklık artışıyla malzemenin deformasyon hızı aynı oranda azalmaktadır. Bunda malzemenin giderek yumuşak ve esnek olması önemli etkindir. Yüksek sıcaklıkta viskoz davranış gösteren bir polimer düşük sıcaklıkta rijit ve gevrek olabilir [9].

Malzemenin mekanik özelliklerinde yüklenme hızı da önemlidir. Yavaş artan gerilim altında önemli miktarda şekil değiştiren ve düşük gerilimlerde kopan (veya kırılan) bir polimer hızlı artan yük etkisinde çok daha az şekil değiştirerek daha yüksek dayanıklılık gösterir.

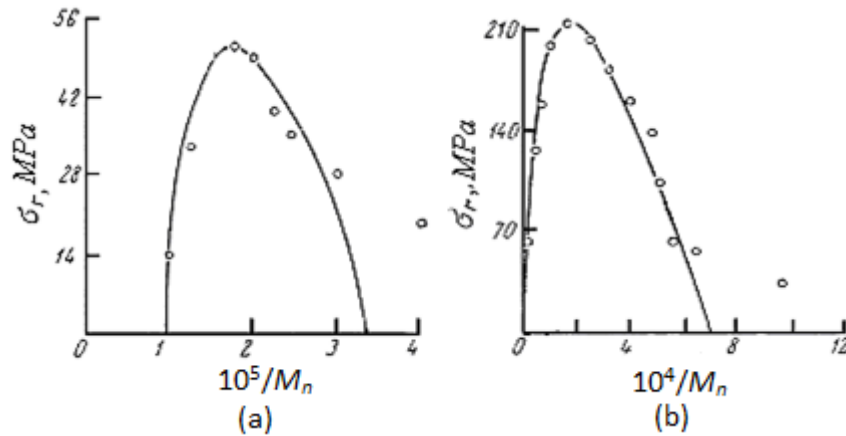
Bununla birlikte, süper moleküler yapıların şekli ve büyüklüğü polimerlerin mekanik özelliklerine birçok etkileri vardır. Polimerlerde molekül zincirlerinin boyu uzun, yan atom veya molekül gruplarının boyutu ve sayısı yüksek ise birbiri ile karmaşık bir hal alır. Bu durumda ise polimer yapısındaki zincirlerin hareketi daha çok kısıtlanır. Bunun sonucu olarak şekil değiştirme direnci ve dayanıklılık artar, sünme azalır. Buna ilaveten PP gibi malzemeler 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 (Şekil 2.19.b) [13].

Ayrıca, polimerlerdeki çapraz bağların sayısı (veya çapraz bağ yoğunluğu) arttıkça şekil değiştirme kısıtlandığı gibi yumuşama sıcaklığı da artar. 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.

$$N = \frac{v}{V} = \frac{\rho}{M_n} \quad (2.2)$$

Burada, N çapraz bağ yoğunluğu, v mol sayısı, V polimer numunesinin hacmi, ρ polimer yoğunluğu ve M_n ağ yapılı zincirin molekül kütlesidir [2].

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 değişim Şekil 2.21 ile verilmektedir [2], [4]. $10^4/M_n$



Şekil 2.21 Mekanik dayanıklılığın çapraz bağ yoğunluğuna bağlılığı : (a) sentetik kauçuk ve (b) doğal kauçuk [4]

Polimerik malzemenin mekanik özelliklerini geliştirmek ve maliyeti azaltmak amacıyla polimerlere katılan malzemeler vardır. Mekanik dayanıklılığı arttırmak için kullanılan dolgulara aktif dolgular, arttırmayanlara ise inaktif dolgular denir.

Dolgu maddelerinin özelliklerine bağlı olarak polimerik yapıya önemli etkileri vardır. Örnek vermek gerekirse, kullanılan dolgu maddesinin yapısına ve miktarına bağlı olarak elastik modulu artar. Polimerlerin dolgu maddeleriyle ıslanma ve bağlanma derecesi, dolgu maddesinin yapısına ve şekline bağlı olarak da çekme gerilimleri artar. Polimerik yapının boyutsal kararlılığı, çarpma, yırtılma ve aşınma direnci artarken, sünme (creep) azalır.

Camsı ve yüksek kristalin polimerlerde dolgu maddelerinin mekanik özelliklere önemli bir katkısı yoktur. Bununla birlikte, günümüzde çok çeşitli dolgu maddeleri değişik biçimlerde (elyaf, 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 [14], [15].

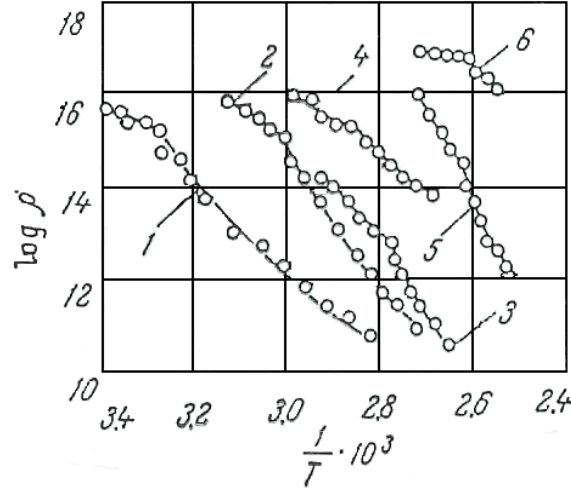
2.5 Polimerlerin Elektrik Özellikleri

Hemen hemen tüm yüksek molekül ağırlıklı polimerler elektriksel yalıtım özelliğine sahiptirler diğer bir deyişle dielektriklerdir. Bu özellikleri nedeniyle elektrik ve elektronik endüstrisinde yaygın olarak kullanılırlar. Polimerlerin elektrik iletkenliği () 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 zincirleri veya bu zincirlere bağlı sabit yükler elektrik iletimine katılmazlar. Bir polimerik malzemeye elektrik gerilim 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 [4].

Polimerlerin bir başka özelliği ise “polar” (kutup) yani küçük mıknatıs gibi davranmalarıdır. Buna göre bir elektrik geriliminin veya alanın etkisi altında mıknatıs iğnesi gibi yönelirler. Polimerlerin camsı durumdaki iletkenliği yaklaşık 10^{-13} ile 10^{-19} ohm⁻¹.cm⁻¹ olmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla polimerlerin iletkenliği exponansiyel olarak aşağıdaki gibi artmaktadır.

(2.3)

Burada, A sıcaklığa zayıf olarak bağlı olan bir katsayı $\frac{d\rho}{dT}$, 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 2.22’de gösterilmiştir [4].



Şekil 2.22 Bazı polimerlerin öz direncinin 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 [4]

Dielektrik bozunma direnci bir elektrik malzemesinin dielektrik özelliğini kaybettiği, bozulduğu voltaj değerini ifade eder. Polimerlere uygulanan çekme deneyinde akma verimine karşı gelen bu direncin ölçülmesi için, polimer malzemesi iki elektrot arasına konur ve voltaj sıfırdan polimerin bozunma (delinme) değerine kadar sabit hızla veya hızlı olarak arttırılır. Zaman faktörünü hesaba katmak için, voltaj artışı adım adım veya daha yavaş olarak da yapılabilir. Ölçülen bozunma direnci (volt/m) olarak ifade edilir. Bir çekme gerilimi testinde olduğu gibi, burada da bozunma için gerekli elektrik şiddeti, voltaj uygulama hızı ve şekline, polimerik malzemenin kalınlığına, uygulanan voltajın frekansına, elektrotların boyut ve şekline, sıcaklık ve diğer çevre koşullarına bağlıdır [2].

2.6 Polimerlerde Elektrik Özellikleri Etkileyen Faktörler

Polimerlerin mekanik özelliklerinde olduğu gibi elektrik özelliklerini de etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Genellikle polimerik zincirlerin sert ve bükülmez olması, zincirler

arası etkileşimlerin kuvvetli olması, yüksek derecede kristalinite, çapraz bağ yoğunluğu ve yönlenme nedeniyle polimerler düşük elektriksel iletkenliğine sahip olurlar.

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 [4].

Çizelge 2.1 Bazı polimerlerin elektriksel direnç özellikleri [14]

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
Üre formaldehit	9	-	350

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. Bu nedenle, serbest iyonlar bu yapı içinde çok daha kolaylıkla iletilebilirler.

Elektrik direncinde sıcaklık kadar nem de etkilidir. Özellikle polar ve gözenekli yapılar önemli oranda su (nem) absorbe ederler. Örneğin, poliamidlerde su absorpsiyonu

önemli değerlere ulaşır. Su serbest iyonların yapıda çok kolay difüze olmalarını sağlar ve nem miktarı ile elektrik direnci önemli oranda düşer.

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 [14].

Bununla birlikte, polimerlerde çapraz bağlanma her zaman segment mobilitesini azalmasına neden olur. Dolayısıyla, polimerik malzemelerin yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olması düşük elektriksel iletkenliğe neden olmaktadır.

2.7 Polimerik Malzemelerin Dayanımının Arttırılması

Polimerik malzemelerin diğer malzemelere göre tercih edilmelerinde üretim aşamasındaki maliyetlerin düşük olması, kolay işlenebilmeleri, hafiflikleri, kimyasal maddelere karşı gösterdikleri direnç, yalıtkanlık ve özelliklerini değiştirmede limitsiz olmaları vb. gibi faktörler etkili olmaktadır. Polimerik malzemelerin mekanik ve deformasyon özelliklerinin metallere düşüktür, ancak yeni yöntemlerle plastiklerin bu özellikleri arttırılmaktadır. Bu yöntemler polimerlere katkı maddelerinin katılmasıyla kompozit malzeme yapılması, moleküler yönlendirme, kristallik derecesinin değişimi, çapraz bağlı ağ yapıların oluşumu ve bu gibi yöntemler olabilir. Bu yöntemlerle özellikleri geliştirilen polimerik malzemelerin dış etkiler altında yıpranmaları daha uzun sürede gerçekleşmektedir. Sonuç olarak, sanayide polimerik malzemelerin kullanımı gün geçtikçe artmaktadır.

Polimer zincirlerinin ortalama molekül kütlesi polimerik malzemelerin dayanımının artmasında doğrudan etkilidir. Kararlı bir katı oluşturabilmek için belli bir molekül kütlesi aralığına kadar devam eden polimerleşme şarttır. Fakat bu yöntem genellikle

dayanım özelliklerini denetlemek için kullanılmaz. Çünkü kritik bir molekül kütlesi aralığına ulaştıktan sonra malzemelerin ortalama molekül kütlelerini daha da arttırmanın dayanımları üzerinde pek etkisi gözlenmez.

Polimerik malzemelerde kristallik miktarını arttırmak çekme dayanımlarını çok etkiler. Genel olarak, polimerlerin kristallik derecesi arttıkça çekme dayanımı, çekme elastik modülü ve yoğunluğu artar.

Polimerlerin ana zincirleri üzerine hacimli yan gruplar eklenmesi, kalıcı deformasyon sırasındaki zincir kaymalarını zorlaştırabilir. Bu yöntemle dayanımların arttırılması, örneğin polipropilen ve polistirende yapılmaktadır. Bunun yanı sıra polietilenin ana karbon zinciri üzerindeki karbon atomları üzerine iki karbon atomunda bir klor atomu kullanılarak polivinil klorür (PVC) haline dönüştürülür ve dayanımı büyük ölçüde artar.

Tezin deneysel çalışmalarında kullanılan yöntemler olması dolayısıyla çapraz bağlama, yönlendirme ve kompozit oluşumu ayrıntılı incelenecektir.

2.7.1 Çapraz Bağlama

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

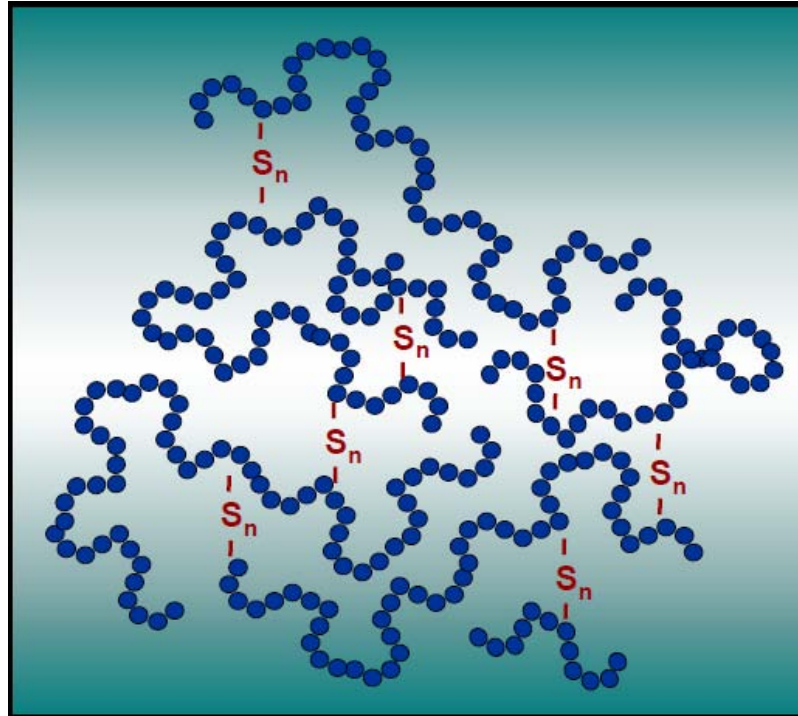
Birincisi olan iki basamaklı mekanizmada önce bir monomerin bağımsız polimerik zincirleri yapılır, daha sonrada bu zincirler arasında kimyasal bağlar oluşarak zincirler birbirine bağlanır. Bu kimyasal zincirler arası bağlara kimyasal çapraz bağlar, bu mekanizmanın ikinci basamağına da çapraz bağlanma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

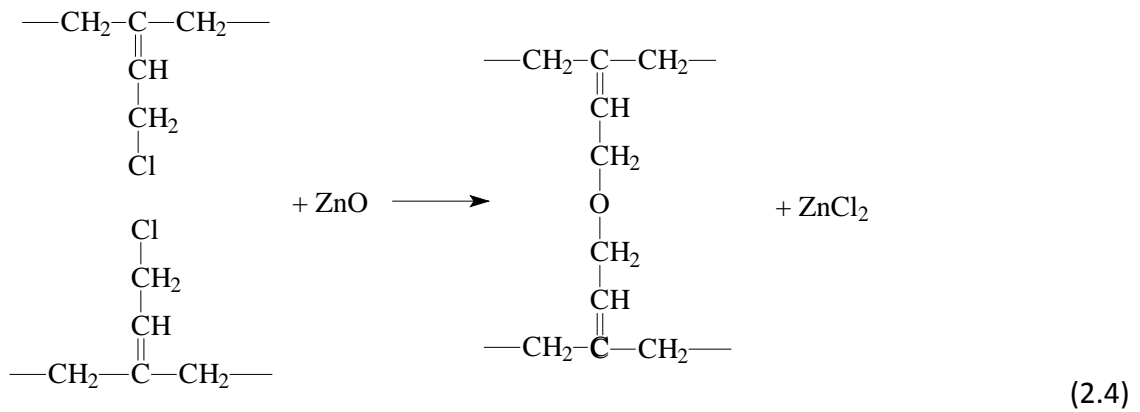
Çapraz bağlanma reaksiyonları ısıtma veya iyonizasyon radyasyonları etkisiyle de oluşmaktadır. İyonizasyon radyasyonlarının etkisi altında oluşan polimerlerin çapraz bağlanması ışımali çapraz bağlanma olarak bilinir. Bu süreç çoğunlukla PE’de uygulanmaktadır. PE’nin ışınlanması hidrojenin koparılmasına 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 ısıtma ile 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 (Şekil 2.23). Örneğin doğal kauçuk yani cis-poliizopren, vulkanizasyon süreci ile günlük hayatta çokça rastladığımız lastik veya ebonite dönüştürülür. Poliizopren zincirleri kükürt köprüleri ile birbirlerine bağlanır [7], [16].

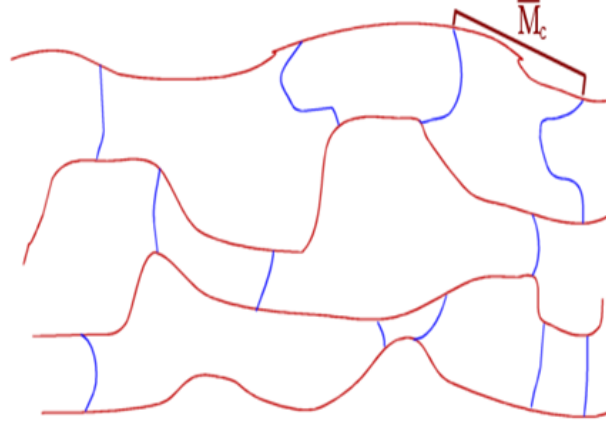


Şekil 2.23 Polimerlerde vulkanizasyon ile çapraz bağlama

Burada C-S-C , -C-S-S-S-C- ya da 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 sayısı ile orantılıdır. Bir polimerde oluşturulan çapraz bağların seviyesini karakterize eden kriter, çapraz bağlar arasında kalan molekül ağırlığının ortalama değeridir ve bu sınır değer \overline{M}_c ile Şekil 2.24'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. Bununla birlikte çapraz bağlar üç ayrı biçimde sınıflandırılabilirler [2].



Şekil 2.24 Çapraz bağlı bir polimer [4]

2.7.1.1 Geçici Çapraz Bağlar

Geçici çapraz bağlar mekanik, ısıl 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 elastomerlerdeki S-S çapraz bağları devamlı mekanik gerilim etkisi altında olduğunda açılır, aşamalı sünmeye izin verir ve gerilim rahatlaması olur ve daha sonra da yeni kararlı yapılar oluşur.

2.7.1.2 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,

$$E = \frac{3RTd}{M_c} \quad (2.5)$$

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

$$\sigma = \left(\frac{RTd}{M_c} \right) \left(1 - \frac{2\overline{M}_c}{M_n} \right) \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (2.6)$$

Burada, \overline{M}_n çapraz bağlanmadan önceki ortalama moleköl ağırlığı ve gerilmiş uzunluğun gerilmemiş uzunluğa oranıdır [16].

2.7.1.3 Güçlü Çapraz Bağlar

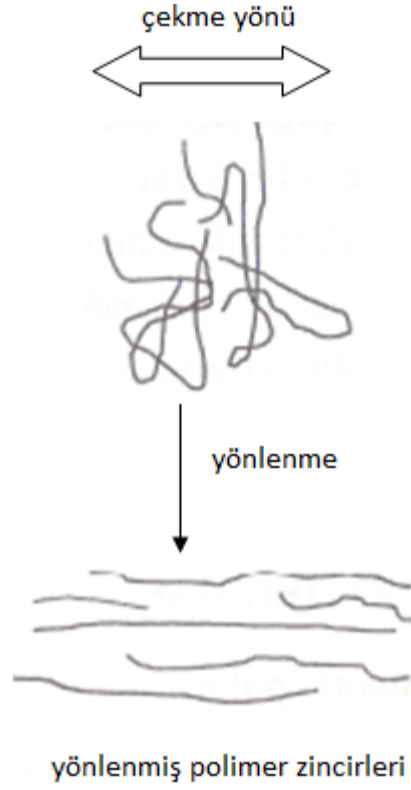
Güçlü çapraz bağlanma sert kauçukların vulkanizasyonunda, doymamış poliesterlerin, diallil ftalat, alkid reçineleri, fenol reçinelerinin kürleştirmelerinde önemli bir faktördür. Polimer zincirlerindeki monomer birimlerinin bazılarında, çoğunda veya hepsinde çapraz bağların oluşmasıyla, bu güçlü çapraz 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 [16].

2.7.2 Yönlenme

Yönlendirme polimer zincirlerinin birbirlerine paralel olacak biçimde düzenlenmeleri anlamına gelen bir kavramdır (Şekil 2.25). Yönlenmeyle polimer zincirleri birbirlerine yaklaşması sonucu, zincirler arası ikincil etkileşimler artar. Dolayısıyla yönlendirilmiş polimer malzemesinde kopma gerilimi gibi mekanik dayanım özelliklerinde iyileşmeler olmaktadır [8], [17].

Amorf polimerler izotropik (incelenen özelliğin gözlem yönünden bağımsız olması) davranış gösterirler. Amorf yapıdaki polimerler yönlendirildiğinde belli derecede kristallik kazanarak anizotropik (incelenen özelliğin gözlem yönünden bağımlı olması) davranışa geçer.

Polimer malzemeleri laboratuvar koşullarında elle uygulanacak germe-çekme işlemiyle yönlendirileceği gibi, endüstride yönlenme uygun cihazlarla yapılır.



Şekil 2.25 Polimer zincirlerinin çekme gerilimi altında kalıcı yönlensmesi [8]

2.7.3 Kompozit Malzemeler

Kompozit malzeme, belli bir amaca yönelik olarak birbirinden biçimleri ve kimyasal yapılarıyla ayrılmış ve esas olarak birbiri içinde çözünmeyen, iki veya daha çok mikro veya makro bileşenin karışımı veya birleşimiyle oluşan malzemelerdir. Kompozit malzemeyle “Çok Bileşenli Malzeme”, “Çok Fazlı Malzeme”, “Donatılı Malzeme” ve “Pekiştirilmiş Malzeme” gibi adlar da verilmektedir. Birbirinden farklı iki veya daha çok ögenin oluşturduğu kompozit malzemelerin önemi, her bir ögenin zayıf yönünü düzelterek daha iyi özellikler sahip olmasıdır. Kompozit malzemelerin en çok bilinenlerine, elyaflarla güçlendirilmiş polimerler, beton, asfalt ve odun dahil birçok malzeme gösterilebilir. Örneğin, uçak sanayisinde gittikçe daha fazla kompozit malzeme kullanılmaktadır. Bununla birlikte Boeing 777 uçağının kuyruk kısmı kompozit malzemelerden üretilmektedir (Şekil 2.26) [18], [19].



Şekil 2.26 Boeing 777 uçağının üretimi [20]

Uygulamada, kompozit malzeme üretiminde genellikle aşağıdaki özelliklerden birinin veya birkaçının geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bunlar,

- Mekanik dayanım, basınç, çekme, eğilme, çarpma dayanımı, rijitlik,
- Yorulma dayanımı, aşınma direnci,
- Korozyon direnci,
- Yüksek sıcaklığa dayanıklılık,
- Isı iletkenliği veya ısı direnci,
- Elektrik iletkenliği veya elektriksel direnci,
- Akustik iletkenlik, ses tutuculuğu veya ses yutuculuğu,

ve benzeri özellikler şeklinde sıralanabilir.

Kompozit malzemeleri dört alt grupta toplanabilir:

1. Taneciklerle güçlendirilmiş kompozit malzeme,
2. Tanelerle güçlendirilmiş kompozit malzeme,
3. Elyafarla güçlendirilmiş kompozit malzeme,

4. Tabakalı güçlendirilmiş kompozit malzeme,

Elyafarla güçlendirilen polimerler, sanayide kullanılan ana kompozit malzemelerdir. Kompozit malzeme üretiminde en çok kullanılan takviye türü cam elyafı olsa da birçok uygulama için, 70-80.000 MPa değerinden daha yüksek bir elastikiyet modülüne gerek duyulabilir. Bu yüksek modül değerlerini karşılayabilmek üzere daha yeni yüksek teknoloji ürünleri geliştirilmiştir. Elyafarla güçlendirilmiş kompozit malzemelerinde kullanılan elyaflar şunlardır:

Cam Elyafı: Cam elyafı, elyaflarla güçlendirilmiş kompozitlerin üretiminde en çok kullanılan malzemedir. Üstün özelliklerinin yanı sıra, ekonomik olması bu sonucu ortaya çıkarmaktadır. Tarihte cam elyafının ilk kez Fenikeli ve Mısırlı sanatçılar tarafından kullanıldığı bilinmektedir. O zamanlarda, elyaflar, cam çubukların ısıtılması sonucunda, yumuşatılarak akıtılması şeklinde elde ediliyordu. Cam elyafların ticari anlamda üretimine 1930'lu yıllarda İngiltere'de başlanmış olmasına rağmen, 1940'lı yıllardan bu yana değişik cam elyafı tipleri polimerlerin takviyesinde kullanılmaktadır. Cam elyafı başlangıçta sadece termoset yapıdaki polimerlerin takviyesinde kullanılırken, günümüzde termoplastiklerin de takviyesinde hızlı bir büyüme göstermektedir.

Kompozisyonlarına bağlı olarak, değişik cam elyafı cinsleri vardır (Çizelge 2.2). Bunlar içinde "E" camı elyafının en başta geldiği görülmektedir. Elektrik ve mekanik özellikleri ile maliyetinin iyi bir denge oluşturması sonucu, bu kalsiyum alüminosilikat bileşiminin, kullanılan toplam cam elyafı takviye malzemeleri içinde %90 pazar payına sahip olduğu görülmektedir. "E-CR" camı, "E" camının modifiye edilmiş şekli olup, asitlere karşı dayanım sağlamak amacı ile kompozisyonunda bor içermemektedir. "E-CR" camı elyafı, genellikle kimyasal dayanım istenen tank ve boru imalatında kullanılmaktadır. Yüksek mekanik dayanım aranan ürünler için kullanılan cam elyafı cinsleri Amerika'da "S" camı; Avrupa'da "R" camı olarak nitelenmektedir. Kompozitin mukavemetini ve rijitliğini arttıran bu cins cam elyafı havacılık, uzay ve askeri alanlarda, yüksek teknik performans gereksinimi nedeni ile kullanılmaktadır. Ayrıca, nakliye, spor ve dinlenme alanlarında da bazı ürünler için kullanıldığı görülmektedir. Bunların dışında, mükemmel dielektrik özellikler taşıyan ve elektronik endüstrisinde sıkça kullanılan, "D" camı elyafı

ve özellikle yüzey tüllerinde kullanılan kimyasal dayanımlı “C” camı elyafı da bulunmaktadır [21], [22].

Çizelge 2.2 Cam elyafı üretien çeşitli camların özellikleri [19]

Özellikler	CAM TÜRLERİ						
	E-Camı	A-Camı	M-Camı	S-Camı	C-Camı	D-Camı	R-Camı
Özgül Ağırlık (gr/cm^3)	2.54	2.45	2.89	2.49	2.45	2.16	2.58
Çekme Dayanımı (Mpa)	3600	3100	3500	4500	3400	2450	400
Kopma Uzama Oranı (%)	4.8	-	-	5.4	4.8	-	-
Çekme E-Modülü (Gpa)	76	72	11.3	86	70	53	85
Kırılma İndisi	1.548	1.512	1.635	1.523	-	1.47	-
Isıl Genleşme Katsayısı (cm/cmK^0)	1.6×10^{-6}	-	-	1.7×10^{-6}	12.2×10^{-6}	3.1×10^{-6}	-
Lif Çapı (mm)	$3-20 \times 10^{-3}$	-	-	$3-13 \times 10^{-3}$	-	-	-
Yumuşama Sıcaklığı (C^0)	850	700	-	-	690	770	990
Dielektrik Sabiti (Mhz)	6.33	-	-	5.34	-	5.8	-

Aramid Elyafı: Geçen yirmi yıl boyunca, yüksek teknoloji ürünleri olarak bilinen aramid elyafı önemli bir mesafe katetmiş olup uzay, denizcilik, spor ürünleri, eğlence, otomotiv ve silah endüstrisi gibi klasik kompozit pazarlarına hitap etmiştir. Yüksek düzeyde yönlendirilmiş olan bu polimer, düşük yoğunluk ile yüksek modül ve yüksek düzeyde yapışma özelliği ile yüksek mukavemet/ağırlık oranını üründe bir araya getirmektedir. Mukavemet ve modül değerleri yanı sıra, liflerin kolaylıkla ıslatılabilmesi ve üründe darbe dayanımı özellikleri dolayısıyla yaygın olarak kullanılan reçinelerin çoğunluğu ile kullanılabilir. Aramid elyafının negatif ısıl genleşme katsayısından dolayı, ısıl yayılmanın önem taşıdığı ortamlarda fayda sağlamaktadır. Aramid elyafı, fiyat/performans değerlerini sağlamak üzere tasarlanmış cam ve karbon elyafının kombinasyonu şeklinde olan hibrid ürünler halinde de mevcuttur. Yalnızca yapısından kaynaklanan sınırlamalar kompozit tasarımında dikkate alınmalıdır. Aramid ürünleri iplik, fitil, kırılmış elyaf şeklinde mevcuttur.

Bor Elyafı: Bor elyafı, ticari amaçlı olarak mevcut yüksek teknoloji ürünleri arasında piyasaya çıkan ilk üründür. Bor elyafı; bor'un kimyasal buharının çok ince bir tungsten teli üzerinde yoğunlaştırılması ile üretilmektedir. Çok sağlam ve dayanıklı bir takviye malzemesi olup, yüksek yoğunluğu ve yüksek maliyeti kullanımını sınırlandırmaktadır. Piyasada yalnızca şerit halinde bulunmaktadır.

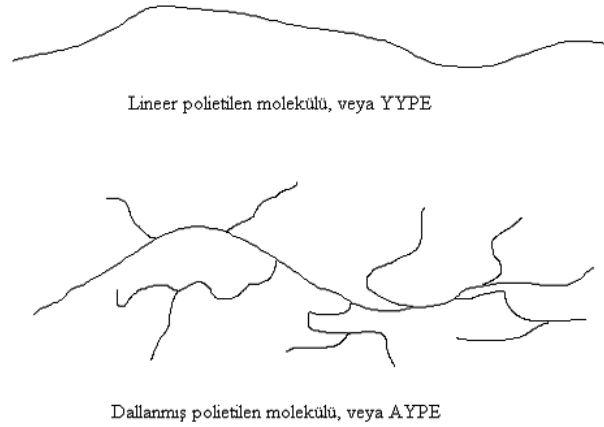
Karbon/Grafit Elyafı: Yüksek teknoloji ürünü olarak kompozit pazarının geniş bir kısmı, karbon veya grafit elyaf ürünlerinden yararlanmaktadır. Bu elyafların modülleri ve dayanımları, proses sırasındaki gerilim ve sıcaklık koşullarının değiştirilmesi ile kontrol altında tutulmaktadır. Karbon elyafının diğer takviye I elyaflarına göre daha farklı avantajları vardır. Nispeten düşük elyaf yoğunluğu, yüksek mukavemet ve yüksek modül özelliklerini bir araya getirilerek üstün bir kombinasyon özelliği sunmaktadır. Aynı zamanda yüksek ısılarda özelliğini koruma ve yorulma dayanımı özelliklerine sahiptir. Bununla birlikte karbon elyafının kendi yapısal özelliklerinden kaynaklanan bazı olumsuz yanları da mevcuttur. Elyafın sınırlı uzama özellikleri bazı darbe sorunlarına neden olmaktadır. Bu açığı kapatmak amacıyla daha yüksek uzama olanaklı elyaf ürünleri geliştirilmektedir. Karbon elyafının elektrik iletkenliği de bazı kullanım alanlarında engel olabilmektedir. Daha çok termoplastik ve termoset hazır kalıplama bileşimlerinde katkı malzemesi olarak kullanılmak üzere, kırılmış veya öğütülmüş bir şekilde satılmaktadır. Grafit halinde, çok yüksek ısı iletkenliğe sahiptir. Bakıra göre dörtte bir ağırlıkta olan Grafit/Karbon elyafının termal iletkenliği bakırın üç, dört katıdır. Bu özellik yeni uygulama alanlarını da beraberinde getirmektedir.

Diğer Organik Elyaf: Termoplastik polyester ve naylon lifler, kompozit pazarında yeni kullanım alanları bulmaktadırlar. Takviyelerin her iki çeşidi de, hem darbe dayanımı hem de kimyasal ortamlarla karşılaşıldığında yüksek performans özelliklerini ürüne katmaktadırlar. Ancak diğer elyaf çeşitleriyle karşılaştırıldığında, hem daha düşük sertlik hem de daha düşük ısı kullanımı gibi kısıtlamalar bulunmaktadır. Jel spinning prosesiyle üretilen yüksek moleküler ağırlıklı polietilen lifler, düşük yoğunlukta yüksek modül özelliğine sahiptirler. Yine düşük ısı kullanımlı olmaları, yaygın kullanımlarını engellemektedir. Organik elyaflar yüzey keçeleri veya tülleri üretiminde de kullanılmaktadırlar. Bu özel ürünler kimyasal dayanım ve dış yüzey görünümünün önem kazandığı uygulamalarda kullanılmaktadır. Cam tülünün kılcal yapısı nedeniyle

oluşan reçine zengin yüzey, yüksek kimyasal dayanım ve daha iyi bir dış görünüm sağlamaktadır [21].

2.8 Polietilen (PE)

En çok kullanılan ve en ucuz polimer türüdür (toplam tüketimin %35 i kadar). 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 düşük yoğunluklu polietilen (DYPE) 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.



Şekil 2.27 Farklı polietilen (PE) çeşitlerinin moleküler yapıları [23]

PE kimyasal olarak poliolefinik yapıda olduğundan dolayı içerisinde çift bağ içermemektedir. PE birçok ülkede gaz ve su taşıyan boru hatlarında en yaygın kullanılan malzeme durumundadır. Endüstriyel boru sistemlerinde ve evsel bağlantılarda birçok avantajlar sunmaktadır. Bunlardan bazıları:

- Hafif olması
- Esnek olması ve buna bağlı olarak darbelere daha dayanıklı olması,
- Korozyon sorununun olmaması,

- Sürtünme kayıplarının az olması,
- Kimyasallara karşı yüksek dirence sahip olması,
- Bakım, onarım maliyetlerinin düşük olması,
- İşler durumdaki ana hattan servis hattı alabilme gibi konularda büyük kolaylıklar ve imkanlar sağlaması,

vb. olarak sıralanabilir.

DYPE termoplastik reçineler grubundandır. Genel olarak film, boru, kablo ve muhtelif amaçlı plastik kapların yapımında kullanılır. DYPE'nin üretimi için kullanılan yöntemler genellikle uygulanan basınca bağlı olmaktadır. Öyle ki, düşük basınç işlemleriyle LDYPE elde edilirken, yüksek basınç işlemleriyle tüplü veya karıştırmalı reaktörlerde kesikli veya sürekli olarak dallanmış zincirli DYPE 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 bileşikleri de başlatıcı olarak kullanılabilir. Etilen polimerleşirken dışarıya hızla ısı verir. Bu nedenle ortamdan ısı uzaklaştırılarak sıcaklığın kontrol edilmesi gerekir. DYPE'nin karakteristik özelliklerini kristallik, ortalama molekül ağırlığı, dallanma, yoğunluk, vb. önemli derecede etkileyen faktörlerdir. DYPE'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, DYPE'de ise kristalin derecesi % 79-90 ve erime noktası 135 °C dolayında bulunmaktadır [24], [25].

YYPE, % 90 civarında kristal içerir, 125 °C de yumuşar. Yaklaşık olarak 200 karbon atomu başına bir veya daha az yan zincir bulunur. YYPE gaz ve buharları, DYPE'den daha az geçirir. YYPE ve DYPE arasındaki en önemli fark, YYPE'nin kristallik derecesinin daha yüksek oluşudur. Diğer farklılıklarda esasen bu nedenden kaynaklanmaktadır.

DENEYSEL METODLAR ve CİHAZLAR

Polimerler üretim sürecinde, kullanıma hazır hale gelinceye kadar ve kullanılırken ısı, ışın, mekanik yük, elektrik gerilimi ve boşalmalar, nem ve kimyasallar gibi çeşitli dış etkiler polimerik malzemenin ya kimyasal ya da fiziksel yapısını bozmaya çalışır. Polimerik malzemenin mekanik ve elektrik deformasyon özellikleri sadece kimyasal yapısına değil aynı zamanda onun fiziksel yapısına da bağlıdır [2], [4], [25], [26], [27], [28].

Polimerlerin kimyasal yapısı, polimerleşme derecesi, monomerlerin çeşitliliği, polimer zincirlerini oluşturan atomlar arasında bağların türü, boyu, açısı, vb. gibi etkenlere bağlıdır.

Polimerik malzemelerin fiziksel yapısı, makromoleküllerin uzayda ayrılmış bölgelerde dizilişi, bu bölgelerin ölçüsü (boyutu), şekli (çubuk, yumak, spiral, elips, vs.) ve ana zincire bağlanan yan grupların uzaysal dizilişi (taktisite) olarak tanımlanır. Polimerlerde fiziksel yapı, aşırı molekül üstü yapı olarak da bilinir. Aşırı molekül üstü yapının değişmesiyle yüksek moleküllü birleşmelerin özellikleri etkilenir [2], [4], [11], [29].

Polimerlerde hem kimyasal yapı hem de fiziksel yapı etki türüne bağlı olarak da değişebilir. Bu değişim pozitif olabileceği gibi negatif de olabilir. Yani malzemenin özelliğini iyileştirir veya kötüleştirir. Mesela; ısının, ışının ve katkıların etkisiyle doz oranına bağlı olarak yapılanma, mekanik yükün ve elektrik alanın etkisiyle parçalanma (deformasyon) reaksiyonu oluşur. Bu nedenle bir polimerik malzemenin işlem sürecinde veya kullanım sırasında uğrayacağı dış etkilere karşı kararlı davranması beklenir. Gündelik hayatta polimerlerin ve türevlerinin en sık karşılaştığı dış etkilerin başında ısı, ışın, mekanik ve elektrik gerilim gelir. Bunun için malzeme seçilirken

mekanik, elektrik ve ısıl olarak o kullanım yerine uygun olup olmadığı öncelikle araştırılmalıdır. Polimerlerin uzun zincirlerden (makromoleküllerden) oluştuğu bilinmektedir. Polimerin uzun zincir halindeki molekül yapısından dolayı, mekanik ve elektrik ile bu zincir yapıları arasında bir ilişki vardır. Bunda ana zincirdeki kimyasal bağlardan daha çok makromoleküller arası etkileşmenin önemli derecede rolü bulunmaktadır. Buna bağlı olarak, polimerlerin mekanik ve elektrik davranışlarının değişmesi zaten beklenen bir sonuçtur. Mekanik özelliği karakterize eden parametre mekanik dayanımın ve mekanik yaşam süresi, elektrik özelliği karakterize eden parametre ise elektrik dayanımı veya elektrik yaşam süresidir [4].

3.1 Polimerlerin Mekanik Dayanımı

Polimerik malzemenin herhangi bir dış kuvvete karşı şeklini değiştirmemek için gösterdiği dirence mekanik dayanım denir. Mekanik dayanım kısaca bir maddenin kırılmadan veya kopmadan bir yüke dayanma yeteneğidir. Mekanik dayanım genellikle şekil bozulmasına neden olan bir kuvvet ile karakterize edilir. Bu kuvvete kırılma kuvveti, kopma kuvveti, mekanik gerilim veya mekanik dayanım denir. Basit şekilde aşağıdaki denklemle verilir [2], [4]:

(3.1)

Burada σ -mekanik dayanım, F-numuneyi koparmak için uygulanan mekanik yükün oluşturduğu kuvvet, A- numunenin kesit alanıdır.

Mekanik dayanımı az olan polimerik malzemeler küçük bir kuvvet uygulamasıyla kolayca şekil değiştirebilir. Mekanik dayanımı yüksek olan malzemelerin şeklini değiştirmek için büyük kuvvetlerin uygulanması gerekir.

Uzun bir süre uygulanan kuvvet belli bir sınır değere ulaştığı zaman malzemede yıpranma veya kopma gibi kesitlerin olduğu ve daha düşük kuvvetlerde hiçbir kırılmanın, yıpranmanın olmayacağı düşünülmektedir. Bu düşünceler ışığında polimerlerin yıpranmasının veya parçalanmasının bazı mekanizmalar öne sürülmektedir.

3.1.1 Enerji Kriteri Teorisi

1920'li yıllarda Griffith [30], [31], cam malzemeler için bir yıpranma ve parçalanma teorisi ileri sürmüştür. Yaptığı diğer çalışmalarla, ortaya koyduğu teorinin farklı yapıya sahip cisimler için de geçerli olabileceğini kanıtlamıştır. Griffith, incelenen malzemelerde teorik ve deneysel sonuçların birbirinden önemli ölçüde farklı oluşunu, maddelerde bulunan kusurlu yapıların varlığına dayandırmıştır. Bu teoriye göre bir malzemede lokal yüklenme çatlaklarda (kusurlu, bozuk bölgeler) oluşur. Malzemede var olan bir çatlağın uzunluğu küçükse, parçalayıcı gerilimin değeri büyük olmalıdır. Bu durumda, çatlağın bulunduğu bölgedeki gerilim, malzemedeki ortalama gerilimden büyük olduğunda, malzemede parçalanma (kırılma) oluşur. Aynı zamanda yıpranmanın böyle bir yorumuna statik yaklaşma da denir [32].

Bu öngörüden sonra yapılan bir dizi deneyin sonuçları, Griffith'in, maddenin parçalanması sürecinde çatlakların rolü teorisini kanıtlamıştır [33]. Oluşmuş çatlakların büyüüp kopmanın sona ermesi için belli bir enerji gerekir. Griffith aynı zamanda kararlılığın yüzey enerjisine bağlı olduğunu göstermiştir:

$$\frac{dW}{dV} = \frac{dW_s}{dV} + \frac{dW_e}{dV} \quad (3.2)$$

Burada σ_p -parçalanma gerilimi, E-Young modülü ya da esneklik modülü, μ -Poisson katsayısı, a -çatlağın uzunluğu, ω -parçalanma yüzeyinin birim alanını oluşturmak için gerekli olan enerjiyi göstermektedir. Bu teoriye göre her bir malzeme kullanım ortamına ve dış etkenlere bakmaksızın belli bir kopma gerilimine sahiptir. Kopma gerilimlerinden küçük gerilimler uygulandığında malzeme hiçbir zaman kopmaz (parçalanmaz). Yani yıpranma süreci kritik bir olaydır. Bu denklem anorganik camlar için doğrudan uyarlanabilir fakat diğer malzemeler için, özellikle polimerler için önemli sapmalar içermektedir. Deneysel ve teorik olarak bulunmuş yüzey enerjileri (ω) birbirinden önemli ölçüde farklıdır. Bunun nedeni, hesaplama sırasında mecburi ve yüksek esneklik deformasyonlarının göz önüne alınmaması, polimerlerin ve diğer malzemelerin deformasyonunun relaksasyon karakterinin göz ardı edilmesidir. Sonuç olarak, Griffith teorisinin dezavantajı, hesaplamalarda yalnız tek tip deformasyonu,

yani esnek deformasyonu hesaba katması, diğ er mekanik kayıpları ve sürecin zamana bağı lılığını ihmal etmesidir [4], [28], [34], [35], [36].

3.1.2 Sınır Durumu Teorisi

Polimer maddelerin parçalanmasına veya yıpranmasına neden olan faktörlerden biri maddenin yapısını oluşturan atom ve moleküllerin türü, atomlar ve moleküller arasındaki bağı ve sıcaklık hareketidir. Bu teoriye göre maddenin yapısı atom ve moleküllerden oluşmuş, atomlar ve moleküller arası etkileşmeye göre katı maddelerde mekanik dayanımın hesaplanması önerilmiştir. Atom ve moleküller arasındaki bağı enerjilerini göz önünde bulundurarak kusursuz (ideal) bir yapıya sahip olan madde dayanımını teorik olarak hesaplayabiliriz. Teorik dayanımın değ eri () ile pratik olarak deneysel yöntemlerle hesaplanmış dayanım () değ erleri arasında çok büyük fark alınır. Yani teorik ve deneysel olarak hesaplanan dayanımlar arasındaki bu fark malzeme fiziğı dalının gelişmesini sağladı. Aynı zamanda fiziğ in bu dalı malzemelerin istikrarını (dayanımını) iyileştirme yöntemlerini araştırmaya başladı. Teorik dayanıma nazaran deneysel dayanımın düşük olmasının nedeni malzemenin mekanik yüklenmesi sırasında uygulanan kuvvetin lokal merkezlerde toplanması (lokal yüklenme) sonucudur. Bu lokal merkezler, polimerik malzemelerdeki bozukluklar, kusurlar, çatlaklar ve hatta ana zincirden kopmuş bir hidrojen veya yan grup olabilir. Gerçek dayanıma yaklaşmak için bu merkezlerin oluşmasını sağlamalıdır. Yüze yde bu lokal merkezleri (kusurları) ortadan kaldırmak kolaydır. Örneğ in taş tuz kristalinin yüzey tabakasını suda çözmekle gerçek dayanımın değ erlerine yaklaşılmıştır [28].

Katı maddeleri, aralarında bağı kuvvetleri olan atomlar sistemi oluşturduğ undan uygulanan dış kuvvetin malzemeye etkisi saf mekanik (statik) yöndedir. Malzemeye dış kuvvet uygulandığı zaman, bu kuvvet atomlar arası bağı larda dağı larak bağı ları gerer (çeker, uzar). Bu durumda yüklenmeye karşı malzemenin dayanımı atomlar arası bağı n enerjisine bağı lıdır. Eğ er malzemeye uygulanan kuvvet atomlar arası bağı enerjisinden küçük ise malzeme elastik deformasyona maruz kalır. Elastik deformasyonda, dış kuvvetin etkisi kaldırıldıktan sonra malzemenin önceki (yüksüz) haline dönmesidir. Dış kuvvet bağı enerjisine eş it ve büyük ise malzeme tersinmez (plastik) deformasyona

maruz kalır. Mekanik etkiye karşı malzemenin gösterdiği bu deformasyonlar, elastik sınırı, akıcılık sınırı, dayanım sınırı vb. gibi fiziksel parametrelerin tanımlanmasını sağlar. Çekme deneylerinde dayanım sınırına kopma gerilimi veya sınır gerilimi de denir.

Yıpranma mekanizmalarında dayanımı mekanik veya statik yaklaşımlara göre ölçerken, malzemeye uygulanan kuvvet sınır geriliminden küçük ise malzeme bu kuvvet etkisiyle uzun süre yaşar ve hiç kopmaz.

Bu teorinin en önemli eksiklerinden biri, maddelerin atom ve molekül yapılarını göz önüne almamasıdır. Maddeyi oluşturan atom ve moleküllerinin hareketsiz olduğu varsayımına dayanmaktadır. Ancak yapılan başka çalışmalar, bu teorinin eksiklerini gözler önüne sermiştir.

Eğer malzemeye uygulanan kuvvet sınır gerilimine eşit ve büyük ise malzeme istikrarını kaybeder ve kısımlara parçalanır. Bu açıklamalardan görüldüğü gibi dayanım sınırı veya sınır gerilimi yani bir fiziksel niceliği ortaya koyar ve yıpranmanın başlama koşullarını tayin eder.

Galiley, Leybnitsa, Renkin teorisine göre, belli bir malzeme için sınır gerilimi σ_s , normal gerilimin maksimum değerine eşittir.

(3.3)

Kolumb-Mar teorisine göre, parçalanma malzemeye etki eden teğet gerilimin τ_s , kritik gerilim değerine τ_c eşit olması halinde gerçekleşir.

(3.4)

Marietta ve Sen-Venan teorisine göre, her bir malzeme için uzamanın sınır değerinde ϵ_s sınır gerilimi σ_s sabittir.

(3.5)

Beltram ve Guber yorumuna göre, dayanım malzemenin yapısına bağlı olarak elastik deformasyon enerjisinin sınır değerinde yıpranma gerçekleşir [4].

Tüm yorumlar, yıpranmanın oluşması sınır şartlarına bağlı olan kritik bir olay olduğunu göstermektedir. Malzemede yıpranma (kopma), etkiyen gerilim değeri sınır (kritik) değere eşit olduğunda gerçekleşmektedir. Böyle bir gerilim genel olarak malzemenin

dayanım özelliğini karakterize eden bir nicelik gibi gösterilir. Yıpranmaya bu tür yaklaşımlar saf mekanik modelin bir sonucudur. Bu modele göre, maddeyi oluşturan atomlar hareketsizdir ve dış kuvvetlerle direk etkileşme altındadır. Bu ise kritik bir karakter olmakla statik bir sistemde yük altında malzemenin bozulmasını gösterir.

Sonuç olarak malzemenin deformasyonu için, enerji kriteri teorisi ve sınır durumu teorisi öne sürülmektedir. Birinci teoride madde nelerden oluşmuştur belli değildir, ikinci teoride maddeyi oluşturan parçacıklar belli ancak bunlar statik bir sistem (hareketsiz) oluşturmuştur. Her iki model için madde yapısı hakkında bilgi yanlıştır. Parçalanma sürecinin karakterine bu açıdan yaklaşım doğru değildir; çünkü çok küçük gerilimlerde bile yük, büyük hızla ve uzun süreli etki ettiği zaman madde parçalanabilmektedir. Bu, parçalanma mukavemetinin, yükün etki süresine bağlılığını gösterir [4].

Madde yapısı hakkında doğru bilgiler elde edebilmek ve polimerdeki yıpranma sürecini atom ve moleküler seviyede açıklamak için üçüncü bir teori öne sürülmektedir.

3.1.3 Sıcaklık fluktuasyon (Termofluktuasyon) Teorisi

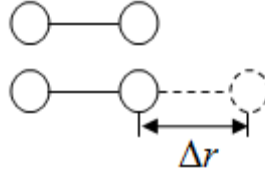
Yıpranma olayında açıklamak için öne sürülen bu teoride, maddenin atom ve molekül yapısını göz önüne alınmasıyla atomların sıcaklık hareketinin yıpranma sürecinin gelişmesindeki rolü öne çıkar. Atom ve moleküllerin sıcaklık hareketini göz önüne alarak yıpranma sürecini açıklarsak, maddenin mekanik özelliğini karakterize eden dayanım sınırı veya sınır gerilimi parametresi fiziksel olarak açıklanabilir. Bu sınır gerilimin değerleri deney şartlarına bağlı olarak değişebilir. Yani daha önce açıklanan modeller tam olarak sağlam değildir ve madde içinde oluşan tüm süreçleri açıklamakta yetersizdir [37], [38].

Atomların sıcaklık hareketinin var olması mekanik problemlerin tümünü değiştirmektedir. Bu durumda dış kuvvet maddeyi oluşturan ve birbirine statik bağlı olan atomlar sistemi ile değil, sıcaklığın etkisiyle titreşim hareketi yapan atomlar sistemi ile etkileşim içindedir.

3.1.3.1 Sıcaklığın Etkisiyle Oluşan Kuvvet

Bu modele göre maddeleri oluşturan atomlar sıcaklığın etkisiyle titreşim hareketi yapmaktadırlar. Titreşim hareketi atomlar arası bağlarda lokal gerilim değişimi oluşturur [28]. En basit ifadeyle, sıcaklığın oluşturduğu kuvvet ile etkiyen dış mekanik kuvvet arasında farkı hesaplayabiliriz.

Katı cisimlerde atomların denge durumu etrafında sıcaklık titreşimlerinin frekansı 10^{12} - 10^{14} s⁻¹'dir. Böyle titreşimin ortalama kinetik enerjisi $\frac{1}{2}kT$ (bir serbestlik derecesine düşen enerji)'dir. $\frac{1}{2}kT$ ifadesine göre, T=300 K'de $\frac{1}{2}kT$ A'de bu enerjinin oluşturduğu kuvvet $\frac{1}{2}kT/r$ olarak bulunur. Burada Δr , sıcaklık titreşiminde atomlar arası bağın deformasyonudur.

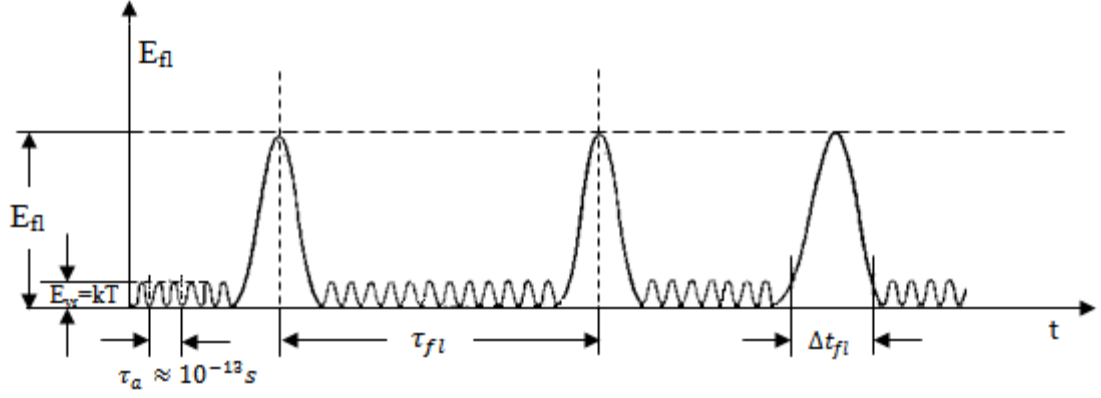


Şekil 3. 1 Sıcaklığın etkisiyle titreşen atomlar arasındaki deformasyon [28]

Bağı koparmak için uygulanan dış kuvvet $F_{dış}$ olduğuna göre, bu iki kuvvet birbirine çok yakındır. Dış kuvvet ($F_{dış}$), sıcaklık hareketi sonucu oluşan ($F_{sıc}$) kuvvete eklenerek malzemeyi koparır [4], [28].

3.1.3.2 Sıcaklık Fluktuasyonu (Enerji Fluktuasyonu)

Atomlar arası etkileşme için önemli olan faktör her bir atomun sıcaklık hareketinin farklı olmasıdır. Yani atomlardan oluşan sistemin sıcaklığı aynı olmasına rağmen sistemi oluşturan tüm atomların kinetik enerjileri aynı değildir. Buna enerji fluktuasyonu veya sıcaklık fluktuasyonu denir. Sistemi oluşturan atomlar için sıcaklık hareketi düzenli bir hareket değildir. Bazı atomlar ortalama kinetik enerjiye nazaran daha fazla enerjiye sahip olabilirler. Grafikselsel olarak bir atom için enerjinin zamana bağlılığı Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Atomun E_{fl} enerjisinin içinde $F_{sıc}$ kuvveti de bulunmaktadır. Sıcaklık arttıkça $F_{sıc}$ kuvvetinin dış kuvvete eklenme olasılığı da artar [4], [28].

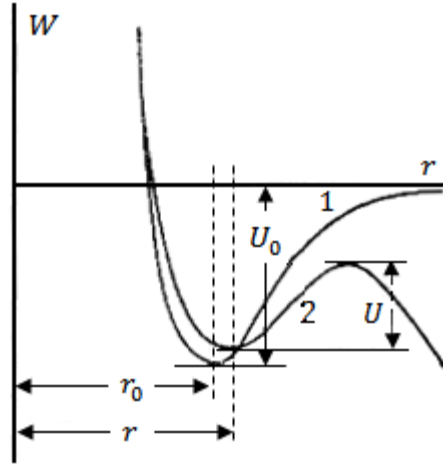


Şekil 3.2 Bir atom için enerjinin zamana bağlılığı [28]

3.2 Dış Kuvvetin Etkisiyle Yıpranma

Yıpranmanın statik modeline göre dış kuvvetin değeri atomlar arası bağ enerjisi değerine eşit olursa kopma oluşur. Bu kopma sınır gerilimi ve başka sınır parametreleri ile karakterize edilebilir. Genelde kopma, atomların birbirinden ayrılması yani kimyasal bağın kopması dış kuvvetin etkisiyle oluşur. Ama kopmayı üstlenen bu dış kuvvetin değeri atomlar arası bağ enerjisinden çok küçüktür, yani olmaktadır. Kuvvetin etkisiyle ana zinciri oluşturan atomların bağ açıları büyümesi ve atomlar birbirinden uzaklaşması ile bağlar gerilmektedir. Gerilmiş bağın kopmasına neden olan kuvvet, sıcaklık fluktuasyonu ile oluşan $F_{sıc}$ kuvvetidir. Sıcaklık hareketinin yıpratıcı (kopmaya yönelik) özelliğini göz önüne alarak malzemelerin dayanım probleminde yeni bir yaklaşım getirilmektedir. Bu yöntem yıpranmanın sıcaklık fluktuasyon teorisi. Bu teoride kopmaya mekanik yükün neden olmadığı ama kopma sürecinde aktif rol oynadığı gösterilmiştir [28], [39], [40], [41].

Dış kuvvetin etkisiyle potansiyel kuyusunun boyu azalır ve malzemede kopmanın oluşması için sıcaklık fluktuasyon sürecini bekler. Şekil 3.3'den görüldüğü gibi atomun enerjisi E_{fi} enerjisine ulaştığında parçalanma gerçekleşir [28].



Şekil 3.3 Atomlar arası etkileşme potansiyel enerjisinin atomlar arası mesafeye bağlılığı: 1-Yüklenmemiş örnek, 2-Mekanik yük etkisi altında olan örnek, U_0 -Başlangıç aktivasyon enerjisi, U - Gerilimin etkisinden sonra aktivasyon enerjisi, r_0 - Denge uzaklığı [28]

3.3 Yıpranmanın Kinetik Karakteri

Son yıllarda dayanımın yüklenme süresine bağlılığı ölçülmeye başlanmıştır. Mekanik yük miktarına bağlı olarak parçalanma (kopma) farklı zamanlarda oluşabilir. Aynı mekanik yükün etkisiyle farklı malzemeler farklı zamanlarda parçalanabilir. Malzeme küçük zaman süresince parçalanırsa az dayanıma sahiptir ve tersine aynı yükün etkisiyle uzun bir sürede parçalanırsa malzemenin dayanımı büyüktür.

Zaman faktörünün dayanıma etkisi malzemenin yıpranması açısından kinetik bir olaydır. Gerçekten her bir malzeme için ortama bağlı olarak sınır gerilimi (kopma gerilimi) vardır. Ortam değiştiğinde sınır gerilimin değeri değişirse kritik olayın yorumcuları bu süreci açıklamakta yetersizdir. Eğer yıpranmaya, zamana bağlı olarak gelişen ve sonlanan bir süreç olarak bakılırsa (dayanım sürecinin çözülmesinde (incelenmesinde) bu kinetik yaklaşım çok önemlidir) kopmanın kritik bir olay olmadığı açıklanabilir. Statik yaklaşımın sınırlı olması, deformasyonu ve dayanımı bir kinetik olay olarak bakılmasına neden olmaktadır.

Polimerik malzemelerin yıpranma süreçleri ile ilgili mekanizmalar aşağıdaki gibi özetleyebiliriz.

1- Maddenin yıpranmasının enerji kriteri teorisi (Griffit teorisi),

- Maddenin mikroskopik yapısı göz önüne alınmamış,
- Saf bir mekanik (statik) yaklaşım,
- Dayanım hakkında bilgiler maddenin elastisi ve plastisi teorisinden gelişmiştir,
- Yıpranma kritik bir olaydır,
- Her bir madde için sınır gerilimi vardır,
- Sınır gerilimlerden küçük gerilimlerde madde kopmaz ve sınır gerilimine eşit ve büyük gerilimlerde madde kopar.

2- Sınır durumu teorisi (Renkin, Mariott, Mar teorisi),

- Maddenin atom ve molekül yapısı göz önüne alındı (atom ve molekülün hareketsiz (statik) modeli),
- Teorik hesaplanmış dayanım ile pratik ölçülmüş arasında fark oluşur ,
- Saf mekanik ve statik yaklaşım,
- Yıpranma sürecine kritik bir olay gibi bakılır,
- Her bir madde için sınır gerilimi vardır. şartlarında örnek kopmaz, ise örnek hemen kopar.

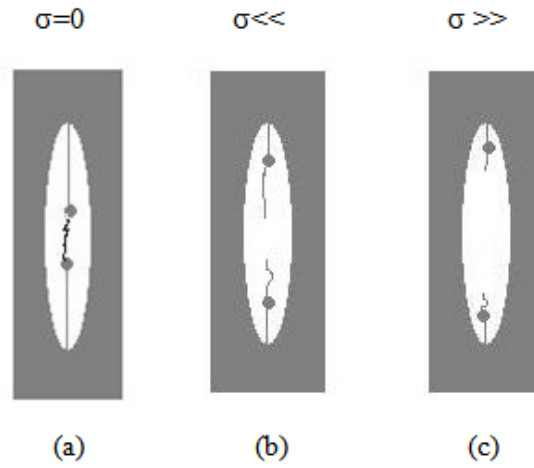
3- Sıcaklık fluktuasyon (termofluktuasyon) teorisi,

- Maddenin mikroskopik olan dinamik yapısı göz önüne alındı (her bir atom ve molekül denge durumu etrafında titreşim hareketindedir),
- Atomlar sıcaklığın etkisiyle düzensiz harekette olduğundan dolayı sıcaklığın oluşturduğu iç kuvvet kaçınılmazdır,
- Yıpranma olayı kinetik bir süreçtir (olaya zaman ve sıcaklığa bağlıdır),
- eşitsizliği açıklanabilir,
- Yeni parametrelerle (zaman ve sıcaklık (T) – makro parametreler) yıpranma olayı incelenebilir,
- Makro parametreler ile mikro parametreler arasında bağ oluşturulur (matematiksel modelleme).

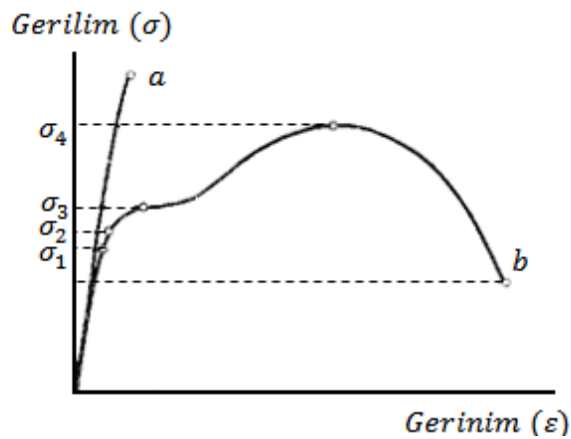
3.4 Polimerlerde Mekanik Gerilim Etkisiyle Yaşam Süresinin İncelenmesi

Yıpranma probleminin çözümünde üç farklı yaklaşım ile maddenin dayanım özelliğini mekanik gerilim ve yaşam süresidir parametreleri karakterize etmektedir. Mekanik gerilimi ölçmek için, numunenin bir ucunu sabitleştirip diğer ucuna mekanik gerilim uygulanır. Yaşam süresi, numuneye kuvvet uygulandığı andan kopma anına kadar geçen süredir.

Maddenin atom ve molekül yapısı göz önüne alınarak iki yaklaşım (statik (mekanik) ve kinetik) açıklanmıştır. Statik yaklaşım ile yıpranma süreci analiz edilmektedir. Dayanımın önemli parametresi olan sınır gerilimi deney şartlarına bağlı olarak değişebilir.



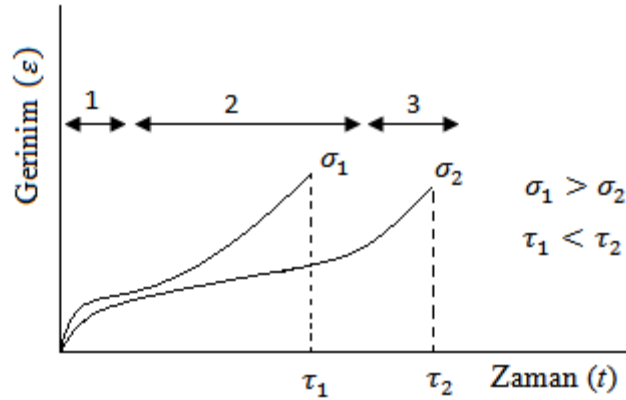
Şekil 3.4 Etkiyen kuvvetin şiddetine göre atomlar arası bağın durumu [28]



Şekil 3.5 Atomlar arası etkileşme potansiyel enerjisinin atomlar arası mesafeye bağlılığı: σ_1 :orantılılık sınırı, σ_2 :elastisite sınırı, σ_3 :akma sınırı, σ_4 :dayanım sınırı veya sınır gerilimi, a: Kırılgan malzemeler, b: plastik malzemeler [28]

Bir eksen boyunca numuneyi çekmek suretiyle, çekme gerilimleri ölçülebilir. Ölçüm için iki yöntem kullanılır. Birincisi mekanik gerilimi yavaş yavaş artırmak, ikincisi ise sabit hızla örneği çekmektir. Şekil 3.4’de görüldüğü gibi, (a) (yani hiç bir gerilim etki etmediği) etkisiyle, (b) (çok küçük şiddette bir gerilim etki ettiği) etkisiyle ve (c) (çok büyük şiddette bir gerilim) etkisiyle, bağ koptuktan sonra atomlar birbirlerinden uzaklaşırlar ve yeniden birleşme olasılığı azalır. Deney süresince otomatik olarak gerilim-gerinim (uzama) eğrisi çizilir (Şekil 3.5). Bu eğrilerden Hooke sınırı, elastisite sınırı, akma sınırı (polimerler için mecburi elastisite sınırı) hesaplanır.

Dayanım problemine kinetik yaklaşım ile bakıldığında yıpranma zamana bağlı olarak değişen bir süreçtir. Bu süreç hiçbir zaman kritik gerilimle (gerilim sınırı) karakterize edilemez. Belli bir zaman içinde süreç gelişir (mikro çatlaklar büyür, yeni bozunmalar oluşur v.s.) ve sonuçta örnek iki kısma ayrılır. Bu yöntemle (kinetik) dayanıma bakıldığında, istikrar özelliğini karakterize eden yaşam süresi ölçülür. Yaşam süresini ölçmek yıpranma sürecinin kinetik doğasını açıklamak açısından çok önemlidir. Yaşam süresi ölçülebilen parametre olmakla birlikte, gerinim-zaman grafiğinden alınabilir (Şekil 3.6). Gerinim-zaman grafiğindeki her bir eğri için σ sabit ve T (sıcaklık) = sabit olmaktadır.



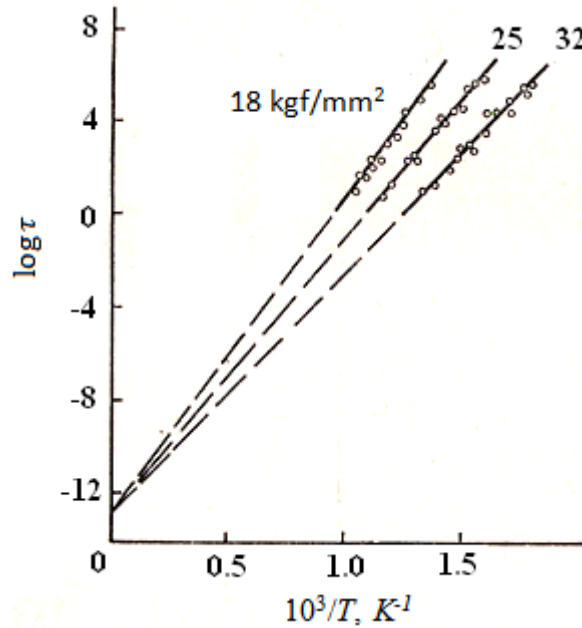
Şekil 3.6 Gerinim-zaman grafiği [28]

Deformasyon eğrisinde 1.bölge elastik bölgesi (Hooke yasasına uyar), 2.bölge mecburi elastik bölgesi (viskoelastik bölgesi), 3.bölge yüksek akma bölgesi (viskoz bölge) olarak tanımlanır.

Statik yaklaşım açısından dayanım problemini bu eğri çözemez. Yani sınır durumu teorisine göre sabit mekanik gerilimi (yükü) altında örnek ya hemen kopmalı ya da uzun süre yaşmalı ve hiç kopmamalıdır. Pratik olarak bu yöntemle kopma gerilimini ve kopmadaki uzamanın değeri ölçülebilir. Ama şekilden görüldüğü gibi belli bir τ süresi geçtikten sonra malzeme kopar. Deformasyon eğrisi sınır gerilimini açıklamaya yetmez ve deneysel olarak elde edilen bu eğriden malzemenin dayanımını kolayca anlayabilmek için, dayanımın kinetik karakterini gösteren yeni bir parametre gerekir. Bu parametre yaşam süresidir. Yaşam süresi öyle bir parametredir ki, yıpranma sürecinin hızıyla ters orantılıdır.

$$- \quad (3.6)$$

Mekanik yükün etkisiyle dayanım özelliğini incelemek için her şeyden önce yaşam süresinin yıpranma şartlarına bağlılığı göz önünde bulundurulmalıdır. Söz gelimi, Şekil 3.7'de görüldüğü gibi, malzemenin yıpranma sürecinde belli bir gerilim altında yaşam süresi sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir.



Şekil 3.7 Yaşam süresinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi [28]

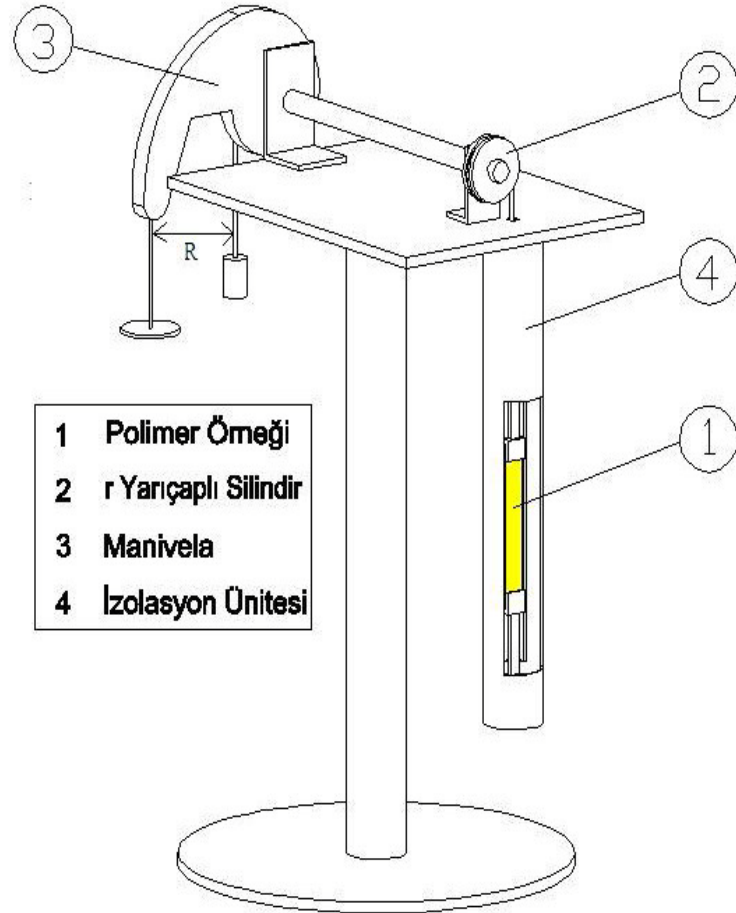
3.5 Yaşam Süresini Ölçme Yöntemi

Malzemelerin yaşam sürelerini ölçmek için kullanılan cihazın iki önemli özelliği olmalıdır:

1. Etkiyen mekanik çekme gerilimi deney süresince değişmemelidir.
2. Deney süresince sıcaklık değişmemelidir.

Büyük uzamaya maruz kalan yumuşak maddelerde gerilimi sabit tutmak için özel cihazlar yapılmalıdır. Katı maddeler için böyle cihazlar gerekmez. Test aşamasında dış kuvvetin etkisiyle örnekler uzar ve uzayan örneğin kesit alanı azalır.

denkleminde numunenin kesit alanının (A) azalmasıyla değişir. Gerilimi sabit tutmak için farklı yöntemler kullanılır. Bu yöntemlerden birisi mekanik yükün etkisiyle örneğin boyunun uzamasına bağlı olarak kuvvetin otomatik olarak azalmasıdır. Örneğe uygulanan mekanik yük örnek kopana kadar değişmediğinden yükün oluşturduğu kuvvetin azalmasını cihazın yardımıyla sağlayabiliriz.



Şekil 3.8 Dayanıklılığı ölçen manivela cihazının şeması

Kesit alanın değişmesi bağlı uzamayla orantılıdır.

$$- \quad (3.7)$$

V ve V_0 numunenin sırasıyla uzamadan deformasyona maruz kalmadan önceki ve sonraki hacimi, l_0 ve l sırasıyla numunenin ilk ve son boyudur. Uzama süresince numunenin hacimi sabit kalır ($V_0 = V$). Buna göre,

$$V_0 = A_0 l_0 \quad ; \quad V = A l \quad ; \quad l = l_0 + \Delta l \quad ; \quad \varepsilon = \Delta l / l_0 \quad (3.8)$$

$$A_0 l_0 = A l \Rightarrow A = A_0 \frac{l_0}{l} \Rightarrow A = A_0 \frac{l_0}{l_0 + \Delta l} \Rightarrow A = A_0 \frac{1}{1 + \varepsilon} \quad (3.9)$$

olmaktadır. Sabit F kuvvetinin etkisiyle numunenin uzama zamanı gerçek gerilim uzamaya bağlı olarak,

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{F}{A_0} (1 + \varepsilon) \quad (3.10)$$

şeklinde artmalıdır.

Gerilim kuvvetinin sabit olması için uzamaya bağlı olarak

$$F(\varepsilon) = \frac{F_0}{1 + \varepsilon} \quad (3.11)$$

olur. Gerçektende cihazın manivela mekanizmasına göre numuneye etkileyen torku kullanırsak,

$$F \cdot r = F_0 \cdot R_0 \Rightarrow F = F_0 \frac{R_0}{r} \quad (3.12)$$

olduğu bulunur.

Büyük çemberin yarıçapı uzamaya bağlı olarak şekilde $r = R_0 \frac{1}{1 + \varepsilon}$ değişir ve

$$\sigma = \frac{F_0}{A_0} \frac{R_0}{r} \text{ alınır.}$$

Test malzemelerinin özelliklerine göre cihazın genel parametreleri değiştirilebilir. Örneğin, eğer malzemeler zayıf deformasyona uğrarlarsa , o zaman yarıçapı numunenin uzunluğuna eşit kabul edilebilir. Eğer deformasyon büyük ise ($\varepsilon \approx 2 - 10$,

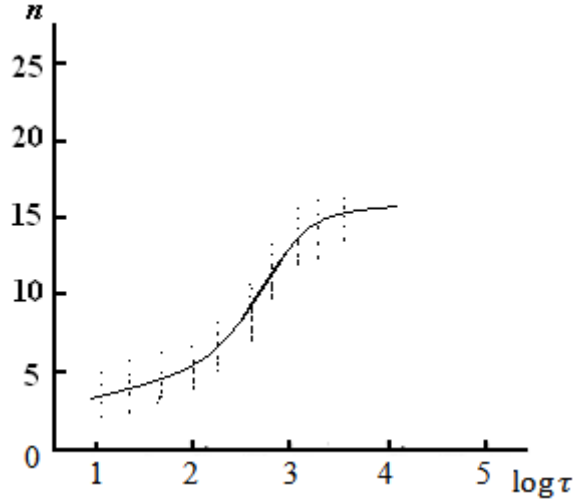
reçineler ve plastikler), o zaman parametresi daha büyük olmalıdır. Manivela (kaldıraç) cihazının hassas olması için, boyutlarının yeteri kadar büyük olması yani, kollar oranı 5-10 arası seçilmelidir. Manivela mekanizması hazır olduktan sonra şekildeki manivelayı dengeleyen yük keyfi bir denge durumunda olacak şekilde dikkatle ayarlanmalı ve manivelayı döndürürken denge durumunda olmalıdır.

Cihazın diğer özelliği deney süresince sıcaklığı sabit tutmaktır. Sıcaklığı sabit tutmak için kısıklara bağlanmış numune, sıcaklık hücrelerine alınır. Isıtıcının ve sıvı azotun aynı anda etkisiyle farklı sıcaklıklarda numunenin deformasyonu incelenebilir.

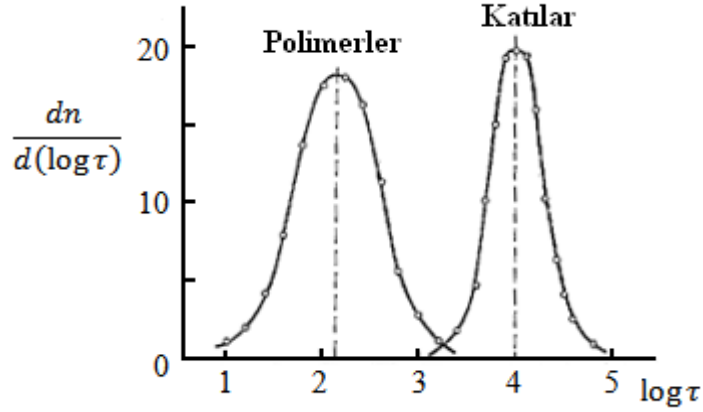
3.6 Yaşam Süresinin Değerlerinin Hesaplanması

Doğada karşılaştığımız tüm karşılıklı etkileşimler (bağlar) polimer yapısında olduğundan, dev makro moleküllerden oluşan karmaşık yapıya sahip polimerlerin yaşam süresinin mekanik gerilime eksponansiyel bağlılığında , aynı örnekler ve aynı mekanik gerilimlerde elde edilen yaşam sürelerinin değerleri birbirinden çok farklıdır. Aynı bir örneği aynı şartlarda ölçülmesi sonucunda yaşam süresi için 1s, 10s, 100s ve 1000s değerler alınabilir. Deney sonuçlarının farklı olma nedenlerinden biri deney şartlarının sabit tutulmamasına yani mekanik gerilim ve sıcaklığın değişme olasılıklarıdır. Diğerleri ise, aynı test numunelerinin alınma sürecinde yapısındaki bozulmalardır. Mükemmel yapıya sahip örneklerin yapılması çok zordur.

Yaşam süresini ölçerken deneysel sonuçlar arasında bu farkın oluşmasının gerçek değeri etkileyip etkilemeyeceğini ve gerçek değeri bulmak için, sabit gerilim ve sıcaklıkta aynı örneklerden çok sayıda yaşam süresi ölçülür (örneğin 10 veya daha üstü). Sonra bu yaşam sürelerinin değerlerinin artmasına göre bir tablo oluşturulur. Her bir değere numara verilir (n=1,2,3,...). Tablodaki değerlerden örneklerin sayısının (n) yaşam süresine bağlılık grafiği çizilir. Çizilen bu grafik, Şekil 3.9 gibi integral dağılım eğrisidir. İntegral dağılım eğrisine göre diferansiyel dağılım eğrisi grafiksel olarak çizilebilir (Şekil 3.10).



Şekil 3.9 Örneklerin sayısının yaşam süresine göre dağılım grafiği [28]

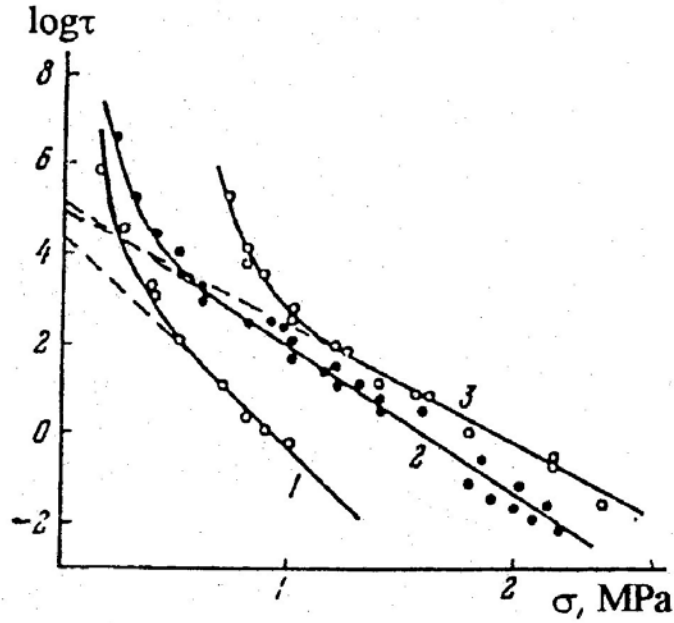


Şekil 3.10 Yaşam süresinin diferansiyel dağılım eğrisi [28]

Grafikten görüldüğü üzere, yaşam süresinin diferansiyel dağılım eğrisi yaşam süresinin orta değerine göre simetriktir. Bu ise Gauss dağılımına veya Gauss fonksiyonuna çok benzerdir. Gauss fonksiyonu yaşam süresinin en olası değeri etrafında dağılmasının rastgele karakterini gösterir. Rastgele noktaların sayısının çok olması (eğrinin genişliğinin büyük olması) mekanik gerilime ve sıcaklığın (T) değişmesine bağlıdır (yani deney şartları değişebilir). Aynı zamanda malzeme yapısındaki bozulmalara ve düzensizliğe bağlı olarak rastgele noktaların sayısı artabilir. Diferansiyel dağılım eğrisini katı maddeler için yaparsak Şekil 3.10'dan görüldüğü gibi eğrinin geniliği daralır. Bunun nedeni, katı maddelerin polimerlere göre düzenli yapıya sahip olmasıdır [28].

3.7 Küçük Mekanik Gerilimlerde Eğrinin Karakteri

Farklı malzemeler için çok sayıda yapılan deney sonuçları gösterir ki $\log \tau$ 'nın σ 'ya bağılılığı, σ 'nın büyük aralıklarında ve sabit sıcaklıklarda bir doğrudur. Ama araştırma sonucu göstermiştir ki gerilimin küçük değerlerinde $\log \tau$, σ 'ya bağılılığında yaşam süresinin artması yönünde doğru eğilmeye başlar. $\log \tau$ 'nın küçük değerlerinde doğru eğilmezse ve yaşam süresi eksenini bir noktada kesmesi hiçbir dış kuvvet uygulamadan numunenin koptuğu anlamına gelir. Dış kuvvet uygulamadan örneğin kopması ise imkansızdır.

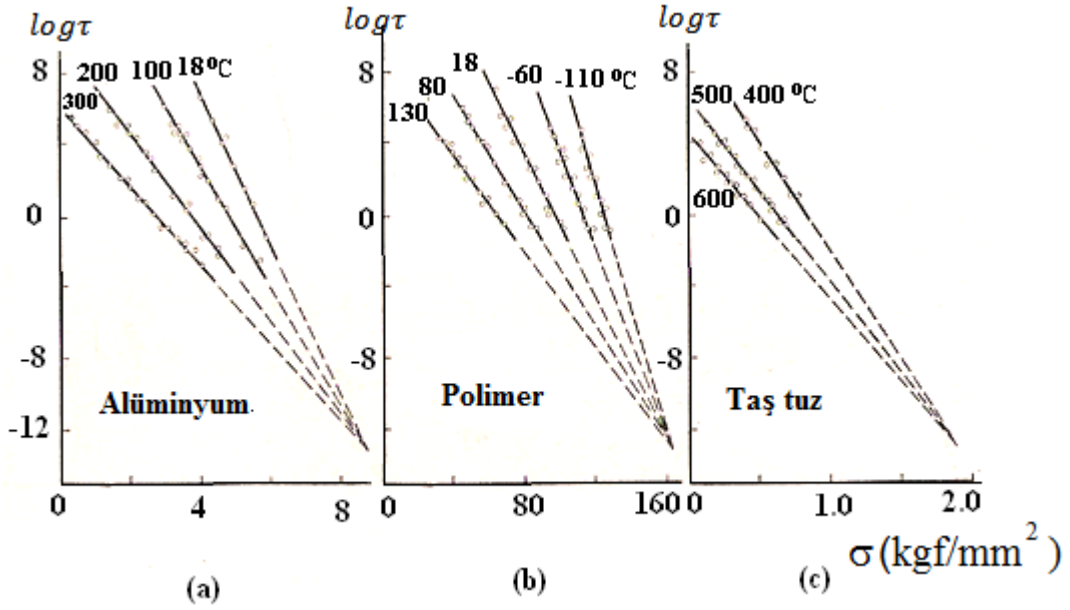


Şekil 3.11 Küçük yük aralığında $\log \tau$ 'nın σ 'ya bağılılığı 1) AgCl-200°C, 2) Al-400°C, 3) PMMA-70°C [4]

bağılılığında böyle bir eğilme tepkisi farklı özelliğe sahip tüm malzemelerde küçük gerilim aralığında ortaya çıkan bir olaydır. Ama bazı malzemelerde bu “eğilme efekti” küçük gerilimlerde deneysel olarak gözlenmez. Böyle malzemelerin küçük gerilimlerde yaşam süreleri çok büyüktür. Eğilme efektini fiziksel olarak açıklarsak küçük gerilimlerde kopan bağların atom ve molekülleri birbirlerinden çok uzaklaşamazlar. Gerilime bağlı olarak yeniden bağ oluşturma (rekombinasyon) olasılığı büyüktür. Küçük gerilimlerin kopardığı bağların sayısı yeniden birleşen bağların sayısına eşit olduğundan dolayı küçük σ 'larda $\log \tau$ 'nın artması gözlenir [4], [28].

3.8 Yaşam Süresinin Sıcaklığa Bağlılığı

Mekanik yaşam süresinin sıcaklığa bağlılığını incelemek malzemelerin yıpranmasının kinetik karakterini öğrenmek açısından çok önemlidir. Sıcaklık etkisine bakmamız yıpranma olayının mekanizmasını atom ve molekül seviyesinde anlamaya ve yıpranmanın fiziksel doğasını incelemeye yardım eder. Farklı sıcaklıklarda deneysel sonuçlara göre, $\log \tau$ bağlılığı yalnız oda sıcaklığı için değil tüm sıcaklıklar için geçerlidir. Sıcaklığın yaşam süresine etkisi farklı sıcaklıklar için şekilde verilmiştir [28].

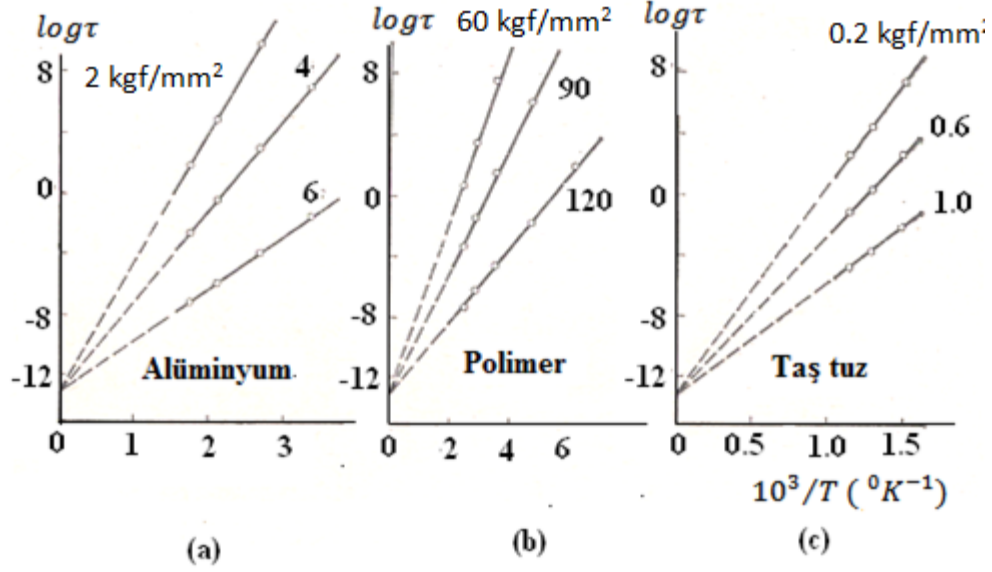


Şekil 3.12 Üç farklı malzeme için farklı sıcaklıklarda yaşam süresinin gerilime bağlılığı [28]

Malzemelerin özelliklerine göre farklılaşmasına rağmen grafiklerdeki doğrunun dikliği sıcaklık azaldıkça artar. Düşük sıcaklıklarda $\log \tau$ 'nın değerinin çok küçük değişmesi yaşam süresi değerinde çok büyük farklılıklar oluşturur (Şekil 3.12).

$$\log \tau_1 - \log \tau_2 \gg \sigma_2 - \sigma_1 \quad (3.13)$$

Düşük sıcaklıklarda grafiklerdeki doğrusunun dikliği dayanımı karakterize eden parametrelerden “sınır gerilim”ini açıklamaya imkan sağlar. Gerçekten de düşük sıcaklıklarda grafiklerdeki doğrusu ile bir şekilde dikleşir, $\log \tau$ 'nın değerinin çok küçük azalması $\log \tau$ 'nın değerini büyütür. Yani malzeme hiçbir zaman kopmaz veya $\log \tau$ 'nın değerinin çok küçük artması yaşam süresini çok küçültür.



Şekil 3.13 Üç farklı malzeme için farklı gerilmelerde yaşam süresinin sıcaklığa bağlılığı [28]

Yaşam süresinin sıcaklığa bağlılığındaki doğrulardan önemli bir sonuç alınır. Grafikte farklı sıcaklıkta olan doğrular ailesini ekstrapole ettiğimizde bu doğrular bir noktada kesişirler (Şekil 3.13). Bu kesişme noktasına kutup noktası denir. Mekanik yıpranmanın fiziksel doğasını açıklamak için böyle bir kutbun oluşması çok önemlidir. Her bir numune için kutba uygun gelen yaşam süresi 10^{-12} - 10^{-14} s değerine eşittir (Şekil 3.13). Şekilden görüldüğü gibi $\log \tau$ $10^3/T$ bağıllığı farklı mekanik gerilmelerde doğrulardır. Farklı mekanik gerilmelere ait olan doğruları ekstrapole edersek $10^3/T$ ekseninde bir noktada çakışır. Yaşam süresinin bu kutuptaki değerini $\log \tau_0$ olmaktadır. Grafikten yaşam süresinin logaritmik olarak sıcaklığa bağlılığını analitik olarak denklem şeklinde yazarsak;

$$\log \tau = \log \tau_0 + b(\sigma) \frac{1}{T} \quad (3.14)$$

doğrunun denklemdir. $b(\sigma)$, grafiğindeki doğruların eğimidir. Bu denklemin matematiksel olarak özdeş denklemini yazabiliriz:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{\beta(\sigma)}{T} ; \beta(\sigma) = 2,3b(\sigma) \quad (3.15)$$

2,3 ise onluk logaritmadan doğal logaritmaya geçiş katsayısıdır. Eksponenti k (Boltzmann sabiti)'ya çarpıp bölersek $\tau = \tau_0 \exp \frac{\beta(\sigma)}{T}$ olursa yaşam süresinin sıcaklığa bağıllık denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir.

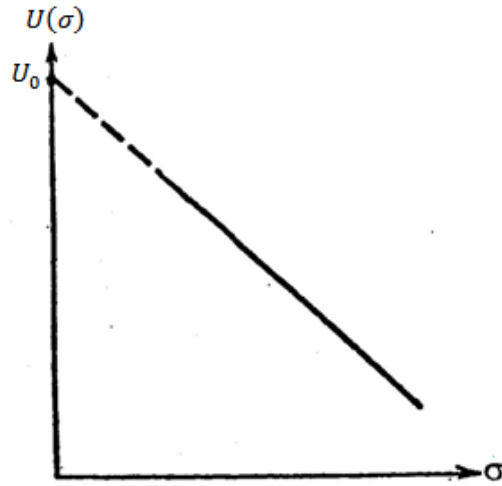
$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U(\sigma)}{kT} \quad (3.16)$$

Böyle bir sonuca çok sayıda farklı özelliğe sahip malzemelerde yapılan deney sonuçlarından gelinmiştir.

Grafikteki yaşam süresinin ve sıcaklığa bağlı değişimini inceleyerek τ 'yı hesaplayabiliriz. $U(\sigma)$ 'nın birimi enerji birimi ile gösterilir ve bir atoma ait olan olaylar için geçerlidir (Boltzmann sabitinin fiziksel anlamına göre). Evrensel gaz sabiti (R)'nin Boltzmann sabiti (k) cinsinden yazarsak,

$$R = kN_A \quad (3.17)$$

Burada $N_A=6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ -Avogadro sabiti olduğuna göre $R=2,0 \times 10^{-3} \text{ kcal/mol}$ olarak bulunur.



Şekil 3.14 Kırılmanın ilk aktivasyon enerjisi için kullanılan $U(\sigma)$ 'nin σ 'ya bağlılığı [4]

Yaşam süresinin sıcaklığa bağlılık denklemi maddenin bir molü için,

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U(\sigma)}{RT} \quad (3.18)$$

şeklinde yazabiliriz. τ 'ya yıpranma sürecinin aktivasyon süreci denir. Şekil 3.13'deki τ ve T 'nin farklı değerlerini denklemde yazarak farklı τ 'lar için $U(\sigma)$ hesaplayarak Şekil 3.14 çizilir. Şekildeki doğrunun denklemini yazarsak $U(\sigma) = U_0 - \sigma \Delta U$ olur. U_0 sabiti doğrunun eğimine göre hesaplanır. ΔU olduğunda U_0 olur. τ 'a ilk

aktivasyon enerjisi denir. U 'nın değeri çok büyük olduğunda ise τ olur ve τ_0 olduğuna göre τ elde edilir [4].

γ sabiti, malzemenin yapıya hassas parametresidir. γ sabitinin değeri küçüldükçe malzemenin mekanik dayanımı artar. Kusursuz, düzenli yapıya sahip malzemeler için γ sabitinin değerleri küçülür.

3.9 Yıpranmanın Termofluktuasyon Mekanizması

Mekanik dayanımın sıcaklık-zaman bağıllığı denkleminde yıpranmanın kinetik bir olay olup, malzemedeki yıpranma termofluktuasyon mekanizmasını göre gerçekleşmektedir. Deneysel sonuçlara göre, malzemenin yaşam süreni etkileyen mekanik gerilime ve sıcaklığa (T) bağıllığı şu şekilde yazılır [35], [36]:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U(\sigma)}{RT} \quad (3.19)$$

geniş bir gerilim aralığında U 'ya bağlı doğru fonksiyon olup

$$(3.20)$$

olarak yazılır. Burada dayanımı karakterize eden mikro ve makro parametreler arasında bağ aşağıdaki denklem ile yazılır.

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT} \quad (3.21)$$

Burada τ_0 , γ , U_0 , R mikro parametreler; τ , σ , T ise makro parametrelerdir. Deneysel sonuçları göz önüne alarak denklemdeki parametrelerin anlamları açıklanabilir.

1. Denklem (3.21)'den anlaşılacağı gibi polimerik malzemenin dayanım özelliğini belirleyen parametreler fonksiyonel bağla karakterize olur. Bir parametre diğerini etkiler.
2. τ_0 katsayısı farklı yapıya ve özelliğe sahip olan malzemeler için sabittir ve $\tau_0 = 10^{-13}$ s'dir. Bu değer teorik olarak hesaplanmış atomların sıcaklık hareketinin (titreşimin) periyoduna eşittir.
3. Denklemde ilk aktivasyon enerji (U_0) değeri bağımsız yöntemlerle (mekanik olmayan yöntemler) hesaplanmakta, bu değer atomlar arası bağın kopmasının aktivasyon enerjisidir.

4. Yapıya duyarsız ve parametreleri ile aynı zamanda yapıya duyarlı γ parametresi dayanımı değiştiren parametrelerdir.

Her şeyden önce yaşam süresini etkileyen ve T bağılılığı denkleminde $\tau \propto \exp \frac{U(\sigma)}{RT}$

çarpanı ile doğru orantılıdır.

$$\exp \frac{U(\sigma)}{RT} \propto \exp \frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT} \quad (3.22)$$

Bu çarpanda gerilim ve sıcaklık eksponansiyel kuvvettir. Bunun anlamı yaşam süresini etkilediği kadar sıcaklıkta etkilemektedir. Yani mekanik yıpranmada atomların sıcaklık hareketinin rolü (etkisi) mekanik gerilimin etkisiyle aynıdır.

Burada genel olarak bir olayı açıklamakta fayda vardır. Denkleminde τ 'nin T'ye bağılılığı eksponansiyel (üstel) bir bağılılıktır. Aynı zamanda mutlak sıcaklık olan T, eksponentte paydada yer alır. Birçok olay için bu karakteristiktir ve çoğu kinetik süreçlerde bu bağılılık sağlanır. veya çarpanları Boltzmann faktörü ismiyle bilinir. Boltzmann faktörü farklı sıcaklık fluktuasyon olaylarında sık sık kullanılır. Bu farklı sıcaklık fluktuasyon olayları buharlaşma, difüzyon kimyasal reaksiyonun hızı ve gelişmesi v.s. olabilir. Boltzmann faktörü bu süreçleri yönlendirir. Malzemenin mekanik yıpranma süreci de Boltzmann faktörü ile yönlendirilir. Bu da dayanım özelliğinin fiziksel doğasını açıklamak için çok önemlidir ve yıpranma sürecinin kinetik bir olay olduğu düşüncesine varılır.

Genelde yukarıda söylediğimiz olayları fiziksel açıdan buluşturan nedir? Bu olayların her birinde (buharlaşmada, difüzyonda v.s.) maddeyi oluşturan atomlar arasında sıcaklığın eşit dağılmamasıdır. Atom ve moleküller arasında sıcaklık enerjisinin eşit dağılmamasının nedeni sıcaklık hareketinin düzensiz (kaotik) olmasıdır.

Maddede çok sayıda yüksek enerjili atomların var olması yukarıda söylediğimiz olayların yönlenmesine neden olur. Eğer atomların sıcaklık enerjisi eşit dağılsaydı buharlaşma, yıpranma, difüzyon, kimyasal tepkime süreçleri oluşmazdı. Yani bu olaylara Boltzmann faktörü giremezdi. Atomlar arasında fazla enerjiye sahip olan atomlara aktif atomlar veya uyarılmış atomlar denir. Uyarılma farklı nedenlerle olur. Mekanik yükün etkisiyle yaşam süresi denkleminin şekli Boltzmann karakterli

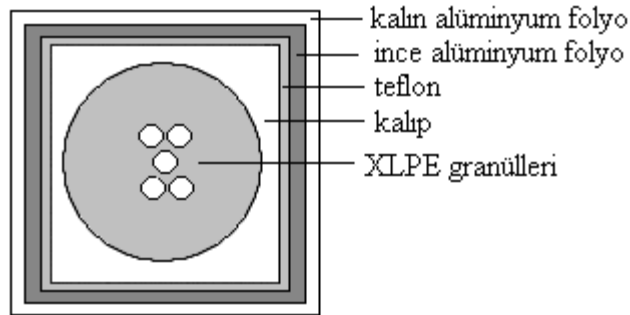
olduğundan yıpranma süreci termofluktasyon veya sıcaklık fluktasyon doğal olduğu gözükür. Böyle bir doğaya sahip kinetik süreçlerin hepsinde atomların potansiyel engeli (potansiyel kuyuyu) aşma olasılığı vardır. Yani sistem yüksek potansiyel enerji durumuna geçebilir. Tüm kinetik süreçlerde (3.15) denkleminde aktivasyon enerjisinin bir serbestlik derecesine düşen (ait olan) ortalama sıcaklık (kT) enerjisine oranı olan sürecin gelişme hızını belirler. Örneği parçalamak için uygulanan dış faktörlerin hepsinin amacı ΔE 'nin değerini azaltmaktır.

Denklem (3.16)'da ΔE dış faktörlerin oluşturduğu iş veya enerjidir, E_p ise atomlar arası bağın kopması için gerekli olan enerji, yani potansiyel kuyunun boyu olmaktadır (Şekil 3.3). Hiçbir etki olmadan ΔE her zaman E_p 'ya eşittir. Farklı malzemeler için ΔE 'in değerleri farklıdır.

3.10 Örneklerin Hazırlanması

3.10.1 Çapraz Bağlı DYPE (XLPE)

Deneylerde kullanılan örnekler, Türk Pirelli Kablo ve Sistemleri A.Ş.'tinden alınmış olup DYPE'nin dikumil peroksitle çapraz bağlanmasıyla elde edilen XLPE hammaddeleridir.



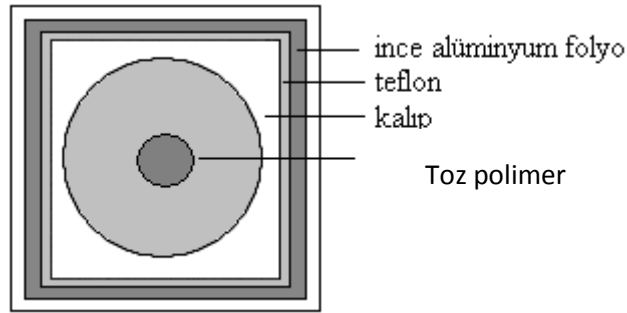
Şekil 3.15 XLPE filmlerinin yapımında kullanılan kalıp

Granül halinde olan XLPE'ler Şekil 3.15'de görüldüğü üzere dış taraftan içe doğru önce kalın alüminyum folyo, ince alüminyum folyo ve teflonlar arasındaki kalıbın ortasına yerleştirilir. Hazırlanan XLPE örnekleri 135 °C sıcaklıkta ve 10 MPa basınç altında hidrolik basınçlı preste (TY79PCOCP386-74) 10 dakika bekletildikten sonra presten çıkarılıp aniden su içerisinde soğutulur. Sıcak presleme (10 MPa, 135 °C, 10 dakika) yöntemi ile 40-60 µm kahlıklı film şeklinde elde edilen XLPE polimer örneklerinin

dinamik mekanik özelliklerini incelemek için kesici ile kaşık biçiminde kesilmiş, elektrik özelliklerinin incelenmesi için ise örnekler daire biçiminde hazırlanmıştır.

3.10.2 YYPE Esaslı Kompozit Örnekler

Deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan kompozit malzemeleri, YYPE esaslı cam elyaf takviyeli kompozitlerdir.



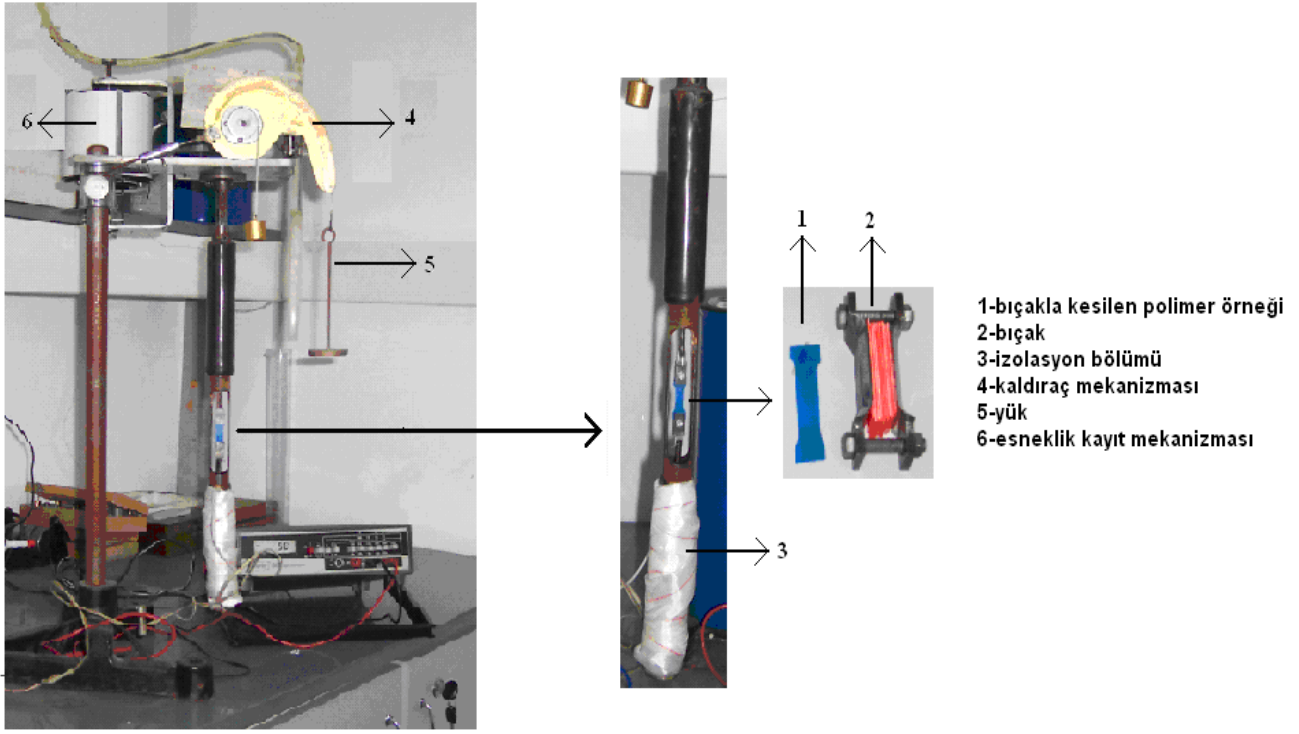
Şekil 3.16 Polimerik kompozit filmlerinin yapımında kullanılan kalıp

Şekil 3.16'daki gibi hazırlanan YYPE örnekleri 135 °C sıcaklıkta ve 10 MPa basınç altında Hidrolik basınçlı presde (TY79PCP386 -74) 10 dakika bekletildikten sonra prestin çıkarılıp aniden su içerisinde soğutulmuştur. Kompozit (YYPE+Cam Elyaf) örnekleri yine aynı şekilde 135 °C sıcaklıkta ve 10 MPa basınç altında Hidrolik basınçlı preste (TY79PCP386-74) 10 dakika bekletildikten sonra prestin çıkarılıp aniden su içerisinde soğutulmuştur.

Sıcak presleme yöntemi ile ince filmler şeklindeki YYPE ve kompozit örneklerinin elektrik özelliklerini incelenmesi için ise örnekler daire biçiminde hazırlanmıştır

3.11 Dinamik-Mekanik Özelliklerini Ölçme Yöntemi

Manivela mekanizması (Şekil 3.17) "yaşam süresini ölçme yöntemi" kısmında anlatıldığı gibi ayarlandıktan sonra termofluktasyon teorisini uygulayabilmek için öncelikle numune uygun bıçakla kesilerek deneye hazırlanır. Farklı gerilimlerde, farklı sıcaklıklarda ve farklı gerilim kuvvetleriyle çekme deneyleri yapılarak elde edilen deneysel sonuçlardan, \log' nun σ' ya ve $10^3/T'$ ye bağlı grafikleri çizilmesi sonucu elde edilen veriler kullanılarak, grafiği çizilir ve malzemenin yapıya hassas parametreleri bulunur.



Şekil 3.17 Mekanik ölçümler için kullanılan manivela mekanizması

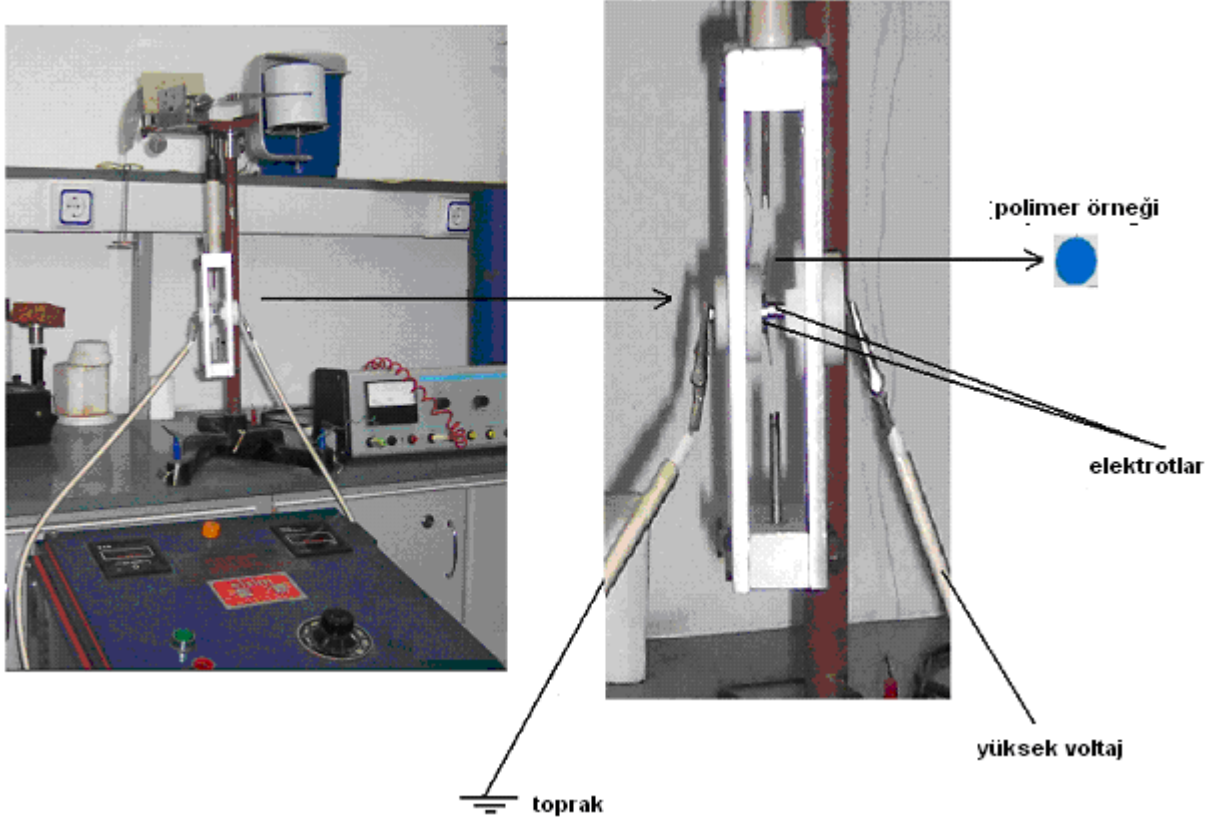
Buna ilaveten, “Lloyd Intrument LF Plus Tek Kolonlu Üniversal Malzeme Test Cihazı” ile polimer numunelerinde farklı gerilim hızları ile mekanik özellikler belirlenmektedir (Şekil 3.18).



Şekil 3.18 Lloyd Instrument LF Plus Tek Kolonlu Üiversal Malzeme Test Cihazı [42]

3.12 Elektrik Alan Altında Ani Delinme ve Yaşam Süresi Tayini

Elektrik alan altında ani delinme ve yaşam sürelerinin tayini için yapılan deney düzeneği Şekil 3.19’da verilmiştir. Elektrik hücresi, toprağa bağlanan çapı 30 mm olan büyük elektrot ve yüksek gerilim kaynağına (0-15 kV) bağlanan 10 mm çapında küçük elektrottan oluşmaktadır. Presten daire biçiminde alınan polimer filmlerinin kalınlıkları ölçüldükten sonra bu iki elektrot arasına yerleştirilmektedir.



Şekil 3.19 Elektrik ani delinme ve yaşam süresini bulmak için kullanılan cihaz

Elektrotlar arasına yerleştirdiğimiz polimer filmlerine elektrik alanının homojen etki yapması amacıyla elektrotlar elmas tozları ve parlaticılar ile yaklaşık 5-6 ölçümde bir iyi biçimde temizlenmektedir.

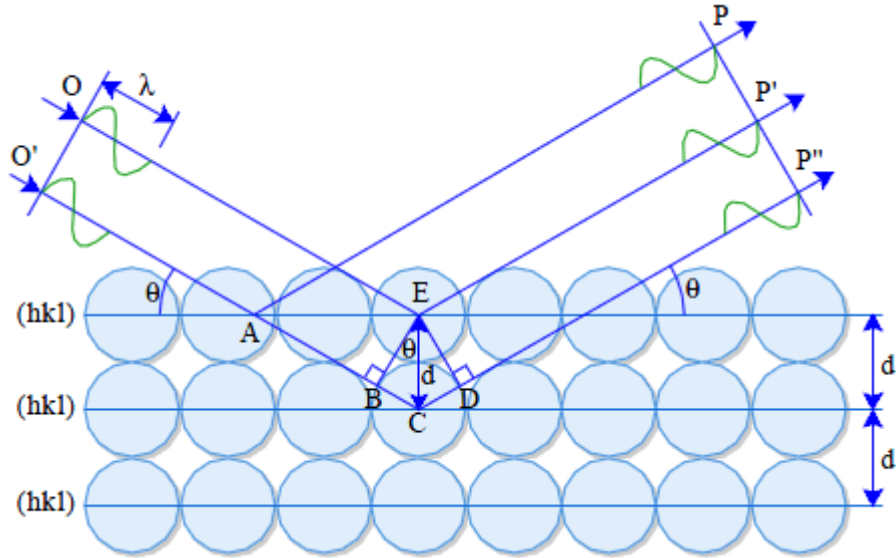
Deney düzeneğine yerleştirilen polimer film örneklerimizin elektrik alan altında farklı sıcaklıklarda termofluktuasyon teorisini değerlendirmek amacıyla, deneysel sonuçlar ile $\log \tau_E$ 'nin E 'ye ve $10^3/T$ 'ye bağlı grafikleri çizilmesi sonucu elde edilen veriler kullanılarak, $W=f(E)$ grafiği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

3.13 X-ışını Difraksiyonu Analizi

X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Rontgen tarafından keşfedilmiş ve o yıllarda henüz madde ile etkileşimi tam bilinmediğinden bu isim verilmiştir. X-ışınları, ışıkla aynı özelliklere sahip olmakla birlikte çok kısa dalgaboylu elektromanyetik radyasyondur. Elektrik alanında hızlanmış elektronların cismin atomları ile çarpışması sonucunda atomun iç kabuğunda elektron dışarı atılır, yerine daha üst kabukta bulunan elektron geçer ve böylece X-ışınları oluşur. X-ışınlarının dalgaboyu kristallerdeki iki komşu atom

arasındaki uzaklıkla kıyaslanabilir olduğundan kristal örgüleri üç boyutlu bir kırınım ağı gibi davranarak kristalde X-ışınları kırınım olayı gerçekleşir. X-ışınları kırınımı bilinmeyen materyalleri belirlemede, kristallerin yapısını, örgü parametrelerini ve yönlenmesini belirlemede kullanılan önemli deneysel bir tekniktir. X-ışınları kırınımının temeli Bragg Yasası ile verilmektedir [5], [43], [44].

Bragg, dalgaların paralel düzlemler takımı tarafından kırınıma uğramaları sonucunda basit bir formül ve geometrik bir şart öne sürmüştür. Işığın bir yarıktan kırınımı ile X-ışınlarının bir kristalde kırınımı arasında fark vardır. Işığın kırınımında geliş açısı ve kırınım sonucu oluşan şuanın açısı birbirlerine eşit değildir ve bu iki açı arasında, dalga boyu ile yarığın genişliği arasında bir ilişki söz konusudur. Bragg kırınım şartı geliş açısının ve yansıma açısının eşit olduğunu belirtir. Bununla birlikte, yansıma sadece geliş açısının dalga boyuna uygun olduğu durumda ve ardışık iki düzlem arasındaki mesafenin uygun olduğu durumda gözlenebilir. Bragg kanunu tek bir düzlemdeki atomların dizilişi ile ilgili değildir.



Şekil 3.20 Bragg yasasının gösterimi

Bragg Yasasına göre, örgünün atomik tabakalarından yansıyan ışınlar arasında yapıcı girişim şartı

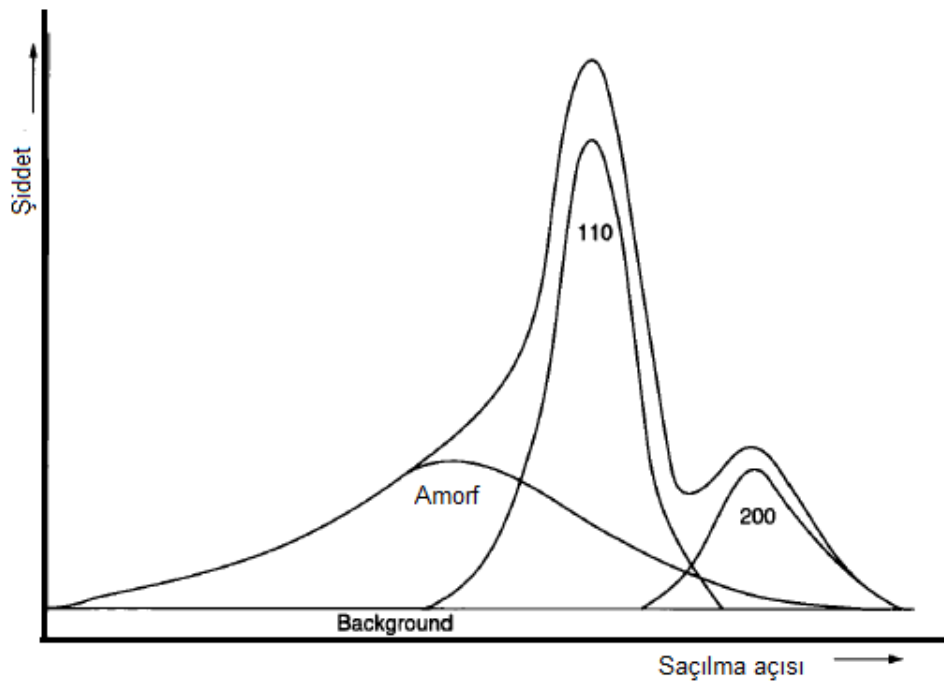
$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (3.23)$$

ile verilir. Burada λ kristal örgüsüne düşen X-ışınlarının dalga boyu, θ örgüye düşen X-ışınları ile örgünün yüzeyi arasındaki açı, d kristaldeki düzeyler arası uzaklık ve n yansıma derecesidir.

XRD metodu kullanılarak ince filmlerin tanecik büyüklükleri aşağıda verilen Scherrer formülü kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.24)$$

Burada D , kristal büyüklüğü; λ , kullanılan X-ışını kaynağının dalga boyu; β , şiddetin yarı yüksekliğinin açısal genişliği; θ , Bragg kırınım açısı ve K , tanecik büyüklüğü hesaplanan film ile ilgili bir sabittir. Kristal büyüklükleri doğrudan kristalin kalitesi hakkında bilgi verir ve XRD ile elde edilen kırınım pikinin yarı yükseklik pik genişliği ile ters orantılıdır.



Şekil 3.21 PE için X-ışını saçılma eğrisi [5]

Polimerlerin kristallik derecesi X-ışını saçılma eğrisi kullanılarak belirlenebilmektedir. Şekil 3.21’den de görüldüğü gibi, PE malzemesinin (110) ve (200) kristalin pikleri ve amorf pikleri belirlendikten sonra pikler altında kalan alanların oranıyla (Denklem 3.25) kristallik derecesi belirlenir.

Burada X_c kristallik miktarı, A_c -kristalin piklerin altındaki alan A_c -amorft piklerin altındaki alandır.

Deneylerde geniş açılı X-ışını saçılma (WAXS) deneyleri, Cu hedefli X-ışınları tüplü ve lineer kollimasyon sistemi ile donatılmış olan Kratky compact Hecus (Hecus X-ray systems, Graz, Austria) X-ışınları sistemiyle yapılmıştır. Bu sistemdeki 1024 kanal çözünürlüklü lineer pozisyon duyarlı dedektör sistemiyle eşzamanlı olarak WAXS ölçümlerini almak mümkün olmaktadır. Kanalların birbirleri arasındaki ve numune ile dedektör arasındaki uzaklık sırasıyla 54 μm ve 27,9 cm olmaktadır. Tüm numuneler, film şeklindeki numuneleri tutmak için kullanılan aparat ile 15 dakikada (23 $^{\circ}\text{C}$) ölçülmüştür.

3.14 Infrared (IR) spektroskopisi

Molekülleri oluşturan atomlar sürekli bir hareket içinde olduklarından, molekülün öteleme hareketleri, bir eksen etrafında dönme hareketleri ve bir kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak azalıp çoğalmasına veya moleküldeki açıların periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleri doğar. Moleküllerde ortaya çıkan titreşimler, gerilme ve eğilme hareketlerinden oluşmaktadır [25], [45], [46].

IR spektroskopisi ile moleküllerin ve genel olarak maddenin yapısını tayin edebiliriz. Yöntem basitçe, belirli dalga boylarında bir numune hücreğine giren ve çıkan ışınların şiddetlerinin karşılaştırılması ve dalga boylarına göre grafiğe geçilmesidir. Giren ışının hücredeki numune tarafından tutulması Lambert-Beer yasasına (Denklem 3.26) göre konsantrasyona da bağlı olmaktadır.

(3.26)

Burada I_0 ve I sırasıyla giren ve çıkan ışının şiddetini; k bileşiğe özgü bir sabit, c çözünen maddenin konsantrasyonu, b ise kullanılan hücrenin kalınlığını ifade etmektedir.

IR spektrumunda dikey ekseninde absorpsiyon genellikle geçirgenlik (T) veya absorptans (A) olarak verilir:

(3.27)

(3.28)

Yatay ekseninde dalga boyu λ , mikron (μ) veya mikrometre (μm) olarak verilebilirse de genellikle dalga sayısı (cm^{-1}) arasındaki ilişki;

— (3.29)

denklemlerle belirlenir. Burada h Planck sabitini, c ışık hızını, λ dalga boyunu ve ν ise dalga sayısını göstermektedir. Denklem 3.28'den görüldüğü gibi, dalga sayısı enerji ile doğru orantılıdır [45].

Deneylerde incelenen polimerin IR spektrumları Perkin-Elmer FTIR spektroskopisi kullanılarak elde edilmiştir. Spektrumlar $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında, 2 cm^{-1} çözünürlükte ve 4 tarama yapılarak elde edilmiştir. Spektrumların analizi için Perkin-Elmer IR veri programı kullanılarak yapılmıştır.

3.15 Differansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Differansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) çalışma prensibi temel olarak, bir polimerin yapısına ve dinamiklerine bağlı olarak ısıl özelliklerine dayanmaktadır. DSC tekniği, sabit bir hızda ısıtılan numunede yaşanan kalori bazındaki ısı kaybına veya kazancına dayanmaktadır. Bu teknik malzemenin erime sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı ve diğer faz geçişleri gibi ısıl özellikleri hakkında bilgi verir. Burada malzemenin içine (endotermik) ve dışına (ekzotermik) olan ısı akışlarını ölçülmektedir. Bunu ise, numuneyi ve içine yerleştirildiği kapsülü daha önce belirlenen referans kapsülüyle aynı sıcaklıkta tutabilmek için gerekli olan gücü (mW) ölçerek sağlamaktadır. Numunenin termal dayanıklılığının bilgisi cihazı kullanabilmek için gerekli olan önkoşuldur. Bir polimer malzemesinin ısıtılmasını göz önüne alınırsa, numune enerji absorbe eder. Bu endotermik süreçte polimer zincirlerinin mobilitesi nedeniyle olmaktadır ve numunenin ısı kapasitesinde artış gözlenir. Polimerdeki amorf bölgelerin kristallin bir hal alması esnasında, bu bölgelerden bazı ısı yayılmaları olmaktadır yani kristalleşme ekzotermik ısıl bir süreçtir. Polimer erime sıcaklığına ulaştığında, yapısındaki eriyik zincirler hareketli ve düzensiz olmaktadır. Tüm bu geçişler (füzyon, kristalline yapıya

geçişler, buharlaşma, ayrışma veya ayrılma reaksiyonları, oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları) DSC'den elde edilen bir termograma kaydedilebilir [25].

DSC verileri, Mettler Toledo 822e model DSC cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Tüm test ölçümlerinde yaklaşık 10-15 mg örnek kullanılmıştır. Test ölçümleri için numuneler uçucu malzemeler için tasarlanmış alimünyum kapsüller içine yerleştirildikten sonra 20 °C ile 200 °C arasında 20 °C/dk ısıtma hızı ile yapılmıştır.

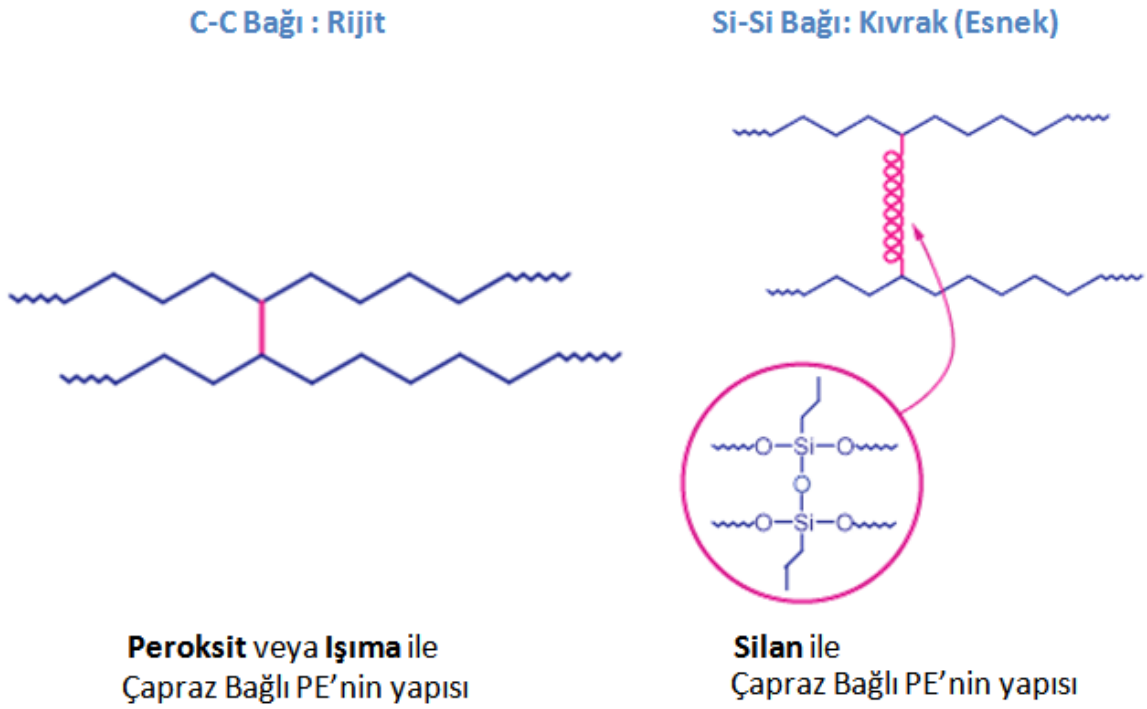
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Düşük Yoğunluklu Polietilenin (DYPE) ve Çapraz Bağlı Düşük Yoğunluklu Polietilenin (XLPE) Yapısal İncelenmesi ve Mekanik ve Elektrik Dayanımının Mekanizması

Boru ve kablo üretiminde kullanılan düşük yoğunluklu polietilen (DYPE)'den hazırlanan malzemelerde dış faktörlerin etkisiyle oluşan yıpranma yani kalıcı deformasyon, malzemenin yaşam süresini azaltması nedeniyle istenilmeyen bir olaydır. Dolayısıyla, polimerlerin sıcaklık, mekanik yük, elektrik boşalması, ışık, vb. gibi dış faktörlerin etkisine karşı dayanımını arttırmak için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden birisi olan çapraz bağlanma, polietilen malzemelerinin kimyasal, ısıl, mekaniksel ve elektriksel dayanımlarını iyileştirmek için geliştirilen yöntemlerden birisidir. İlk izolasyon kablosu DYPE'den yapılmış olmasına rağmen, DYPE'nin erimeye başladığı sıcaklıklarda çapraz bağlı polietilen malzemeleri mekanik özelliklerini koruyabilmektedir. Dolayısıyla da çapraz bağlı DYPE malzemeleri günümüzde DYPE malzemelerinin yerini almışlardır. Bu özellikleri nedeniyle de güç kabloları üretiminde ve sıcak su tesisatlarında kullanılan boruların üretiminde çapraz bağlı DYPE malzemeleri geniş ölçüde kullanılmaktadır [47], [48], [49], [50], [51].

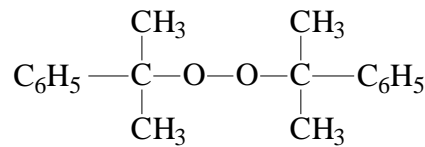
DYPE malzemeleri için başlıca üç çapraz bağlanma yöntemi vardır. Bunlar peroksit ile çapraz bağlanma (PEXa veya XLPE), silan ile çapraz bağlanma (PEXb) ve ışımayla (PEXc) çapraz bağlanmadır (Şekil 4.1). Işımayla DYPE'nin çapraz bağlanması genellikle β - ve γ -ışımalarıyla yapılmaktadır. Peroksit ile DYPE'nin çapraz bağlanmasında, çapraz bağlar peroksidin (örneğin dikumil peroksit) ısıl olarak ayrışmasıyla elde edilen serbest

radikallerle oluşur ve bu yönetime Engel işlemi denir. Silanla DYPE'nin çapraz bağlanması yönteminde peroksit, silan (örneğin vinil trialkoksi silan), hidroliz katalizör ve DYPE eritilerek karıştırılır. Bu işlem süresince silan serbest radikalleri DYPE'nin gövdesine aşılır. Silanla aşılmuş DYPE hidroliz edildikten sonra Si-O-Si bağlarıyla bağlanmaktadır[47], [48].



Şekil 4.1 Peroksit veya ışım ile, silan ile çapraz bağlı PE'nin yapısı

Bu çalışmada, Dizayn Grup Teknoloji A.Ş.'tinden alınan DYPE'nin dikumil peroksitle (Şekil 4.2) çapraz bağlanmasıyla elde edilen XLPE numuneleri incelenmiştir.



Şekil 4.2 Dikumil peroksitin genel yapısı [5]

4.1.1 XLPE ve DYPE Malzemelerinin Yapısal İncelemesi

Polimerlerin özellikleri kimyasal yapılarına, polimerizasyon derecesine, molekül zicirlerinin yönlenmelerine ve çapraz bağlanma derecelerine bağlı olarak

değişmektedir. Bununla birlikte tüm polimerlerde kristallik derecesi önemli bir özelliktir. Daha öncede bahsedildiği gibi polimerlerin yapısı %100 kristal yapıda değil, amorf ve kristalin bölgelerin birleşimiyle oluşan yarıkristalin bir yapıya sahiptir.

Genel olarak kristallik derecesi, polimerdeki kristalin bölgenin amorf bölgeye oranıyla bulunmaktadır. Polimerlerdeki kristallik derecesi polimer malzemesinin birçok özelliği etkilemektedir. Bunların bazıları,

- dayanıklılık,
- Young modülü,
- sertlik,
- erime noktası,

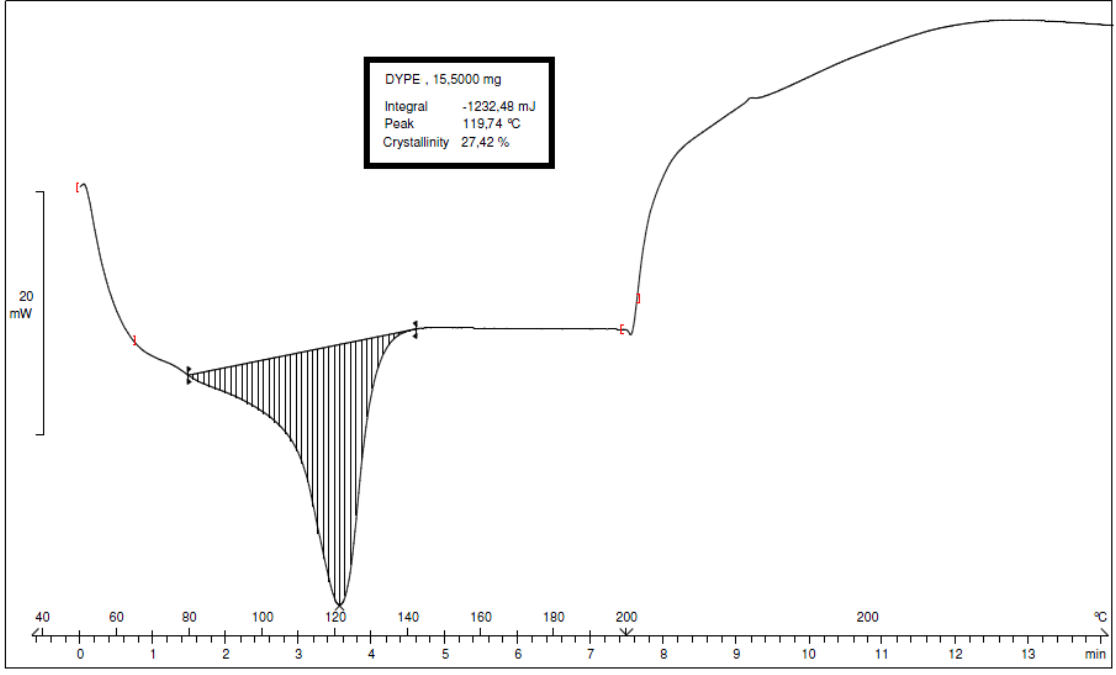
vb. özelliklerdir. Polimerlerde çapraz bağlanma işlemiyle yapıdaki kristallik derecesi değişmektedir.

Bu tez çalışmasında öncelikle “Çapraz bağlı polietilen borular-çözücü ekstraksiyonu ile çapraz bağlanma derecesinin tayini” isimli TS EN-579 nolu [52] standartta uygun olarak Dizayn Grup Teknoloji A.Ş.’tinden alınan XLPE’nin çapraz bağlanma derecesi belirlendi. Bu çalışma esas olarak, numunenin kaynamakta olan belirli bir çözücü içinde belli bir süre daldırılıp çözünmeyen numune kütlesinin başlangıçtakine oranına dayanmaktadır. Buna göre XLPE polimer numunelerinin çapraz bağlanma derecesi XLPE için %65 olarak belirlenmiştir. Bunun yanısıra TS EN ISO 1183-1 [53] standartına göre daldırma yöntemiyle XLPE ve DYPE’nin yoğunlukları sırasıyla 0.923 g/cm^3 ve 0.919 g/cm^3 olarak belirlenmiştir.

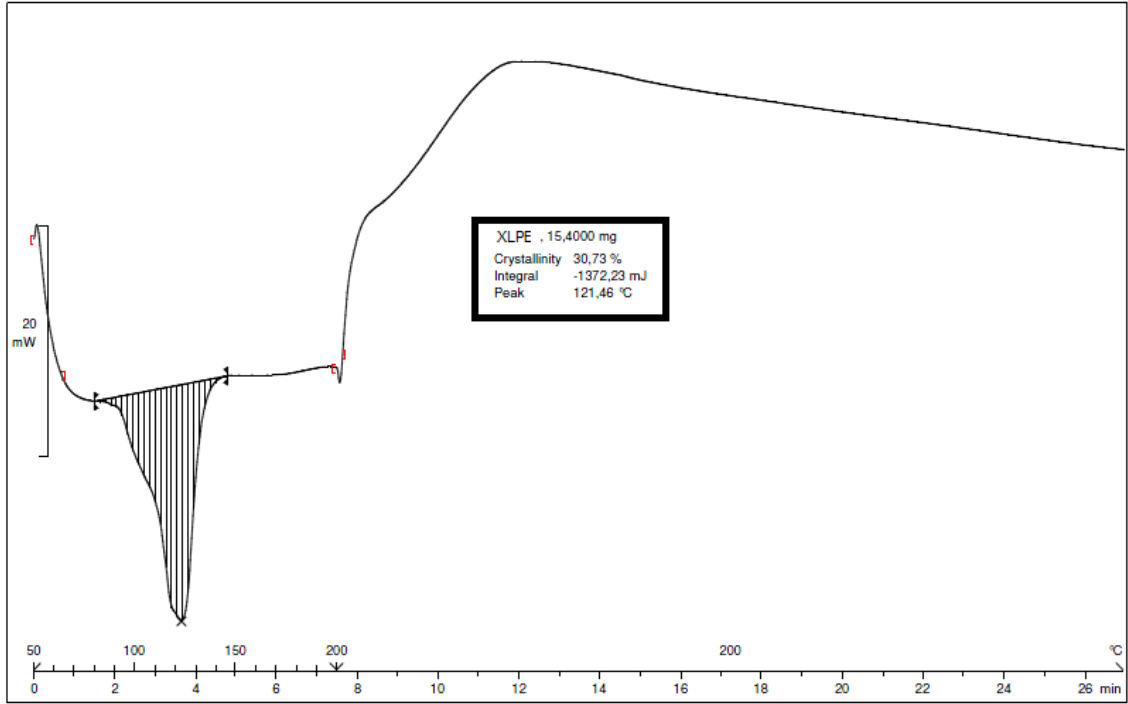
Bu tez çalışmasında, en basit polimer yapısına sahip polietilenin çapraz bağlanmasıyla oluşan çapraz bağlı düşük yoğunluklu polietilenin (XLPE) kristallik derecesinin DYPE’ye göre yapısal özelliklerini kıyaslamak için DSC, IR ve WAXS analiz yöntemleri kullanılmıştır.

4.1.1.1 DSC Analizi

DSC yöntemiyle DYPE ve XLPE analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.3 DYPE numunesinin DSC eğrisi



Şekil 4.4 XLPE numunesinin DSC eğrisi

Deneylerde kullanılan numunelerin kristallik derecesini DSC metoduyla belirlemek için

(4.1)

denklemini kullanılmıştır. Buradaki ifadesi DSC'den elde edilen erime entalpisi, ve ise %100 kristalin PE malzemesinin erime entalpisi (280 J/cm^3 veya 293 J/g) olarak verilmektedir [54]. Buna bağlı olarak kristallik dereceleri DYPE ve XLPE için sırasıyla % 27.2 ve % 30.73 olarak bulunmuştur.

DSC analiziyle aynı zamanda polimerdeki lamellerin kalınlığı belirlenebilmektedir. Bunun için,

$$\text{---} \quad (4.2)$$

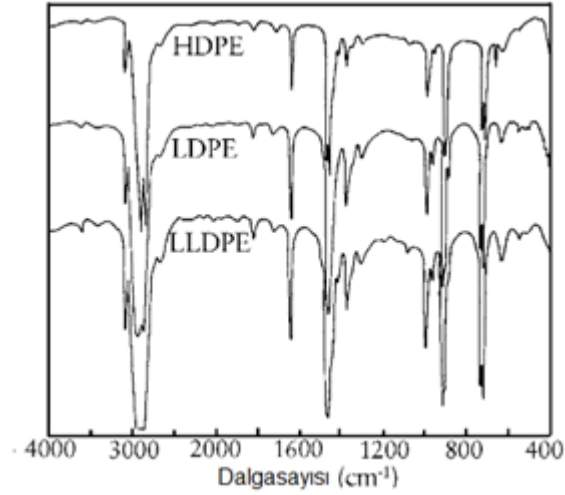
denklemini kullanılmıştır [54]. Buradaki l lamel kalınlığı, ise kaynaklarda %100 kristalin PE malzemesinin erime entalpisi (280 J/cm^3 veya 293 J/g), denge erime sıcaklığı (PE için 418 K), ise DSC eğrisinden alınan erime sıcaklığı ve lamellerin serbest yüzey enerjisi (PE için $9 \times 10^{-6} \text{ J/cm}^2$) olmaktadır. DSC analizinden DYPE ve XLPE'nin erime sıcaklığı $119.74 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $121.46 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak ölçüldü. Buna bağlı olarak lamel kalınlıkları DYPE ve XLPE için sırasıyla 10.6 nm ve 11.37 nm hesaplandı.

4.1.1.2 IR spektrumu

Polietilende iri yan zincir gruplarının olmayışı nedeniyle, komşu ana zincirlerinin birbirleriyle yakın etkileşimi olmaktadır [55]. Şekil 4.5'de PE çeşitlerine ait kaynaklarda verilen IR spektrumu gösterilmiştir.

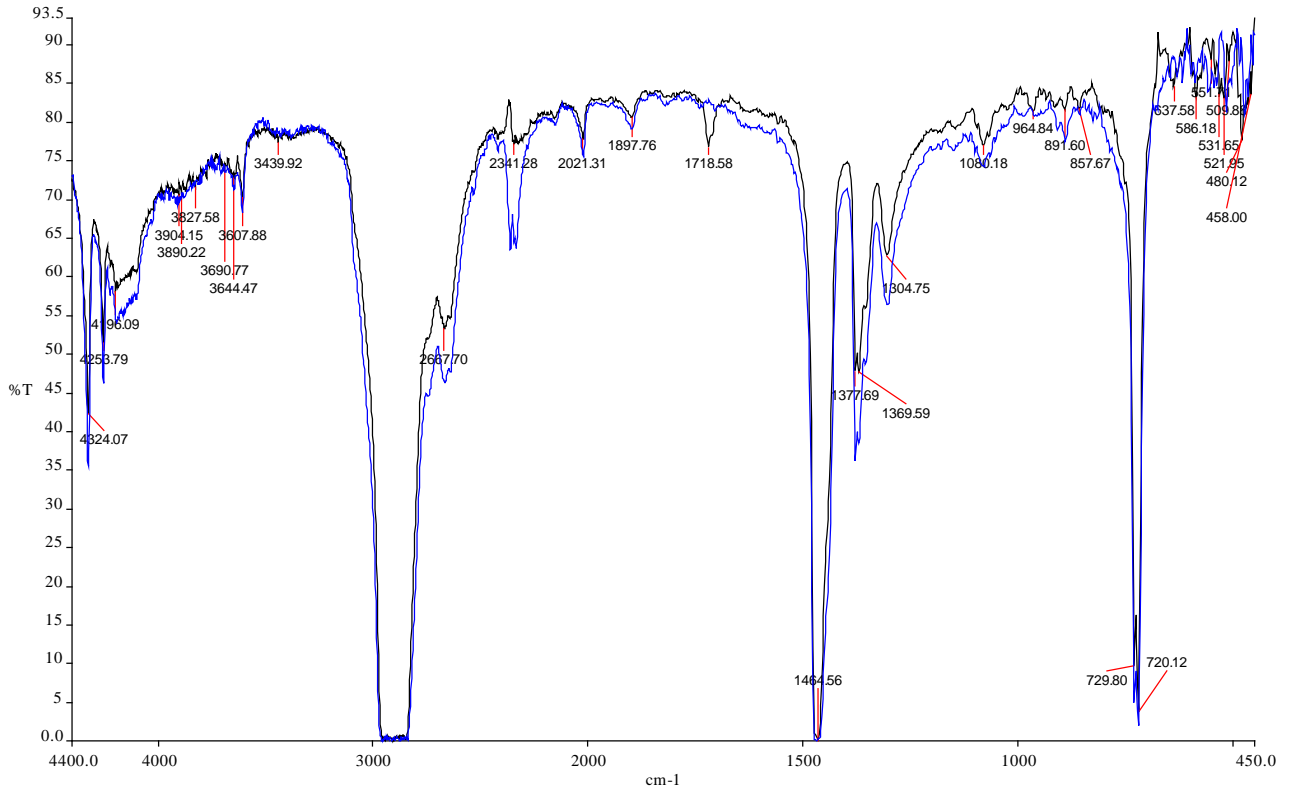
PE malzemesinin IR spektrumunda 1894 cm^{-1} ve 1303 cm^{-1} bandları sırasıyla kristalin ve amorf fazları ifade etmektedir. Bununla birlikte aşağıdaki Miller-Willis [50] eşitliği kullanılarak malzemenin kristallik derecesi hesaplanabilir.

$$\text{---} \quad (4.3)$$



Şekil 4.5 PE çeşitlerine ait IR spektrumları [28]

Miller-Willis denklemi kullanılarak Şekil 4.6'daki DYPE ve XLPE'nin IR spektrumunda 1894 cm^{-1} ve 1303 cm^{-1} bandları alanları Perkin-Elmer IR veri analiz programı ile kristallik dereceleri sırasıyla %27.35 ve % 31.68 olarak hesaplandı.



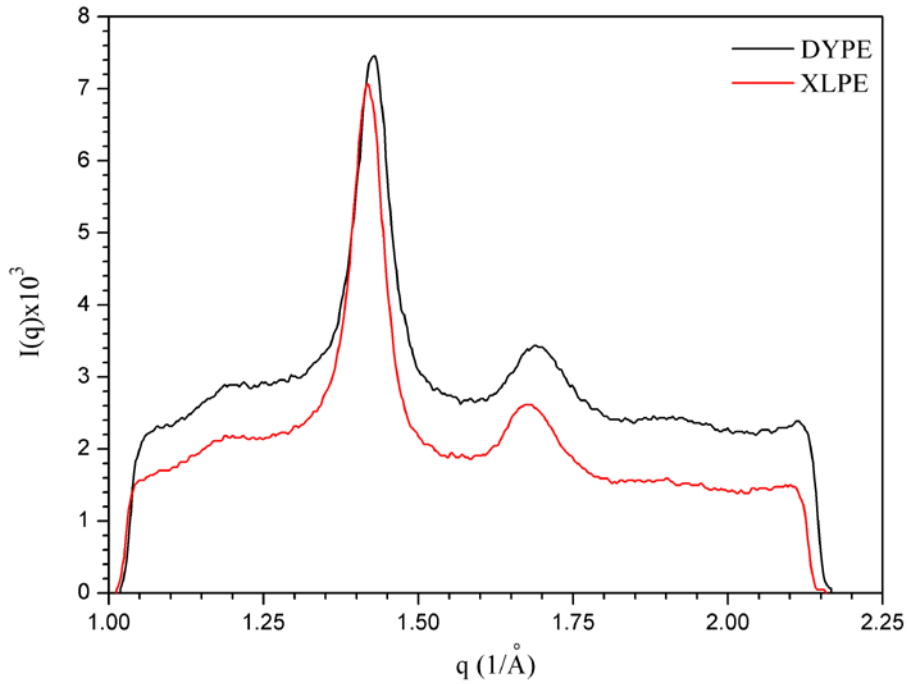
Şekil 4.6 DYPE (mavi) ve XLPE (siyah) numunelerinin FT- IR spektrumları

4.1.1.3 WAXS Metodu ile Yapısal Analiz

Poliyeten ve kopolimerleri çok önemli termoplastik polimerlerdir. Ancak yapısında yer alan uzun zincirler ve yan dallanmalar nedeniyle %100 oranında kristallenme derecesine ulaşamazlar. Yapıdaki katlanmış ve gergin zincir kısımları, sırasıyla amorf ve kristalin bölgelerin oluşumunu sağlamaktadır. Polimer yapısındaki bu oluşumlar polimerin özelliklerini önemli derecede etkilemektedir.

Doktora tez çalışmasının bu kısmında XLPE ve DYPE malzemelerinin yapısal karakterizasyonu için WAXS metodu kullanılmıştır. Yarıkristalin bir yapısı olan PE malzemesi ortorombik hücre yapısına sahip olup, birim hücrenin boyutları $a=7.41 \text{ \AA}$, $b=4.94 \text{ \AA}$ ve $c=2.50 \text{ \AA}$ olmaktadır [28].

Şekil 4.7’de DYPE ve XLPE malzemelerine ait WAXS kırınım piklerinin şekli gösterilmiştir. Burada polimerin (110) ve (200) kristalografik düzlemlerine ait pikler gözlenmiştir.



Şekil 4.7 XLPE ve DYPE numunelerinin WAXS eğrisi

Bu çalışmada, DYPE ve XLPE numunelerinin kristallik derecelerinin belirlenmesi için WAXS eğrileri birbiri arasında kıyaslanmıştır. Bu kristallenme derecesinin hesabı için aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

$$x = \frac{Q_{cr}}{Q} = \frac{4\pi \int_0^{\infty} q^2 I_{cr}(q) dq}{4\pi \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq} \quad (4.4)$$

Burada x malzemenin kristallenme derecesi, $I_{cr}(q)$ kristalin kısmın saçılma şiddeti, $I(q)$ toplam saçılma şiddeti, Q_{cr} ve Q ise numuneler için ilgili değişkenlikleri ifade etmektedir.

Buna göre yapılan analiz sonucunda DYPE ve XLPE numunelerinin kristallik dereceleri sırasıyla % 23 ve % 25 olarak hesaplandı.

4.1.2 DYPE ve XLPE Malzemelerinin Elektrik Dayanımına Mekanik Yükün Aynı Anda Etkisi

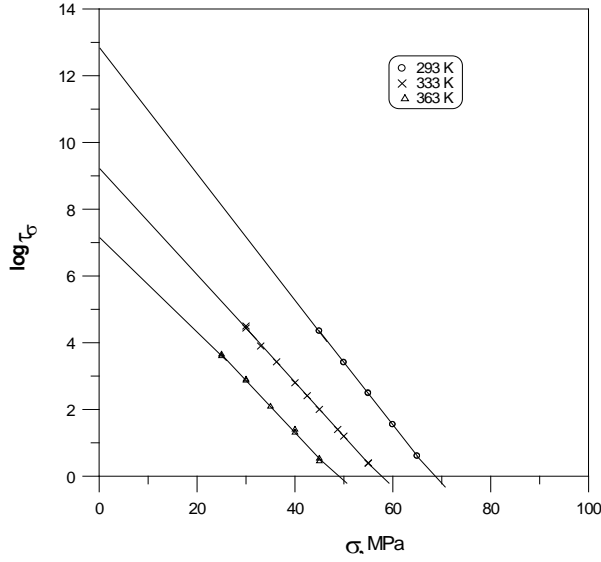
Yüksek lisans tezinde [56] saf DYPE ve XLPE malzemelerinde elektrik ve mekanik dayanımını incelenmişti. Bu doktora tez çalışmasında ise, saf DYPE ve XLPE malzemeleri ile önceki çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlarla karşılaştırarak, DYPE ve XLPE malzemelerinin elektrik dayanımına mekanik yükün aynı anda etkisi ve LF plus test cihazıyla (Şekil 3.19) belli bir mekanik gerilim hızı altında mekanik deformasyon özellikleri incelenmiştir.

Sıcak presleme (10 MPa, 135 °C, 10 dakika) yöntemi ile elde edilen 40-60 µm kalınlıklı ince film şeklindeki XLPE polimer örneklerinin dinamik mekanik özelliklerini incelemek için kesici ile kaşık biçiminde kesilmiş, elektrik özelliklerinin incelenmesi için ise polimer numuneleri daire biçiminde hazırlanmıştır. Hazırlanan XLPE örneklerinin farklı sıcaklıklarda yaşam sürelerinin (mekanik ve elektrik gerilimlerinin uygulandığı andan kopma ve delinmeye kadar geçen süre) (), mekanik gerilim (σ) ve elektrik gerilimine (E) bağlılığı ve σ ve E 'nin sabit değerlerinde ve 'nin sıcaklığa bağlılık eğrileri çizilmiştir (Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11).

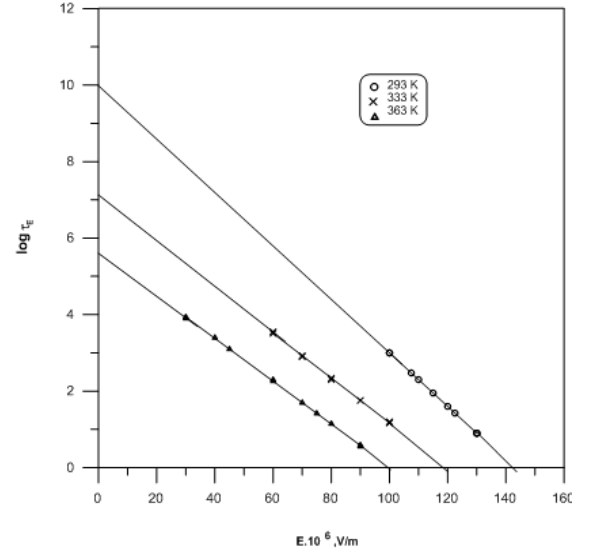
Bu grafiklerin elde edilebilmesi için manivela mekanizması kullanılmıştır (Şekil 3.17). Burada , manivela kolunun polimer örneğinin kesit alanıyla uygun olarak değişimi ile deneysel ölçüm boyunca sabit kalmaktadır. Deneysel sonuçlar ile 'nin 'ye ve $10^3/T$ 'ye bağlı grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.8 ve Şekil 4.10).

Elektrik alan altında ani delinme ve yaşam sürelerinin tayini, incelemek için özel bir elektrik hücresi kullanılmıştır (Şekil 3.19). Presten daire biçiminde alınan XLPE malzemesinin kalınlıkları ölçüldükten sonra bu iki elektrot arasına yerleştirilmektedir. Deney düzeneğine yerleştirilen XLPE malzemesinin elektrik alan altında farklı sıcaklıklarda delinmesiyle elde edilen deneysel sonuçlar bağı olarak $\sim E$ ve $\sim 10^3/T$ grafikleri gösterilmiştir (Şekil 4.9 ve Şekil 4.11) [56].

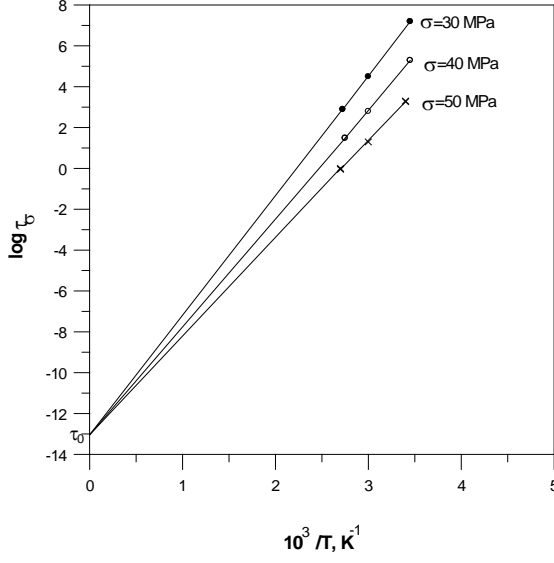
XLPE numuneleri için mekanik ve elektrik yıpranma özellikleri termofluktuasyon teorisine göre incelenmiştir [56]. Termofluktuasyon teorisine göre polimer malzemelerinin yaşam süresi Denklem (3.17) ile ifade edilir.



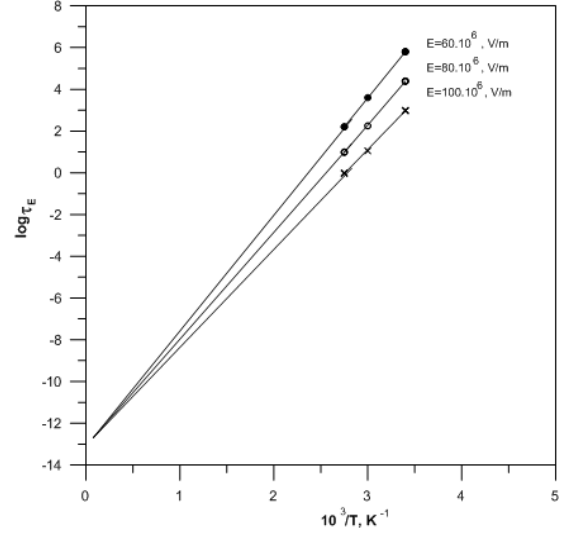
Şekil 4.8 XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda mekanik gerilim altındaki yaşam süresinin mekanik gerilmeye (σ) bağılılığı [56]



Şekil 4.9 XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda elektrik gerilim altındaki yaşam süresinin elektrik alan şiddetine (E) bağılılığı [56]



Şekil 4.10 XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda mekanik gerilim altındaki yaşam süresinin $1/T$ 'ye bağlılığı [56]



Şekil 4.11 XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda elektrik gerilimi altındaki yaşam süresinin $1/T$ 'ye bağlılığı [56]

Termofluktasyon teorisinin bu yazılışı belirli elektrik gerilimlerinde elektrik yıpranma değerleri için de geçerlidir. Elektrik yıpranma özelliklerini inceleyebilmek için Denklem (3.17)'ye benzer bir denklem aşağıdaki biçimde yazılabilir [28], [57], [58], [59].

$$\text{---} \quad (4.5)$$

(3.17) ve (4.5) denkleminde ve belirli mekanik ve elektrik gerilimlerindeki yaşam süresidir. (3.17) ve (4.5) denklemlerini düzenlersek U (kopma mekanik parçalanma aktivasyon enerjisi) ve W (elektrik delinme aktivasyon enerjisi),

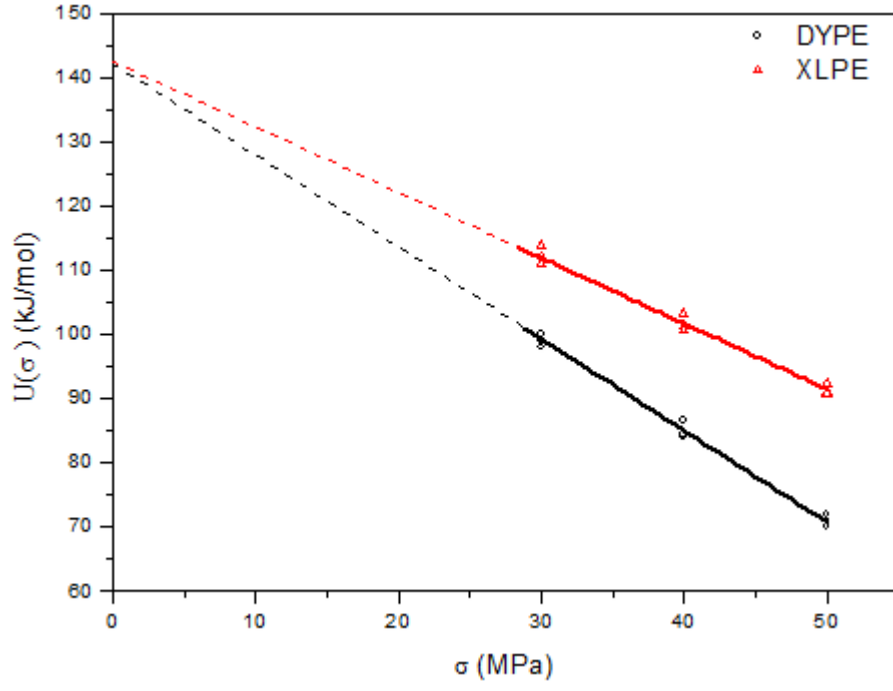
$$(4.6)$$

$$(4.7)$$

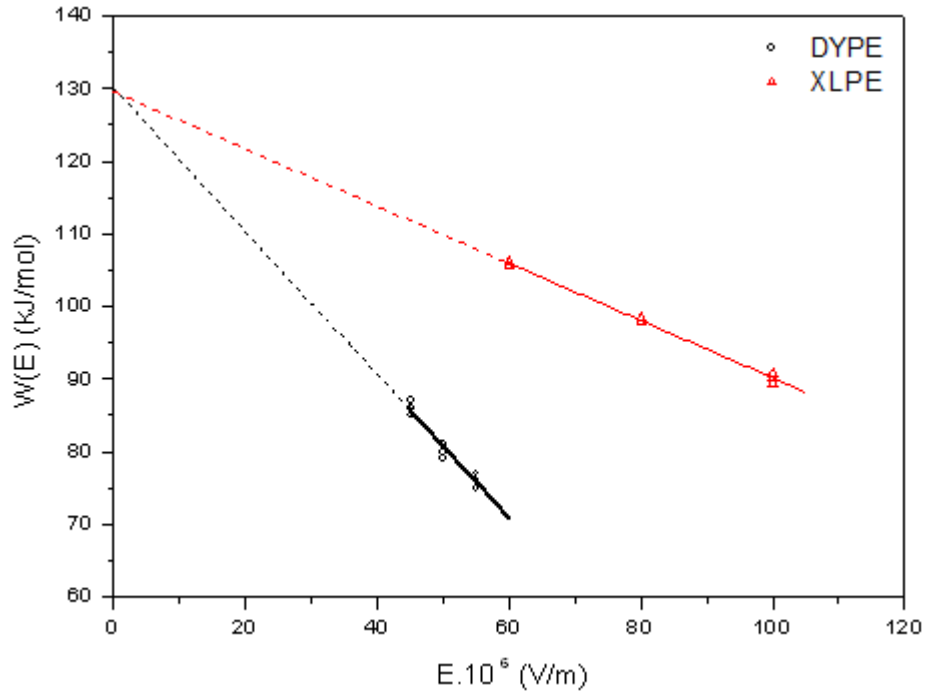
$$(4.8)$$

$$(4.9)$$

denklemlerini elde ederiz. U ve W değerleri hesaplanarak $U=f(\sigma)$ ve $W=f(E)$ grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.12 ve Şekil 4.13) ve U_0 , W_0 , γ ve bulunmuştur.



Şekil 4.12 XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda kopma aktivasyon enerjisinin σ 'ya bağılılığı [56]



Şekil 4.13 XLPE örneklerinde farklı sıcaklıklarda elektrik delinme aktivasyon enerjisinin E 'ye bağılılığı [56]

Bu çizilen grafiklerde σ , U_0 ve W_0 'ın farklı sıcaklıklarda, XLPE malzemesi için aynı olduğu görülmektedir. Burada 10^{-13} s değeri deneysel olarak grafiklerden elde edilmiş olup, atomun denge konumu etrafında titreşim periyodudur. Bu değer katılar ve sıvılar için teorik olarak 10^{-12} - 10^{-14} s olmaktadır.

Çizelge 4.1 DYPE ve XLPE malzemelerinin mekanik ve elektriksel dayanım parametreleri

ÖRNEK	σ , MPa	U_0 , kJ/mol	γ , kJ/mol (MPa) ⁻¹	$E \cdot 10^6$ V/m				$\chi \cdot 10^{-6}$ kJ/mol(V/m) ⁻¹				W_0 , kJ/mol	τ_0 , s
				$\sigma=0$ MPa	$\sigma=10$ MPa	$\sigma=15$ MPa	$\sigma=20$ MPa	$\sigma=0$ MPa	$\sigma=10$ MPa	$\sigma=15$ MPa	$\sigma=20$ MPa		
DYPE	50	142,5	1,48	60	54	40	30	0,97	1,10	1,36	1,89	130,0	10^{-13}
XLPE	68	142,0	1,02	140	132	125	110	0,42	0,44	0,47	0,53	129,5	10^{-13}

Çizelge 4.1'den de görüldüğü gibi XLPE ile DYPE polimer örneğimizi karşılaştırdığımız zaman σ , U_0 ve W_0 aynıdır. Bu, yıpranma mekanizmasının yani termofluktuasyon teorisinin geçerliliğini kanıtlamaktadır. Burada sadece γ ve χ yapıya duyarlı parametreler değişmektedir. Özellikle çeşitli dış faktörlerin etkisi ile polimer malzemelerinin yapısı değişir, bu da polimer malzemelerinin dinamik-mekanik ve elektrik özelliklerini değiştirir [56].

Önceki çalışmalarımızda saf DYPE ve bunun temelinde yapılmış olan karışımlar için elektrik yaşam süresini yapı parametreleriyle ilişkisine bakılmıştı. Bu doktora tez çalışmasında DYPE ve bunun temelinde yapılmış XLPE için elektrik yaşam süresine (τ_0), mekanik gerilimin (σ) birlikte etkisinin yıpranma mekanizmasındaki rolü deneysel olarak incelenmiş ve elde edilen denklem tartışılmıştır [56]. Bunun için daha evvel elektriksel dayanım özelliklerini incelemekte kullandığımız özel bir elektrik hücresi kullanılmıştır (Şekil 3.19).

Kullanım alanına bağlı olarak polimer malzemeleri aynı anda birkaç dış faktörün etkisinde kalabilir. Örneğin, sentetik polimerlerden yapılan boruların sulama ve inşaat alanında kullanılması sırasında borular aynı anda mekanik gerilim, UV-ışınması, elektrik boşalması, sıcaklık, nem, kimyasallar vb. dış faktörlerin etkisi altında olabilir. Saf polimerler, polimer kompozitler, çapraz bağlı polimerler ise kablo endüstrisinde kullanılırken hem elektrik hem de elektrik boşalması sırasında oluşan ısı ve ışın etkilerine aynı anda maruz kalabilirler. Polimerlerin yıpranmasında bu faktörlerin tek

tek etkisi incelenmiş, fakat klasik polimerler için bu faktörlerin aynı anda etkisi hem deneysel hem teorik olarak çok az incelenmiştir. Wang ve diğer çalışma arkadaşlarının 2003’de yaptıkları çalışmada, poliolefinler için mekanik gerilim ve aynı anda etkiden çeşitli kimyasallar ve radyasyon (ışın) için mekanik yaşam süresi incelenmiş, fakat sonuçta ulaşılan matematiksel denklem bu durumu tam olarak açıklayamamıştır. Elektrik gerilimi altında ise mekanik yükün etkisiyle yaşam süresi saf ve çapraz bağlı polimerler için incelenmemiştir.

Polimerlerin bir tek faktörün etkisiyle oluşan elektrik yıpranması sonucu saptanan yaşam süresi geniş sıcaklık ve elektrik gerilimi aralığında teorik ve deneysel olarak detaylı olmasa da yorumlanabilir. Bu olay iki ve daha fazla etki için karmaşıktır. Mekanik yıpranma sırasında mekanik gerilimin etkisine diğer bir etkinin etkimesi, çeşitli etkiler için tamamen farklıdır. Örneğin, aynı anda mekanik gerilim ve UV ışının etkisi sırasında toplam yıpranma hızı (v_{toplam}), termofluktuasyon (v) ve radyasyon (v_r) yıpranma hızlarının toplamına eşittir.

(4.10)

Toplam yaşam süresi ise (τ_{toplam}) ayrı ayrı yıpranma hızlarının ters değerlerinin toplamına eşit olduğu bilinmektedir [48], [59].

————— - ——— (4.11)

Burada önemli olan meydana gelen mekanik yıpranma ve parçalanma süreçlerinin kinetik doğaya sahip olmasıdır.

Denklem (4.5)’ü E için yazarsak,

$$E = \text{Sabit} \quad (4.12)$$

elde edilmektedir. Elektrik parçalanma sürelerinin aktivasyon enerjisini yani Denklem (4.7)’i göz önünde bulundurursak Denklem (4.12)’dan,

(4.13)

$$\text{—} \quad (4.14)$$

$$T = \text{Sabit} \quad (4.15)$$

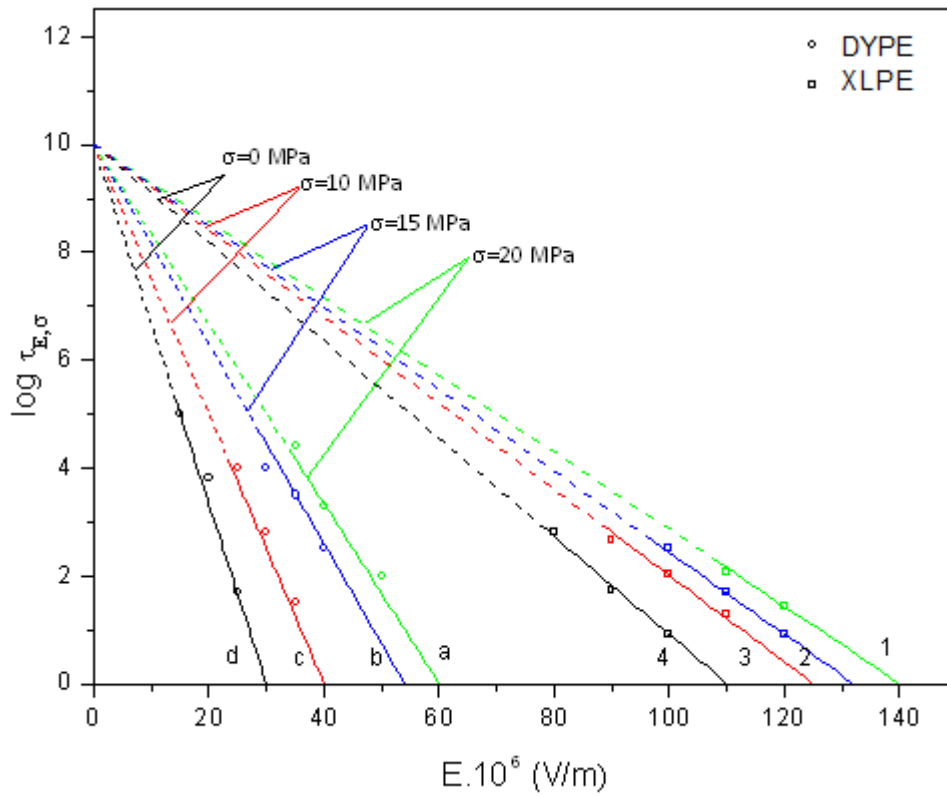
bulunmaktadır. Burada elektrik yaşam süresi (numuneye elektrik gerilim uygulandığında delinene kadar geçen süre), atomların denge durumu etrafında titreşiminin periyodudur.

Diğer taraftan Denklem (4.13)'yi düzenleyecek olursak,

$$(4.16)$$

elde edilir.

Bu çalışmada XLPE numuneleri için elektrik yaşam süresine mekanik yükün aynı anda etkisi incelenirken, seçtiğimiz mekanik yükün değeri kopma geriliminden küçük alınmıştır. XLPE numunelerin 293 K sıcaklıkta kopma geriliminden küçük 'larda 'sı yani mekanik ve elektrik gerilimlerinin aynı anda etkisi altında etkisi ölçülmüştür (Şekil 4.14).



Şekil 4.14 Farklı sabit mekanik gerilimler altında $\tau_{E,\sigma}$ 'nın E'ye bağıllığı

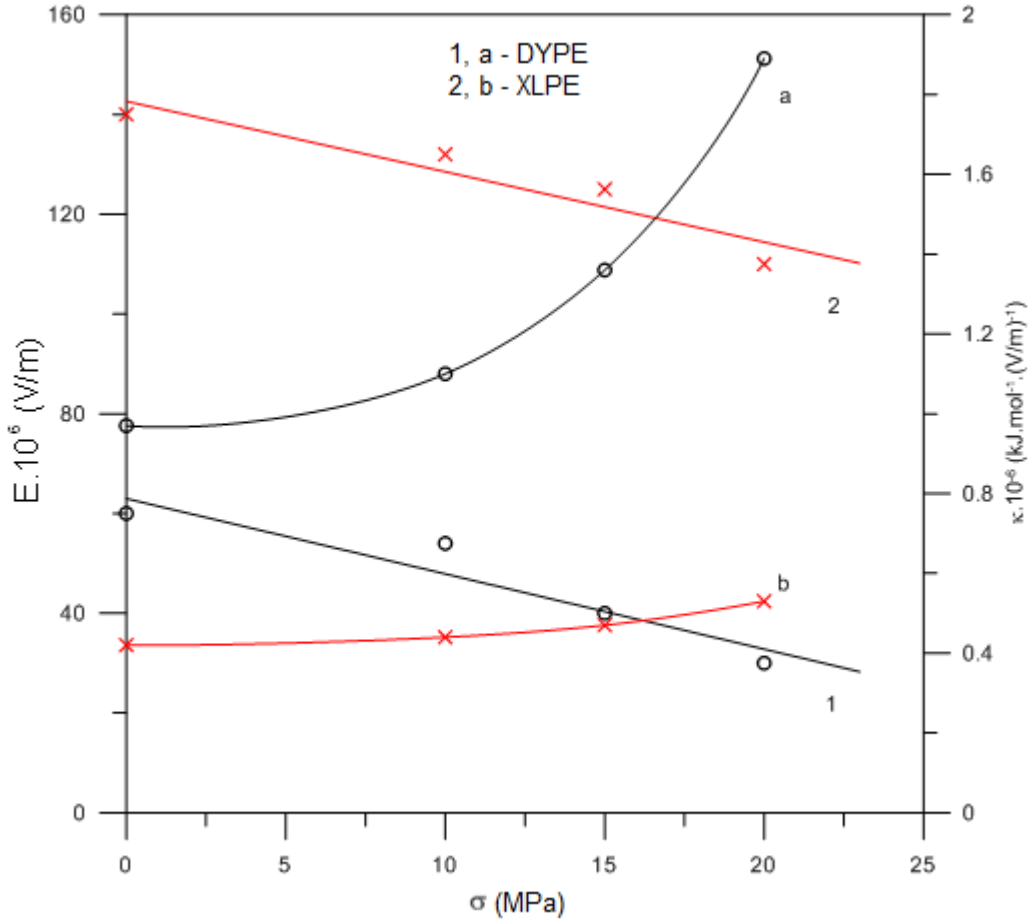
Neticede elektrik yaşam süresine mekanik yükün birlikte etkisi sırasında Denklem (4.15)'ü kullanarak [60],

$$T=\text{Sabit} \quad (4.17)$$

$$\text{---} \quad E=\text{Sabit} \quad (4.18)$$

olarak düzenlenir. Burada farklı sabit χ 'larda için grafiğindeki (Şekil 4.14). χ değeri doğruların σ eksenine kesişme noktası, E ise farklı sabit χ 'larda doğrularının eğimidir.

Şekil 4.14'dan da görüleceği gibi σ ve E 'nin aynı anda etkisiyle, elektrik yıpranmasının ilk aktivasyon enerjisi W_0 değişmemektedir (σ 'nın farklı değerlerinde doğrular σ ekseninde bir noktada kesişmektedirler). Değişen yalnızca yapıya hassas χ ve χ 'ya bağlı olan χ parametresidir. Yani yıpranma mekanizması aynen termofluktasyon mekanizması gibi ilerleyen bir süreçtir.



Şekil 4.15 DYPE ve XLPE malzemelerinde aynı anda etki için sabit zaman aralığında ($\tau_{E,\sigma}$ için) elektrik geriliminin (E) ve yapıya hassas χ 'nın σ 'ya bağlılığı

Şekil 4.14'den W_0 ve yapıya hassas parametre χ 'yı hesaplayabiliriz. E ve χ 'nın σ 'ya bağlılığı Şekil 4.15'de gösterilmiştir.

Şekil 4.15'deki deneysel sonuçlara göre aşağıdaki eşitlikler yazılabilir:

$$(4.19)$$

$$(4.20)$$

Burada n ve m sabit katsayılarıdır.

Dolayısıyla Denklem (4.17) ve (4.18)'i tekrar düzenlersek,

$$T=\text{Sabit} \quad (4.21)$$

$$\text{—————} \quad E=\text{Sabit} \quad (4.22)$$

elde edilir.

Aynı anda etki olmadığı durumda (4.19) ve (4.20) denklemlerinde için ve olur, bunun sonucunda (4.21) denklemi (4.13) denklemine, (4.22) denklemi (4.5) denklemine indirgenir. DYPE ve XLPE örnekleri için tüm değerler σ' 'ya bağlı olarak Çizelge 4.1'de verilmiştir. ve E'nin aynı anda etkisi sırasında hesaplanan W_0 ve parametreleri değişmemektedir. Bu durum tek etki için elde ettiğimiz sonuçlarla örtüşmektedir. Elde edilen bu deneysel sonuca göre (4.7) denklemindeki yıpranmanın aktivasyon enerjisi

$$(4.23)$$

şeklinde yazılabilir. W_0 - yıpranmanın ilk aktivasyon enerjisi olduğundan ve E'nin aynı anda etkisi sırasında potansiyel kuyusunun yüksekliği daha hızlı azalır (azalır) ve atomun kuyuyu terk etme olasılığı ve yıpranma hızı artar, yaşam süresi böylece azalmış olur.

Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi XLPE'nin elektrik dayanımı DYPE'nin elektrik dayanımında nazaran artmıştır. Deneysel çalışmalardaki sonuçlara göre, elektrik dayanımına aynı anda 20 MPa mekanik yükün etkisiyle DYPE ve XLPE malzemesi için 293 K sıcaklığında sabit zaman aralığında (E, σ) için), elektrik gerilimdeki (E) azalma sırasıyla % 50 ve % 21,4 olarak bulunmuştur.

Yapıya hassas parametre χ 'ın değeri malzemedeki kusurlarla ve homojensizlikle ilişkilidir. χ 'nın değeri XLPE için DYPE'ye nazaran daha küçüktür. Çapraz bağın oluşumu kusurların sayısını azaltır ve daha homojen yapı oluşmasını sağlar.

Polimerlerde elektrik parçalanması, polimer yapısındaki kusurlu bölgelerde mikroçatlakların oluşması ve elektrik gerilimin etkisiyle bu mikroçatlakların büyüyerek makroçatlaklara dönüşmesi yıpranmanın aktivasyon enerjisini azaltır.

Elektrik dayanımına mekanik yükün etkisi sırasında XLPE örneklerin de makromoleküller arası karşılıklı etkileşmenin artması (çapraz bağ oluşumundan dolayı) mikroçatlakların sayısının artması ve ölçülerin büyümesi engellenir. Buna göre XLPE'nin elektrik dayanımı artar ve mekanik yükün etkisiyle elektrik yıpranma hızı DYPE'ye göre azalır.

Bunlara ilaveten XLPE ve DYPE malzemelerinin Şekil 3.18'deki test cihazıyla farklı sıcaklıklarda 10^{-2} N/dk çekme hızında kopma anındaki gerilim dayanımları (tensile strenght), Young modülü, ve uzama vb. ölçümler gerçekleştirilmiştir. Çekme işlemi, metalden yapılmış iki çene arasında sıkıştırılan polimer örneklerin bir taraftan sabit bir hızla uzatılmasıdır. Çekme sırasında polimer üstüne binen yük, uzama ile birlikte bir kayıt ediciye otomatik olarak aktarılır. Gerilim , polimere uygulanan kuvvetin malzemenin kesit alanına oranından elde edilir.

(4.24)

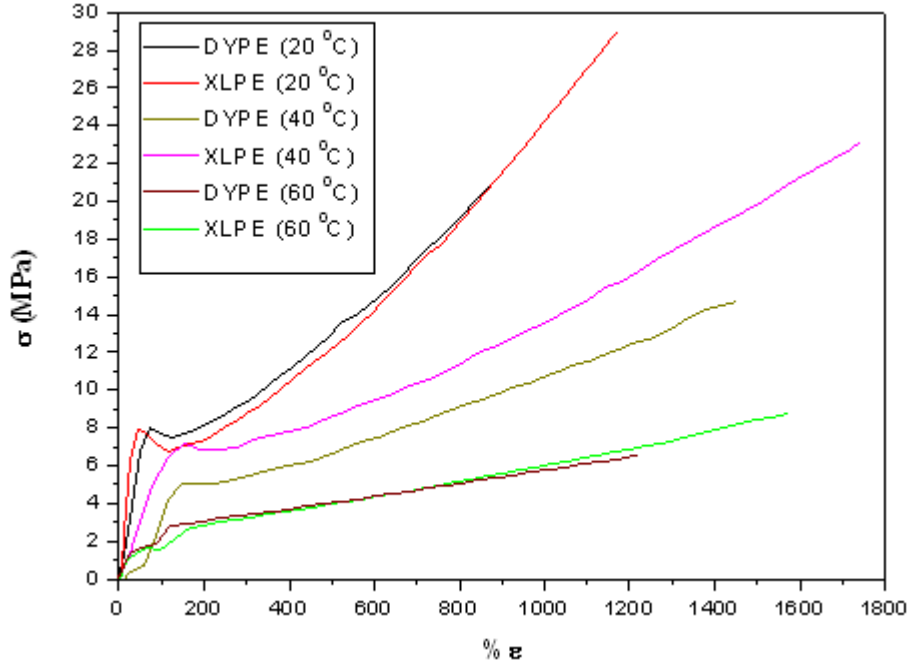
Uzama yüzde olarak polimer üzerindeki iki nokta arasındaki mesafenin değişmesinden hesaplanır.

— —

(4.25)

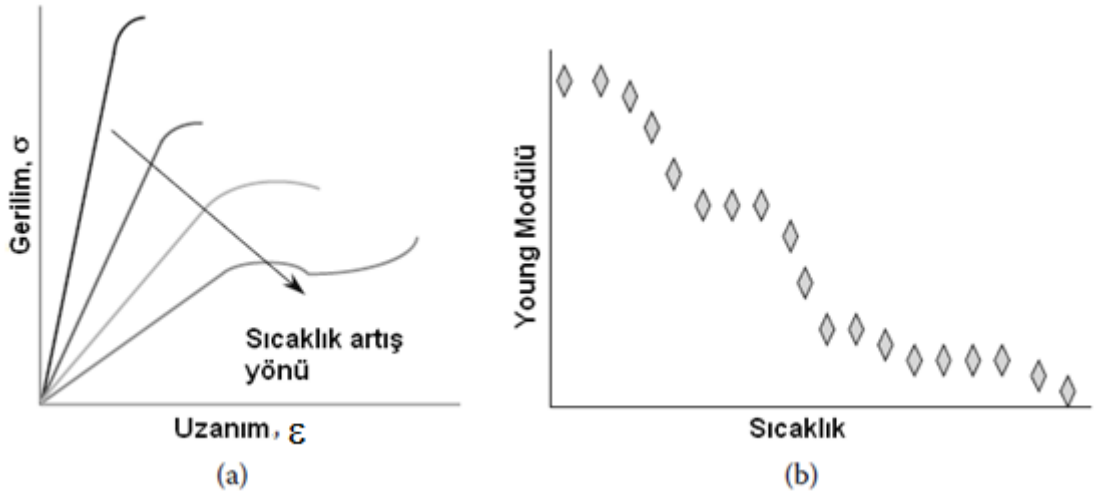
Buradaki L_0 -numunenin başlangıçtaki uzunluğu, L-son uzunluğudur.

Şekil 4.16'da mekanik gerilimin yüzde uzamaya bağlı grafiği çizilmiştir. Burada görüleceği üzere XLPE malzemeleri DYPE'ye nazaran, ölçüm alınan her üç sıcaklık için daha iyi dayanıklılık göstermektedir.

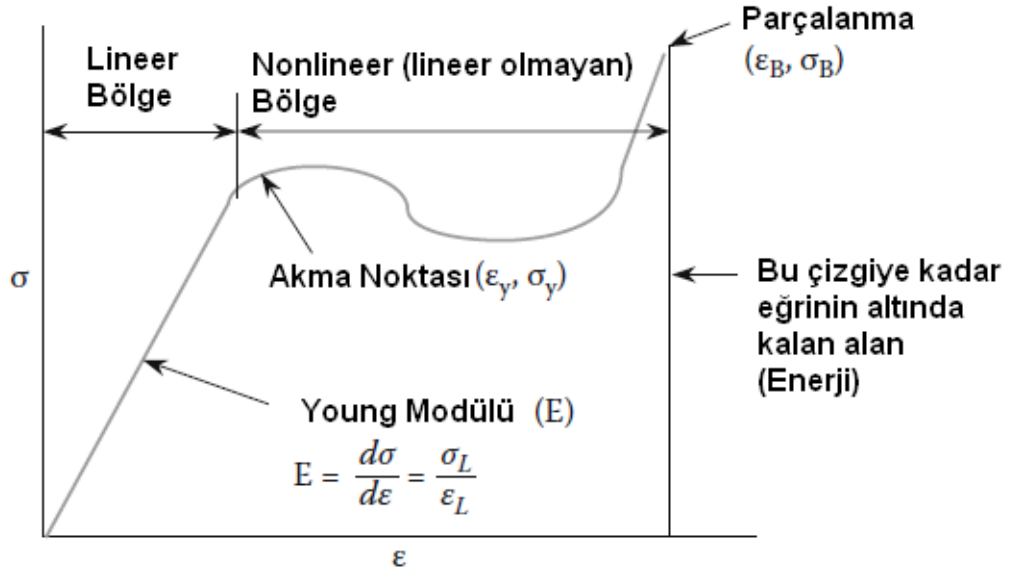


Şekil 4.16 DYPE ve XLPE malzemelerinin farklı sıcaklıklarda gerilimin yüzde uzanımına bağlılığı

Burada ilginç bir şekilde, test sıcaklığındaki artışla birlikte test malzemelerinin (XLPE ve DYPE) yapısına bağlı olarak eğrilerin hareketi gözlenmektedir (Şekil 4.16 ve Şekil 4.17.a). Açıkçası, sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen bu değişimi açıklayabilmek için, sıcaklığın fonksiyonu olarak malzemenin modülündeki değişim bize yol gösterir (Şekil 4.17.b).



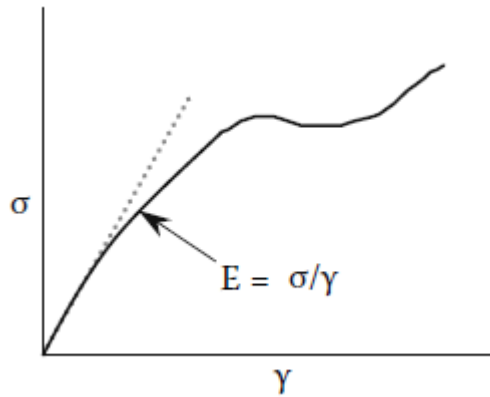
Şekil 4.17 (a) Gerilim-uzama eğrisindeki değişimin sıcaklığa bağlılığı, (b) Young modülünün sıcaklığa bağlılığı [13]



Şekil 4.18 Gerilim-uzama eğrisinin analizi [13]

Gerilim-uzama eğrisinin analiziyle malzemenin dayanıklılığı hakkında bilgiler elde ederiz. Malzemenin dayanıklılığı gerilim-uzama eğrisinin başlangıcındaki eğimi yani Young modülüyle ilişkilidir.

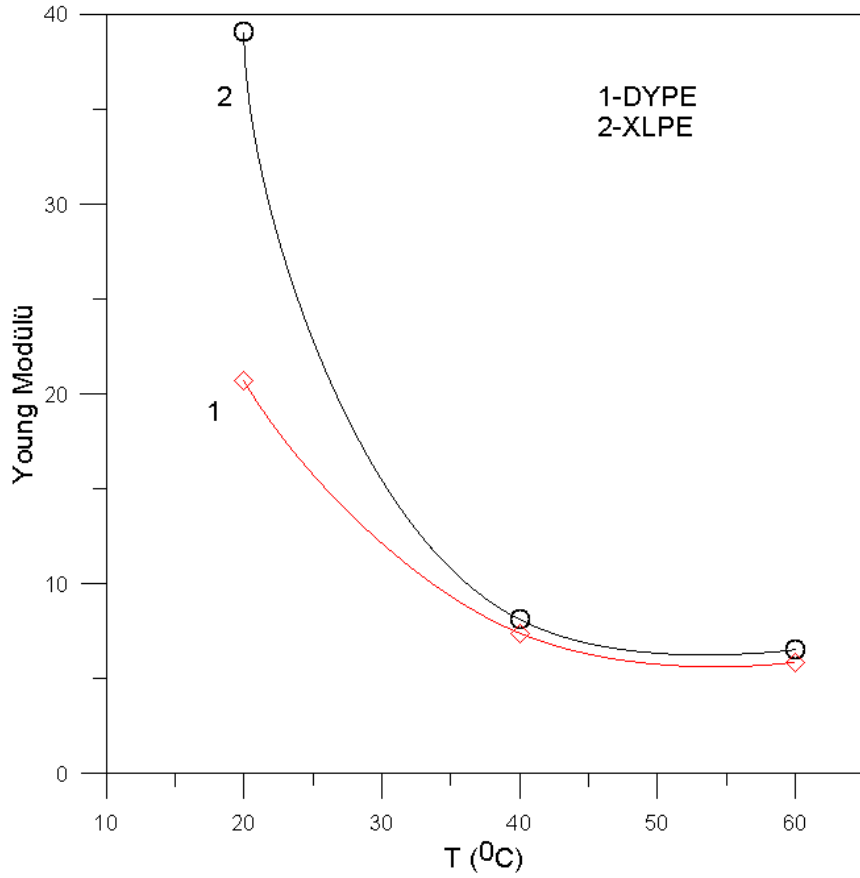
Malzemeye uygulanan gerilimle birlikte, malzeme deforme olmaya yani uzamaya başlar. Polimerlerin dayanımı üzerine yapılmış olan çoğu çalışmada Şekil 4.18'e benzer bir grafik görülebilmektedir. Bu eğri, belli bir sıcaklıkta malzemenin belli bir çekme hızıyla elde edilmektedir. Başlangıçta gözlenen doğrunun eğimi gerilim ile uzama arasındaki ilişkiyi vermekte, bu ise Young modülü olarak bilinen malzemenin dayanımını karakterize eden parametredir (Şekil 4.19) [13].



Şekil 4.19 Young modülü [13]

Şekil 4.16'deki deneysel veriler analiziyle, XLPE ve DYPE malzemeleri için mekanik dayanım özelliklerini incelediğimiz diğer grafikler çizilmiştir (Şekil 4.20, Şekil 4.21, Şekil 4.22 ve Şekil 4.23).

Malzemenin Young modülü değeri sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Malzemenin sıcaklığa bağlı olarak Young modülündeki değişim, uygulama alanında malzemenin yeterliliğini vermektedir. Kaynaklara göre, polimer malzemesi camsı geçiş sıcaklığı ile erime sıcaklığı arasındaki bölgede ısıtılacak olursa, Young modülünde nerdeyse 10 kat kadar bir azalma gözlemlendiği söylenmektedir [13].

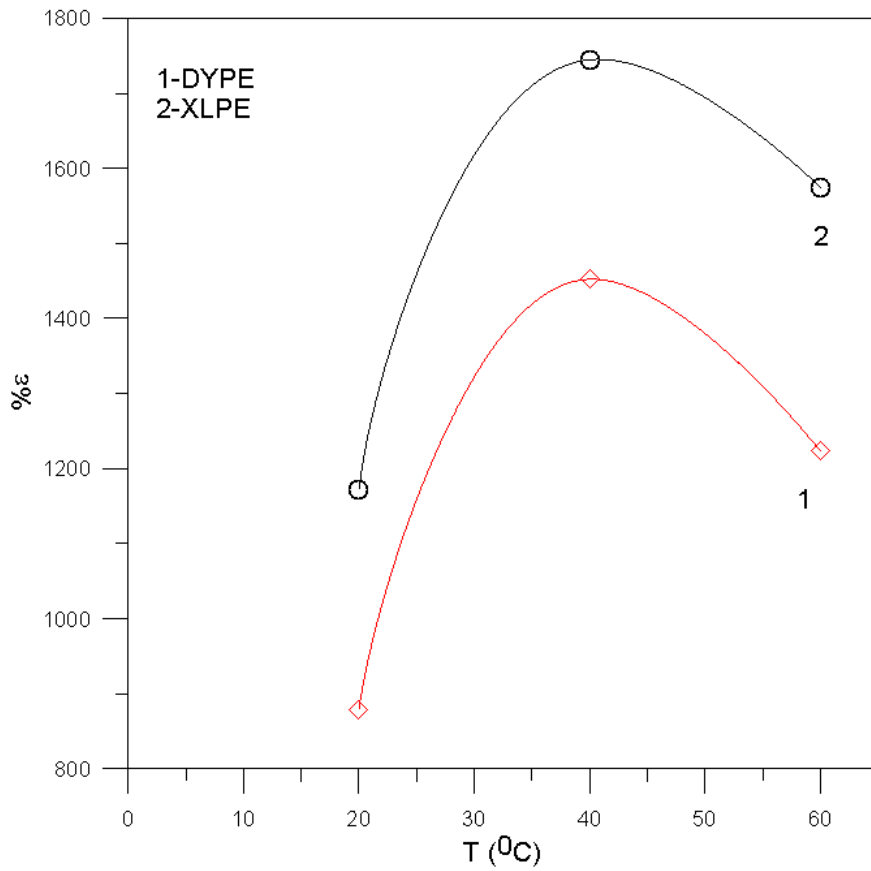


Şekil 4.20 DYPE ve XLPE malzemelerinin Young modülünün sıcaklığa bağlılığı

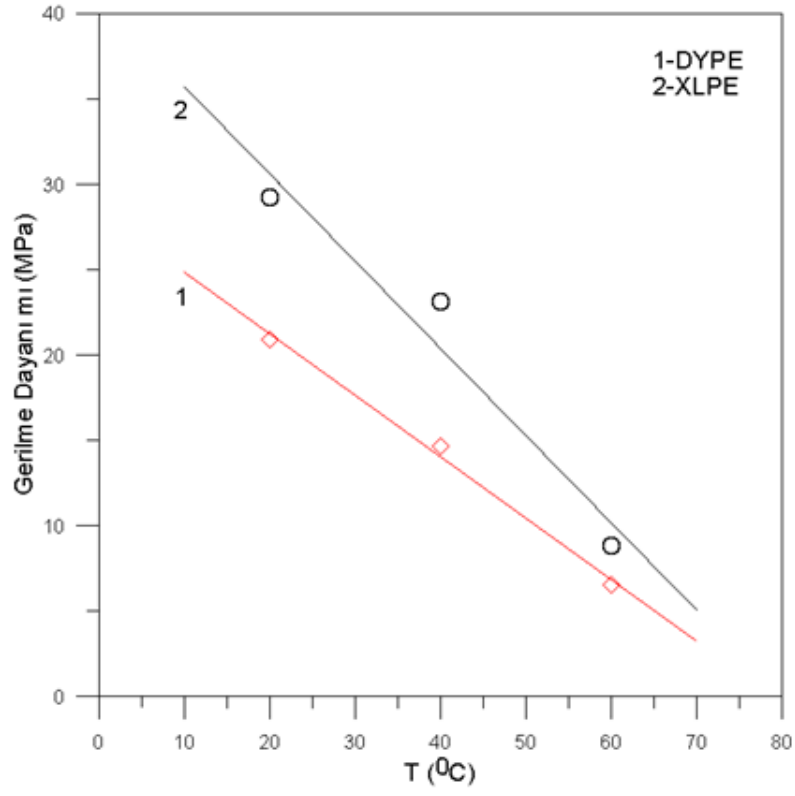
Bu tez çalışmasında ise, Şekil 4.20'den de görüleceği üzere Young modül değerleri sıcaklığa bağlı olarak azalmaktadır. Test sıcaklığı 20 °C'den 60 °C'ye çıkarıldığında DYPE'deki Young modülünün azalışı yaklaşık % 68.85 olurken, XLPE de ise bu değer % 83.3 olmaktadır. Şekil 4.20'den görüleceği üzere XLPE ve DYPE'deki bu azalış karakteristiği hemen hemen aynı olduğu gözlemlenmiştir.

Uzamanın sıcaklığa bağı olarak artması, camı geçi sıcaklığına yaklaştıkça amorf polimerlerde gözlenir. Benzer özellik, yarı kristal polimerlerde soğuk çekme sırasında ergime sıcaklığına artıkça görülür. Örneğin, YYPE 60 °C'de yaklaşık olarak % 1500 uzama gösterirken, 100 °C'de bu uzama % 3500'e kadar ulaşır [7].

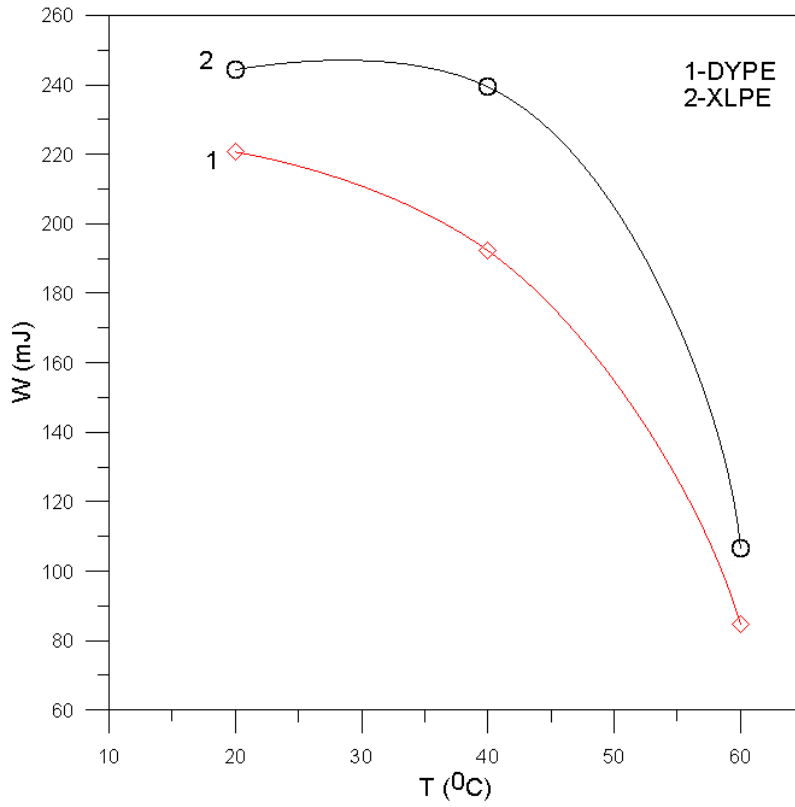
Bunlara ilaveten, Şekil 4.21'de XLPE ve DYPE malzemelerinde kopma anına kadarki yüzde uzama miktarı ile sıcaklık arasındaki ilişki incelenmiştir. Şekil 4.21'den de görüleceği üzere 60 °C'ye ulaşıldığında DYPE deki yüzdeli uzama miktarı % 1223,3 olurken, XLPE için bu değer % 1574,8 olarak ölçülmüştür. Bu değer nerdeyse YYPE için kaynaklarda [22] verilen değere yakındır.



Şekil 4.21 DYPE ve XLPE malzemelerinin kopmadaki yüzde uzamasının sıcaklığa bağılılığı



Şekil 4.22 DYPE ve XLPE malzemelerinin gerilme dayanımlarının sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 4.23 DYPE ve XLPE malzemelerinin kopmadaki iş fonksiyonunun sıcaklığa bağlılığı

En son olarak Şekil 4.22 ve Şekil 4.23’de XLPE ve DYPE numuneleri için sıcaklığa bağlı olarak gerilim dayanımları ile kopma anına kadar absorbe edecekleri enerji (iş)’nin grafiği çizilmiştir.

Test sıcaklığı 20 °C’den 60 °C’ye çıkarıldığında DYPE’deki gerilme dayanımının azalışı yaklaşık % 68.84 olurken, XLPE de ise bu değer % 69.92 olmaktadır. Bununla birlikte test sıcaklığı 20 °C’den 60 °C’ye çıkarıldığında gerilim-uzanım grafiğindeki eğrinin altında kalan alanın azalışı DYPE’de yaklaşık % 61.6 olurken, XLPE de ise bu değer % 65.24 olmaktadır.

Şekil 2.18’de açıklandığı gibi, malzemelerin kırılmadan veya kopmadan önce absorbe edebilecekleri en yüksek enerji miktarı, gerilim-uzama eğrisinin altında kalan alana eşittir. Bu gerilim-uzama eğrisinin şekli, polimer malzemesinin ne kadar gevrek (kırılgan), ne kadar zayıf veya sağlam olduğunu ifade eder. Sağlam polimerler yüksek düzeyde enerji absorbe edeceğinden yani kopması için gerekli enerji miktarı zayıf polimerik malzemeye göre daha fazla olduğundan, sağlam polimerik malzemelerde gerilim-uzama eğrisinin altında kalan alan dolayısıyla enerji miktarı o kadar yüksek olur.

Şekil 4.22 ve Şekil 4.23’de görüldüğü üzere XLPE malzemesi DYPE’ye nazaran dayanımı yüksek bir malzemedir. Bununla birlikte ölçüm alınan her sıcaklıkta mekanik dayanım özellikleri XLPE’nin daha iyi olmasına karşın, düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa geçtikçe özelliklerinde azalış hızı DYPE’ye göre daha hızlı olmaktadır.

4.2 YYPE Temelli Hazırlanan Kompozitlerin Dayanım Özellikleri

4.2.1 YYPE Temelli Hazırlanan Kompozitlerin Mekanik ve Elektrik Dayanım Özellikleri

Polimer malzemelerin yapısal mekaniği günümüzün derin araştırma konularından biridir. Yapısal elementlerin içinde farklı atom ve moleküllerin yan gruplar şeklinde zincirler boyunca uzaysal dağılımını (taktisite) değiştirmek fiziksel yöntemlerle mümkündür. Bunun faydalı bir şekilde yapılabilmesi için malzemenin yapısal değişimleri ile mekanik ve elektrik deformasyon özellikleri arasında ilişkiyi gösteren bir modele ihtiyaç vardır.

Klasik polimerler (özel olarak lineer poliolefinler) son 40-50 yıldır endüstride çeşitli alanlarda (sentetik boru, ambalaj teknolojisi, araba ve uçak sanayisinde yedek parçalar yapılması, orta ve yüksek gerilimli kablo endüstrisi vs.) kullanılmasına rağmen, klasik polimerlerin özellikleri bazı kullanım imkanlarını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle son yıllarda farklı yöntemlerle polimerlerin daha iyi özellikleri olan kompozit malzemeler yapılarak, elde edilen yeni malzemenin özelliklerinin incelenmesine gerek duyulmaktadır. Kaynaklarda poliolefinlerin özellikleri ve kullanılma teknolojisi hakkında çok sayıda çalışma vardır.

Fakat klasik polimerler için bile tüm etki mekanizmaları sonuna kadar incelenmemiştir. Farklı fiziksel ve kimyasal yöntemlerle özellikleri iyileşen (kararlı hale gelen) polimer malzemeleri kullanım ortamına bağlı olarak dış faktörlerin etkisiyle yıpranır. Mekanik kopma ve elektrik delinmesine kadar geçen sürede, gelişen fiziksel olayları atom ve moleküler seviyede incelenmesiyle yıpranma sürecinin engellemek (durdurmak veya hızlandırmak, geri döndürmek) çok önemlidir. Polimer malzemelerinde kopmaya ve delinmeye neden olan mekanik yükün ve elektrik geriliminin kritik değerlerinden küçük değerlerde yaşam süresini tahmin etmek mümkün olacaktır.

Kaynaklar incelendiğinde daha önceki çalışmalarda YYPE/Cam elyaf kompoziti dinamik-mekanik ve elektrik özellikleri için yıpranma süreçlerinin mekanizması termofluktuasyon mekanizmasına göre araştırılmamıştır [60], [61], [63], [64].

Bu bölümdeki çalışmalarımızın temel amacı, YYPE ve YYPE temelli cam elyaf takviyeli hazırlanan kompozitlerin için, mekanik ve elektrik yıpranmanın termofluktuasyon mekanizmasıyla oluşup oluşmadığını göstermektir.

Yukarıda söylenenler göz önüne alınarak bu bölümde klasik polimerlerden yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) ve inorganik (cam elyaf) katkılarla hazırlanan kompozitlerin (YYPE+Cam elyaf) mekanik ve elektrik dayanım özellikleri, yapı değişimleri deneysel olarak incelenmiş ve etki mekanizmaları netleştirilmiştir. Buna ilaveten YYPE ve YYPE temelli hazırlanan kompozitlerin mekanik ve elektrik dayanım özellikleri üzerinde yönlenmenin etkisi incelenmiştir.

Deneylerde hem saf YYPE hem de farklı yüzdeleri (% 0.1, % 0.2, % 0.3, % 0.5, % 0.7, % 1 ve % 5) toz şeklinde cam elyaf katkılanmış YYPE kompozitleri kullanılmıştır. Elyaf katkıları

küçük uzunlukta (1-3mm) parçalar şeklinde katılmıştır. YYPE'ne (1-3mm) uzunluğundaki cam elyaflar ezicilerde uzun süre dikkatlice ezilerek mekanik olarak karıştırılmış ve sıcak presleme (15 MPa, 135 °C, 10 dak.) yöntemi ile (50-100) kalınlıklı polimer filmleri yapılmıştır. Örnekler özel bıçaklarla kaşık şeklinde kesilerek deney şartlarına uygun hale getirildikten sonra mikrometre ile kalınlıkları ölçülüp, deney düzeneğine yerleştirilmiştir.

Bu deneysel çalışmalarda kullanılacak olan YYPE ve YYPE temelli hazırlanan kompozitlerin, mekanik ve elektrik gerilim sırasında kopma ve delinmeye kadar geçen sürede gelişen fiziksel olaylarını atom ve moleküler seviyede inceleyebilmek için, etki eden mekanik yükü ve elektrik gerilimi sabit tutan manivela cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.18 ve Şekil 3.20). Farklı E ve 'larda ve için yaklaşık 7-12 kere ölçüm yapılır ve ortalama değerler alınır.

Polimerik malzemelerin yapısı maddenin katı ve sıvı durumlarından farklıdır. Maddeleri oluşturan yapı taşları yani atom ve molekülleri 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 makro moleküle ait olan iyonik karşılıklı etkileşimle oluşur. Yüksek moleküllü birleşmeler ise tüm bu bağları içermektedir.

Polimerlerde ana zinciri (makro molekülleri) oluşturan atom ve moleküller birbirleriyle kimyasal (kovalent) bağlarla etkileşirken, bu ana zincirlerin birbirleri arasındaki etkileşim moleküller arası (Van der Waals, Hidrojen, π -kompleks oluşumu, vs.) bağlarla oluşmaktadır. Bu bağların değerleri çeşitli kaynaklarda mevcuttur: kimyasal bağlar \approx 100 kJ/mol; moleküller arası bağlar \approx 0.1-1 kJ/mol; hidrojen bağı \approx 1-50 kJ/mol değerinde olmaktadır.

Elyafarla takviye edilmiş olan polimerik esaslı kompozitlerin yapısında, elyaflar ile polimerlerin ana zincirleri veya yan zincirleri arasında karşılıklı etkileşimler olmaktadır. Katkıların polimerlerle arasında kimyasal bağlar meydana gelir ve ağ yapıları oluşur. Böyle bağlar kuvvetli olduğundan, polimer malzemesi ısıtılınca kırılması ve parçalanması zorlaşır. Bu tip polimerler daha yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılınca, tüm polimer tersinmez bir şekilde ısıl olarak bozunur.

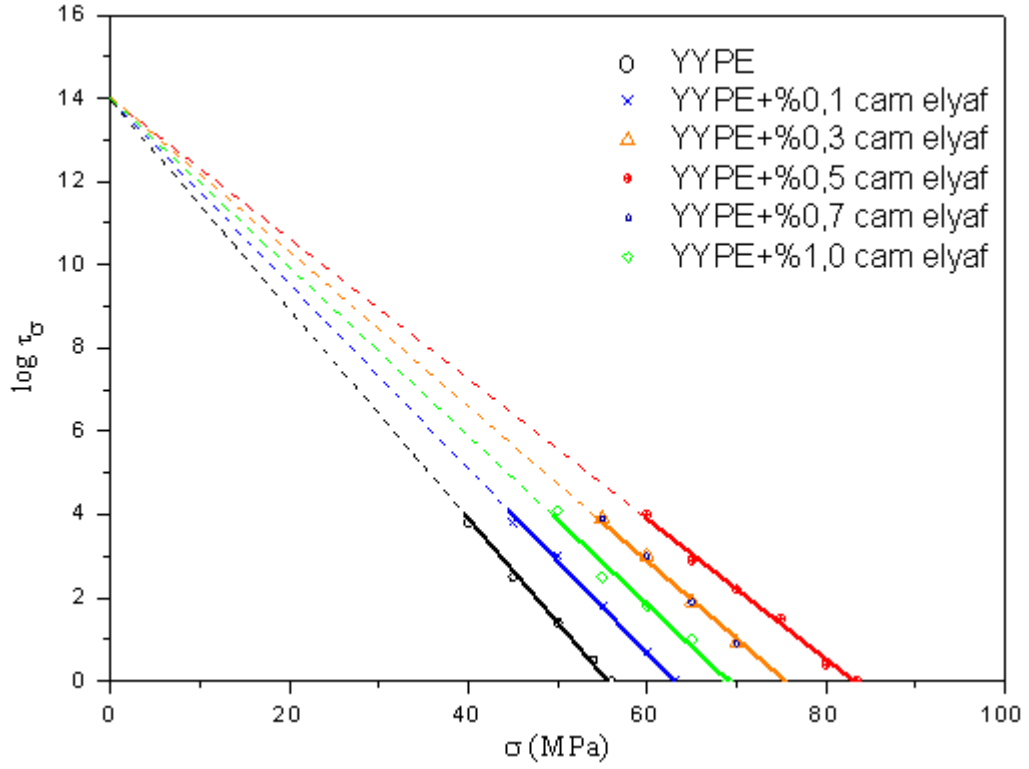
YYPE temelli hazırlanan kompozitlerin mekanik ve elektrik dayanım özelliklerini belirlemek için öncelikle, katkı yapılan malzemenin optimum özellikleri veren katkı oranını belirlemek son derece önemlidir. Bu optimum katkı oranının belirlemek için YYPE malzemesine (% 0.1, % 0.2, % 0.3, % 0.5, % 0.7, % 1 ve % 5) oranlarında toz şeklinde cam elyaf katkılanmış YYPE kompozitleri kullanılmıştır. Hazırlanan YYPE ve farklı katkı oranlarındaki (YYPE+Cam elyaf) kompozit malzemesinin oda sıcaklığında (yaklaşık olarak 293 K) mekanik ve elektrik yaşam sürelerinin (ve 'nin) mekanik gerilim (σ) ve elektrik gerilimine (E) bağıllığı çizilmiştir (Şekil 4.24 ve Şekil 4.25).

Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'den görüldüğü üzere, YYPE+cam elyaf kompozit yapımında kullanılan cam elyaf katkısının % 0.5 değerinde, kompozitin mekanik ve elektrik dayanım özelliklerinin optimum olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla YYPE temelinde hazırlanan YYPE+cam elyaf kompozit malzemesinde mekanik ve elektriksel yıpranma süreçlerini incelemek % 0.5 cam elyaf katkılı kompozit malzemesi kullanılmıştır.

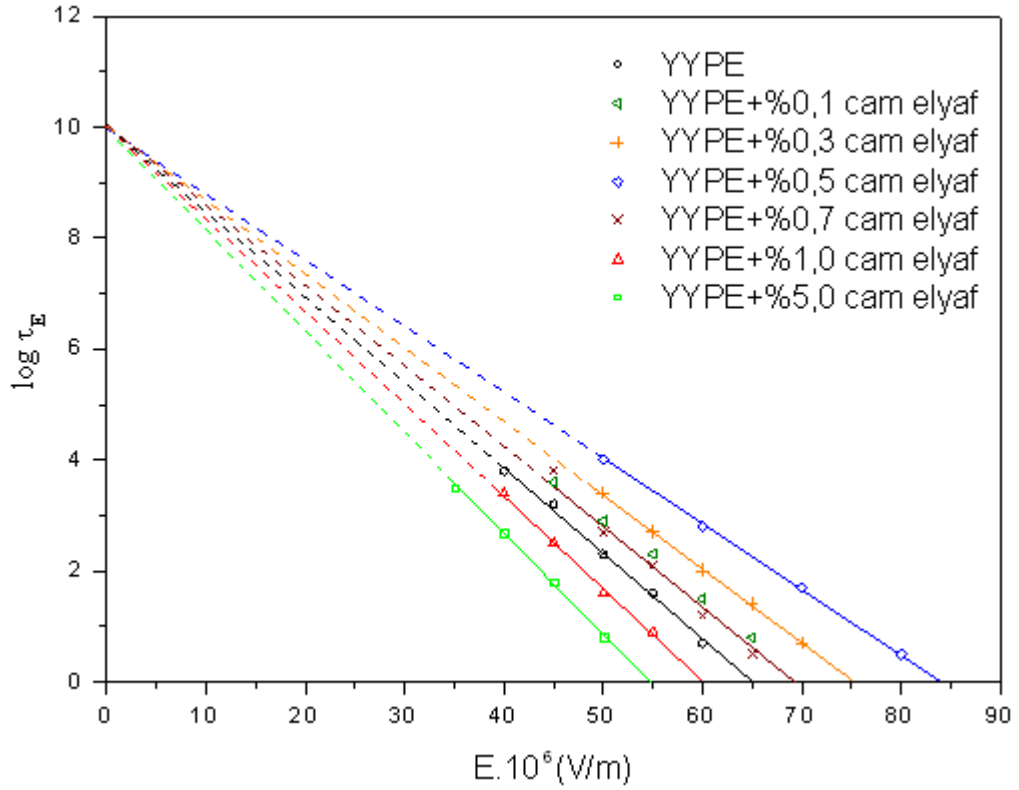
Şekil 4.26, Şekil 4.27, Şekil 4.28, Şekil 4.29'de optimum özelliğe sahip olan kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesinin sabit sıcaklıklar (293 K, 223 K, 203 K ve 183 K) altında mekanik ve elektrik yaşam sürelerinin (ve 'nin) mekanik gerilim (σ) ve elektrik gerilimine (E) bağıllığı grafikleri verilmiştir.

Bu grafiklerin elde edilebilmesi için manivela mekanizması kullanılmıştır (Şekil 3.17). Burada daha önceki kısımlarda da belirtildiği üzere , manivela kolunun polimer örneğinin kesit alanıyla uygun olarak değişimi ile deneysel ölçüm boyunca sabit kalmaktadır. Deneysel sonuçlar ile 'nin 'ye ve $10^3/T$ 'ye bağlı grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.26 ve Şekil 4.28).

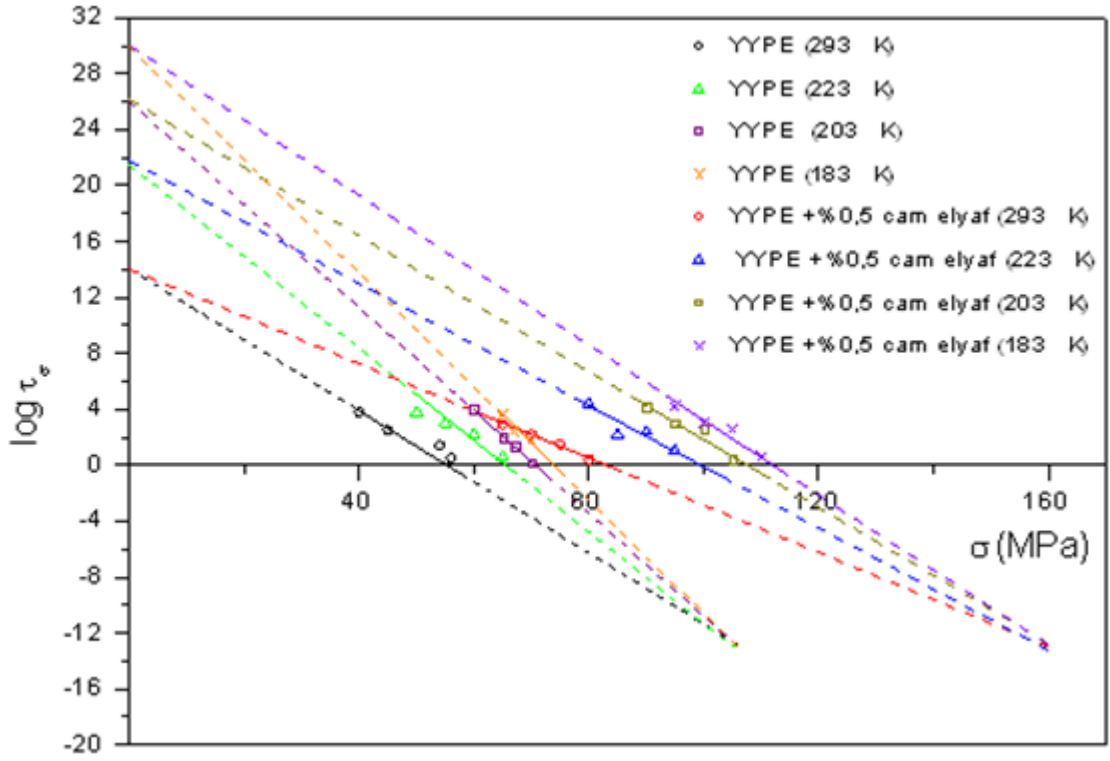
Elektrik alan altında ani delinme ve yaşam sürelerinin tayini, incelemek için özel bir elektrik hücresi kullanılmıştır (Şekil 3.19). Presten daire biçiminde alınan kompozit malzemesinin kalınlıkları ölçüldükten sonra deney düzeneğindeki iki elektrot arasına yerleştirilmektedir. Deney düzeneğine yerleştirilen kompozit malzemesini elektrik alan altında farklı sıcaklıklarda delerek, deneysel sonuçların analizi için 'nin E'ye ve $10^3/T$ 'ye bağlı grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.27 ve Şekil 4.29).



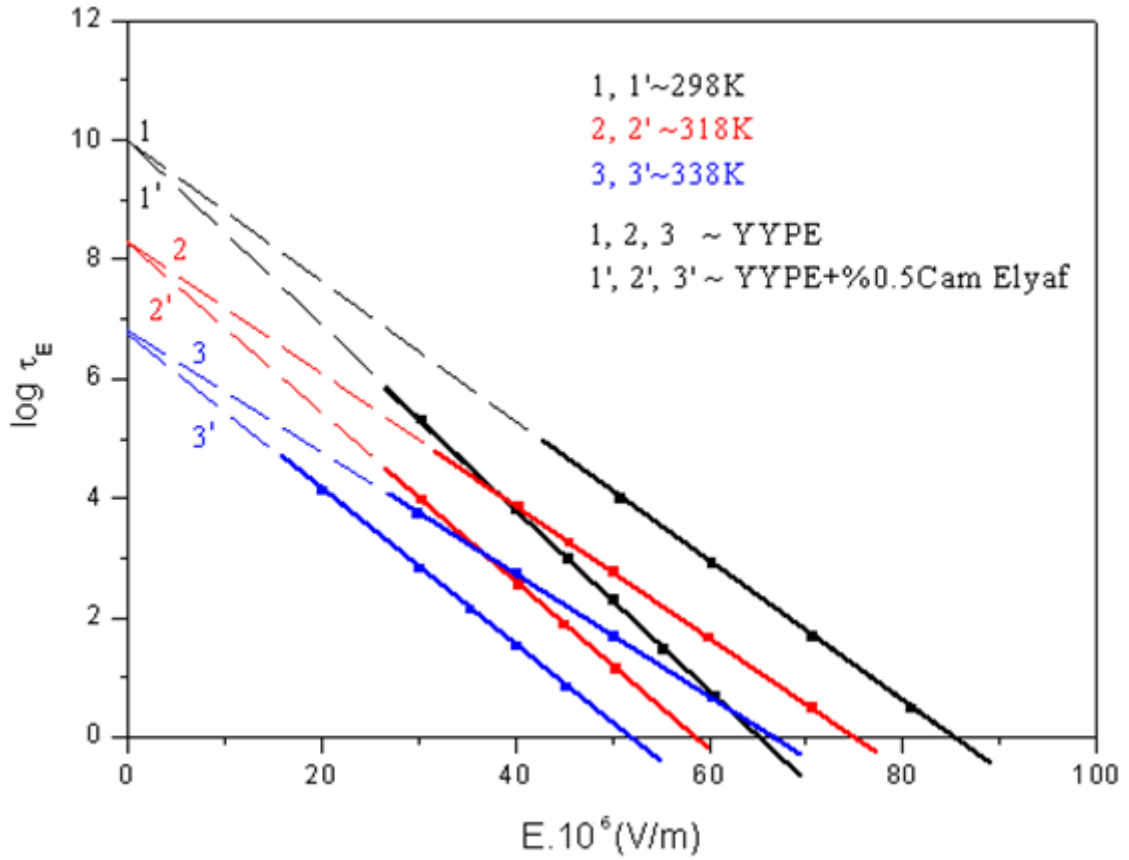
Şekil 4.24 YYPE ve farklı katkı oranlarındaki (YYPE+Cam elyaf) kompozit malzemesinin oda sıcaklığında (yaklaşık olarak 293 K) τ_{σ} grafiği



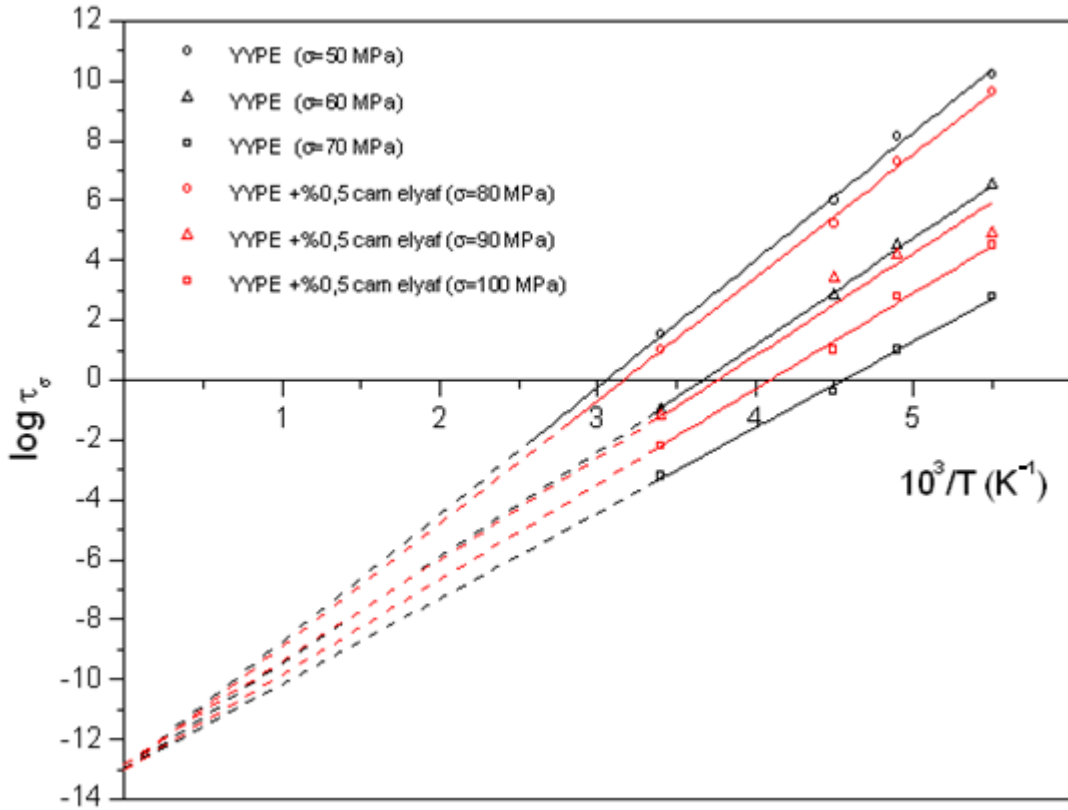
Şekil 4.25 YYPE ve farklı katkı oranlarındaki (YYPE+Cam elyaf) kompozit malzemesinin oda sıcaklığında (yaklaşık olarak 293 K) τ_E grafiği



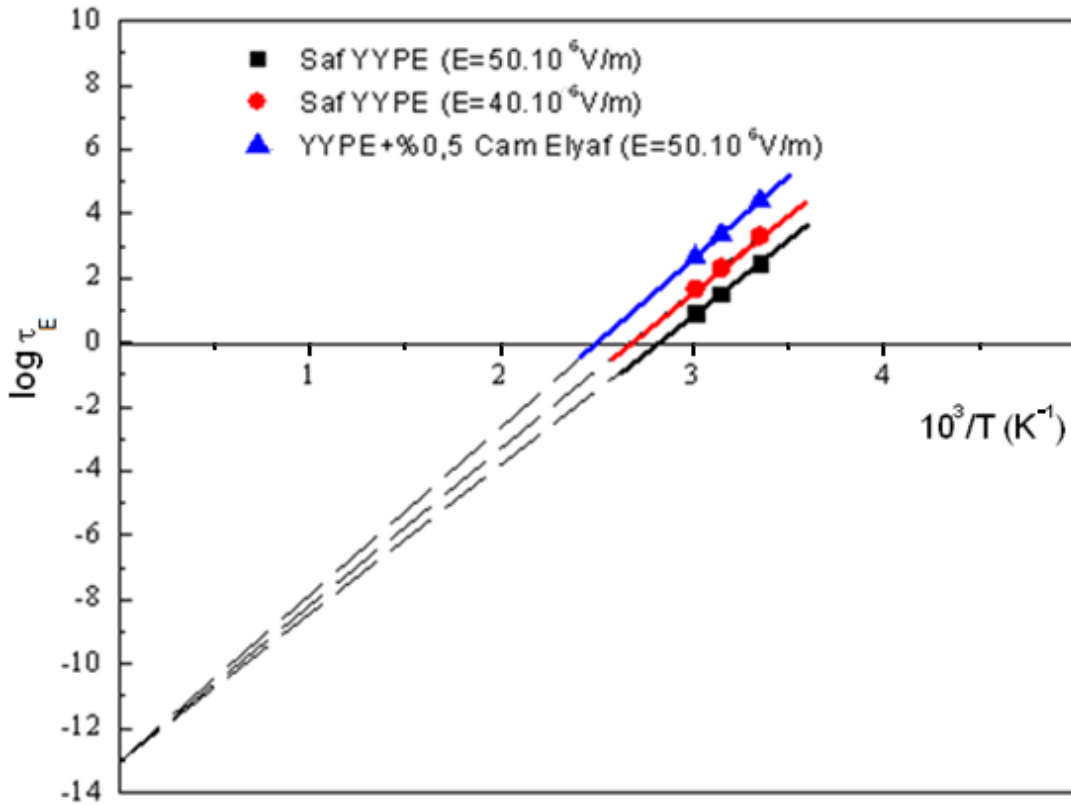
Şekil 4.26 YYPE ve (YYPE+% 0.5Cam elyaf) kompozit malzemesinin farklı sıcaklıklarda τ_{σ} grafiği



Şekil 4.27 YYPE ve (YYPE+% 0.5Cam elyaf) kompozit malzemesinin farklı sıcaklıklarda τ_E grafiği



Şekil 4.28 YYPE ve (YYPE+% 0.5Cam elyaf) kompozit malzemesinin farklı mekanik gerilim (σ) altında $\tau_{\sigma} \cdot 10^3 / T$ grafiği



Şekil 4.29 YYPE ve (YYPE+% 0.5Cam elyaf) kompozit malzemesinin farklı elektrik gerilim (E) altında $\tau_E \cdot 10^3 / T$ grafiği

Elde edilen verilerin termofluktasyon mekanizmasına uygun olarak incelenmesi için (3.17), (4.5), (4.6) ve (4.7) denklemlerinde yapıya duyarlı (τ_0 ve U_0, W_0) ve yapıya duyarsız (τ_0, U_0, W_0) mikro parametrelerin değişimlerine bakılmıştır.

Deneysel yöntemlerle Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'den kompozit (YYPE+%0,5 cam elyaf) malzemesinde τ_0 değerinin olduğu gibi bir sabite eşit olduğu görülmüştür. Bu sabit, atomların denge etrafında titreşiminin periyodu 10^{-13} s olmaktadır. Deneysel olarak alınmış bu değer, katılar ve sıvılar için teorik olarak hesaplanmış olup 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 kT 'ye eşittir. Eğer sıcaklık titreşiminin kuantum enerjisini ϵ — atomun ortalama titreşim enerjisine eşitlesek,

$$\epsilon = kT \quad (4.26)$$

$$\epsilon = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (4.27)$$

elde edilir. Burada, m , ω , x değerlerini kullanarak 300 K için hesaplandığında 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 bozular. Bu bozunmalar sırasında periyodik olan titreşimin ortalama genliği artar ve onun enerjisi titreşimin enerjisinden çok büyük olabilir. Bu olay fluktasyon olarak adlandırılır.

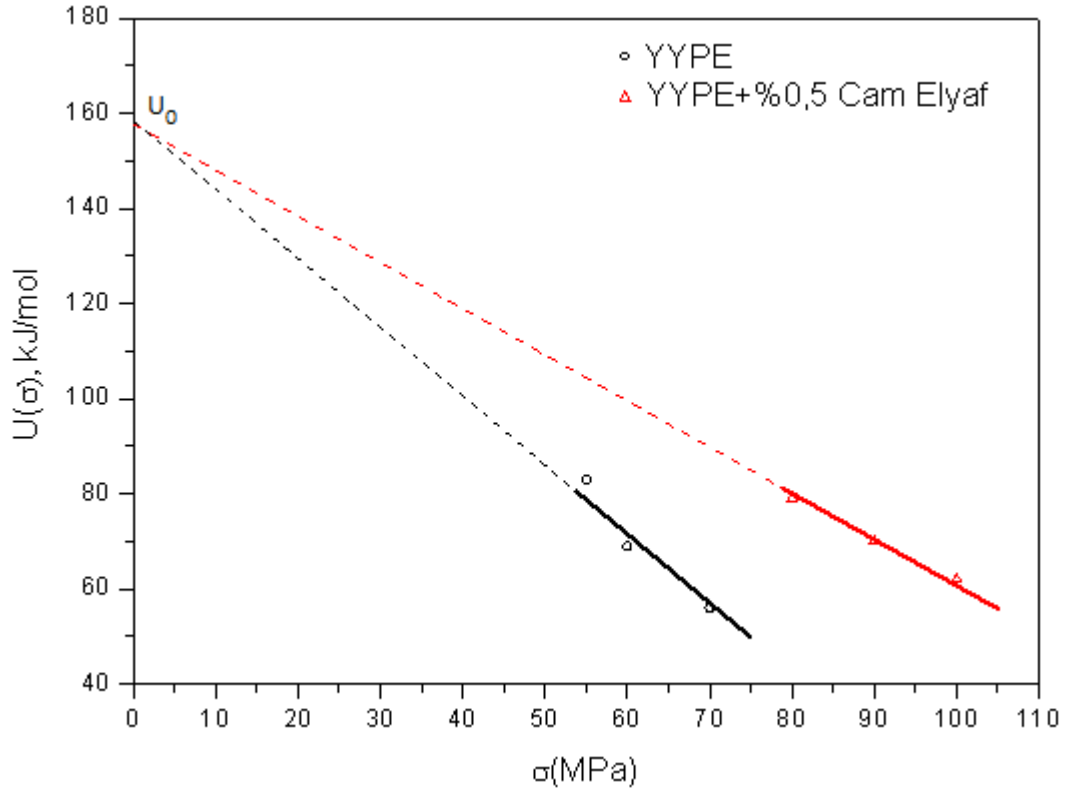
Deneysel sonuçlara göre kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesi için de termofluktasyon yıpranması geçerlidir. Gerçektende τ_0 , U_0, W_0 ve bunların tersleri olan τ_0^{-1} , U_0^{-1}, W_0^{-1} çarpanları (Boltzman faktörleri olarak da adlandırılır) farklı termofluktasyon süreçlerini açıklayabilmek için kullanılır. Boltzman faktörü buharlaşma, difüzyon, kimyasal reaksiyonların gelişmesi, vb. gibi süreçleri yönlendirir. Mekanik ve elektrik yıpranma olaylarında, Boltzman faktörü

(3.17) ve (4.5) denklemlerinde bulunduğu için mekanik ve elektrik özelliklerinin fiziksel doğasını açıklayabiliriz.

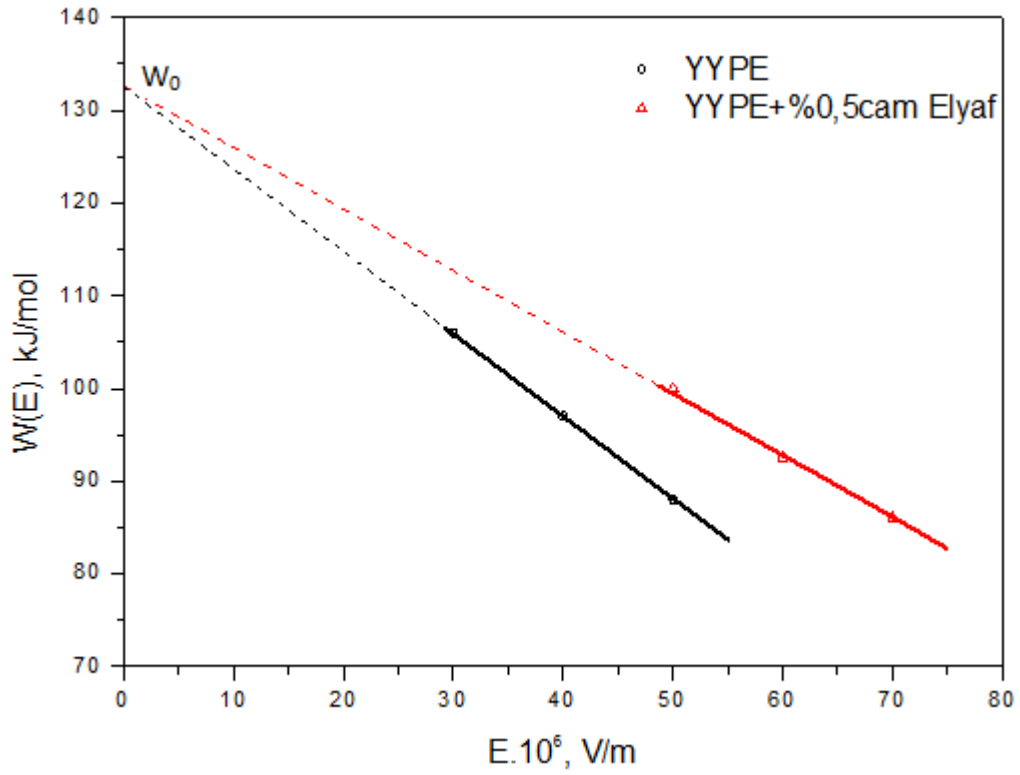
Bu olayların her birinde sıcaklık enerjisi maddeyi oluşturan atomlar ve moleküller arasında (atom-molekül sistemleri) eşit dağılmamıştır. Bu heterojen dağılım, kaotik ısısal hareketlilik nedeniyle oluşmaktadır. Böylece Boltzman faktörünün karakterine dayanarak polimerlerin mekanik ve elektrik gerilimlerinin etkisi altında yaşam süreleri için (3.17) ve (4.5) denklemlerinde yıpranma sürecinin 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 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 () bir serbestlik derecesine düşen ortalama sıcaklık enerjisine () oranı yani yıpranma sürecinin gelişme hızını gösterir.

Kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesi için Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'da mekanik ve elektrik yıpranmanın aktivasyon enerjisinin mekanik ve elektrik gerilimine bağlılık grafiği gösterilmiştir.

Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'deki çizilmiş olan doğruların eksenini kestiği noktalardan U_0 ve W_0 mekanik ve elektrik yıpranmanın aktivasyon enerjilerini, doğruların eğiminden ise ve yapıya hassas parametreleri bulunmuştur (Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3).



Şekil 4.30 YYPE ve (YYPE+% 0.5Cam elyaf) kompozit malzemesinin kopma aktivasyon enerjisinin σ 'ya bağılılığı



Şekil 4.31 YYPE ve (YYPE+% 0.5Cam elyaf) kompozit malzemesinin elektrik delinme aktivasyon enerjisinin E 'ye bağılılığı

Çizelge 4.2 YYPE ve (YYPE+Cam elyaf) kompozit malzemesinin mekanik dayanım parametreleri

Örnekler			U_0 , kJ/mol	γ , kJ/mol (MPa) ⁻¹	
YYPE	55	10 ⁻¹³	158	1,44	1
YYPE+%0,1 Cam Elyaf	63	10 ⁻¹³	158	1,26	63
YYPE+%0,3 Cam Elyaf	75	10 ⁻¹³	158	1,05	6500
YYPE+%0,5 Cam Elyaf	83	10 ⁻¹³	158	0,95	74700
YYPE+%0,7 Cam Elyaf	75	10 ⁻¹³	158	1,05	6450
YYPE+%1,0 Cam Elyaf	69	10 ⁻¹³	158	1,15	960

Çizelge 4.3 YYPE ve (YYPE+Cam elyaf) kompozit malzemesinin elektrik dayanım parametreleri

Örnekler	$E \cdot 10^6$, V/m		W_0 , kJ/mol	$\cdot 10^{-6}$, kJ/mol (V/m) ⁻¹	S $E=55 \cdot 10^6$, V/m
YYPE	65	10 ⁻¹³	132,5	0,88	40
YYPE+%0,1 Cam Elyaf	70	10 ⁻¹³	132,5	0,82	130
YYPE+%0,3 Cam Elyaf	75	10 ⁻¹³	132,5	0,77	5500
YYPE+%0,5 Cam Elyaf	84	10 ⁻¹³	132,5	0,66	3200
YYPE+%0,7 Cam Elyaf	70	10 ⁻¹³	132,5	0,82	120
YYPE+%1,0 Cam Elyaf	60	10 ⁻¹³	132,5	0,94	6
YYPE+%5,0 Cam Elyaf	55	10 ⁻¹³	132,5	1,04	1

Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi, Denklem (4.5) ve Denklem (4.6)'ya göre ve malzemenin yıpranmasına (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 ve yaklaşık olarak atomun hacmine eşittir. Ancak deney sonuçlarına göre her zaman olmaktadır. Yaklaşık olarak tüm atomların hacimleri aynı olduğundan farklı ve aynı YYPE ve kompozit (YYPE+%0,5 cam elyaf) malzemesi için 'nın değerleri aynı olmalıdır. Yani ve parametreleri yapıya duyarsız gibi görünmektedir. Deneysel sonuçlara göre, her bir numune için ve farklıdır. ve 'nın değişimi ve E 'nin değişimi ile ters orantılıdır. Orantı katsayıları (3.17) ve (4.5) denklemlerden ve düzenlersek,

$$- \quad - \quad (4.28)$$

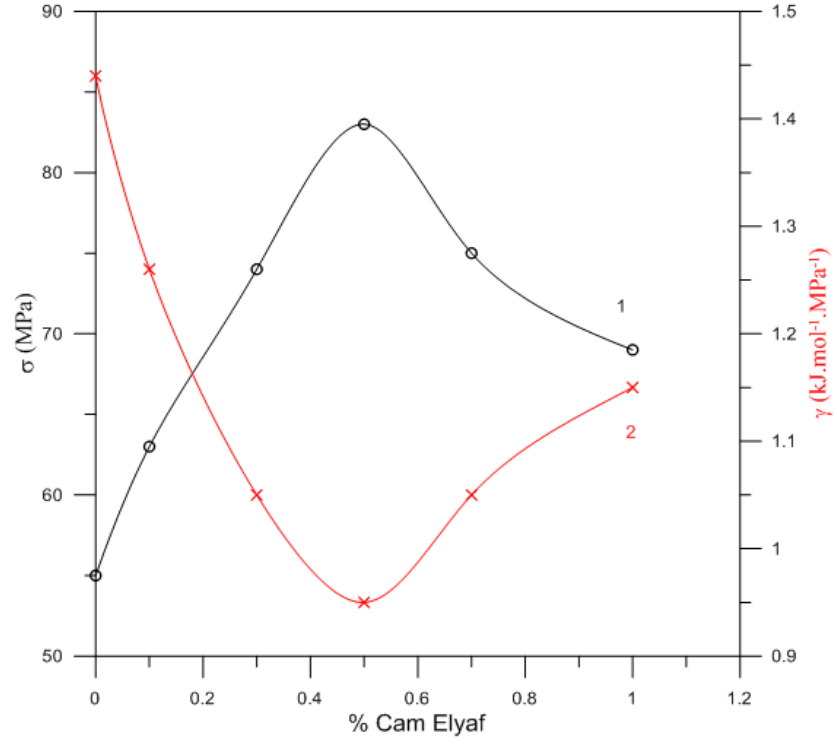
$$- \quad - \quad (4.29)$$

olarak bulunur.

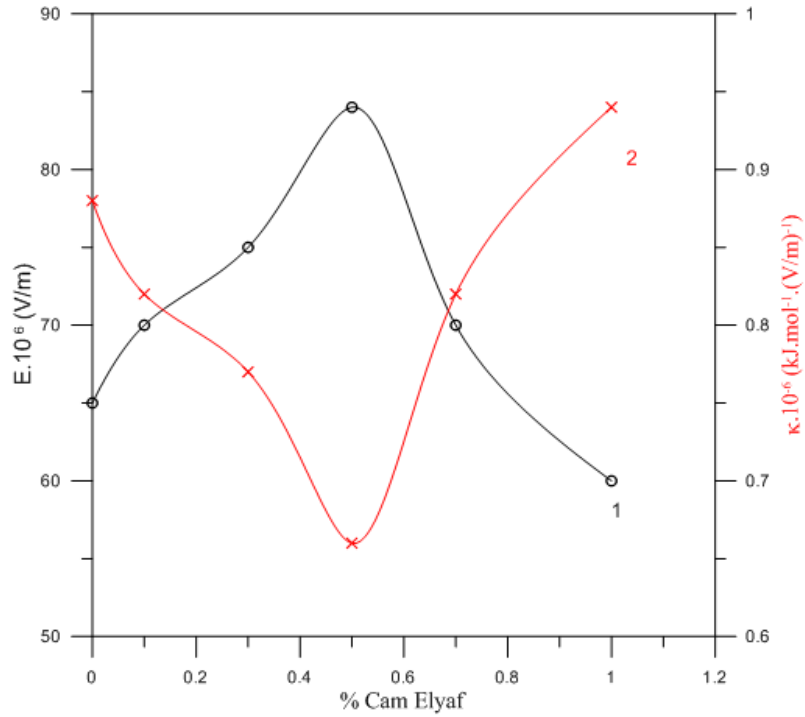
Sabit bir sıcaklıkta parantez içindeki parametreler de sabit olduklarından dolayı $-$ ve $-$ alınır.

ve $'$ 'nin değerleri küçük olunca teorik dayanım değerine yaklaşmış olunur. Yıpranmanın mekanizması statik yaklaşım yorumuna göre olmaktadır. Yapıya duyarlı ve $'$ 'nin değerlerinin küçük olması malzemenin yapısının homojen olduğunu gösterir.

Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'de görüldüğü gibi kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesi için hesaplanan ve $'$ 'nin değerleri diğer katkı oranlarına göre daha küçüktür. Öyle ki YYPE'ne göre kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesinin ve değeri, sırasıyla %34 ve %25 kadar azalmıştır. Bu ise kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesinin yapısındaki heterojenlik azalmış olduğunun göstergesi olup, bu nedenle YYPE'ye nazaran mekanik ve elektrik dayanım artmıştır. Öyle ki, YYPE'ne göre kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesinin $\tau_{E,\sigma}$ için ve değerleri, sırasıyla % 50,9 ve % 29,2 oranlarında artmıştır.



Şekil 4.32 YYPE ve (YYPE+Cam elyaf) kompozit malzemesinde sabit zaman aralığında (τ_σ için), (1) mekanik gerilimin (σ) ve (2) yapıya hassas (γ) 'nın % cam elyaf oranına bağlılığı



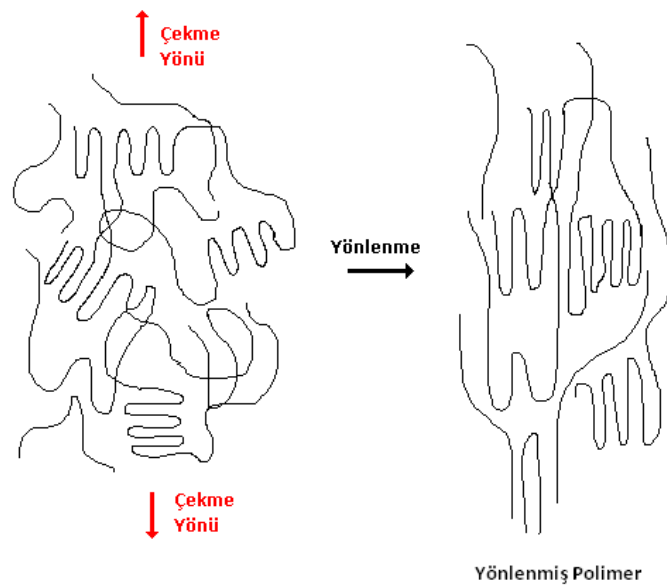
Şekil 4.33 YYPE ve (YYPE+Cam elyaf) kompozit malzemesinde sabit zaman aralığında (τ_E için), (1) elektrik geriliminin (E) ve (2) yapıya hassas (κ) 'nın % cam elyaf oranına bağlılığı

4.2.2 YYPE Temelli Hazırlanan Kompozitlerin Mekanik ve Elektrik Dayanım Özellikleri Üzerinde Yönlenmenin Etkisi

Polimerik bir malzemenin yapısını değiştirmenin en yaygın yöntemlerinden birisi işlem sırasında malzemeyi iki ucundan tutarak çekerek gerdirmektir. Bu polimerik malzemenin zincirlerini ve moleküler yapısını yönlendirir. Yönlendirme polimer zincirlerinin birbirlerine paralel olacak biçimde düzenlenmeleri anlamına gelen bir kavramdır. Yönlenme çoğunlukla polimerik fiber, film ve köpüklerde gözlenir. Eğer erimiş bir polimer soğutulursa, gelişigüzel yönlenmede amorf veya kristalin katı yapı oluşur. Katılaşma sırasında, polimerik malzeme çekilirse, çekme yönünde polimer zincirleri birbirlerine yaklaşır ve yönlenir (Şekil 4.34). Yönlenmenin oluşabilmesi için yapı içinde zincirlerin belli bir hareketliliğe sahip olması gerekir. Bu nedenle yönlenme amorf bölgeler üzerinden olur. Yönlenmeyle polimer zincirleri zincirler arası etkileşimler artarak kristallik oranı yükselir [64], [65], [66]. Dolayısıyla yönlenmenin temel etkileri,

- zincirler birbirine yaklaşır,
- zincirler arası ikincil etkileşimler artar,
- polimerik malzemenin kopma gerilimi gibi mekanik özellikleri iyileşir,
- kristal oranı yükselir,

şeklinde sıralanabilir.



Şekil 4.34 Yönlenmiş polimer

Bununlar birlikte, yönlendirilmiş polimerik malzeme test sırasında anizotropik özellikleri gösterir. Yani yönlenme ile genellikle çekme yönünde ısı ve mekanik dayanıklılık artarken, dik eksen yönünde azalır. Diğer taraftan, yönlendirilmiş polimerik malzemenin yönlendirme yönündeki birim uzunluk başına uzaması, dik eksen yönündekinden daima daha küçüktür. Yönlenme üç şekilde yapılır.

a) Soğuk Çekme: Camı geçiş sıcaklığının altında yapılan çekmedir. Bu tür çekmede ya kristalin bölgelerin kısmen erimesi, ya da mekanik enerjinin ısı enerjisine dönüşüp, hareketlilik için yeterli ısı sağlanmasıyla yönlenme oluşur.

b) Sıcak Çekme: Genellikle T_g 'nin hemen üzerinde polimerik malzeme çekilerek yönlenme sağlanır. Daha sonra hemen soğutma ile yönlenme korunur. Sıcaklığın çok yükselmemesine dikkat edilmelidir, çünkü çok fazla hareketlilik yönlenmeyi bozar. Kauçuklarda vulkanizasyonla yapıldığı gibi, bazı durumlarda yönlenme sağlandıktan sonra yapılacak çapraz bağlanma ile yönlenme korunabilir.

c) Islak Çekme: Özellikle T_g 'den önce bozulan polimerlerin yönlendirilmesi için uygulanan çekme yöntemidir. Burada, malzeme önce sıvı ile şişirilip plastikleştirilir, çekme ile zincirler yönlendirilir ve daha sonra uzaklaştırılarak kalıcı yönlenme sağlanır [9].

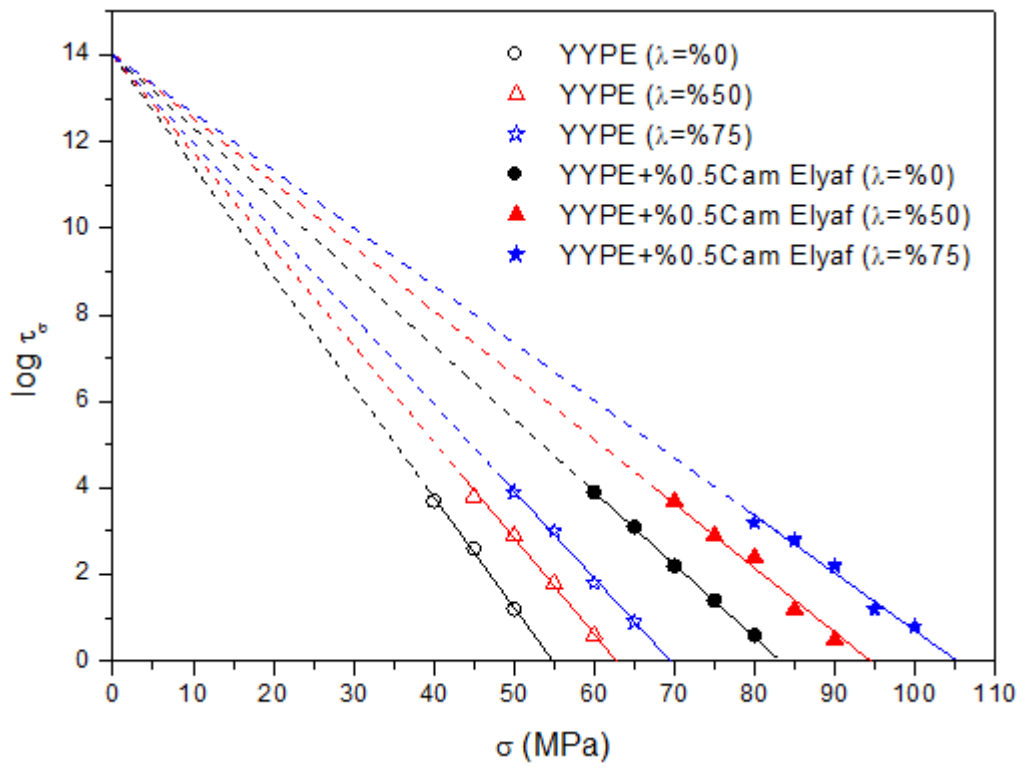
Polimerlerin yönlenme ile dayanımlarının artması, sadece fabrikasyon sırasında değil aynı zamanda deformasyon sırasında da meydana gelir. Bu durum, elastik haldeki polimerik malzemelere gerilim uygulandığında gözlenir [2].

Bu bölümde, önceki kısımda incelenen optimum özelliklere sahip olan YYPE+%0,5cam elyaf kompozit ve YYPE malzemesinin yönlenme işleminin ardından mekanik ve elektrik dayanım özelliklerinin değişimi incelenmiştir. Böylece yönlenme işleminin bu malzemelerin deformasyon süreçlerini termofluktuasyon mekanizmasına göre nasıl etkilediği açıklanabilmektedir.

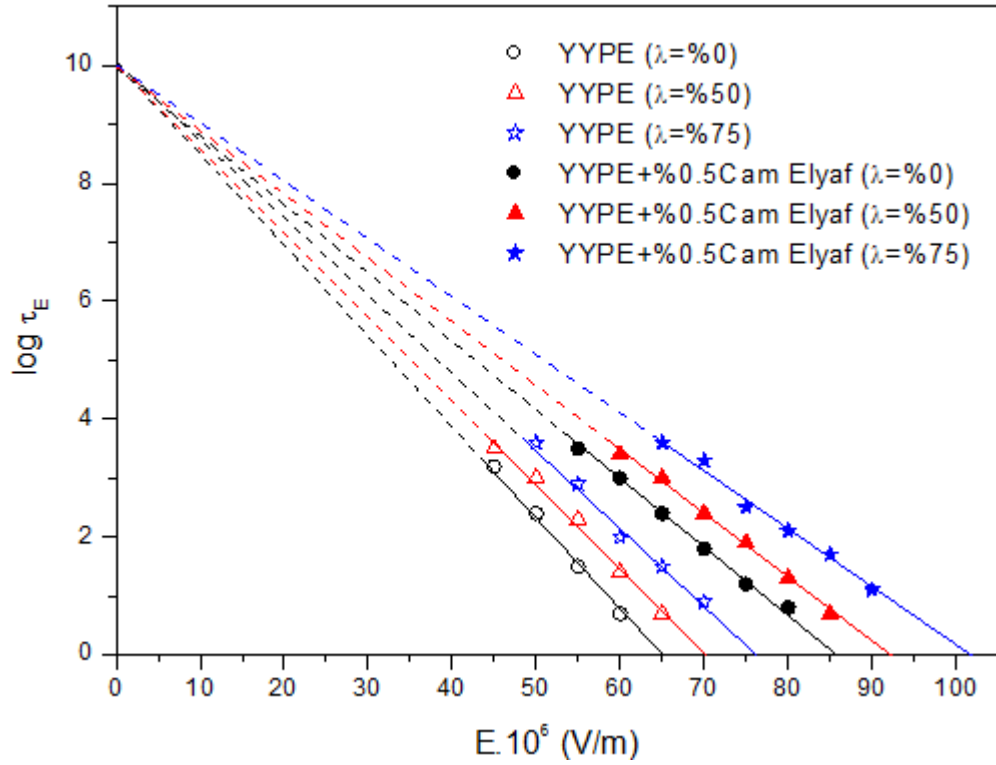
Bu amaç doğrultusunda yönlenmeden sonra mekanik ve elektrik defomasyon süreçleri ile ilgili deneylerde kullanılacak olan YYPE ve YYPE+% 0.5 cam elyaf kompozit malzemesi, bir önceki kısımda bahsedildiği gibi hazırlanmıştır. Hazırlanan malzemeler öncelikle 353 K sıcaklıkta 30 dakika bekletilmiş, ardından belli oranlarda $\lambda=50$ ve $\lambda=75$ oranlarında çekilmiş ve bu durumdayken malzemeler yaklaşık 1 saat 353 K

bekletilmiştir. Bu şekilde yönlendirilmiş olan YYPE ve YYPE+% 0.5 cam elyaf kompozit malzemesinin deformasyon mekanizması incelenmiştir. Burada malzemenin yönelme oranını ifade etmektedir.

Belli oranlarda ($\lambda=0$, $\lambda=50$ ve $\lambda=75$) yönelmiş olan YYPE ve YYPE+% 0.5 cam elyaf kompozit malzemesinin 293 K sıcaklığında (oda sıcaklığında), Şekil 4.35 ve Şekil 4.36’de görüldüğü gibi farklı mekanik ve elektrik gerilim altında yaşam süreleri incelenmiştir. Bu şekillerden de anlaşılacağı gibi, yönlendirilmiş olan YYPE ve YYPE+% 0.5 cam elyaf kompozit malzemesinin mekanik ve elektrik deformasyonları termofluktuasyon mekanizmasına uygun gelişen bir süreçtir.



Şekil 4.35 Yönlendirilmiş YYPE ve YYPE+% 0.5 cam elyaf kompozit malzemesinin 293 K sıcaklığında farklı mekanik gerilim altında yaşam süreleri



Şekil 4.36 Yönlenmiş YYPE ve YYPE+% 0.5 cam elyaf kompozit malzemesinin 293 K sıcaklığında farklı elektrik gerilim altında yaşam süreleri

Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'daki deneysel sonuçlar, (4.29) ve (4.28) denklemleri kullanılarak analiz edilmiştir. Buradaki elde edilen sonuçlara göre, belli oranlarda ($\lambda=0$, $\lambda=50$ ve $\lambda=75$) yönlenmiş olan YYPE ve YYPE+%0.5 cam elyaf kompozit malzemesinin mekanik ve elektrik yıpranma aktivasyon enerjileri (ve , malzemenin yapıya hassas parametreleri (ve) bulunmuştur (Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5).

Çizelge 4.4 Yönlenme derecesine bağlı YYPE ve (YYPE+Cam elyaf) kompozit malzemesinin elektrik dayanım parametreleri

Örnekler	% Yönlenme Derecesi			$(MPa)^{-1}$	U_0 , kJ/mol	$\cdot 10^{-6}$, kJ/mol $(MPa)^{-1}$
YYPE	0	55	14	0,59	152,8	1,44
	50	63	14	0,51	152,8	1,26
	75	70	14	0,46	152,8	1,14
YYPE+%0,5 Cam Elyaf	0	83	14	0,39	152,8	0,95
	50	95	14	0,34	152,8	0,84
	75	105	14	0,31	152,8	0,75

Çizelge 4.5 Yönlenme derecesine bağlı YYPE ve (YYPE+Cam elyaf) kompozit malzemesinin elektrik dayanım parametreleri

Örnekler	% Yönlenme Derecesi	$E \cdot 10^6, V/m$			$W_0, kJ/mol$	$\cdot 10^{-6}, kJ/mol (MPa)^{-1}$
YYPE	0	65	10	0,358	130,2	0,88
	50	70	10	0,329	130,2	0,81
	75	75	10	0,301	130,2	0,74
YYPE+%0,5 Cam Elyaf	0	85	10	0,268	130,2	0,66
	50	93	10	0,252	130,2	0,62
	75	102	10	0,228	130,2	0,56

Bir önceki bölümlerde belirtildiği gibi, Denklem (4.28) ve Denklem (4.29)'ye göre hesaplanmış olan malzemenin yapıya hassas parametreleri sabit bir sıcaklıkta – ve –'dir. Deneysel sonuçlara göre, her bir yönlenme derecesine göre YYPE ve kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesinin ve değerleri farklıdır. ve 'nın değişimi ve E'nin değişimi ile ters orantılıdır.

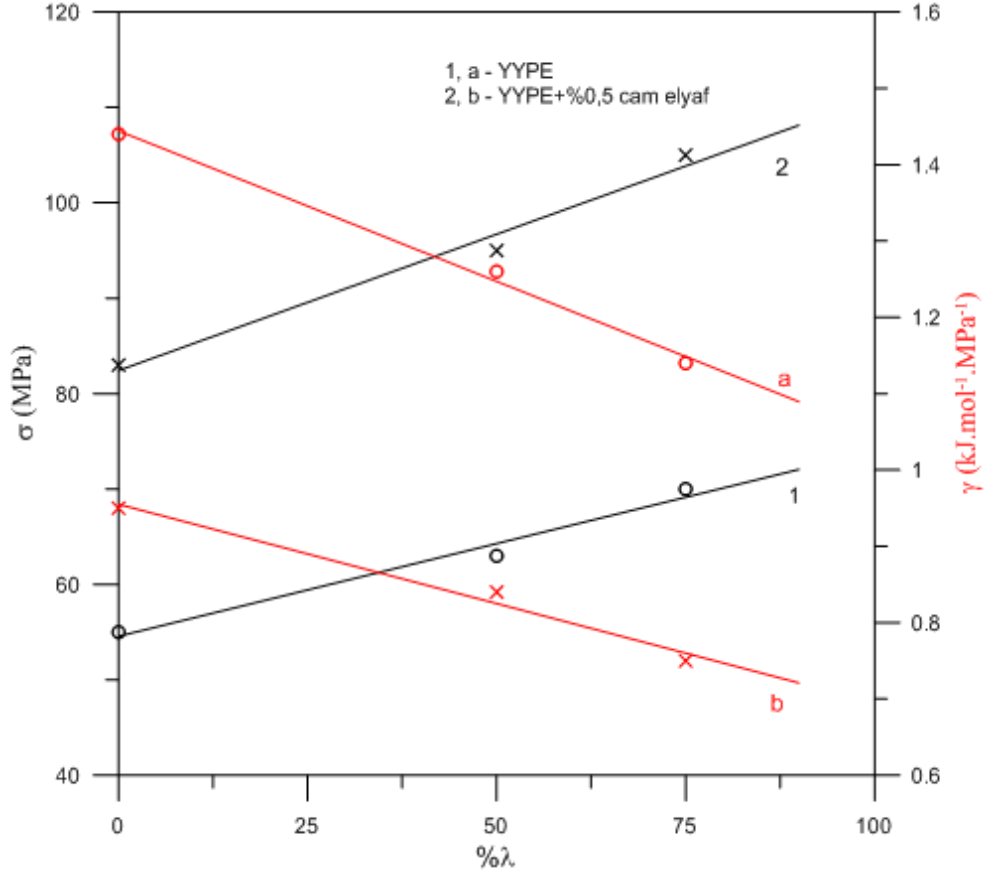
Daha öncede belirttiğimiz gibi ve 'nın değerleri küçük olunca teorik dayanım değerine yaklaşılmış olunur. Yıpranmanın mekanizması statik yaklaşım yorumuna göre olmaktadır. Yapıya duyarlı ve 'nın değerlerinin küçük olması malzemenin yapısının homojen olduğunu gösterir.

Şekil 4.37 ve Şekil 4.38'de görüleceği üzere YYPE ve kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesinin %75 oranındaki yönlenme sonucuyla hesaplanan ve 'nın değerleri diğer yönlendirme oranlarına göre daha küçüktür. Buradaki katsayısı malzemeye uygulanan yüzdeleri yönlendirme oranını ifade etmektedir. Deneysel sonuçlar incelendiğinde, YYPE'ne göre %75 oranında yönlenmiş YYPE malzemesinin ve değeri, sırasıyla % 20,8 ve % 15,9 kadar azalmıştır.

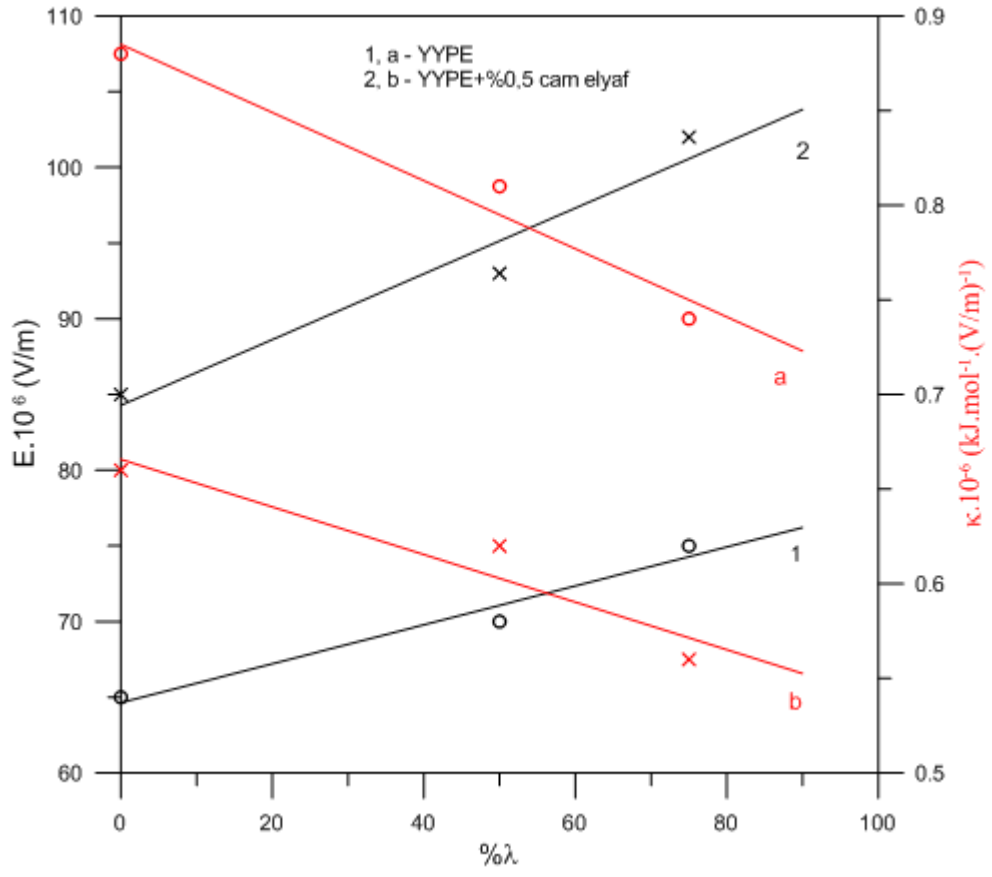
Kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesine göre %75 oranında yönlenmiş kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesinin ve değeri ise, sırasıyla % 21,1 ve % 15,2 kadar azalmıştır.

Bu ise YYPE ve kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesinin %75 oranındaki yönlenmenin ardından yapısındaki kristallik oranının artması ve heterojenliğin azalmış

olması nedeniyle diğer yönlendirme oranlarına göre mekanik ve elektrik dayanımı artmıştır. YYPE'ne göre %75 oranında yönlendirilmiş YYPE malzemesinin ve değerleri, sırasıyla % 27,3 ve % 15,4 oranlarında artmıştır. Kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesine göre %75 oranında yönlendirilmiş kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesinin $\tau_{E,\sigma}$ için ve değerleri, sırasıyla % 26,5 ve % 20 oranlarında artmıştır.



Şekil 4.37 Yönlendirilmiş (1,a)-YYPE ve (2,b)-YYPE+% 0.5 cam elyaf kompozit malzemesinin 293 K sıcaklığında sabit zaman aralığında (τ_{σ} için), mekanik gerilimin (σ) ve yapıya hassas (γ) parametrenin λ' 'ya bağlılığı



Şekil 4.38 Yönlenmiş (1,a)-YYPE ve (2,b)-YYPE+% 0.5 cam elyaf kompozit malzemesinin 293 K sıcaklığında sabit zaman aralığında (τ_E için), elektrik gerilimin () ve yapıya hassas () parametrenin λ' 'ya bağlılığı

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu doktora tez çalışmasında, polimer ve polimer temelli hazırlanan malzemelerin yıpranma sürecinde mekanik kopma ve elektrik delinme sürecine kadar oluşan moleküler olayları dikkate alarak yıpranma sürecinin kinetik mekanizmasını değişik dış faktörler etkisi altında termofluktuasyon teorisi ile açıklanmıştır. Teorik bilgiler ve deneysel çalışmalar temelinde hazırlanan bu tez, sonuç ve tartışma bölümü dahil toplam beş bölümden oluşmaktadır. Deneysel çalışmalar bölümünde ana hatlarıyla, kaynaklarda daha önce incelenmemiş olan XLPE malzemelerinde mekanik geriliminin etkisi altında elektriksel yıpranma, cam elyaf takviyesi kullanılarak hazırlanan YYPE+cam elyaf kompozit malzemesinde yıpranma sürecinin kinetik mekanizması termofluktuasyon teorisine göre incelenmiştir. Tez çalışmasının sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Polimerlerin fiziksel yapısını aynı anda birkaç dış faktör (mekanik yük ve elektriksel gerilim) etkileyebilir. Bununla birlikte, polimerlerin kullanılacağı yere göre dayanım özelliklerini arttırmak için geliştirilen yöntemlerden biride çapraz bağlanmadır. Deneysel çalışmada kullanılan XLPE dikumil peroksitler çapraz bağlanma derecesi %65 olarak bulunmuştur. Polimerler yapılarında bulunan uzun zincirler, dallanmalar vb. nedeniyle %100 kristallik oranına ulaşamaz. Yapılan analizler sonucunda kristallenme dereceleri XLPE ve DYPE numuneleri için Çizelge 5.1 de verilmiştir. Çizelge 5.1'den de görüleceği üzere çapraz bağlanma neticesinde yapıdaki kristallenme derecesinin ve erime sıcaklığının yükseldiği gözlenmiştir.

Çizelge 5.1 DYPE ve XLPE malzemelerinin kristallenme derecesi ve erime sıcaklıkları

Numune	Kristallenme derecesi			Erime sıcaklığı (°C)
	(%)			
	DSC	FTIR	WAXS	
DYPE	27.42	27.35	23	119.74
XLPE	30.73	31.68	25	121.46

- Deneysel sonuçları göz önüne alırsak yapıya hassas parametreler ve χ katkının oranına bağlı olarak ve elektrik yıpranma sürecinde mekanik yükün etkisiyle değişir (Çizelge 4.1). Yani aynı anda birkaç faktör polimerin yapısını etkiler. Bu durumda ilk önce makromoleküllerde aşırı gerilimlerin, defekt bölgelerde mikroçatlakların ve daha sonra makroçatlakların oluştuğu ve elektrik parçalanma aktivasyon enerjisinin azaldığı kabul edilirse, aynı anda mekanik etki altında elektrik yıpranma mekanizması açıklanabilir. Elektrik alanında delinme, mikroçatlakların sınırlarında elektrodlardan polimere geçen ya da polimer yapısında oluşan yüklü parçacıkların (elektron ve iyonlar) toplanması ve sonuçta polimer zincirlerini bombardımana maruz bırakıp polimerin parçalanmasını (delinmesini, yıpranmasını) kolaylaştırarak gerçekleşir. Mekanik gerilimin etkisinde ise ana zincirde atomlar arası bağın uyarılması ile mikroçatlakların büyüklüklerinin ve sayısının artması sonucu yıpranma hızı artarak yaşam süresi azalır. Bu doktora tez çalışmasında iki faktörün (mekanik ve elektrik gerilimleri) etkisi saf DYPE ve XLPE için belirli bir aralıkta (σ , E ve τ için) tartışılmıştır.

Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi XLPE'nin elektrik dayanımı DYPE'nin elektrik dayanımına nazaran artmıştır. Polimerlerin elektrik yaşam süresine mekanik gerilim etkilediğinde ilk önce makromoleküllerde aşırı gerilimlerin, kusurlu (defekt) bölgelerde mikroçatlakların ve daha sonra makroçatlakların oluşmasıyla elektrik parçalanma aktivasyon enerjisinin azalması düşüncesi kabul edilerek, aynı anda mekanik etki altında elektrik yıpranma mekanizmasının termofluktuasyon teorisine uygun olarak geliştiği gösterilmiştir. Deneysel çalışmalardaki sonuçlara göre, elektrik dayanımına aynı anda 20 MPa mekanik yükün etkisiyle DYPE ve XLPE

malzemesi için 293 K sıcaklığında sabit zaman aralığında (ϵ, σ için), elektrik gerilimdeki (ϵ) azalma sırasıyla % 50 ve % 21,4 olarak bulunmuştur.

- XLPE ve DYPE malzemesinde, farklı sıcaklıklarda 10^{-2} N/dk çekme hızında gerilim-yüzde uzamaya göre ilişkisi incelenmiştir. Test sıcaklığı 20 °C'den 60 °C'ye çıkarıldığında DYPE'deki gerilme dayanımının azalışı yaklaşık % 68,84 olurken, XLPE de ise bu değer % 69,92 olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte test sıcaklığı 20 °C'den 60 °C'ye çıkarıldığında gerilim-uzanım grafiğindeki eğrinin altında kalan alanın azalışı DYPE'de yaklaşık % 61,6 olurken, XLPE de ise bu değer % 53,34 olarak bulunmuştur. Buradan, XLPE malzemesinin DYPE'ye nazaran, ölçüm alınan her üç sıcaklık için daha iyi dayanıklılık gösterdiği bulunmuştur.
- Deneysel çalışmaların diğer kısımlarında hazırlanan kompozit malzemesinde yıpranma sürecinin kinetik mekanizması incelenmiştir. YYPE temelinde hazırlanan inorganik (cam elyaf) takviyesi ile hazırlanan kompozit malzemesinin hangi katkı oranında yıpranmaya elektrik ve mekanik gerilim altındaki yıpranmaya karşı optimum özelliği sağladığını bulmak öncelikli hedef olmuştur. Yapılan farklı cam elyaf katkı oranlarındaki deneysel çalışmalarda, optimum katkı oranının % 0.5 cam elyaf oranı olduğu bulunmuştur. YYPE+%0.5 cam elyaf kompoziti için deney sonuçlarından τ_0 değerlerinin sabit olarak elde edilmesi mekanik ve elektrik elektrik yıpranma sürecinde belli bir σ ve E aralığında termofluktasyon teorisinin geçerliliğinin kanıtıdır. Dolayısıyla, YYPE'de olduğu gibi kompozit (YYPE+cam elyaf) malzemesinde yıpranma sürecinin kinetik mekanizmasının termofluktasyon teorisine uygun olarak gerçekleştiği gösterilmiştir.
- YYPE ve optimum özelliğe sahip olan kompozit (YYPE+% 0.5cam elyaf) malzemesinde farklı sıcaklıklarda yapılan mekanik ve elektrik gerilim altındaki yıpranma süreci ile ilgili yapılan deneylerde, U_0 ve W_0 mekanik ve elektrik yıpranmanın aktivasyon enerjilerinin değişmediği gözlenmiştir. Bu durum ise, mekanik ve elektrik yıpranmanın kimyasal bağlarda olduğunun göstergesidir.
- Bununla birlikte, kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesi için hesaplanan τ_0 ve W_0 'nın değerleri diğer katkı oranlarına göre daha küçük bulunmuştur. Öyle ki YYPE'ne göre kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesinin τ_0 ve W_0 değeri, sırasıyla % 34 ve % 25 kadar azalmıştır. Bu ise kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesinin

yapısındaki heterojenlik azalmış olduğunun göstergesi olup, bu nedenle YYPE'ye nazaran mekanik ve elektrik dayanım artmıştır. Öyle ki, YYPE'ne göre kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesinin $\tau_{E,\sigma}$ için ve değerleri, sırasıyla % 50,9 ve % 29,2 oranlarında artmıştır.

- Yönlemenin mekanik ve elektrik yıpranma sürecinin kinetik mekanizması üzerindeki etkisi için, farklı oranlarda $\lambda=0$, $\lambda=50$ ve $\lambda=75$ yönlenmiş olan YYPE ve kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesi incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde, YYPE'ne göre %75 oranında yönlenmiş YYPE malzemesinin ve değeri, sırasıyla % 20,8 ve % 15,9 kadar azalmıştır. Kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesine göre %75 oranında yönlenmiş kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesinin ve değeri ise, sırasıyla % 21,1 ve % 15,2 kadar azalmıştır.
- Bu ise YYPE ve kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesinin %75 oranındaki yönlenmenin ardından yapısındaki kristallik oranının artması ve heterojenliğin azalmış olması nedeniyle diğer yönlendirme oranlarına göre mekanik ve elektrik dayanımı artmıştır. Bu nedenle, YYPE'ne göre %75 oranında yönlenmiş YYPE malzemesinin ve değerleri, sırasıyla % 27,3 ve % 15,4 oranlarında artmıştır. Kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesine göre %75 oranında yönlenmiş kompozit (YYPE+% 0.5 cam elyaf) malzemesinin $\tau_{E,\sigma}$ için ve değerleri, sırasıyla % 26,5 ve % 20 oranlarında artmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Düşünceli, N., (2007), Polimer Malzemelerin Viskoelastik-Viskoplastik Davranışlarının Belirlenmesi ve Modellenmesi, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [2] Basan, S., (2001), Polimer Kimyası, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas.
- [3] William, D. ve Callister, Jr. (2007), Materials Science and Engineering an Introduction, JohnWiley & Sons, New York.
- [4] Tager, A., (1978), Physical Chemistry of Polymers, English Translation, Mir Publishers.
- [5] Billmeyer, F.W., (1984), Textbook of Polymer Science, A Wiley-Interscience Publication, New York.
- [6] Akkurt, S., (2007), Plastik Malzeme Bilimi Teknolojisi ve Kalıp Tasarımı, Birsen Yayınevi, İstanbul
- [7] Savaşçı, Ö.T., Uyanık, N. ve Akovalı, G., (1998), Plastikler ve Plastik Teknolojisi, Çantay Kitabevi, İstanbul.
- [8] Saçak, M., (2002), Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [9] Erturan, S. ve Deniz, S., Polimer Muhendisliği Esasları Ders Notları, YTU Yayınları: KM.DN-09.0809, 2. Baskı, İstanbul, 2009.
- [10] Baysal, B., (1994), Polimer Kimyası, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- [11] Beşergil, B., (2003), Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [12] Saçak, M., (2005), Polimer Teknolojisi, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [13] Menard, K.P., (2008), Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida.
- [14] Pişkin, E., (1997), Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitabevi, İstanbul.
- [15] Onaran, K., (2003), Malzeme Bilimi, Bilim Teknik Yayınevi, İstanbul.
- [16] Deanin, R.D., (1972), Polymer Structure, Properties and Applications, Division of Cahners Publishing Company, Massachusetts.

- [17] Govaert, L.E., Bastiaansen, C.W.M. ve Leblans, P.J.R., (1993), "Stres-Strain Analysis of Oriented Polyethylene", *Polymer*, Vol. 34, No. 3, 534-540.
- [18] Smith, W.F., (2006), *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği* (Çeviri: Kınikoğlu N.G.), Literatür Yayıncılık, İstanbul
- [19] Ersoy, H.Y., (2001), *Kompozit Malzeme*, literatür Yayıncılık, İstanbul
- [20] Boeing Company, Boeing 777 model uçağı, www.boeing.com, 10 Eylül 2010
- [21] Cam Elyaf Sanayii A.Ş., Cam elyaf ve diğer takviye elyaf malzemeleri, www.camelyaf.com.tr, 9 Ağustos 2010.
- [22] Akovalı, G., *Temel ve Uygulamalı Polimer*, A.Ü.F.F. Basımevi, Ankara, 1984.
- [23] Akyüz, Ö.F., (1998), *Plastikler ve Plastik Teknolojisine Giriş*, Pagev Yayınları, İstanbul.
- [24] Ezdeşir, A., Erbay, E., Taşkiran, İ., Yağcı, M.A., Cöbek, M. ve Bilgiç, T., (1999), *Polimerler I*, Pagev Yayınları, İstanbul.
- [25] Vasile, C. ve Pascu, M., (2005), *Practical Guide to Polyethylene*, Rapra Technology Limited, Shawbury, UK.
- [26] Mamedov, Sh.V., Alekperov, V.A., Lenger, Y., Oren, D., Abasov, S.A., Subası, M. ve Bayramova, R.L., (1999), "Comparison of Spectroscopic and Dynamical-Mechanical Characteristics of Some Polymer Composites on Polypropylene Base", *Polymer Composites*, 20, 2: 216-224.
- [27] Mamedov, Sh.V., Alekberov, V.A. ve Özcanlı, Y., (1999), "The Comparison of Relaxation events with Spectroscopic Properties of polymer Composites with Fibrillar Dopings on the Basis of Low Density Polyethylene and Polypropylene", *Macromolecular Symposia*, 146: 55-69.
- [28] Regel, V.R., Slutsker, A.I. ve Tomaşevskiy, E.E. (1974), *Kinetic Nature of the Strength of Solids*, Moscow, Nauka (in Russia).
- [29] Blythe, T. ve Bloor, D., (2005), *Electrical Properties of Polymers*, Cambridge University Press.
- [30] Grassie, N. ve Scott, G., (1985), *Polymer Degradation and Stabilisation*, Cambridge University Press, Cambridge, London, New York, New Rochelle, Melbourne, Sydney.
- [31] Griffith, A.A., (1921), *Phil. Trans. Roy. Soc., A*, 221, 163, Tager, A., (1978), *Physical Chemistry of Polymers*, English Translation, Mir Publishers.
- [32] Özcanlı, Y. L., (2000), *Polietilen, Polietilen-Polipropilen Kompoziti, SKN Lastikleri ve Analoji Biyopolimerlerde Spektroskopik ve Dinamik-Mekanik Özelliklerin Araştırılması*, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [33] Burstein, E.A., (1973), *Proteinlerin Lüminesansı, Doğası ve Uygulanması*, *Moleküler Biyoloji (Rusça)*, 6:214.
- [34] Aleksandrov, A.D., Zhourkov, S.N. (1993), *Brittle Fracture*, Gosteortekhnizdat, Moscow.

- [35] Zhourkov, S.N. ve Narsulaev, D.N. (1953), J.Tech.Phys., USSR, 23, 10, 1677, Polymer Fracture, Kausch H.H., (Der.), 1987, Springer- Verlay, Berlin, Heidelberg.
- [36] Zhourkov, S.N. ve Sanfirova, T.P. (1955), Dokl.AN SSSR, 101-237, Bartanev G.M., İzv.AN SSSR, OTN, 3, 1955: 53-64, Polymer Fracture, Kausch H.H., (Der.), 1987, Springer- Verlay, Berlin, Heidelberg.
- [37] Slutsker, A.I., Veliev, T.M., Alieva, I. K., Alakberov, V.A. ve Abasov S.A., (1990), "Cumulative Processes in the Kineticks of Mechanical and Electrical Fracture of Polymer", Fizika Tverdogo Tela, 32(8), 2339-2344.
- [38] Slutsker, A.I., Veliev, T.M., Alieva, I. K., Alakberov, V.A. ve Abasov S.A., (1991), "Ceratin Problems of Electrical Strength of Polymers", Pisma V Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki, 17 (13), 67-72.
- [39] Bueche, F., (1957), "Tensile Strength of Plastics Above the Glass Temperature", J.Appl.Phys., 26(9):1133-1140.
- [40] Bueche, F., (1957), "Tensile Strength of Plastics Below the Glass Temperature", J.Appl.Phys., 28(7):784-78.
- [41] Bueche, F., (1958), "Tensile Strength of Plastics: Effects of Flows and Chain Relaxation", J.Appl.Phys., 29(8):1231-1234.
- [42] Bİlginöğlü Endüstri Malzemeleri Sanayi ve Ticaret A.Ş., LF Plus test cihazı, <http://www.bilginoglu-endustri.com.tr>, 16 Nisan 2008.
- [43] Caferov, T., (1998), Yarıiletken Fiziği-1, Yıldız Teknik Üniversitesi, Basım-Yayın Merkezi, İstanbul.
- [44] Cullity, B.D., (1966), X-ışınları Difraksiyonu (Çeviri: Sümer A.), İstanbul Teknik Üniversitesi Matbası, İstanbul.
- [45] Erdik, E., (1998), Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitapevi, Ankara
- [46] FreeSnell, Polietilen malzemesinin FTIR bilgileri, <http://people.csail.mit.edu/jaffer/FreeSnell/polyethylene.html>, 12 Mayıs 2010.
- [47] Ciuprina, F., Teissedre, G. ve Filippini, J.C., Polymer, (2001), "Polyethylene Crosslinking and Water Treeing", 7841-7846, 42
- [48] Wang, Z.Z., Hu, Y., Gui, Z. ve Zong, R.W., (2003), "Halogen-free Flame Retardation and Silane Crosslinking of Polyethylenes", Polym. Test, 22: 533-538.
- [49] Smedberg, A., Hjertberg T. ve Gustafsson B., (2003), "Crosslinking reactions in an Unsaturated Low Density Polyethylene", Polymer, 44:3395-3405.
- [50] Guiot O., Tighzert L. ve Coqueret X., (1999), "Electron Beam Crosslinking of extrusion-Blown LDPE Films: 1. Mechanical Properties", European Polymer Journal, 35:565-570.

- [51] Ward, I.M. ve Hadley, D.W. (1993), Mechanical Properties of Solid Polymers, John Wiley&Sons.
- [52] TS EN-579, (1996). Plastik Boru Sistemleri-Çapraz Bağlı Polietilen (PE-X) Borular-Çözücü Ekstraksiyonu ile Çapraz Bağlanma Derecesinin Tayini, TSE, I. Baskı, Ankara.
- [53] TS EN-ISO-1183-1, (2006). PlastiklerGözeneksiz plastikler-Yoğunluk tayin metotları-Bölüm 1: Daldırma metodu, sıvı piknometre metodu ve titrasyon metodu, TSE, I. Baskı, Ankara.
- [54] Pawlak, A., (2007), "Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene", Polymer, 48: 1397-1409.
- [55] Gulmine, J.V. ve Akcelrud, L., (2006), "FTIR Characterizatin of Aged XLPE, Polymer Testing", 25: 932-942.
- [56] Alkan, Ü., (2004), Çapraz Bağlı Alçak Yoğunluklu Polietilen Malzemelerinde Dinamik-Mekanik ve Elektrik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [57] Lenger Ozcanli Y., Mamedov, Sh.V., Aktaş B., Yalçinyuva T., Alekperov V.A., Yilgin R., Durmus A ve Oksuz S., (2002), "Free-Radical Reactions and Thermal Effects in PE During Pipe Extrusion", International Polymer Processing, 17 (4): 333-338.
- [58] Mamedov, Sh.V., Alekperov, V.A. ve Özcanlı, Y., (2002), "Effects of Regrind on the Properties of Extruded PE Pipes", Polymer Reaction Engineering, 10: 83-99.
- [59] Boydag F.Ş., Lenger Özcanlı Y., Alekberov V.A. ve Hikmet İ., (2006), "Temperature and Time Dependence of Electrical and Mechanical Durability of LDPE/Diamond Composites", Composites Part B:Engineering; 37, 249-254.
- [60] Boydag F.Ş., Lenger Özcanlı Y., Alekberov V.A., Hikmet İ. ve Cantürk M., (2005), "Simultaneous Effect of Mechanical Tension on Electrical Life Time of LDPE/Diamond Composites", ICCE-12, Twelfth Annual International Conference on Composites, Nano Engineering, Tenerife, Canary Islands, Spain.
- [61] Edenbaism, J., (1992), Plastics Additives and Modifiers Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York.
- [62] Loncar, A., Vojvodic, D. ve Komar, D., (2006), "Fiber-reinforced Polymers Part I: Basics and Construction Problems", Acta Stomatol Croat, 40(1), 72-82.
- [63] Havriliak S.J., (1997), Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials, Hanser Publishers, New York.
- [64] Peus, T., Smets, E.A.M ve Govaert, L.E., (1994), "Strain Rate and Temperature Effects on Energy Absorption of Polyethylene Fibres and Composites", Applied Composite Materials, 1, 35-54.
- [65] Fakirov, S., (2002), Oriented Polymer Materials, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA

- [66] Govaert, L.E., Brown, B. ve Smith, P., (1992), "Temperature Dependence of the Young's Modulus of Oriented Polyethylene", *Macromolecules*, Vol. 25, No. 13, 3480-3483.
- [67] Van Dommelen J. A. W., Schrauwen B. A. G., van Breemen, L. C. A. ve Govaert L. E., (2004), "Micromechanical Modeling of the Tensile Behavior of Oriented Polyethylene", *Journal of Polymer Science*, 42: 2983-2994.
- [68] Grassie, N. ve Scott, G., (1985), *Polymer Degradation and Stabilisation*, Cambridge University Press, Cambridge, London, New York, New Rochelle, Melbourne, Sydney.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ümit ALKAN
Doğum Tarihi ve Yeri : 20.05.1979 / Antakya
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : umitalk@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Fizik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2002-2004
Lisans	Fizik	Yıldız Teknik Üniversitesi	1997-2001
Lise		İskenderun Lisesi	1993-1996

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2004-.....	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Bildiri

1. Umit Alkan, Yeşim Lenger Özcanli ve Vilayet A. Alekberov ,Degradation Mechanism of Mechanical and Electrical Durability of Crosslinked Low Density Polyethylene, ICCE 15, 15th INT. Conference on Composites/Nano Engineering, July 15-21, 2007, Haikou, Hainan Island, China.
2. Umit Alkan ve Yeşim Özcanli, “Degradation Mechanism of Mechanical and Electrical Durability of HDPE Composites with Glass Fibers”, 10th Austrian Polymer Meeting and 2nd Joint Austrian-Slovenian Polymer Meeting, September 8th – 10th, 2010, Leoben, Austria.
3. Umit Alkan ve Yeşim Özcanli, “Orientation Effect for HDPE Composites With Glass Fibers”, TFD 27- Türk Fizik Derneği 27. Uluslar Arası Fizik Kongresi, 14-17 Eylül 2010, İstanbul, Türkiye.

Proje

1. Ümit Alkan, Altan Bozdoğan, Yeşim Özcanlı, “Polimerik kompozitlerin mekanik ve elektrik özelliklerinin kararlı hale getirici ve yıpratıcı faktörlerin etkisi altında incelenmesi”, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, Proje No:27-01-01-02.