

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİPROPİLENDENİN GEVŞEME VE YAPISAL
SÜREÇLER ARASINDAKİ İLİŞKİ**

Yüksek Fizikçi Altan BOZDOĞAN

**FBE Fizik Anabilim Dalında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 29 Kasım 2010
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Kubilay KUTLU (YTÜ)
İkinci Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ekaterina S. TSOBKALLO (SUTD)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Çetin TAŞSEVEN (YTÜ)
Prof. Dr. Sevim AKYÜZ (İKÜ)
Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM (YTÜ)
Prof. Dr. Nurfer GÜNGÖR (İTÜ)

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ.....	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. POLİPROPİLENİN YAPISI VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ (LİTERATÜR ÖZETİ)	3
2.1 Polipropilenin Yapısı	3
2.1.1 Polipropilenin Moleküler Yapısı	3
2.1.2 Polipropilenin Süpermoleküler Yapısı	11
2.2 Polipropilende Sıcaklık Geçişleri	15
2.3 Mekanik Özellikler ve Yapı Modelleri.....	22
2.3.1 Boltzmann Süperpozisyon Prensibi (BSP)	31
2.3.2 Mekanik Modeller	33
2.3.2.1 Maxwell Modeli.....	34
2.3.2.2 Kelvin veya Voigt Modeli	35
2.3.2.3 Standard Doğrusal Katı.....	36
2.3.3 Mekanik Özelliklere Yapısal ve Çevresel Faktörlerin Etkileri.....	37
3. DENEYSEL METOTLAR, CİHAZLAR VE ÖLÇÜMLER	45
3.1 Örneklerin Hazırlanması.....	45
3.2 Cihazlar ve Deneysel Metotlar	45
3.2.1 Instron Çekme Test Cihazı	45
3.2.2 Sünme-İyileşme ve Termo-mekanik Test için Otomatik Relaksometre.....	46
3.2.3 Sünme ve İyileşme Metodu	48
3.2.4 Kızılötesi (İnfrared) Spektroskopisi Metodu	49
3.2.5 Raman Spektroskopisi Metodu	50
3.2.6 X-Işını Kırınımı (XRD) Metodu.....	51
3.3 Ölçümler	52
3.3.1 Gerilim-Uzama Özelliklerinin Belirlenmesi Ölçümleri	52
3.3.2 Sünme-İyileşme Özelliklerinin Ölçülmesi	52

3.3.3	İnfrared Spektroskopisi Ölçümleri	53
3.3.4	Raman Spektroskopisi Ölçümleri	53
3.3.5	X-Işını Kırınımı Spektroskopisi Ölçümleri	53
4.	PP FİLMERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	54
4.1	Farklı Sıcaklıklarda Çekme-Uzama Özellikleri.....	54
4.2	Polipropilen Filmlerin Termo-Mekanik Özellikleri	57
5.	POLİPROPİLENDE SÜNME VE SÜNME İYİLEŞMESİ SÜREÇLERİ.....	58
5.1	Polipropilende Kısa Süreli Sünme ve Sünme İyileşmesi Süreçleri	58
5.1.1	Oda Sıcaklığında Sünme ve İyileşme Testi	58
5.1.2	60 °C’de Sünme ve İyileşme Testi.....	61
5.1.3	70 °C’de Sünme ve İyileşme Testi.....	64
5.1.4	90 °C’de Sünme ve İyileşme Testi.....	66
5.2	Polipropilende Uzun Süreli Sünme ve Sünme İyileşmesi Süreçleri.....	69
5.2.1	Uzun Süreli Sünme Modellemeleri	69
5.2.2	Uzun Süreli Sünme Deneyleri	70
5.2.3	Uzun Süreli İyileşme Deneyleri.....	71
5.3	Farklı Sürelerde Yapılan Sünme Deneylerinin Karşılaştırılması	73
5.4	Farklı Sıcaklıklar için Kalıcı Deformasyonların Karşılaştırılması	74
6.	SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE POLİPROPİLENİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	75
6.1	İnfrared Spektroskopisi Yöntemi ile Özelliklerin İncelenmesi	78
6.2	Raman Spektroskopisi Yöntemi ile Özelliklerin İncelenmesi.....	79
6.3	XRD Spektroskopisi Yöntemi ile Özelliklerin İncelenmesi.....	82
7.	SONUÇLAR.....	85
	KAYNAKLAR.....	87
	ÖZ GEÇMİŞ.....	92

SİMGE LİSTESİ

c	Işık Hızı
D	Optik Yoğunluk
d	Kristal Düzeyler Arası Uzaklık
ϵ, e	Uzama veya Deformasyon
ϵe	Esneklik
ϵ_{he}	Yüksek Esneklik
ϵ_{Kal}	Kalıcı Uzama veya Deformasyon
ϵ_{Kopma}	Kopmada Uzama veya Deformasyon
ϵ_p	Plastik Deformasyon
ϵ_r	Kalıcı Deformasyon
E	Young Modülü
$E_{Başlangıç}$	Başlangıç Young Modülü
E_t	Tanjant Modülü
G	Gerilim Gevşemesi Modülü, Kinetik Kristalleşme Parametresi, Kayma Modülü
I	Şiddet
J	Komplians
K	Bulk (Hacimsel) Modülü
L	Lamellerin Ortalama Uzunluğu
λ	Yönlenme Oranı, Dalga Boyu
λ^{-1}	Dalga Sayısı
M_n	Molekül Ağırlığı (Sayıca Moleküler Ağırlık)
M_w	Molekül Ağırlığı (Ağırlıkça Moleküler Ağırlık)
n	Boltzmann Faktörü
η	Viskozite
ρ	Yoğunluk
σ	Gerilim
σ_{Kopma}	Kopma Gerilimi
T	Sıcaklık
T_c	Kritik Sıcaklık
T_f	Füzyon Sıcaklığı
T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
T_m	Erime Sıcaklığı
τ	Yaşam Süresi
ω_L	Akustik Titreşim Frekansı

KISALTMA LİSTESİ

ABS	Akrilonitril Bütadien Stiren
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
BSP	Boltzmann Süperpozisyon Prensibi
ÇYPP	Çift-Eksenli Yönlenmiş Polipropilen
DMTA	Dinamik Mekanik Termal Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EÇ	Enine Çekme
F(L)	Düz Zincir Segmentlerin Uzunluk Dağılımı
IR	İnfrared (Kızıl Ötesi)
iPP	İzotaktik Polipropilen
LAM	Boylamsal Akustik Mod
MAD	Moleküler Ağırlık Dağılımı
MB	Mezo-Bölge
MFI	Moleküler Akma İndisi
MYÇ	Makine Yönünde Çekme
PE	Polietilen
PP	Polipropilen
PVC	Polivinil Klorür
SALS	Küçük-Açılı Işık Saçılması
SCS	Düz Zincir Segmentleri
SDK	Standart Doğrusal Katı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
sPP	Sindiyotaktik Polipropilen
WAXS	Geniş-Açılı X-Işını Saçılması
XRD	X-Işını Kırınımı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Propilen monomeri (Maier ve Calafut, 1998).....	3
Şekil 2.2	Polipropilenin polimerizasyon reaksiyonu (Maier ve Calafut, 1998).	4
Şekil 2.3	Propilen monomeri (a) ve polipropilen zinciri (b) (Maier ve Calafut, 1998).	4
Şekil 2.4	Polipropilen zincirine baş-kuyruk şeklinde propilen monomerinin eklenmesi(Maier ve Calafut, 1998).	5
Şekil 2.5	Polipropilen zincirine kuyruk-kuyruk şeklinde propilen monomerinin eklenmesi (Maier ve Calafut, 1998).....	5
Şekil 2.6	PP polimer moleküllerinin izotaktik, sindiyotaktik ve ataktik konfigürasyonları (Osswald ve Hernandez-Ortiz, 2006).	6
Şekil 2.7	Oksijen varlığında bir zincir başlatma reaksiyonu (Maier ve Calafut, 1998).....	7
Şekil 2.8	Başka bir serbest radikal oluşumuna sebep olan bir hidroperoksitin ilerleyişi (Maier ve Calafut, 1998).....	7
Şekil 2.9	Polipropilen zinciri boyunca hidrojen atomlarının dizilimi (Maier ve Calafut, 1998).	8
Şekil 2.10	Alkoks radikalın dağılması ile oluşan oksidatif zincir kırılması (Maier ve Calafut, 1998).	8
Şekil 2.11	α , β , γ ve parakristal polipropilenin WAXS desenleri (McIntyre, 2005).	10
Şekil 2.12	İzotaktik bir PP polimer zincirinin sarmal konfigürasyonu (McIntyre, 2005; Riande vd., 2000).....	11
Şekil 2.13	Polipropilenin moleküler ve süpermoleküler yapısı (Karger-Kocsis, 1999).	12
Şekil 2.14	Şematik gösterim: (a) düzenli zincir katlanmasını gösteren katlanma düzlemi,(b) ideal lamel kristallerinin istiflenmesi, (c) lameller arası amorf modeli, (d) gelişigüzel dağılmış kristallerin dallanmış misel modeli (Chanda ve Roy, 2009). 13	
Şekil 2.15	Polimer zincirlerinin makro-konformasyonunun şematik gösterimi. A, amorf; B, katlanmış zincir; C, uzatılmış-zincir; D, dallanmış misel (Bower, 2002).	14
Şekil 2.16	İzotermal olarak üretilen polipropilenin polarize ışık altındaki resmi (Phillips vd., 1991).	14
Şekil 2.17	Sferolit boyutunda çekirdekleştirici ajan etkisini gösteren optik mikro fotoğraf. Çekirdekleşmiş polipropilende (b), sferolitler çekirdekleşmemiş polipropilene (a) göre daha küçük ve daha fazla sayıdadır (Maier ve Calafut, 1998).	15
Şekil 2.18	Enjeksiyonla kalıplanmış polipropilenin DSC erime grafiği (Maier ve Calafut, 1998).	16
Şekil 2.19	Polipropilendeki farklı sıcaklık geçişlerini gösteren tipik bir DMTA eğrisi (Tripathi, 2002).	18
Şekil 2.20	Çekme oranının endoterm piklerine (a) ve erimenin başlangıç noktasına (b) etkisi (Andreassen, 1995).	21
Şekil 2.21	Polimerde Young modülünün sıcaklıkla değişimi (Bower, 2002).	24
Şekil 2.22	Polimer için yük-uzanım eğrilerinin olası halleri: (a) gevrek kırılma ile sonuçlanan düşük uzanılabilirlik, (b) kırılma ile sonuçlanan yerel akmlar, (c) boyun oluşumu ve soğuk çekme, (d) belirsiz akma olayı olan homojen deformasyon ve (e) kauçuğumsu davranış (Bower, 2002).	25
Şekil 2.23	Çekme gerilimi uygulanmadan önceki ve sonrasında birim kübün durumu (Bower, 2002).	26
Şekil 2.24	Kayma gerilimlerinin (σ) birim küpe uygulanması. Uygulanan σ kuvvetleri yüzeylere düzgün şekilde dağılmıştır (Bower, 2002).	27
Şekil 2.25	Kayma gerilimine (a) elastik katı ve (b) Newtonian sıvının tepkileri. Sağ taraftaki oklar malzeme boyunca v hızındaki değişimi göstermektedir (Bower, 2002).	28
Şekil 2.26	Sabit gerilim altında viskoelastik bir katının sünmesi (Bower, 2002).....	29
Şekil 2.27	İdeal bir amorf polimerin zamana bağlı olarak kompliansı (Bower, 2002).	30

Şekil 2.28	Gerilim-gevşemesi. Üstteki grafik zamanın fonksiyonu olarak uygulanan uzamayı, alttaki grafik uzamanın sebep olduğu gerilimdeki değişimi göstermektedir (Bower, 2002).	30
Şekil 2.29	İki-adımlı bir sünme deneyi (Bower, 2002).	32
Şekil 2.30	Sünme ve iyileşme. Üstteki grafik zamanın fonksiyonu olarak uygulanan gerilimi, alttaki grafik ise bunun uzamadaki etkisini göstermektedir (Bower, 2002).	32
Şekil 2.31	Maxwell modeli: seri olarak bağlanmış yay ve sönümleme elemanı (a). Sünme ve iyileşme davranışı (b) (Bower, 2002).	34
Şekil 2.32	Kelvin veya Voigt modeli: paralel olarak bağlanmış yay ve sönümleme elemanı (a). Sünme ve iyileşme davranışı (b) (Bower, 2002).	36
Şekil 2.33	Standart doğrusal katı modeli (Bower, 2002).	37
Şekil 2.34	Gerilim-uzama eğrilerine yapısal değişimlerin etkileri (Menard, 1999).	37
Şekil 2.35	Plastikleştirici ve dolgu malzemelerinin etkileri (Menard, 1999).	39
Şekil 2.36	Test hızının değişimi polimerlerin davranışına etkisi (Menard, 1999).	40
Şekil 2.37	Polimerin lineer olmayan davranışını gösteren histerezis eğrisi (Menard, 1999).	40
Şekil 3.1	Gerilim-uzama test cihazı-Instron 1122.	45
Şekil 3.2	Sünme-iyileşme ve termo-mekanik test cihazı.	46
Şekil 3.3	Otomatik relaksometrenin şematik diyagramı (Kvaratskheliya, 2001).	47
Şekil 3.4	Sabit yük altında sünme ve yük kaldırıldığında iyileşme.	48
Şekil 3.5	Sönümlü toplam yansıtma hücresi (Stuart, 1996).	50
Şekil 4.1	Farklı sıcaklıklar için σ - ϵ eğrileri.	54
Şekil 4.2	Farklı sıcaklıklar için ϵ_{Kopma} -T bağıllığı.	55
Şekil 4.3	Malzemenin dayanabileceği gerilim değerlerinin sıcaklığa bağıllığı.	56
Şekil 4.4	Başlangıç Young modülünün sıcaklığa bağıllığı.	56
Şekil 4.5	Polipropilenin termo-mekanik eğrisi.	57
Şekil 5.1	Oda sıcaklığında tüm yükler için uzama-zaman eğrileri.	58
Şekil 5.2	Oda sıcaklığında logaritmik zaman ölçeğinde uzamanın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.	59
Şekil 5.3	Oda sıcaklığında kalıcı uzamanın uzamaya bağıllığı.	59
Şekil 5.4	Oda sıcaklığında logaritmik zaman ölçeğinde kompliansın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.	60
Şekil 5.5	Oda sıcaklığında logaritmik zaman ölçeğinde kalıcı uzamasız kompliansın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.	61
Şekil 5.6	60 °C'de tüm yükler için uzama-zaman eğrileri.	61
Şekil 5.7	60 °C'de logaritmik zaman ölçeğinde uzamanın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.	62
Şekil 5.8	60 °C'de kalıcı uzamanın uzamaya bağıllığı.	62
Şekil 5.9	60 °C'de logaritmik zaman ölçeğinde kompliansın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.	63
Şekil 5.10	60 °C'de logaritmik zaman ölçeğinde kalıcı uzamasız kompliansın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.	63
Şekil 5.11	70 °C'de tüm yükler için uzama-zaman eğrileri.	64
Şekil 5.12	70 °C'de logaritmik zaman ölçeğinde uzamanın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.	64
Şekil 5.13	70 °C'de kalıcı uzamanın uzamaya bağıllığı.	65
Şekil 5.14	70 °C'de logaritmik zaman ölçeğinde kompliansın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.	65
Şekil 5.15	70 °C'de logaritmik zaman ölçeğinde kalıcı uzamasız kompliansın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.	66
Şekil 5.16	90 °C'de tüm yükler için uzama-zaman eğrileri.	66
Şekil 5.17	90 °C'de logaritmik zaman ölçeğinde uzamanın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.	67

Şekil 5.18	90 °C’de kalıcı uzamanın uzamaya bağlılığı.	67
Şekil 5.19	90 °C’de logaritmik zaman ölçeğinde kompliansın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.	68
Şekil 5.20	90 °C’de logaritmik zaman ölçeğinde kalıcı uzamasız kompliansın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.	68
Şekil 5.21	Oda sıcaklığında yapılan uzun süreli sünme deneyleri ve modellemelerle karşılaştırılması: Kalıcı deformasyonlu komplians (a), kalıcı deformasyonsuz komplians (b).	71
Şekil 5.22	Uzun süreli iyileşme testinde uzamanın logaritmik ölçekte zamana bağlılığı.	71
Şekil 5.23	1 gün ve 40 dakika sonra elde edilen kalıcı uzama değerlerinin karşılaştırılması.	72
Şekil 5.24	Oda sıcaklığında yapılan uzun süreli iyileşme deneyleri: Kalıcı deformasyonlu komplians (a), kalıcı deformasyonsuz komplians (b).	72
Şekil 5.25	Farklı sürelerde yapılan sünme deneylerinde ϵ_{Kal} - ϵ ilişkilerinin karşılaştırılması.	73
Şekil 5.26	Oranlı sünme deneylerinde ϵ_{Kal} - ϵ ilişkilerinin karşılaştırılması.	74
Şekil 5.27	Farklı sıcaklıklar için ϵ_{Kal} - ϵ eğrilerinin karşılaştırılması.	74
Şekil 6.1	Uzatılmış iPP filmlerin izometrik ısı eğrileri.	75
Şekil 6.2	Farklı oranlarda uzatılmış (a) 70 °C, (b) 90 °C ve (c) 130 °C’de 1 saat tavllanmış örneklerin gerilim-uzama eğrilerinin başlangıç kısımları.	76
Şekil 6.3	Farklı sıcaklıklarda uygulanan izometrik ısıya maruz bırakılmış örneklerin uygulanan uzamanın (ϵ_a) fonksiyonu olarak başlangıç tanjant modülleri.	77
Şekil 6.4	Farklı oranlarda çekilmiş (ϵ_a) örneklerin tavlama sıcaklığının fonksiyonu olarak başlangıç tanjant modülleri.	77
Şekil 6.5	Farklı çekme işlemleri uygulanmış ve 130 °C’de 1 saat tavllanmış örneklerin IR spektrumu.	78
Şekil 6.6	Farklı oranlarda çekilmiş ve 130 °C’de 1 saat tavllanmış örneklerin düşük-frekans Raman spektrumu.	80
Şekil 6.7	Farklı oranlarda çekilmiş ve 130 °C’de 1 saat tavllanmış örneklerin SCS uzunluk dağılımları.	81
Şekil 6.8	Farklı oranlarda çekilmiş, 90 °C (a) ve 70 °C’de (b) 1 saat tavllanmış örneklerin SCS uzunluk dağılımları.	82
Şekil 6.9	Farklı oranlarda çekilmiş ve 130 °C’de 1 saat tavllanmış örneklerin XRD spektrumları.	83
Şekil 6.10	ϵ =%5 oranında çekilmiş ve 130 °C’de 1 saat tavllanmış örneğin XRD spektrumunun fit edilmiş grafiği.	83

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Çeşitli PP türlerinin özellikleri (Tripathi, 2002).	44
Çizelge 4.1 Çekme deneyinden elde edilen sonuçlar.	57
Çizelge 6.1 130 °C'de 1 saat tavllanmış örneklerin defekt bantlarının bağıl optik yoğunlukları.	79
Çizelge 6.2 Farklı oranlarda çekilmiş ve 130 °C'de 1 saat tavllanmış örneklerin XRD tekniği hesaplanan parametreleri.	84

ÖNSÖZ

St.Petersburg Teknoloji ve Dizayn Üniversitesinin Malzeme Direnci Bölümü laboratuvarındaki çalışmalarımı bilgi, tecrübe ve önerileriyle yönlendiren, manevi desteğini esirgemeyen ve tezimin sonuçlandırılmasında büyük emeği olan hocam sayın Prof.Dr. Ekaterina Sergeevna Tsobkallo'ya minnet ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmamda desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, beni her konuda cesaretlendiren ve üzerimde büyük emeği olan hocam sayın Doç.Dr. Vilayet A. Alekberov'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bölüm Başkanımız ve tez danışmanım sayın Prof.Dr. Kubilay Kutlu'ya yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Bilimsel olarak bana önder olan ve tavsiyelerini hiçbir zaman unutmayacağım sayın Prof.Dr. Şaval Mamedov'a, tez çalışmamın değerlendirmesinde yardım ve önerilerini esirgemeyen sayın Prof.Dr. F. Şenel Boydağ'a, tezde matematiksel modellemeleri öneren sayın Prof.Dr. Arkadi M. Stalyevic'e teşekkür ederim. Tezimi şu an aramızda olmayan, benim için çok değerli bu üç bilim insanına ithaf ediyorum.

Rusya'daki tez çalışmama olanak sağlayan Malzeme Direnci Bölümü eski başkanı sayın Prof.Dr. Viladimir G. Tiranov'a, laboratuvarlardaki deneysel cihazların kullanılmasında bana yardımcı olan Dr. Diana M. Darvish'e çok teşekkür ederim.

Tez izleme komitemde olan Kültür Üniversitesinden sayın Prof.Dr. Sevim Akyüz'e ve üniversitemizden Prof. Dr. Çetin Taşseven'e çalışmam boyunca özverili katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen grup arkadaşlarım Arş.Gör.Dr. Baki Aksakal, Arş.Gör. Ümit Alkan, Arş.Gör.Dr. Cenk Denктаş, Yrd.Doç.Dr. Yeşim Özcanlı, Yrd.Doç.Dr. Macide Cantürk Rodop ve Yrd.Doç.Dr. Nursel Can'a teşekkür ederim.

Bana her konuda destek olup motive eden kader arkadaşlarım Arş.Gör. Fatih Ongül, Arş.Gör.Dr. Süreyya Aydın Yüksel, Arş.Gör. Asuman Aşıkoğlu, Arş.Gör. Nimet Yılmaz Canlı, Arş.Gör. Ayben Karasu Uysal ve diğer tüm çalışma arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her zaman yanımda olan ve üzerimde büyük emeği olan aileme sonsuz teşekkürler.

Son olarak, uzun süren doktora çalışmam boyunca rahat edebilmem için her türlü fedakârlığı yapan, bana her zaman sabır ve anlayış gösteren, çalışmalarım esnasında bana her zaman güvenen, inanan ve destekleyen sevgili eşim Arş.Gör. Ayşegül Çelik Bozdoğan'a çok teşekkür ederim.

Araş.Gör. Altan Bozdoğan

Ağustos, 2010

ÖZET

POLİPROPİLENDE GEVŞEME VE YAPISAL SÜREÇLER ARASINDAKİ İLİŞKİ

Polipropilen düşük maliyeti ve termoplastikler içinde en hafif olması sebebi ile birçok ticari uygulamalarda kullanılan çok yönlü bir malzemedir. Polipropilenin mekanik özelliklerini anlamaya yönelik birçok çalışma olmasına rağmen yine de polipropilenin tamamıyla incelenmediği görülmektedir.

Bu tezde, farklı sıcaklık ve mekanik gerilim gibi etkiler altında polipropilenin mekanik davranışı incelenmiştir. Malzemenin mekanik özelliklerinin tayin edilebilmesi için sünme ve sünme iyileşmesi deneyleri yapılmıştır. Malzemenin mekanik davranışının lineer olmayan özellik gösterdiği matematiksel olarak gösterilmiştir.

Polipropilenin yaşam ömrünün tayin edilebilmesi için oranlı sünme ve iyileşme deneyleri yapılmıştır. Farklı sıcaklıklarda elastik uzama ve kalıcı deformasyon arasındaki ilişkinin bu yöntemle aynı fonksiyona tabi olduğu gösterilmiştir. Kalıcı deformasyonun sıcaklıktan bağımsız olduğu bulunmuştur.

Çekme ve ısıtma şartları altında gerilim gevşemesi süresince olan moleküler süreçler zincir kırılmalarını ve zincir gerilmelerini içermektedir. Hem sıcaklık hem de çekme, zincir yıpranmasına yol açmaktadır; aynı zamanda ısıtmanın amorf bölgelerde düzenli yapıların oluşumuyla sonuçlanan gerilim kaynaklı zincir gerilmelerine yol açtığı bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Polipropilen, Sünme, İyileşme.

ABSTRACT

RELATIONSHIP BETWEEN RELAXATION AND STRUCTURAL PROCESSES IN POLYPROPYLENE

Polypropylene is a versatile material used in many commercial applications because it is low cost and lightest in thermoplastics. Although, there are a lot of researches to understand the mechanical properties of polypropylene but it is seen that polypropylene was not investigated completely.

In this thesis, the mechanical properties of polypropylene under different effects such as temperature and mechanical stress were investigated. For determining the mechanical properties of the material creep and creep recovery tests were carried out. Mechanical properties of the material shows non-linear behavior has been shown mathematically.

For determining the life time of polypropylene, the proportional creep and recovery tests were carried out. At different temperatures, the relationship between elastic strain and permanent deformation with this method has been shown to be subject to the same function. Permanent deformation was found to be temperature independent.

Molecular processes during stress relaxation under tensile and heating conditions involve chain breakage and chain straightening. Both the temperature and strain stimulate the chain destruction; at the same time, heating facilitates the stress-induced chain straightening with forming certain ordered structures in the amorphous regions.

Keywords: Polypropylene, Creep, Recovery.

1. GİRİŞ

Polipropilen (PP) birçok işleme teknikleri ile işlenebilen ve farklı ticari uygulamalarda kullanılan çok yönlü bir termoplastik malzemedir (Bailey ve Brauer, 1995). Termoplastikler arasında yılda % 6-7 pazar payı ile en hızlı büyüyen polipropileni üretim hacmi bakımından sadece polietilen ve polivinil klorür geçmektedir (Graves, 1995).

Düşük maliyeti ve polipropilenin olumlu özellikleri bu güçlü büyüme oranına büyük katkı sağlar. Tüm termoplastikler içinde en hafifi (0,9 g/cc) olması ve yüksek dayanım-ağırlık oranı nedeniyle diğer poliolefinlere göre daha rijit bir malzemedir. Ayrıca en yüksek erime sıcaklığına (160-170 °C) ve diğer düşük maliyetli termoplastiklere göre daha iyi ısı direncine sahiptir. Ancak bu, değiştirilmemiş (unmodified) polipropilenin ortam sıcaklıklarının altında daha kırılgan olmasına sebep olmaktadır (Shell, 1989; Graves, 1995).

PP'nin kimyasal direnci, çok güçlü oksitleyici ajanlar hariç çoğu organik çözücülere karşı mükemmel direnç göstermektedir. Ancak klorlu çözücüler ve hidrokarbonların nüfuzu nedeniyle yumuşama oluşabilmektedir. İyi yorulma direncine sahip olması nedeniyle köprü olarak uygulanan testlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Polipropilenin yönlenmiş ince kesiti bir milyondan fazla tekrarlanan bükülmelere dayanıklıdır. Çevresel etkilere bağlı kırılganlığı elverişli değildir yani doğada çabuk çözünmez (Shell, 1989; Portnoy, 1996).

PP 0.3 ile 1000 g/dk aralığında değişebilen geniş bir erime-akma indisine sahiptir ve kolaylıkla geri kazanılabilen bir malzemedir. Enjeksiyon ile kalıplama, şişirme ile kalıplama, ekstrüzyon, şişirme, kast film ve ısısız kalıplama (thermoforming) dahil olmak üzere tüm yöntemlerle işlenebilmektedir (Miller v.d., 1995; Graves, 1995; Bailey v.d., 1994; Portnoy, 1994).

Farklı özelliklere sahip olması polipropilenin; lifler, filmler, filamentler, otomobil parçalarının enjeksiyon kalıpları, sert ambalajlama, beyaz eşya, tıbbi malzeme, gıda ambalajlama ve tüketici ürünleri gibi birçok alanlarda kullanılabilmesini sağlamaktadır. Artık günümüzde cam ve metal yerine; fırınlarda, bulaşık makinelerinde, buzdolaplarında ABS, polikarbonat, polistren ve naylon gibi mühendislik plastikleri kullanılmaktadır. Tıbbi torba ve tüp gibi daha elastik sınıflarda ise PVC kullanılmaktadır (Bailey v.d., 1994; O'Neill, 1996; Colvin, 1996; Leaversuch, 1996; Shell, 1989; Colvin, 1997).

Polipropilenin çok çeşitli kullanım alanları olduğu için özelliklerinin de iyi bilinmesi gerekir. Polipropilen malzemeler dış etki olarak genelde mekanik ve ısıya maruz kalırlar. Bu yüzden

bu tür etkilerden sonra malzemenin yapısının nasıl değiştiğinin bilinmesi gerekir. Bu bağlamda yapılan çalışmanın amaçları řu şekilde özetlenebilir:

Polipropilende sünme ve iyileşme süreçlerinin oda sıcaklığında ve çeşitli işlenme sıcaklıklarında inceleyerek elde edilen verilerden sünme ve iyileşme süreçlerinin modellenmesi ve polipropilenin yapısal ve mekanik özelliklerindeki değişimler arasında ilişki kurulmasıdır.

Ayrıca, çeşitli testler sonucunda elde verilerden kalıcı deformasyonun ($\epsilon_{\text{Kalıcı}}$) farklı süreler ve yükler altında hangi değerler alacağını tahmin etmek ve malzemenin kullanım ömrümü tam olarak belirlemektir

2. POLİPROPİLENİN YAPISI VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ (LİTERATÜR ÖZETİ)

2.1 Polipropilenin Yapısı

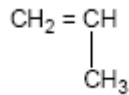
Yarı-kristal polimerlerin yapısı oldukça karmaşıktır ve lameller arası kuyruk moleküllerinin düzenlenmesi ve oranı gibi pek çok önemli konu hala belirsizliğini korumaktadır. Ancak, yarı-kristal polimerlerin deformasyon sürecinin anlaşılması için yapının değerlendirilmesi gerekmektedir.

2.1.1 Polipropilenin Moleküler Yapısı

PP yapısı ve morfolojisi bir hiyerarşik düzen içerisinde; moleküler yapı, kristal yapı, lamel morfolojisi, sferolit morfolojisi ve son olarak makro yapı olarak tarif edilebilir.

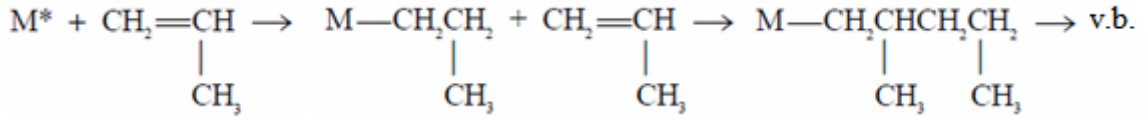
Polipropilen ilk defa G. Natta ve onu takip eden çalışma ile K. Ziegler tarafından 1954 yılında propilen monomerinin polimerizasyonu (Şekil 2.1) ile üretilmiştir. PP makromolekülü 10.000 ile 20.000 arasında monomer birimi içermektedir.

Polipropilen, kontrollü ısı ve basınç altında bir katalizör ile petrol rafinesinin bir gaz ürünü olan propilenin polimerizasyonu ile hazırlanmaktadır (Elber, 1993). Propilen sadece karbon ve hidrojen atomları içeren doymamış bir hidrokarbondur:



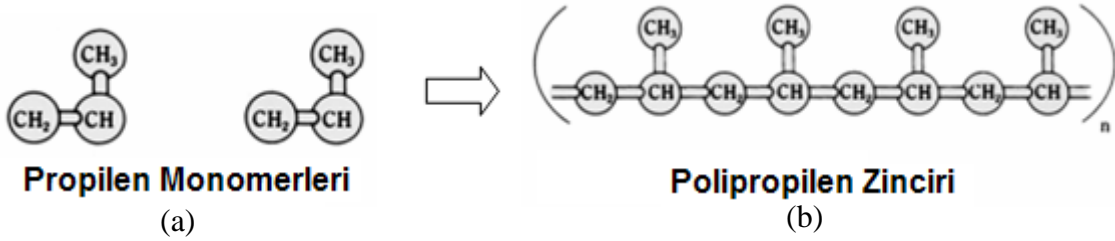
Şekil 2.1 Propilen monomeri (Maier ve Calafut, 1998).

Polimerizasyon reaksiyonunda birçok propilen molekülü (monomerleri) büyük bir polipropilen molekülü oluşturmak üzere birleşir. Propilen bir organometalik ile reaksiyona girer, geçiş metal katalizörü reaksiyonun gerçekleşmesi için bir alan sağlar ve propilen molekülleri, büyüyen polimer zincirindeki metalik fonksiyonel grup ile propilen monomerinin doymamış bağı arasındaki reaksiyona sırayla katılır (Şekil 2.2):



Şekil 2.2 Polipropilenin polimerizasyon reaksiyonu (Maier ve Calafut, 1998).

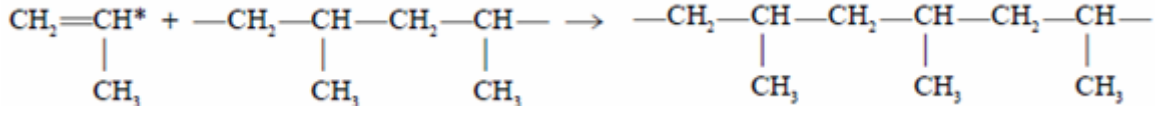
Gelen propilen molekülünün çift-bağlı karbon atomlarından birisi, metal katalizörü (yukarıdaki reaksiyonda M olarak gösterilmiştir) ve polipropilen zincirinin son karbonunun arasına girer. Karbon atomları uzun, lineer polimer zinciri şeklinde oluşur. Zincirdeki diğer karbon atomlarına metil grupları (CH₃) bağlanmıştır (Şekil 2.3). Binlerce propilen molekülü zincir reaksiyonu sona erene kadar sırayla eklenir (Pasquini, 1996; Morrison ve Boyd, 1978).



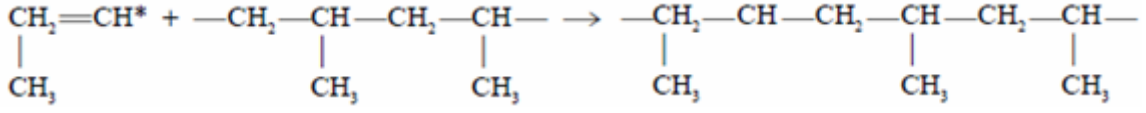
Şekil 2.3 Propilen monomeri (a) ve polipropilen zinciri (b) (Maier ve Calafut, 1998).

Polimerizasyon reaksiyonunda, propilen monomerleri (Şekil 2.3-a) sırayla büyüyen polimer zincirine katılır ve binlerce propilen monomerlerinden oluşan düz ve uzun bir zincir haline gelir (Şekil 2.3-b). Zincirin parantez içinde gösterilen kısmı n defa tekrarlanır (Soltex, 1981).

Ziegler-Natta veya metaloson katalizörlü polimerizasyon reaksiyonu çok stereospesifiktir. Propilen molekülleri polimer zincirine sadece belirli bir yönelimle katılırlar, bu kimyasal ve katalizörün kristal yapısına bağlıdır. Düzenli, üç boyutlu tekrar eden yapı polimer zincirini oluşturur (Billmeyer, 1971). Propilen molekülleri, zincir uzunluğunu arttıran ana polimer zincirine katılır, dallanmaya sebep olabilecek metil gruplarındaki (pendant metil grupları) karbon atomlarına bağlanmaz. Propilen molekülleri zincire genellikle kuyruk-kuyruk veya baş-baş yerine baş-kuyruk şeklinde katılır (Şekil 2.4 ve 2.5). Pendant metil gruplu polipropilen zincirinde baş-kuyruk eklenmesi sırasıyla karbon atomlarına bağlanma şeklinde olur. Kuyruk-kuyruk veya baş-baş şeklindeki zincire katılmalarda bu düzen bozulmaktadır (Pasquini, 1996).



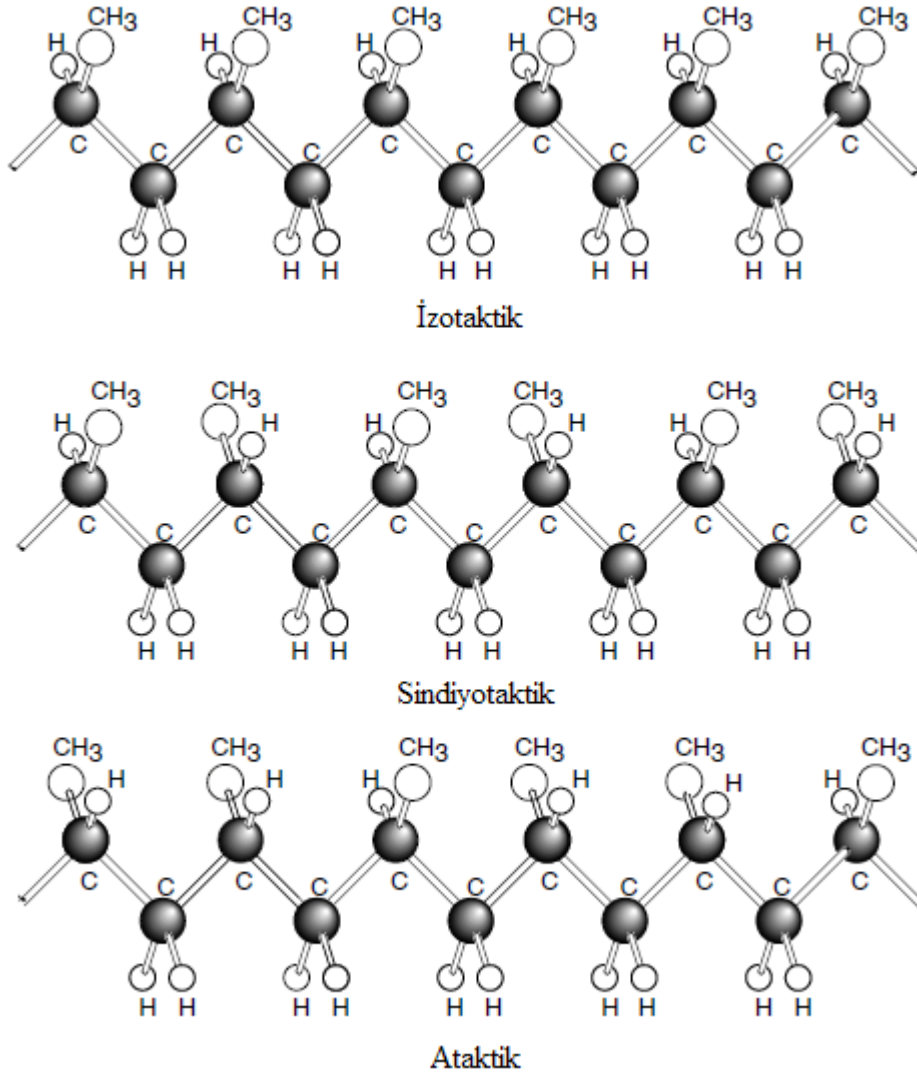
Şekil 2.4 Polipropilen zincirine baş-kuyruk şeklinde propilen monomerinin eklenmesi (Maier ve Calafut, 1998).



Şekil 2.5 Polipropilen zincirine kuyruk-kuyruk şeklinde propilen monomerinin eklenmesi (Maier ve Calafut, 1998).

Nadiren büyüyen polipropilen zincirine kuyruk-kuyruk veya baş-kuyruk şeklindeki eklenmeler kristal yapısını bozmakta ve polimerin erime noktasını düşürmektedir (Cheng, 1996).

Moleküler zincir düzeyinde, zincir içinde her saniye karbon atomuna bağlanmış pendant metil gruplarının sterik düzenlemesi değişebilir (Şekil 2.6). Pendant metil grupları ana zincirdeki C-C bağının rotasyonunu sınırlamaktadır. Böylece yalnızca belirli konfigürasyonlara (yapılandırılmalara) izin verilmektedir. Bu farklı taktisite şekillenmelerine yol açar. Tüm metil grupları sarmal spiral zincir molekülünün aynı tarafında ise izotaktik polipropilen (iPP)'dir. iPP kristalize olabilir. Bu düzenli tekrar nedeniyle iPP yüksek kristallik oranına sahiptir. Pendant metil grupları ana zincirin bir tarafında ve diğer tarafında sırasıyla bulunuyorsa sindiyotaktik polipropilen olarak adlandırılır. Sindiyotaktik polipropilen günümüzde metalosen katalizörü kullanılarak üretilmektedir. Pendant metil grupları ana zincire rastgele şekilde bağlı ise ataktik polipropilen olarak isimlendirilir ve ataktik polipropilen kristalleşemez. Bir formülasyon içerisinde, izotaktik, ataktik ve sindiyotaktik segmentlerin miktarları kullanılan katalizör ve polimerizasyon koşulları ile belirlenir. Çoğu polimerler ağırlıklı olarak izotaktiktir ve içerisinde küçük miktar da ataktik polimer içermektedir. Yeni metalosen katalizörleri yarı-izotaktik polipropilen gibi diğer stereokimyasal yapılarında yapılmasını olanaklı kılmaktadır. Bu konfigürasyonda, iPP'deki gibi çoğu pendant metil grupları polipropilen zincirinin aynı tarafında bulunmaktadır, ancak diğer metil grupları zincirin karşı tarafında düzenli olarak yerleşmiştir (Graves, 1995; Solvay, 1989; Schut, 1995).



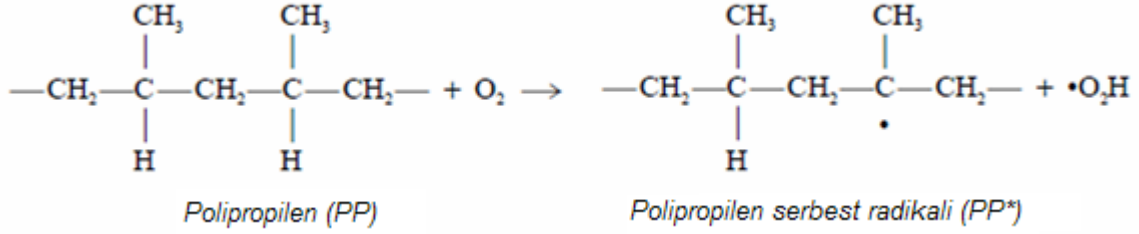
Şekil 2.6 PP polimer moleküllerinin izotaktik, sindiyotaktik ve ataktik konfigürasyonları (Osswald ve Hernandez-Ortiz, 2006).

Sadece iPP yararlı bir plastik malzeme için gerekli özelliklere sahiptir. Gerçekte %100 aynı taktisite özelliğine sahip malzeme yoktur. Bu nedenle polimer zinciri boyunca bazı aksaklıklar söz konusudur. Kristalizasyonun gerçekleşmesi için yüksek oranda taktisite gereklidir.

PP, pendant metil grubuna bağlı karbon atomundaki üçlü hidrojenin olması nedeniyle oksitlenmeye oldukça elverişlidir. Bu nedenle, polietilenden daha çabuk olarak polipropilen oksitlenir. Moleküler ağırlığı azaltan oksidatif zincir kırılması, normal işleme şartları altında bile oluşabilmektedir (Graves, 1995; Miller, 1991).

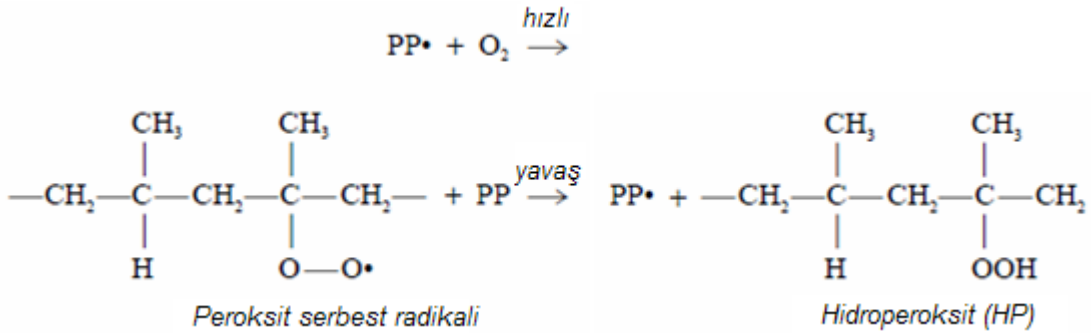
Polimer oksidasyonu serbest radikal zincir reaksiyonu ile oluşur. Mekanik gerilim, ısı, oksijen, metal katalizörlü polimer zincirindeki karbon-hidrojen veya karbon-karbon kovalent

bağı homolitik ayrışmasında; her atom eşleşmemiş elektrona sahip iki serbest radikal üreten iki elektronlu kovalent bağdan yalnızca bir elektronunu alır. Oksijen varlığında bir zincir başlatma reaksiyon örneği aşağıdaki (Şekil 2.7) gibi verilir:



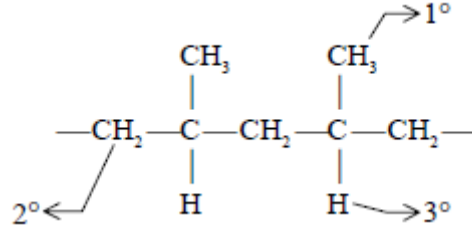
Şekil 2.7 Oksijen varlığında bir zincir başlatma reaksiyonu (Maier ve Calafut, 1998).

Zincir reaksiyonu başka serbest radikal oluşumuna sebep olan hidroperoksit oluşumu ile yayılmaktadır (Şekil 2.8).



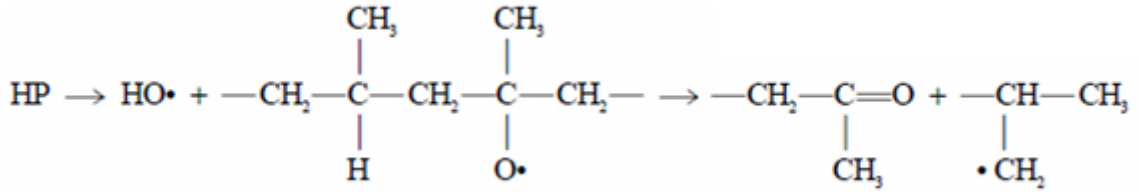
Şekil 2.8 Başka bir serbest radikal oluşumuna sebep olan bir hidroperoksitin ilerleyişi (Maier ve Calafut, 1998).

Oksidasyon oranı zincir yayılma reaksiyonlarda yavaş adım oranı tarafından belirlenir. Pendant metil grubunun varlığı nedeniyle, polipropilen üçüncül derecede (3°) hidrojen atomu içerir ve bu hidrojen atomu diğer üç karbon atomu gibi karbon atomuna kovalent bağlanmıştır. Serbest radikal (PP •) birincil derecedeki (1°; karbon atomu diğer bir karbon atomuna bağlı) veya ikincil derecedeki (2°; karbon atomu diğer iki karbon atomuna bağlı) hidrojenlerden daha kararlı olan üçüncül derecedeki hidrojenin ayrılması ile oluşur. Çünkü elektronik olarak zincir boyunca olan karbon atomlarındaki eğilim elektron-eksik radikal yapmaktır (Şekil 2.9). Üçüncü derecede hidrojenli reaksiyonun daha yüksek olma olasılığı, polipropilenin oksitlenmeye yatkınlığını arttırmaktadır (Morrison ve Boyd, 1978; Gugumus, 1996).



Şekil 2.9 Polipropilen zinciri boyunca hidrojen atomlarının dizilimi (Maier ve Calafut, 1998).

Daha başka reaksiyonda (zincir dallanma reaksiyonları serbest radikallerin miktarını artırmaktadır); hidroperoksit, ısı veya metal katalizör artıkları varlığında bir alkoksi radikal olarak parçalanır. Oksidatif zincir kırılmasının bu alkoksi (Şekil 2.10) radikalın dağılması ile oluştuğu düşünülmektedir:



Şekil 2.10 Alkoksi radikalın dağılması ile oluşan oksidatif zincir kırılması (Maier ve Calafut, 1998).

Zincir kırılmasından kaynaklanan molekül ağırlığındaki azalma mekanik özelliklerde azalmaya sebep olmaktadır. Çapraz bağlanma (yaygın olarak polietilenin oksitleşmesinde görülür) viskozitede bir artışa sebep olmaktadır ve zincir kırılmasına yol açan üçüncül derece hidrojendeki tercihli oksidatif saldırı nedeniyle polipropilende oluşmaz. Karboksilik asitler, laktonlar, aldehitler ve esterler gibi bileşikler de oksidasyon reaksiyonları sırasında üretilir ve sararma gibi kimyasal değişikliklerle sonuçlanır. Zincir reaksiyonları ise iki radikalın birleşmesi ile sonlanır (Gugumus, 1996; Bellahcene ve Bounafa, 1991).

Kristal yapı düzeyinde; PP reçineli farklı taktisitesi ile basınç, sıcaklık ve soğutma şartları gibi kristalizasyon koşullarına bağlı olarak farklı morfolojik yapı şeklinde oluşabilir.

PP için üç farklı kristal formu tespit edilmiştir: α -monoklinik, β -hekzagonal (altıgen) ve γ -ortorombik. Her üç yapının da ortak özelliği kurucu PP zincirlerinin sarmal yapıda olmasıdır. Yapılar geniş açılı X-ışını (WAXS) deseninde dar ve keskin pikler vermektedir (Şekil 2.11). Aynı zamanda yapılar polimer kristalografisinde son derece sıra dışı bulunan bazı özellikler göstermektedir.

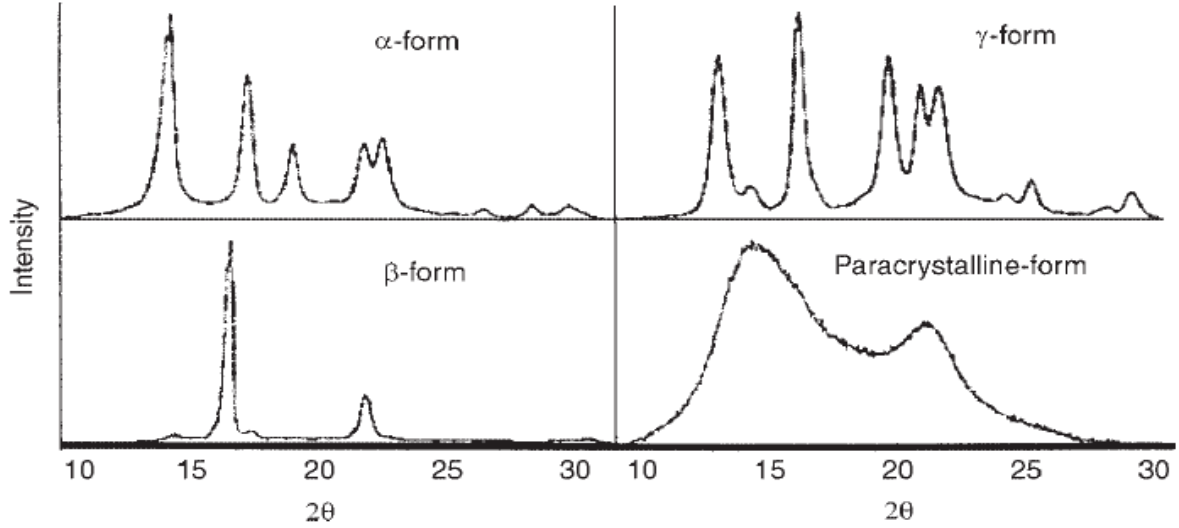
α -formu en kararlı ve aynı zamanda PP elyaf bağlamında en önemlisidir. Monoklinik kafes birim hücre boyutları ise $a = 0,665$ nm, $b = 0,2096$ nm, $c = 0,650$ nm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ve $\beta = 99,3^\circ$ dir. PP zincirleri c eksenini yönündedir. İzotaktik α -PP'de lamel dallanması sergilemektedir ve bu benzersiz polimer kristalografik yapı oluşturmaktadır. Bu lamel dallanması sadece izotaktik α -PP'ye özgü bir özelliktir (Lotz vd., 1996).

α -yapıdaki izotaktik polipropilen sarmal yapıdaki monoklinik birim hücreden oluşmaktadır ve boyutları $20,8 \text{ \AA} \times 6,6 \text{ \AA} \times 6,5 \text{ \AA}$ 'dur. Lamel şeklinde katlanma kalınlığı ise $50-200 \text{ \AA}$ 'dur (Pasquini, 1996, Cheung vd., 1996). Radyal büyüme baskın olmasına rağmen, lameli teğetsel lamel olarakta ilişkilendirebilmektedir. Teğet lamel radyal lamelden dikey olarak dallanır. Bu lamelde çapraz birbirine geçmiş yapı (cross-hatched) şeklinde oluşur ve küresel kristalleri (sferolit) oluşturmak için bir araya gelirler (Phillips ve Campbell, 1991; Pasquini, 1996).

β -yapıdaki kristaller özel çekirdekleşme ajanların kullanımı ile elde edilebilir. Üç köşeli (trigonal) örgünün birim hücre boyutları $a = b = 0,1101$ nm ve $c = 0,650$ nm'dir (Lotz vd., 1996). İzotaktik polipropilenin β -formu altıgen birim hücre yapısına sahiptir ve α -forma göre daha düzensizdir. Paralel yığılmış lameller çapraz-birbirine geçmiş yapı (cross-hatching) göstermezler. Lameller birbirine sınırlar arası bağlanmış demet benzeri sferolit yapılar oluşturur ve bu α -yapıdaki sferolitlerin sınırlarından farklıdır.

Ortorombik γ -yapı, yüksek basınçta veya düşük basınçta komonomerin küçük bir oranı ile yapılan PP'nin kristalizasyonu sonucu elde edilebilir. γ -yapısı ayrıca iPP'nin WAXS desenlerinde daha kısa zincir uzunlukları ile gözlenmiştir. Zincirlerdeki bölgesel düzensizlikten dolayı daha kısa izotaktik zincir boyu olduğu söylenmiştir (Schmenk vd., 2000). Ortorombik γ -formun birim hücre boyutları: $a = 0,854$ nm, $b = 0,993$ nm ve $c = 4,241$ nm şeklindedir. γ -form yapısının değişik bir özelliği de çarpı işareti deseninde zincirlerinin çift katmanlı bir dizi şeklinde olmasıdır. Zincirler birbirine göre 80° veya 100° hareket edebilir (Lotz vd., 1996).

Parakristal veya smektik yapı da saptanmıştır. Bunun WAXS desenleri ise daha geniş, orta şiddetli ve daha kötü tanımlanan (Şekil 2.11) piklerdir. Parakristal bünyesindeki PP zincirleri de sarmal yapıdadır (Miller, 1960). Son zamanlarda parakristal yapı için bir sıvı kristal modeli ileri sürülmüştür. Bu modelde; zincir yönünde paralel PP sarmal zincirleri yan yana paketlenmiş sıvıya benzer şekilde betimlenmiştir (Cohen ve Saraf, 2001).



Şekil 2.11 α , β , γ ve parakristal polipropilenin WAXS desenleri (McIntyre, 2005).

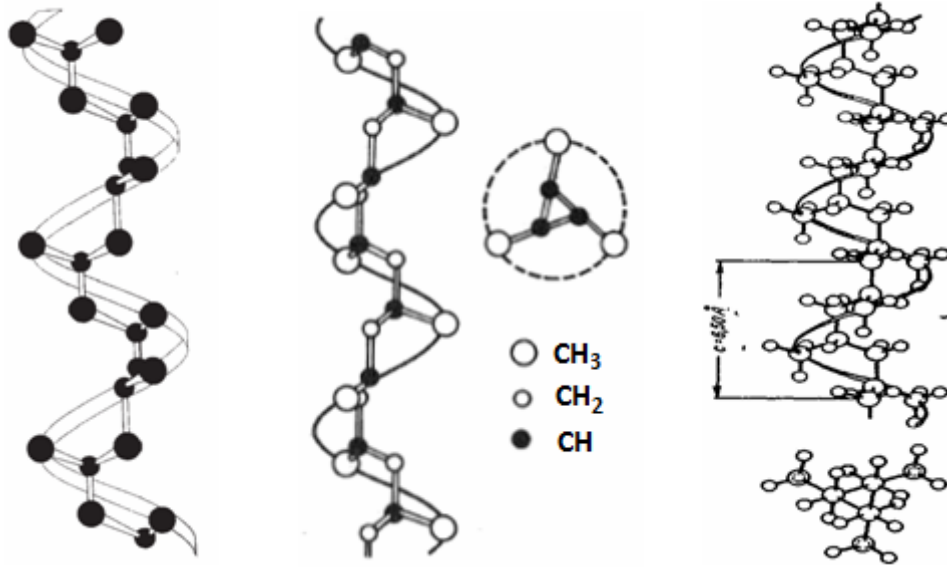
White ve Bassett (1997) değişken çekirdeklenme geometrisi ve izotaktik polipropilende ayrışmayı incelemişlerdir. Lamel kalınlıkları, çapraz-birbirine geçmiş yapı frekansı ve büyüme oranları; sferolitler, transkristal katmanları ve α (monoklinik) izotaktik polipropilen eriyiğindeki ham yapılarla karşılaştırılmıştır. Sonuçlar aşağıdaki gibidir:

Lamel kalınlığındaki morfolojik veriler, çapraz-birbirine geçme frekansının ve büyüme hızının yüksek kristallikli polipropilen çekirdeklenme yönteminden bağımsız olduğunu göstermiştir. Bu tür istatistiklerin önemi, ham yapılardan eriyik büyütmesine kadar olan süreci tanımlamasıdır.

Bu çekirdeklenme koşullarından aynı bağımsızlık, birbirinden ayrılmış boşlukların meydana getirdiği farklı konsantrasyon ve dağılımlara rağmen her durumda büyümede aşırı soğutmanın ihmal edilebilir değişimi olması nedeniyledir. Bu sebeple hücre biçimindeki oluşum yüksek kristallikli polimer sferolitler dahil fiziksel doku gelişimi üzerinde herhangi bir etkisi yoktur.

2.1.2 Polipropilenin Süpermoleküler Yapısı

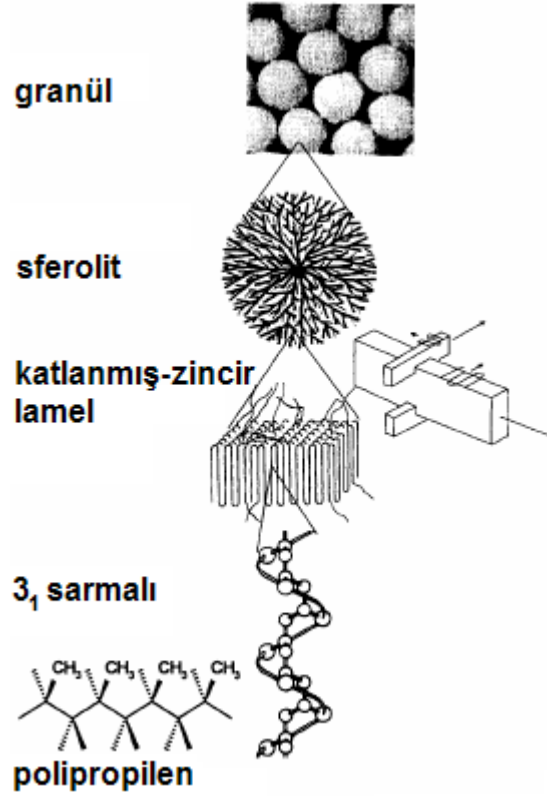
PP'nin moleküler mimarisi, süper yapı oluşumu ile PP'nin sertlik, mukavemet, darbe dayanımı ve optik berraklık gibi özelliklerini kontrol etmek için anahtar görevi görmektedir. Sadece düzenli PP kristalize olabilir. 1950'lerin son yıllarında, Natta (1955) iPP'nin lamel yapılar oluşturmak için 3_1 sarmal (üç kimyasal birim ünitesinin bir sarmal dönüşünde tekrar etmesi) şeklinde katlandığını göstermiştir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 İzotaktik bir PP polimer zincirinin sarmal konfigürasyonu (McIntyre, 2005; Riande vd., 2000).

Sarmal iPP zincirlerinin üç farklı düzenlemesi α , β ve γ modifikasyonları olarak bilinir. WAXS yöntemiyle bu düzenlemeler tespit edilebilir. İzotaktik polipropilenin polimorfizmi Phillips ve Mezghani (1996) tarafından gözden geçirilmiştir. Şekil 2.13'te iPP'nin α -modifikasyonundaki lamel yapılarının zincir katlanması gösterilmiştir. Çapraz-birbirine geçmiş (crosshatching) olarak bilinen üç boyutlu büyüme, polarize ışıkta Malta çaprazı benzer yapı olarak görülen sferolit süper yapı oluşturur. PP'nin mikro yapısı ve kristallenme şartlarının değişimi kristalleşme sürecinin kontrolüne izin verir. Son zamanlarda, metallosen katalizörler iPP zinciri içine rastgele dağıtılan tamamen veya bölgesel düzensizlikleri birleştirmek için kullanılmıştır. Azalan izotaktik segment uzunluğu γ -modifikasyon oluşumuna yol açmaktadır (Fischer, 1994; Thomann vd., 1996). α -iPP'ye göre γ -iPP'nin optik berraklığı önemli ölçüde geliştirilmiştir. Özel çekirdekleşme ajanları β -modifikasyonunu iyileştirmek için geliştirildi (Binsbergen ve Lange, 1968). 2_1 sarmal şeklinde olan sPP'nin

kristalizasyonu Lovinger (Lovinger vd., 1994; Schumacher vd., 1994) ve Thomann (1995) tarafından yayımlanmıştır. Üç boyutlu geniş sferolit yapı yerine nano ölçekte demetimsi yapılar gözlenmiştir. Modern katalizör teknolojisi, işleme sürecinde süperyapı oluşturmak için moleküler poliolefin mimarileri üzerinde kontrol imkanı sağlamaktadır.



Şekil 2.13 Polipropilenin moleküler ve süpermoleküler yapısı (Karger-Kocsis, 1999).

Atomların yerleşim yerlerini gösteren birim hücrenin geometrik şekli paralelkenardır (tetragonal, kübik, altıgen vb.). Bir polimerin birim hücresinde atomik düzenleme üç boyutlu uzayda kristal yapı oluşturmak için milyonlarca kere tekrarlanır (Atkins, 1994; Van Vlack, 1989).

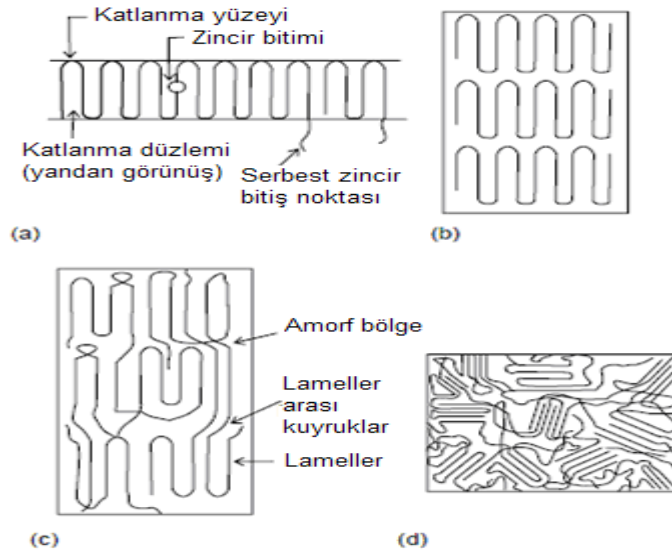
Polipropilen yapısındaki polimer zinciri sarmal düzenlemeye sahiptir. Pendant metil grubu nedeniyle dolambaçlı bir merdiven gibi kristalleşir. Yakın aralıklı gruplarla polipropilende zincir boyunca bağlarında bozulma olmadan atomların birbirine iyice yaklaşması için sarmal şeklini almalıdır (Billmeyer, 1971).

Sarmal zincirler üst üste daha az yer kaplamak için katlanır. Levha veya şerite benzer bu yapılar lamel adı verilmektedir. Tipik lamel kalınlığı 20-500 Å ve yanal genişliği ise yaklaşık 105 Å'dur. Bu kalınlıklar kristalleşme sıcaklığı ve işleme yöntemlerine bağlıdır.

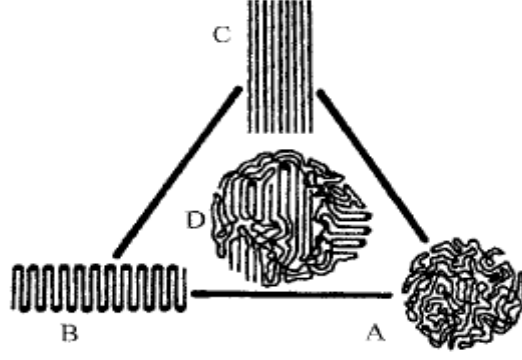
Plakaya benzer lameller aralarında 100-300 Å mesafe bulunacak şekilde yan yana yığılmıştır. Sferolit oluşturmak için lameller radyal doğrultuda büyür. Sferolit yapılarında büyüme merkezi çekirdekten başlayarak küresel olarak yayılır (Mezghani ve Phillips, 1996; Billmeyer, 1971; Belofsky, 1995; Westphal vd., 1996; Taylor vd., 1993).

Lameller kuyruk noktaları olarak isimlendirilen amorf bölgelerle birbirlerine bağlanmaktadır. Polimer zincirindeki bu noktalar düzensiz kısımlardır (Şekil 2.14 ve 2.15). Kuyruk noktaları polimerdeki kristal bölgelerine esneklik ve darbe dayanımı sağlar. Daha fazla kuyruk noktasına sahip bir polimer genellikle güçlüdür. Ancak, çok fazla kuyruk noktası kırılabilirlik, düşük darbe dayanımı ve düşük tokluğa neden olabilir (Belofsky, 1995; Portnoy, 1994).

İki sferolit karşılaştığında, her sferolit sınır boyunca bitişik herhangi amorf ajana doğru hareket etmektedir. Bu hareketin sebebi malzemeyi bir arada tutma eğilimidir (Billmeyer, 1971). Kristalizasyon hızla ortaya çıkarsa (enjeksiyonla kalıplamada eriyikten kristalleşmedeki gibi), polimer zincirleri birden fazla lamel içinde kristalize olabilir (Belofsky, 1995).

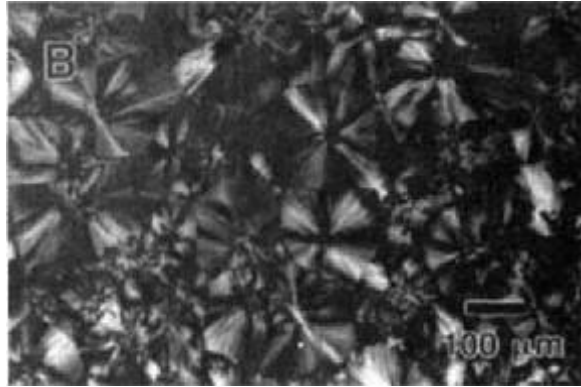


Şekil 2.14 Şematik gösterim: (a) düzenli zincir katlanması gösteren katlanma düzlemi, (b) ideal lamel kristallerinin istiflenmesi, (c) lameller arası amorf modeli, (d) gelişigüzel dağılmış kristallerin dallanmış misel modeli (Chanda ve Roy, 2009).



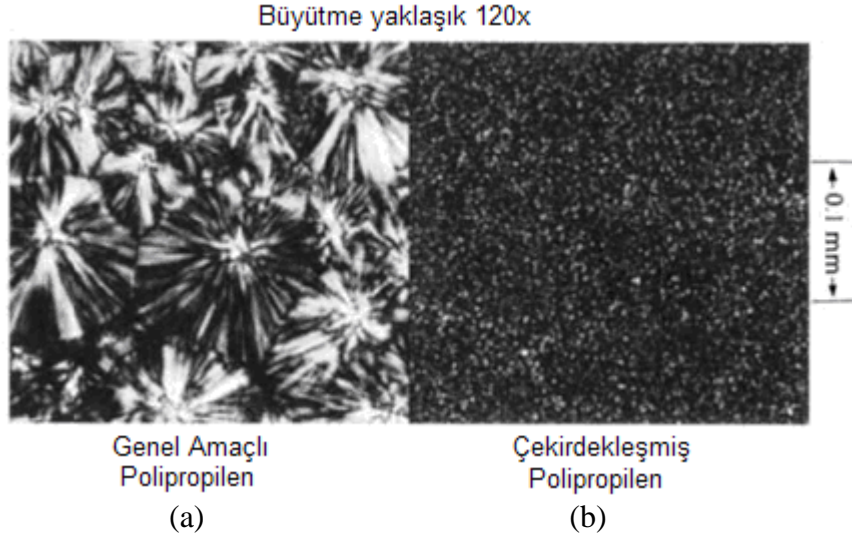
Şekil 2.15 Polimer zincirlerinin makro-konformasyonunun şematik gösterimi. A, amorf; B, katlanmış zincir; C, uzatılmış-zincir; D, dallanmış misel (Bower, 2002).

Polipropilen sferolitlerin boyutları 1–50 μm arası değişmektedir (Pasquini, 1996). Polarize ışık altında sferolitlerin çarpı şeklinde olduğu gözlenebilir (Şekil 2.16), Polarizör ve analizör plakalarının konumuna göre merkezden dışa doğru koyu renkte çarpı işareti görülebilir (Phillips ve Campbell, 1991; Mezghani ve Phillips, 1996).



Şekil 2.16 İzotermal olarak üretilen polipropilenin polarize ışık altındaki resmi (Phillips vd., 1991).

Çekirdekleyen ajanın olması kristal büyümesi için ek bölgeler sağlar. Böylece kristalleşmiş polimerde daha fazla sayıda, daha küçük sferolitler oluşur (Şekil 2.17). Birçok organik bileşik ve metal tuzları renklendirici pigment ve kalıntı monomer içeren çekirdekleştirici ajanlar olarak kullanılabilir. Pigmentler çekirdekleştirme yeteneklerine göre (örneğin yeşil ve mavi pigmentler) sınıflandırılır (Lin vd., 1991; Shell, 1989).



Şekil 2.17 Sferolit boyutunda çekirdekletirici ajan etkisini gösteren optik mikro fotoğraf. Çekirdeklenmiş polipropilende (b), sferolitler çekirdeklenmemiş polipropilene (a) göre daha küçük ve daha fazla sayıdadır (Maier ve Calafut, 1998).

2.2 Polipropilende Sıcaklık Geçişleri

Metallerin aksine, plastikler sıcaklık değişikliklerine aşırı duyarlıdır. Plastiklerin mekanik, elektrik veya kimyasal özellikleri sıcaklığın hangi değer alacağını bilmeden tahmin edilemez. Isısal özellikler polimerin düşük- ve yüksek-sıcaklık uygulamaları, etki özellikleri ve işleme karakteristiğini belirlemektedir. Düzenli kristal yapı nedeniyle, yarı kristal polimerler genellikle amorf polimerlere göre yüksek mukavemete sahiptir ve kimyasal olarak daha dayanıklıdır. Yarı kristal malzemeler daha opak ve yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir. Amorf malzemeler ise genellikle daha şeffaf, tok ve sünektir (Belofsky, 1995).

PP için tipik düşük sıcaklık uygulamaları; buzdolabı parçaları ve soğuk yerlerde saklama için gıda paketlenmesi; yüksek sıcaklık uygulamaları ise sterilizasyon, mikrodalga fırın kapları, sıcak su ve deterjana maruz kalan bulaşık veya çamaşır makineleri parçalarıdır.

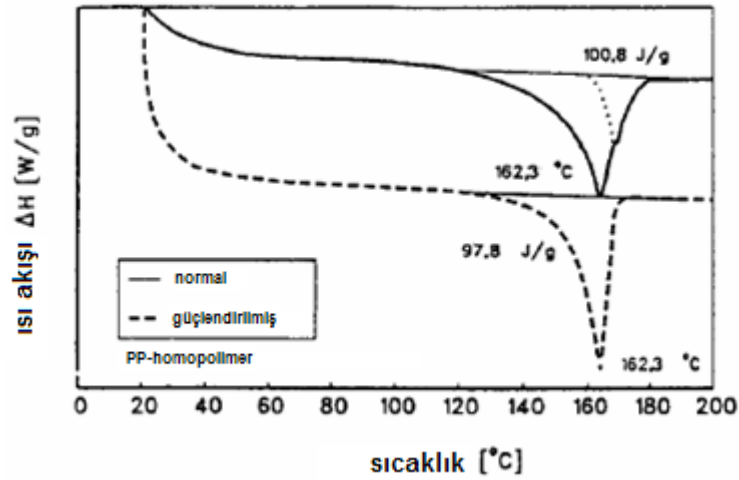
Malzeme katıdan sıvıya faz değişimine uğradığında katı bir yarı kristal polimerin kristal yapısı erime noktasında (T_m) kaybolur. Erime noktasında, malzemenin yoğunluğu, kırılma indisi, ısı kapasitesi ve şeffaflığı gibi fiziksel özellikleri aniden değişir ve malzeme viskoz sıvı haline gelir. Erime noktaları genellikle diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile ölçülür (Billmeyer, 1971; Belofsky, 1995). Bir polimerin erime noktası kristallik miktarına göre değişir. Mükemmel izotaktik bir polipropilen reçinesinin teorik erime noktası yaklaşık 171°C 'dir. Ticari izotaktik reçinelerin erime noktası ataktik ve kristal olmayan kısımlar içerdiğinden 160 ile 166°C arasında değişmektedir. Düşük kristallik erime noktasını

azaltmaktadır. Örneğin %30 kristalliğe sahip sPP yaklaşık 130°C’de erimektedir (Portnoy, 1994).

Polimerler genellikle belli bir erime noktası yerine dar bir sıcaklık aralığında erir. Kısmen kristalliğe sahip bir reçinede, lamellerde farklı kalınlıklara sebep olan zincir uzunluklarındaki değişim malzemenin belli bir sıcaklık aralığında erimesine sebep olur. Bir polimer için erime noktası genellikle DSC grafiğinin en yüksek pik noktası olarak verilmektedir (Şekil 2.18) (Pasquini, 1996; Westphal vd., 1996).

Polipropilenin yüksek erime noktasına sahip olması, yüksek sıcaklıklarda yumuşamaya karşı direnç sağlar.

Standart bir polipropilen, 107 °C üzerinde devamlı ve 121 °C üzerinde ise kısa süreler için servis sıcaklığına dayanıklıdır. Polipropilenin üstün ısı direncine sahip olması polipropileni 121°C üzerinde yapılan sterilizasyon ve sıcak-dolgu uygulamaları için elverişli kılmaktadır. Reçineler için ısı direnci, düşük erime sıcaklıkları ile düşürülür (Shell, 1989; Soltex, 1981; Portnoy, 1994).



Şekil 2.18 Enjeksiyonla kalıplanmış polipropilenin DSC erime grafiği (Maier ve Calafut, 1998).

DSC’de, bir polipropilen örnek referans bir malzeme ile birlikte ısıtıldığında, çevre sıcaklığı artarken her iki malzemenin aynı sıcaklıkta kalması için verilen enerji görüntülenir. Polipropilen erirken ısı soğurur ve endotermik pik gözlenir; pikin en yüksek noktası literatürde erime noktası olarak verilir. Polipropilenin DSC grafiği, polimorfizm veya ısıtma döngüsü sırasında oluşan kristal değişiklikler nedeniyle sıklıkla birden fazla pik

göstermektedir. Altta normal olarak işlenmiş polipropilenin DSC tarama grafiğidir. Üstteki tarama grafiği ise yüksek enjeksiyon hızı ve basınç üreten yönlenmiş polipropilene aittir. Küçük bir yüksek sıcaklık omuzu birden fazla morfolojik formun varlığını gösterir. Isıtma hızı 10°C/dk'dir (Prox, 1993).

Polipropilen reçinelerinin amorf bölgeleri -35 ve 26 °C sıcaklık aralığında ölçüm yöntemi, ısıtma hızı, ısısal geçmiş ve mikro yapısına bağlı olarak camsı geçişe (T_g) uğrar. Camsı geçiş sıcaklığı polimerdeki serbest hacim miktarı ile ilgilidir. Camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki moleküller ve polimer zincir segmentleri titreşir ve kristal olmayan polimer bölgelerinde hareket eder. Mekanik gerilimde difüzyon, eksen etrafında dönme ve ötelenmenin dahil olduğu hareketler söz konusudur. Camsı geçiş sıcaklığında serbest hacim kısıtlıdır ve sadece düşük genlikli titreşim oluşabilir. Bu tür hareketler mutlak sifira kadar devam eder ve mutlak sifirda tüm hareketler sona erer. Düşük molekül ağırlıklı reçineler genellikle daha düşük camsı geçiş sıcaklığına sahiptir. Çünkü bu reçinelerde polimer zincirinin bitim yerlerinde serbest hacim fazladır ve daha düşük derecede zincir dolanmasına sahiptir (Belofsky, 1995; Portnoy, 1994).

Polipropilenin normal kullanım sıcaklıkları genellikle camsı geçiş ve erime sıcaklıkları arasındadır. Çünkü kristal bölgeden gelen sağlamlık ve katılık amorf kuyruk noktalarının oluşturduğu toklukla birleşmiştir. Polipropilenin düşük sıcaklık ($\leq 5^{\circ}\text{C}$) kırılabilirliği nispeten yüksek cam geçiş sıcaklığı nedeniyledir. Camsı geçiş sıcaklığı yaklaşırken, reçine giderek kırılabilir ve darbelere dayanıksız hale gelir (Portnoy, 1994).

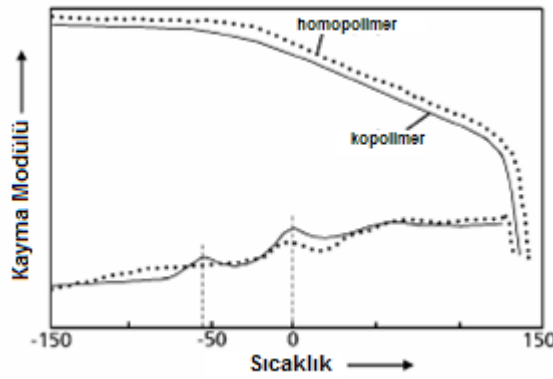
Belirli bir sıcaklıktaki PP'nin mekanik özellikleri camsı geçiş sıcaklığına bağlıdır. Çok düşük sıcaklıkta, makromoleküller büyük ölçüde hareketsizdir. Polimer ısıtıldığında, kısıtlanmış makromoleküller bölgeler giderek daha fazla hareketli hale gelir. Camsı geçiş sıcaklığında, molekül segmentleri artık daha hareketli hale geldiğinden, malzeme camsı sert halden daha yumuşak hale geçmiştir.

Camsı geçiş sıcaklığının altında malzeme sert ve camsı iken, camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki polimer dayanıklı ve sünektir (eğilebilir, bükülebilir). Soğutmada, camsı geçiş sıcaklığına bazen donma sıcaklığı da denir. Camsı geçiş sıcaklığı dinamik mekanik termal analiz (DMTA) veya diferansiyel (DSC) kalorimetre taraması ile ölçülür. PP, aşağıdaki geçiş sıcaklıklarına sahiptir:

- -10°C'de (öngörülen) ikinci dereceden camsı geçiş sıcaklığı, gerçek değer frekans/ısıtma oranına bağlı olarak 0 ile 20 °C arasında gözlemlenebilir.

- Frekans/ısıtma oranı ve PP türüne bağlı olarak kristalin erime noktası 160 ile 170 °C arasındadır.
- Eriyiğin yavaş soğutma esnasındaki yeniden kristalleşme sıcaklığı ise 115 ile 135 °C arasındadır.

Kayma modülü ve mekanik kayıp faktörü için tipik bir sıcaklık eğrisi, burulma sarkacı kullanılarak PP'nin farklı türü için ölçülmüştür (Şekil 2.19). Şekilde görüldüğü gibi, mekanik kayıp faktörü eğrisinde homopolimer PP yalnızca tek bir pike sahip iken, kopolimer PP iki pike sahiptir. 0 °C'nin üzerindeki ilk pik camsı geçiş sıcaklığını göstermektedir ki bu homopolimer PP ile aynıdır. -45 °C'deki ikinci geçiş piki bu sıcaklığın üzerinde polimer zincirine hareket sağlayan komonomerin olduğunu göstermektedir. Bu özellik malzemeye geliştirilmiş darbe özellikleri vermektedir.



Şekil 2.19 Polipropilendeki farklı sıcaklık geçişlerini gösteren tipik bir DMTA eğrisi (Tripathi, 2002).

Daha düşük kristalliteye sahip olması nedeniyle PP kopolimerler ve metalosen-katalizli PP, homopolimer PP'ye göre daha düşük erime noktalarına sahiptir. Yeniden kristalleşme sıcaklığı enjeksiyon kalıplama için oldukça önemlidir. PP'nin yeniden kristalizasyon sıcaklığı 115 ile 135 °C arasında olduğu için, kristalizasyonun çoğu kalıp içindeki soğutma esnasında oluşur. Tavsiye edilen kalıp sıcaklığı 20 ile 60 °C bölgesinde olduğundan dolayı işlem sırasında boyutsal kararlılığı geliştirmemizi ve kalıptan taşmayı engellememize imkan tanır. Ayrıca PP, kalıplama koşulları ve depolama veya sıcaklık uygulamaları gibi işlemlerden sonrada kristalleşmeye devam eder.

Gevrek sıcaklık, camsı geçiş sıcaklığı ile çok yakından ilgilidir ve darbe özelliklerinde herhangi bir kayıp olmadan yarı-kristal polimerin hangi minimum sıcaklıkta kullanılacağını

belirler.

P. Subaphol ve J.E. Spruiell (2000) izotermal kristalizasyon ve sindiyotaktik polipropilenin kristalizasyon sonrası erime davranışını incelemiştir. İzotermal olarak kristalize olmuş örnekler çift erime noktası sergilemiştir. Yüksek erime piklerinin yeniden ısıtma sırasında tekrar kristalizasyon ile oluşan kristallerin erimesi sonucu gerçekleştiği düşünülmüştür. Sindiyotaktik polipropilen III. rejim bölgesinde (daha önceki makalelerde II. rejimden→ III. rejim bölgesine geçişin $T_c \cong 110^\circ\text{C}$ olduğu önerilmiştir, şimdiki makalede ise kristalleşme III. rejim bölgesindedir) kristalleşir. Moleküler özellikleri büyük ölçüde kristalizasyon davranışlarını etkiler.

DSC endotermi iki erime noktası sergilemektedir ve 90°C 'nin altındaki kristalleşme sıcaklıklarında bu pikler ayırt edilebilir. Ayrıca, kristalleşme sıcaklığındaki artış ile düşük erime pikinin büyüklüğü ve keskinliği artar ve daha yüksek sıcaklıklara doğru artmaya başlar. Yüksek erime piki ise sıcaklık artışı ile gittikçe küçülür ve $T_c \geq 90^\circ\text{C}$ olduğunda bu pik kaybolur. sPP'nin diğer ilginç bir erime özelliği ise tekrar ısıtma sırasında erimenin kristalleşme sıcaklığına yakın sıcaklıklarda başlamasıdır.

Bu sonuçlara göre, sPP numunelerinin izotermal kristalleşme davranışı daha güvenli bir şekilde kontrol altına alınmıştır.

sPP numunelerinin incelenmesi, sıcaklık ekseninde iki endotermik pikin olduğunu ve soğurulan ısının kristalleşme sıcaklığına ve kullanılan ısıtma hızına bağlı olduğu gösterilmiştir. Sonuçlara göre; düşük erime endotermi yukarıda belirtilen kristalleşme sıcaklığında oluşan kristallerin erimesine, yüksek erime ise ısıtma esnasında yeniden kristalleşme ile oluşan kristallerin erimesine bağlıdır.

sPP örneklerinin kristalleşebilme yeteneği kinetik kristalleşme parametresi (G) ile belirlenmiştir. Diğer bazı polimerle kıyaslama göstermiştir ki sPP; Nylon6, iPP ve Nylon 66'ya göre daha yavaş, izotaktik polistirene göre daha hızlı kristalleşir.

Supaphol ve Lin (2000) izotermal kristalleşmede füzyon sıcaklığının etkisini araştırmışlar ve bu işlem sürecinde lamellerin morfolojik kinetiğine ve sPP reçinelerin işlem sürecinden sonraki erime davranışını incelemiştirlerdir. Kısmi erimede, örnekleri eritmek için kullanılan füzyon sıcaklığının seçimi izotermal kristalleşme oranını belirlemede çok önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca bunun görünen kristallik içeriği gibi sonuç değerleri üzerine hiçbir etkisi yoktur.

Gerçek polimer işlenmesinde, polimerin bir kısmı hem ısısal hem de mekanik işlemeye maruz kalmaz. Bu tür mekanik deformasyon geçmişine sahip polimer molekülleri çekirdeklenme oranını artıran yönelmeye (orientation) başlamaktadır. Bu etkiye tercihen “yönelme hafızası etkisi” denilmektedir. Her iki tür hafıza etkisi polimerin bir kısmının sonraki soğuması esnasındaki kristalleşme davranışını büyük oranda etkiler. Her iki tür hafıza etkisini ortadan kaldırmak için yukarıda söylenen kısmı uzun süre yüksek füzyon sıcaklığında (T_f) tutmak gerekir. Böylelikle, istenilmeyen kristal ve yönlenmiş kısımlar mümkün olduğunca azaltılmış olur. Bazı durumlarda ise, kristalleşen polimer morfolojisi veya genel kristalleşme hızını kontrol etmek için bahsettiğimiz hafıza etkisi tercihen kullanılmaktadır.

Tüm kristalleşme değer parametrelerinin kullanılan füzyon sıcaklık (T_f) değerindeki artış ile azaldığı bulunmuştur. Bu parametrelerdeki azalma kritik değer olan $T_f^{cr} \cong 160^\circ\text{C}$ 'ye kadar devam etmektedir. Bu kritik değerde, tüm parametre değerleri yaklaşık sabittir. İlginç olarak, reçinelerin molekül ağırlık (M_w) karakteristiklerine rağmen bu tür reçineler için T_f 'nin kritik değeri aynıdır.

Nakaoki ve Yamanaka (2000) eriyikten soğutulan sPP örneklerinin 0°C civarında gerçekleşen kristalleşme süreçleri ve çoklu morfolojisi (polymorphology) ile ilgilenmişlerdir. Dinamik süreci aydınlatmak için farklı sıcaklıklarda IR ölçümleri almışlardır. Eriyiğin buz-su içerisinde soğutma sonrasında, örnek tamamen kristal olmayan durumdadır ve farklı geçişler (trans-rich sequences) içermektedir. Örnekler 0°C altında tutulduğunda, sadece düzlemsel zikzak formu (form III) birkaç saat içinde kristalize olur. 5°C 'nin yukarısında, düzlemsel zikzak forma ek olarak form I (t_{2g_2} li konformasyon) aynı anda oluşur.

Camsı geçiş sıcaklığının (yaklaşık 5°C) hemen üstünde, trans-zengin zincirler toplanır ve form III şeklinde gelişir. 5°C 'nin yukarısında, trans-gauche geçişi hızlanır ve t_{2g_2} konformasyonlu sarmal yapı form I olarak kristalleşir. Trans-gauche geçişinin miktarı, 0°C civarında verilen sıcaklıkta sPP kristallerinin karakteristik konformasyonlarını kontrol etmek için önemli bir faktör olacaktır. Her kristalleşme sıcaklığında, denge durumuna ulaştıktan sonra örnek oda sıcaklığında bırakıldığında kristal olmayan bölgelerde kristalleşme olur. Bu nedenle kristallik derecesi çok yüksek değildir.

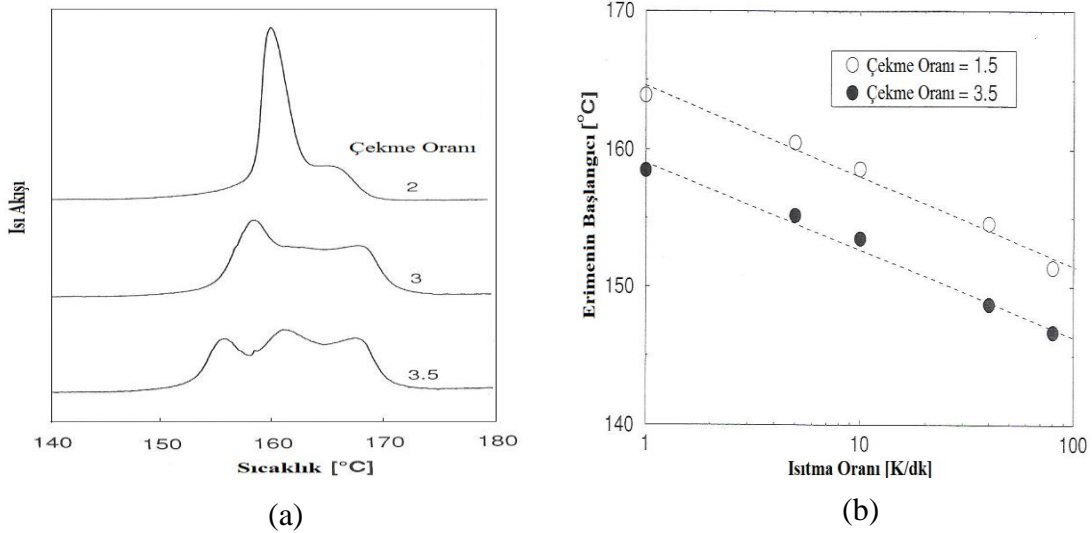
Andreassen v.d., (1995) farklı bağlanma sıcaklıklarında dokuma olmayan (nonwoven) kumaşlara termal olarak elyafların bağlanmasını incelemiştir. Kumaş mukavemeti genellikle zıt bir eğilim gösterirken, M_w/M_n oranının artması, çekme hızının azalması ve ekstrüzyon sıcaklığının artmasıyla kumaş dayanımı artmaktadır. Ayrıca elyaf mukavemetindeki gibi

kumaş mukavemeti de çekme hızının (draw-down ratio) fonksiyonu olarak maksimum bir değere sahiptir.

Kumaşların çekme özelliklerinin, elyaf dayanımı ile değil kurucu elyafların bağ özellikleri tarafından yönetildiği görülmektedir. Ayrıca, yapı kusurları ısı ve gerilim nedeniyle eğilimli olmamalıdır. Yani, her yerde aynı olmalıdır.

SEM çalışmaları, dokuma olmayan güçlü kumaşların bağlanma noktaları çevresindeki kırılmaların elyaflardaki kırılmalar ile gerçekleştiğini ve zayıf kumaşlarda ise bağ parçalanması ve neticesinde bağ çevresindeki segmentlerde elyaf kırılmasının olduğunu göstermiştir.

Andreassen vd., (1995) ayrıca PP elyafın kompakt bir eğirme (compact-spinning) süreciyle üretilmesiyle de ilgilenmişlerdir. Tekrar uzatılmamış elyaflarda, erimenin başlangıç noktası çekme oranının azalması, M_w/M_n oranının artması, ekstrüzyon sıcaklığının azalması, tavlama oranının artması ile artmaktadır. Erimenin başlangıcı, tekrar düzenlenmeyi gösteren işleme parametreleri ve tüm malzeme kombinasyonları için ısıtma hızının artması ile daha düşük sıcaklıklara kaymaktadır. Düşük çekme oranlarında endoterm pikinin yüksekliği ve genişliği uygulanan gerilimden etkilenmektedir ve ikincil bir pik ya da omuz ana pikin yüksek sıcaklık bölgesinde gözlenmiştir.



Şekil 2.20 Çekme oranının endoterm piklerine (a) ve erimenin başlangıç noktasına (b) etkisi (Andreassen, 1995).

İkincil pikin genliği M_w/M_n oranının azalması ve çekme oranının (draw-ratio: örneğin ilk uzunluğuna olan oran) artması, aşağı-çekme oranının (draw-down ratio: örneğin aşağıya çekiliş hızı) azalması ve tarama ısısının azalmasıyla artmaktadır. Çekme oranı artarken erime

rejimi genişlemekte ve özellikle düşük sıcaklıklara doğru kaymaktadır (Şekil 2.20). Ayrıca DSC grafiklerinde birkaç maksimum nokta ortaya çıkmaktadır. Isıtma sırasında tekrar düzenlenme ve büzülme (shrinkage) bu gözlemleri açıklayabilir.

2.3 Mekanik Özellikler ve Yapı Modelleri

Polipropilenin termal ve mekanik özellikleri; izotaktikliğe, moleküler ağırlığa ve dağılımına, kristallığe, komonomerin miktarına ve tipine bağlıdır. Ayrıca, PP'de diğer termoplastikler gibi visko-elastik bir malzemedir. Sonuç olarak; mekanik özellikler zamana, sıcaklığa ve gerilime oldukça bağlıdır.

Bir polimerin mekanik özellikleri, mikro yapısı ve morfolojisinin bir fonksiyonudur. Polimer morfolojisi çoğu yapısal ve çevresel faktörlere bağlıdır. Metal ve seramiklerle kıyaslandığında polimerin özellikleri sıcaklığa ve zamana daha fazla bağlıdır. Polimerin özelliklerinin zaman ve sıcaklığa aşırı hassasiyeti polimerlerin visko-elastik doğasının bir sonucudur. Bu durum polimerlerin viskoz ve elastik davranışı bir arada sergilediğinin göstergesidir. Örneğin, sıcaklık ve gerilim düzeylerine bağlılık olarak bir polimer, doğrusal elastik davranış, akma olayları, plastik deformasyon ya da soğuk çekme gibi davranışlar sergileyebilir.

Ortam sıcaklığı altındaki T_g sıcaklığında, amorf bir polimer, doğrusal olmayan ama geri dönüşebilir deformasyon hatta viskoz akış sergileyebilir. Polimerlerin daha iyi kullanılması için polimerin yapısal ve çevresel faktörlerden nasıl etkilendiği bilinmelidir. Çünkü polimer uygulanan gerilime ve uzamalara oldukça karmaşık cevaplar verebilir.

Polimer bileşenleri, diğer malzemeler gibi spesifik uygulamalarda amaçlanan işlevleri gerçekleştirmek aşağıdaki nedenlerden dolayı başarısız olabilir:

1. Aşırı elastik deformasyon
2. Akma veya aşırı plastik deformasyon
3. Çatlama (Kırılma)

Yetersiz sertlik veya katılık nedeniyle taşıyıcı uygulamalarda özellikle yapısal olarak polimerler aşırı elastik deformasyon gösterirler. Böyle bir kusur, malzemenin mekanik özelliklerini kontrol eden elastik modülün istenilen özelliklere göre ayarlanamamasındandır.

Bazı uygulamalarda yükleri taşımadaki yetersizlik ya da yanlışlıkla aşırı yükleme, polimerin yetersiz dayanımı ile sonuçlanan aşırı plastik deformasyona sebep olabilir. Bu tür yetersizliğin

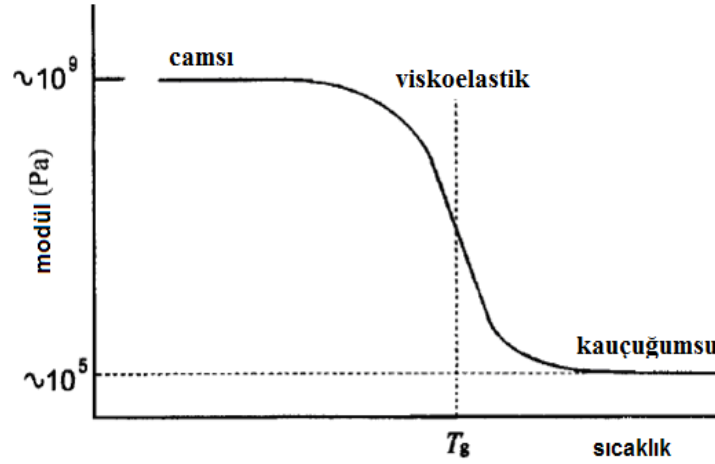
ölçülmesi için, mekanik özellikte ilk olarak akma dayanımına ve uzamasına bakmak gerekir. Nihai dayanım ve uzanım bize gerekli olan yararlı bilgiyi sağlar.

Malzemede süreksizlik bölgeleri oluşturan çatlaklar ve sıklıkla çökeltiler kırılmalara neden olmaktadır. Kırılma aniden, gevrek bir şekilde veya yorgunluk (devamlı kırılma) esnasında oluşabilir. Gevrek kırılma, lokalize gerilimlerin neticesinde oluşan yerel akmanın olduğu yerlerde görülür. Bunun yanı sıra, malzemenin bir kısmı sürekli veya tekrarlayan yüklemeye maruz kaldığında yorgunluğun sebep olduğu kırılmalarda görülür. Yorgunluk kırılmaları gözle görülür akma olmaksızın gerçekleşebilir çünkü malzemenin çekme dayanımının altındaki gerilimlerde kırılmalar oluşabilir.

Polimerler çeşitli amaçlar için kullanılmaya devam edilecektir. Bu nedenle, bu uygulamalarda başarılı performansı garanti etmek için, çeşitli gerilimler altındaki mekanik özelliklerinin açıkça anlaşılması gerekmektedir.

Polimerde yetersizliğe sebep olan sıcaklık, zaman ve yükleme geçmişi özellikle bilinmelidir. İyi bir tasarım için, polimerik malzemenin taşıyıcı yeteneğinin sınırlarını tanımlayan uygun malzemenin boyutlarını taşıyacağı yük ile ilişkilendirmek çok önemlidir. Çeşitli test metotları, farklı yükleme koşulları altındaki mekanik performans sınırlarını tahmin etmek için geliştirilmiştir. Gerilme, sıkıştırma ve kayma gibi basit testler ile karmaşık gerilim durumları ve polimerin zaman-sıcaklık ilişkisi gibi karmaşık testler mevcuttur. .

Polimerler daha önce de söylediğimiz gibi viskoelastiktir ve hem viskoz sıvılar hem de elastik katıların özelliklerini sergiler. Düşük sıcaklıklarda ve yüksek frekanslarda, polimer Young modülü 10^9-10^{10} Pa gibi değerler aldığından cama-benzer malzemedir, uzaması yüzde olarak çok az arttırılırsa ya kırılır ya da akma görülür. Yüksek sıcaklıklarda ve düşük frekanslarda, 10^5-10^6 Pa gibi modül bölgesinde kauçuğumsudur. %100 ve daha fazla uzamalara hiçbir deformasyon olmadan dayanabilir. Şekil 2.21 sıcaklıkla Young modülünün nasıl değiştiğini basitçe göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda polimer yük altında kalıcı deformasyona uğrayabilir ve oldukça viskoz sıvı gibi davranır.

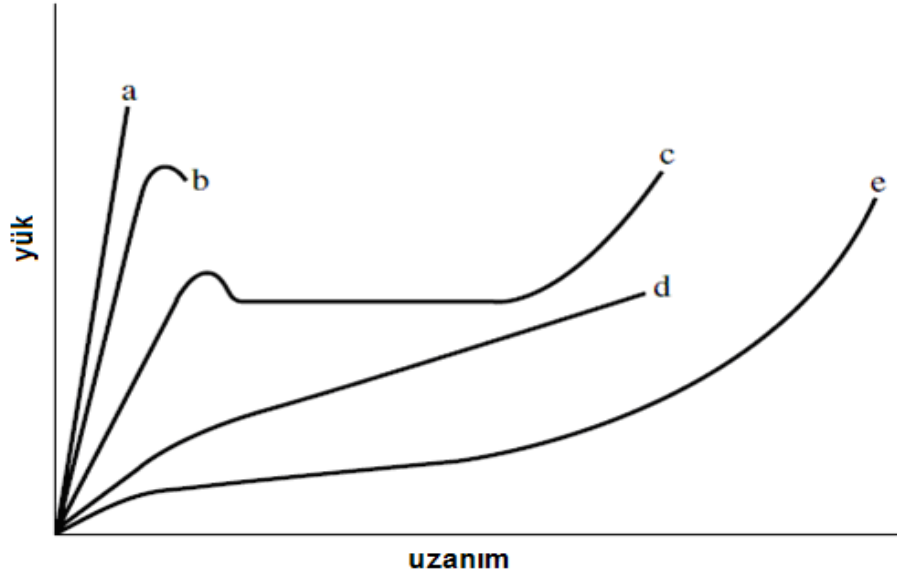


Şekil 2.21 Polimerde Young modülünün sıcaklıkla değişimi (Bower, 2002).

Camsı geçiş aralığı olarak adlandırılan orta düzey sıcaklık aralığında, polimer ne camsı ne de kauçüksudur; orta seviye modüle ve viskoelastik özelliklere sahiptir. Bunun anlamı ise, sürekli yük altında polimer süner, yani polimerin şekli zamanla sürekli olarak değişir. Bunun yanı sıra sabit uzama altında gerilim-gevşemesi görülür. Oysa uzamayı sabit değerde tutmak için gereken gerilim yavaş yavaş azalır.

Polimerler için çeşitli olası yük-uzanım eğrileri şematik olarak Şekil 2.22’de gösterilmiştir. Şekil 2.21’deki tüm farklı davranışlar tek bir polimer ile gerçekleştirilmiştir. Buradaki davranışlar sıcaklık ve uzama hızına bağlıdır yani deformasyonun ne kadar hızlı gerçekleştiğini ve bunun yanı sıra çekme veya baskı geriliminin nasıl kullanıldığını göstermektedir.

Mekanik davranışı kantitatif bir şekilde anlamak için, gerilim ve uzanım arasındaki ilişkinin ifade edilmesi gerekir. İdeal elastik bir katı Hooke kanununa uymaktadır; Hooke kanunu $\sigma = E\varepsilon$ ’dir. Burada lineer uzama olan ε , çekme gerilimi olan σ ’nın (birim alan başına uygulanan kuvvet) malzemenin düzgün kesitine uygulanması sonucu orijinal uzunluğundaki değişimdir. E ise malzemenin Young modülüdür. Malzemeye σ gerilimi uygulandığında anlık ε uzamasına yol açar. Gerilim kaldırıldığında uzama aniden sıfıra döner. Uzama normalde kırılmadan önceki küçük değerleri sınırlamaktadır (ε yaklaşık olarak %1’den az).



Şekil 2.22 Polimer için yük-uzanım eğrilerinin olası halleri: (a) gevrek kırılma ile sonuçlanan düşük uzanılabilirlik, (b) kırılma ile sonuçlanan yerel akmalar, (c) boyun oluşumu ve soğuk çekme, (d) belirsiz akma olayı olan homojen deformasyon ve (e) kauçuğumsu davranış (Bower, 2002).

Polimerin mekanik özelliklerinde bahsettiğimiz ideallikten ayrılan beş önemli yol vardır. Polimer aşağıdaki davranışları sergileyebilir:

- (i) tepki süresinin zamana bağlılığı;
- (ii) uygulanan gerilim kaldırıldığında uzamanın iyileşmemesi, örneğin akma;
- (iii) lineer olmayan tepki (ϵ , σ ile orantılı değildir), bu iyileşme olmadığı anlamına gelmez;
- (iv) kırılma olmadan gerçekleşen büyük uzamalar ve
- (v) izotropik olmayan tepki.

Bunlar aslında bağımsız etkilerdir; polimerde bunların tamamı veya herhangi biri oluşabilir ve hepsinde sıcaklığa bağımlılık vardır.

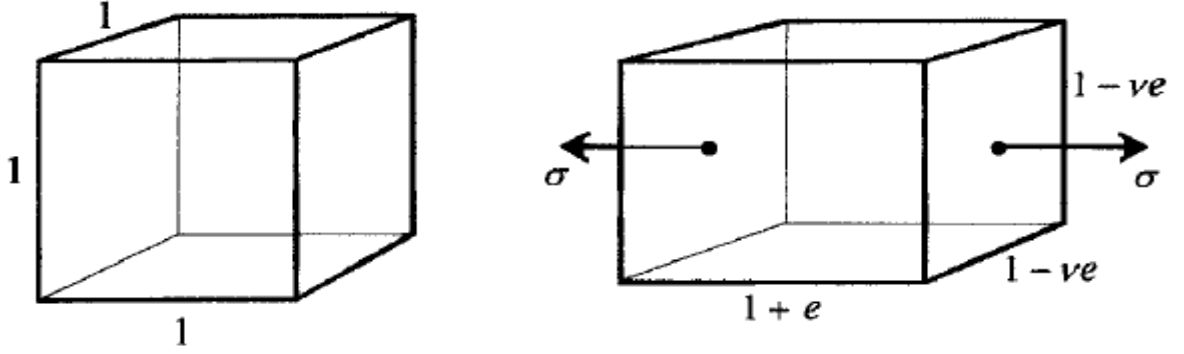
Yukarıda belirtildiği gibi Young modülü E aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\sigma = Ee \quad (2.1)$$

Poisson katsayısı ise

$$\nu = -e_{dik} / e \quad (2.2)$$

şeklinde tanımlanır. Burada e_{dik} ise gerilme uzamasına sebep olan çekme gerilimine dik yönde olan lineer uzamadır. Eksi işareti çoğu malzemelerin değerini pozitif yapmak için kullanılmıştır çünkü e_{dik} 'in işareti e ile terstir. Şekil 2.23'de birim küpün paralel yüzeylerine dik olacak şekilde uygulanan çekme gerilimini göstermektedir.



Şekil 2.23 Çekme gerilimi uygulanmadan önceki ve sonrasında birim kübün durumu (Bower, 2002).

Bulk modülü K ise şu şekilde tanımlanır;

$$1/K = -(1/V)(dV/dp) \quad (2.3)$$

burada, V malzemenin hacmi, p ise uygulanan basınçtır. Eksi işareti yine K 'yı pozitif yapmak için kullanılmıştır.

Malzeme tepkisinin doğrusal olduğunu, uygulanan çekme gerilimi σ 'nın her üç yöne anlık olarak etki ettiğini ve buna eşdeğer bir çekme gerilimi uygulamak etkisini göz önüne alarak her üç yöne aynı anda, hangi eşdeğer bir basınç $-\sigma$ olduğunu varsayarsak, şu şekilde gösterilebilir:

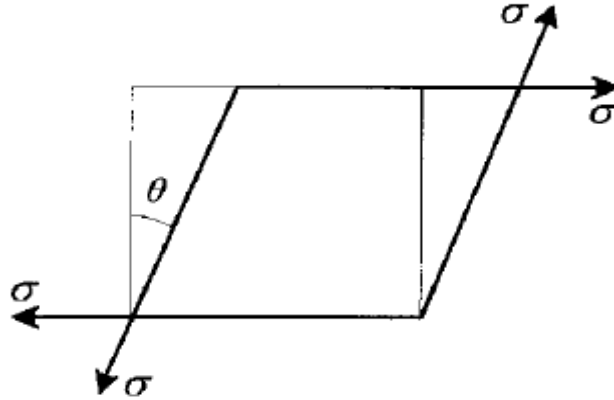
$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (2.4)$$

Kayma (veya katılık) modülü G , kayma gerilimlerinin ürettiği kayma uzaması olan θ ile tanımlanabilir (Şekil 2.24). Buradaki θ 'nın değeri oldukça küçük varsayılmıştır. Böylece,

$$G = \sigma / \theta \quad (2.5)$$

elde edilir. Bulk modülüne benzer olarak, G 'de Young modülü ve Poisson katsayısı ile ilişkilendirilebilir. Bu ilişki şu şekildedir:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (2.6)$$



Şekil 2.24 Kayma gerilimlerinin (σ) birim küpe uygulanması. Uygulanan σ kuvvetleri yüzeylere düzgün şekilde dağılmıştır (Bower, 2002).

Daha önce bahsettiğimiz gibi düşük sıcaklıklarda ve yüksek frekanslarda polimer cama benzerdir. Bunun yanı sıra yüksek sıcaklıklarda veya düşük frekanslarda ise kauçuğumsudur. Bu sıcaklık ve frekansın orta seviyelerinde ise viskoelastik özelliklere sahiptir. Sabit yük altında sünmeye (creep) ve sabit uzama altında ise gerilim-gevşemesine (stress-relaxation) uğrar. Viskoelastik özellikler altında yatan temel mekanizmalar çeşitli gevşeme süreçleridir.

İlk olarak mükemmel bir elastik katının deformasyonunu düşünelim. Yapılan iş deformasyon enerjisi olarak depolanır ve gerilim kaldırıldığında enerji tamamıyla serbest kalır. Malzeme ilk haline döner. Metal bir yay gibi düşünülebilir. Buna karşılık, bir viskoz sıvı aktığında, kayma gerilimlerinin yaptığı iş ısı olarak dağılır. Gerilimlerin sebep olduğu akma kaldırıldığında ise akış durur ve sıvı için orijinal haline dönmek gibi bir eğilim yoktur. Viskoelastik özellikleri bu iki uç nokta arasında olmaktadır.

İzotropik mükemmel bir katı (2.5) denkleminde uyar veya

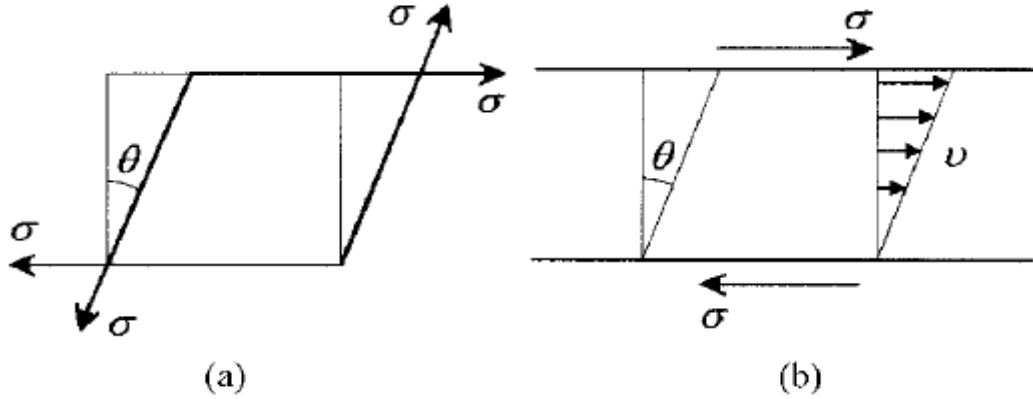
$$\sigma = G\theta \quad (2.7)$$

Kesme kuvveti σ ve kesme açısı θ ise (Şekil 2.25) mükemmel bir Newton sıvı aşağıdaki denkleme uymaktadır;

$$\sigma = \eta \frac{d\theta}{dt} \quad (2.8)$$

burada, η sıvının viskozitesidir. Viskoelastik bir katı davranışı hakkında basit bir varsayım yaparsak kayma gerilimi hem θ 'ya hem de $\frac{d\theta}{dt}$ 'ya lineer olarak bağlıdır. Yani;

$$\sigma = G\theta + \eta \frac{d\theta}{dt} \quad (2.9)$$



Şekil 2.25 Kayma gerilimine (a) elastik katı ve (b) Newtonian sıvının tepkileri. Sağ taraftaki oklar malzeme boyunca v hızındaki değişimi göstermektedir (Bower, 2002).

Bu esas sonuç, aşağıda bahsedilecek olan viskoelastikliğin basit modelleri için elde edildi.

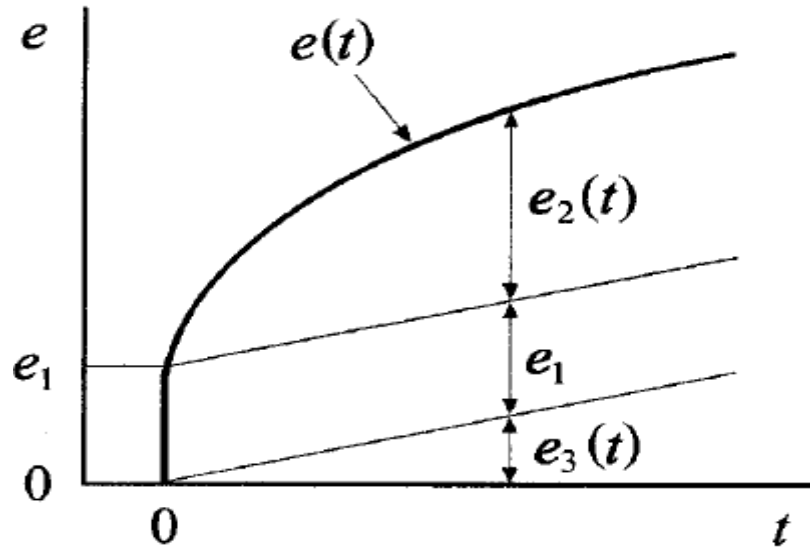
Modelleri açıklamadan önce, viskoelastik davranışın iki basit yönünü (daha önce bahsettiğimiz sünme ve gerilim-gevşemesi) düşünelim. İzotropik bir katının viskoelastik davranışını tamamiyle karakterize etmek için en azından iki modülün ölçümleri gereklidir. Bu modüller, Young ve sertlik modülüdür.

Sünme ve gerilim-gevşemesinin tek boyutlu uygulaması her iki ölçümleri (veya bunların kombinasyonu) bu iki davranışları modelleyecektir. Sıklıkla modül yerine komplians ölçülmektedir. Bunun anlamı ise gerilim uygulanır ve birim gerilim başına üretilen uzama ölçülür bunun yanı sıra modülün tayini için birim uzamayı üretmek için gerekli olan gerilimin ölçülmesidir. Modül ve komplians zamana-bağlı olduğunda artık basitçe birbirinin tersi değillerdir.

Şekil 2.26 uygulanan σ geriliminin yani germe yükünün $t=0$ 'da lineer viskoelastik malzemeye etkisini göstermektedir. Oluşan uzama $e(t)$ üç kısma ayrılabilir:

- (i) e_1 , anlık tepki, elastik katının davranışına benzerdir;
- (ii) $e_2(t)$, t zamanı sıfırdan sonsuza giderken yaklaşık olarak sabit olma eğilimindedir;

(iii) $e_3(t)$, zamanla doğrusal olarak değişir.



Şekil 2.26 Sabit gerilim altında viskoelastik bir katının sünmesi (Bower, 2002).

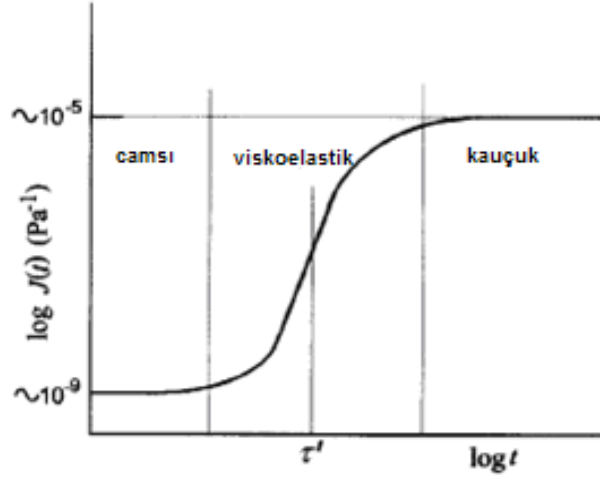
Doğrusallığı varsayarsak yani uygulanan gerilim ile uzama orantılı ise, zamana bağlı sünme kompliansı $J(t)$ şu şekilde tanımlanabilir:

$$J(t) = \frac{e(t)}{\sigma} = \frac{e_1(t)}{\sigma} + \frac{e_2(t)}{\sigma} + \frac{e_3(t)}{\sigma} = J_1(t) + J_2(t) + J_3(t) \quad (2.10)$$

$J_3(t)$ terimi akmayı göstermektedir ve sıfır olarak kabul edilecektir. (Çapraz bağlı polimerler için sıfır ve kristal polimerleri için yaklaşık olarak sıfırdır). J_1 terimi deneysel olarak gözlenen daha hızlı olan gerçek tepkidir. e_1 uzaması genellikle gevşememiş tepki olarak adlandırılır aksine gevşemiş tepki olan $e(\infty)$ ise çok uzun süreler sonunda gözlenir. Bu yüzden J_1 ve $J_2(t)$ ayrı ayrı düşünülemez. Yani, $J(t)$ 'nin anlamı J_1+J_2 'dir.

Şekil 2.27'de yalnızca bir gevşeme geçişli bir idealize amorf polimer için çok geniş bir süre aralığında sabit sıcaklıkta $\log J(t)$ 'nin $\log t$ 'ye olan grafiğini göstermektedir. Herhangi deneyde kullanılan frekans veya Δt zaman ölçeğine bağlı üç bölge vardır:

- (a) $\Delta t \ll \tau'$ (yüksek ν) – polimer camsıdır, sabit ve düşük kompliansa sahiptir;
- (b) $\Delta t \gg \tau'$ (düşük ν) – polimer kauçuktur, sabit ve yüksek kompliansa sahiptir;
- (c) $\Delta t \approx \tau'$ – polimer viskoelastiktir, orta seviyede ve zamana-bağlı kompliansa sahiptir.

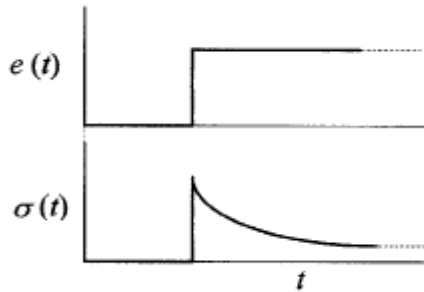


Şekil 2.27 İdeal bir amorf polimerin zamana bağlı olarak kompliansı (Bower, 2002).

τ' zamanı gecikme zamanı olarak isimlendirilir ve bunun değeri polimerin doğasına ve T sıcaklığına bağlıdır. T artarsa, moleküllerin yeniden düzenlenme frekansı artar ve τ' zamanı azalır.

Bu zaman-sıcaklık dengesi detaylı olarak sonra tartışılacaktır. Önemli olan Şekil 2.26 ve 2.27 çok farklı şekilli eğriler olmasına rağmen gerçekte aynı şeyi gösterdiğini bilmeliyiz. $J_3(t)$ sıfır (akma yok) farz edilmiştir. Dikkat edilecek nokta Şekil 2.27 logaritmik ve Şekil 2.26 ise lineer ölçekte çizilmiştir.

Örnek sabit bir uzamaya maruz bırakıldığında, gerilim 'derhal' yükselir ve sonra zamanla azalarak sabit bir değer alır. Burada yine akmanın olmadığı varsayılmıştır ve Şekil 2.28'de gösterilmiştir.



Şekil 2.28 Gerilim-gevşemesi. Üstteki grafik zamanın fonksiyonu olarak uygulanan uzamayı, alttaki grafik uzamanın sebep olduğu gerilimdeki değişimi göstermektedir (Bower, 2002).

Gerilim-gevşemesinin modülü $G(t)$ şu şekilde tanımlanır:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{e} \quad (2.11)$$

$\log G(t)$ 'nin $\log t$ 'ye göre grafiği $\log J(t)$ 'nin $\log t$ 'ye olan grafiğinin tersine benzemektedir. τ ' ya benzer karakteristik gevşeme zamanı τ da tanımlanabilir.

2.3.1 Boltzmann Süperpozisyon Prensibi (BSP)

Boltzmann zaman bağımlılığını hesaba katarak viskoelastik davranıştaki doğrusallık fikrini genişletmiştir. Sünme deneyinde ise şunları varsaymıştır;

- (i) herhangi bir zamanda gözlenen uzama, o zamana kadar olan gerilim geçmişine bağlıdır ve
- (ii) gerilimin her adımındaki değişiklik, uzamaya herhangi bir zamanda bağımsız bir katkı sağlamaktadır ve bu katkılar gözlenen toplam uzamaya katkı vermektedir.

Bu ise sürünme kompliansına $J(t)$ şu yorumu yapmamıza neden olmaktadır: t' zamanında uygulanan gerilimin herhangi bir artışı ($\Delta\sigma$), sonraki t zamanında uzamada $\Delta e(t)$ artışına sebep olur. Bu artışı ifade edersek; $\Delta e(t) = \Delta\sigma J(t-t')$ şeklindedir ve burada $t-t'$ zamanı $\Delta\sigma$ 'nın uygulanmasından itibaren geçen zamandır.

Örnek olarak, Şekil 2.29 iki aşamalı bir yükleme programını göstermektedir. Kesikli eğri, eğer ikinci adım olan $\Delta\sigma_2$ geriliminin t_2 anında uygulanmadığı durumdaki uzamayı yani $\Delta\sigma_1 J(t-t_1)$ 'i göstermektedir, burada zaman $t > t_2$ şeklindedir. Gerçek uzama ise bu uzama artı t_2 'de uygulanan gerilimle ikinci adımın ürettiği $\Delta\sigma_2 J(t-t_2)$ uzamasıdır.

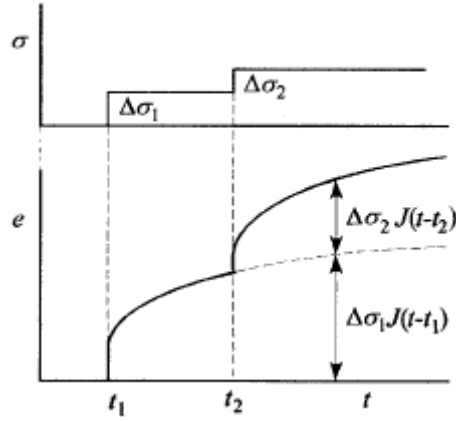
Çok-adımlı bir yükleme programını genelleştirmek kolaydır:

$$\Delta e(t) = \Delta\sigma_1 J(t-t_1) + \Delta\sigma_2 J(t-t_2) + \Delta\sigma_3 J(t-t_3) + \dots \quad (2.12)$$

veya sürekli değişen gerilimleri:

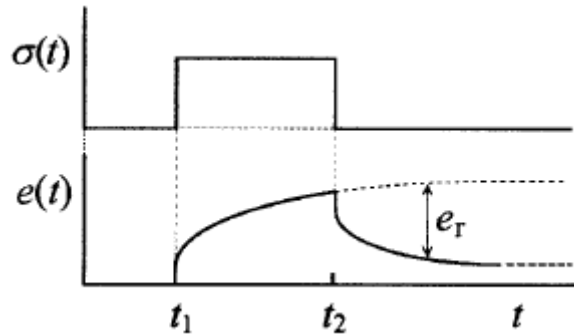
$$\Delta e(t) = \int_{-\infty}^t J(t-t') d\sigma(t') = \int_{-\infty}^t J(t-t') \frac{d\sigma(t')}{dt'} dt' \quad (2.13)$$

burada, $\Delta\sigma(t)$ ise t anındaki gerilimdir.



Şekil 2.29 İki-adımlı bir sünme deneyi (Bower, 2002).

BSP'nin önemli ve ilginç uygulaması ise sünme ve akabinde yapılan iyileşme deneyidir. Şekil 2.30'da gösterilen yükleme programını ele alalım: t_1 anında uygulanan σ gerilimini t_2 anına kadar sabit şekilde tutalım ve sonra gerilimi kaldıralım yani sıfıra indirelim. Bu son adım, t_2 anında ilave bir $-\sigma$ gerilimini uygulamaya eşdeğerdir. Böylece, BSP'ye göre, $t > t_2$ anında, $e(t) = \sigma J(t-t_1) - \sigma J(t-t_2)$ elde edilmiş olur. Not olarak eklemek gerekirse, bu iyileşme (e_r) yalnızca bir tahmin olarak tanımlanmamıştır; t anında oluşan uzama ile gerilimin t anında kaldırılmadan gözlenen uzama arasındaki fark olarak tanımlanmıştır.



Şekil 2.30 Sünme ve iyileşme. Üstteki grafik zamanın fonksiyonu olarak uygulanan gerilimi, alttaki grafik ise bunun uzamadaki etkisini göstermektedir (Bower, 2002).

BSP benzer bir şekilde tam olarak gerilim-gevşemesine de uygulanabilir, böylelikle gerilim-gevşemesi modülü ($G(t-t')$) de benzer şekilde yorumlanabilir:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') de(t') = \int_{-\infty}^t G(t-t') \frac{de(t')}{dt'} dt' \quad (2.14)$$

Sünme ve gerilme-gevşemesi polimerin viskoelastik doğasının farklı tezahürleridir ve

birbirleriyle ilişkili olmalıdır. Şu şekilde göstermek mümkündür:

$$\int G(t')J(t-t')dt' = t \quad (2.15)$$

Uygulamada, sünme ve gerilim-gevşemesi verileri arasındaki ilişki genelde gevşeme veya gecikme zamanlarıyla açıklanmaya çalışılmaktadır. Bunun için çeşitli yaklaşım yöntemleri kullanılmaktadır.

2.3.2 Mekanik Modeller

Şimdiye kadar gevşeme ve gecikme zamanları $J(t)$ veya $G(t)$ 'nin $\log t$ 'ye olan daha gevşek grafikleri ile tanımlanmıştır. Her t değeri olarak $J(t)$ veya $G(t)$ 'nin en hızlı değiştiği bölgenin merkezi alınmıştır. τ veya τ' nün anlamını daha iyi belirlemek için, beklenen sünme ya da gerilim gevşemesinin en basit halini dikkate almak gerekir. Sabit bir σ geriliminin bir polimere uygulandığını farz edelim. Polimer denge uzamasına kadar süner. Herhangi bir t anında bu uzamadaki değişim hızı σJ denge uzaması ve oluşan e uzaması ile doğru orantılıdır. Böylece,

$$\frac{de}{dt} = \frac{\sigma J - e}{\tau'} \quad (2.16)$$

elde edilmiştir. Burada J , sonsuz zamandaki sünme kompliansıdır. Bu denklem, τ' gecikme zamanını tanımlamaktadır. Benzer bir tanımlama, basit bir tür gerilim-gevşemesindeki τ gevşeme zamanı içinde verilebilir. Denklemin her iki tarafının entegre edilmesi denge değerine ulaşmak için uzama veya gerilimin üstel (eksponansiyel) gevşemesini vermektedir.

Viskoelastik davranış sıklıkla Hooke kanununa uyan elastik yay ve Newton kanununa uyan viskoz sıvıdan oluşan sönümlenme elemanı içeren mekanik modellerle sunulmaktadır. İki basit modelde bir yay ve bir de sönümlenme elemanı kullanılmaktadır. Böylece basit üstel gevşeme elde edilmektedir.

(a) Maxwell modeli – yay ve sönümlenme elemanı seri,

(b) Kelvin veya Voigt modeli – yay ve sönümlenme elemanı paralel.

Bu modellerde denklem (2.16) ile tarif edilen en basit tür gevşeme ve gecikme davranışı vardır ve bu gerilim-gevşemesine denktir. Her iki modelin BSP'ye uyduğu gösterilebilir.

2.3.2.1 Maxwell Modeli

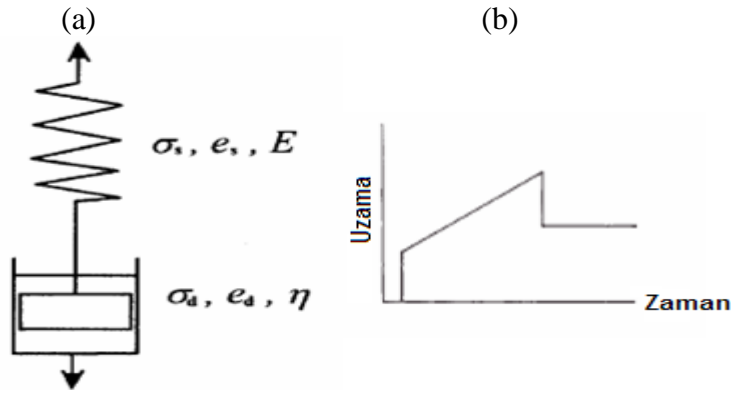
Bu model bir yay ve bir sönümleme elemanının seri bağlanmasından oluşmaktadır. Şematik olarak Şekil 2.31'de gösterilmiştir. Sabit bir gerilim aniden uygulanırsa, yay derhal uzamaya cevap verir ve bir gerilim üretilir bu nedenle de bir sönümleme elemanına da uygulanır. Sönümleme elemanı anlık olarak yer değiştiremez fakat gerilimle orantılı bir hızla yer değiştirmeye başlar. Yayıdaki gerilim ve gerilim, sönümleme elemanı azalan hızda yer değiştirdiği ve yayın yer değiştirmesi de aynı miktarda olduğu için sıfır değerini gecikerek alır. Bu nedenle bu model gerilim-gevşeme içindir ancak gerilimin sıfır değerini alması gerçek polimerler için her zaman gerçekleşmez. Sabit gerilim altında, yay sabit uzunlukta bırakılır ve sönümleme elemanı da sabit hızda yer değiştirir. Bu nedenle bu model sünmeyi tarif edemez.

Yay için,

$$\sigma_s = Ee_s \quad (2.17)$$

ve sönümleme elemanı için,

$$\sigma_d = \eta \frac{de_d}{dt} \quad (2.18)$$



Şekil 2.31 Maxwell modeli: seri olarak bağlanmış yay ve sönümleme elemanı (a). Sünme ve iyileşme davranışı (b) (Bower, 2002).

Seri sistem için,

$$\sigma = \sigma_s = \sigma_d \quad \text{ve} \quad e = e_s + e_d \quad (2.19)$$

Böylelikle,

$$\frac{de}{dt} = \frac{de_s}{dt} + \frac{de_d}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (2.20)$$

elde edilir. Sabit uzamada gerilim-gevşemesi için e , t 'den bağımsızdır. Yani,

$$\frac{de}{dt} = 0 \quad \text{ve} \quad \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = 0 \quad (2.21)$$

olur. Entegrasyon ile,

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(-Et/\eta \right) = \sigma_0 \exp \left(-t/\tau \right) \quad (2.22)$$

ve $\sigma_0 = Ee$ 'dir. Gerilim eksponansiyel olarak $\tau = \eta/E$ gevşeme zamanı ile azalarak sifıra gider. Denklem (2.20)'de σ sabit ise $de/dt = \sigma/\eta$ eşitliği elde edilir. Bu da sabit bir değerdir.

Biraz önce bahsettiğimiz gibi, bu formal gösterim sünmeyi tarif edemez.

2.3.2.2 Kelvin veya Voigt Modeli

Bu model bir yay ve bir sönümlenme elemanının paralel bağlanmasından oluşmaktadır. Şematik olarak Şekil 2.32'de gösterilmiştir. Sabit bir gerilim aniden uygulanırsa, sönümlenme elemanı anında yer değiştiremez. Böylece yayın uzaması değişmez ve gerilimi taşımaz. Sönümlenme elemanı daha sonra yay uzarken ve gerilimin bir kısmını üzerine alırken azalan hızda yer değiştirir. Sonunda, sönümlenme elemanı ve yayın her ikisi yayın tüm yükü üzerine alması nedeniyle artık yeterince yer değiştirir. Bu nedenle, bu model sünme modelidir. Sabit uzama için, hiçbir gerilim gevşemesi ve sonlu uzama uygulaması için bir yol yoktur, çünkü sönümlenme elemanına uygulanması için sonsuz bir gerilim gerekmektedir. Bu nedenle bu model gerilim-gevşemesini tarif edemez.

Denklem (2.17) ve (2.18) gerilimlere uygulanır, fakat burada paralel sistemler için,

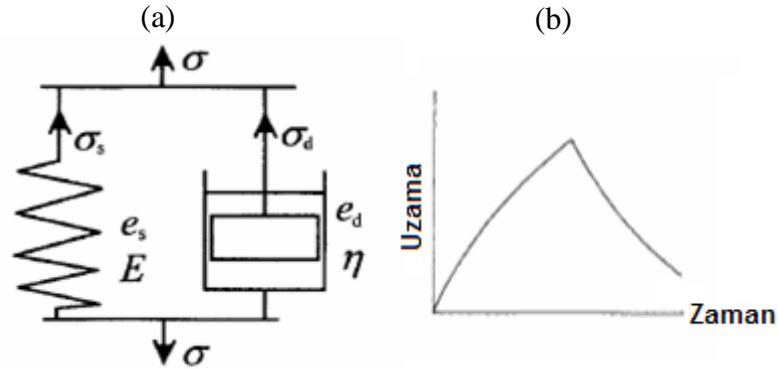
$$e = e_s = e_d \quad \text{ve} \quad \sigma = \sigma_s + \sigma_d \quad (2.23)$$

olur. Böylelikle,

$$\sigma = Ee + \eta \frac{de}{dt} \quad (2.24)$$

elde edilir. Sabit yük altında sünme için $\sigma = \sigma_0$ ve diferansiyel alınmasıyla aşağıdaki ifadeye ulaşılır:

$$e = \frac{\sigma_0}{dt} \left[1 - \exp\left(\frac{-E}{\eta} t\right) \right] \quad (2.25)$$

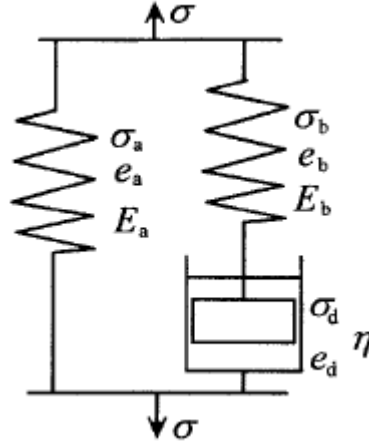


Şekil 2.32 Kelvin veya Voigt modeli: paralel olarak bağlanmış yay ve sönümleme elemanı (a). Sünme ve iyileşme davranışı (b) (Bower, 2002).

Uzama eksponansiyel olarak σ_0/E değerine kadar $\tau' = \eta/E$ gecikme zamanı ile artar. Denklem (2.24) ile ifade edilen bu formal gösterim gerilim-gevşemesini tarif edemez. Burada $de/dt = 0$ ise $\sigma = Ee$ olur ve bu da aynı şekilde sabit bir değerdir. Denklem (2.24) eğer η/E ifadesi τ' ile benzer şekilde E ise $1/J$ ile yer değiştirirse denklem (2.16)'ya dönüşür.

2.3.2.3 Standard Doğrusal Katı

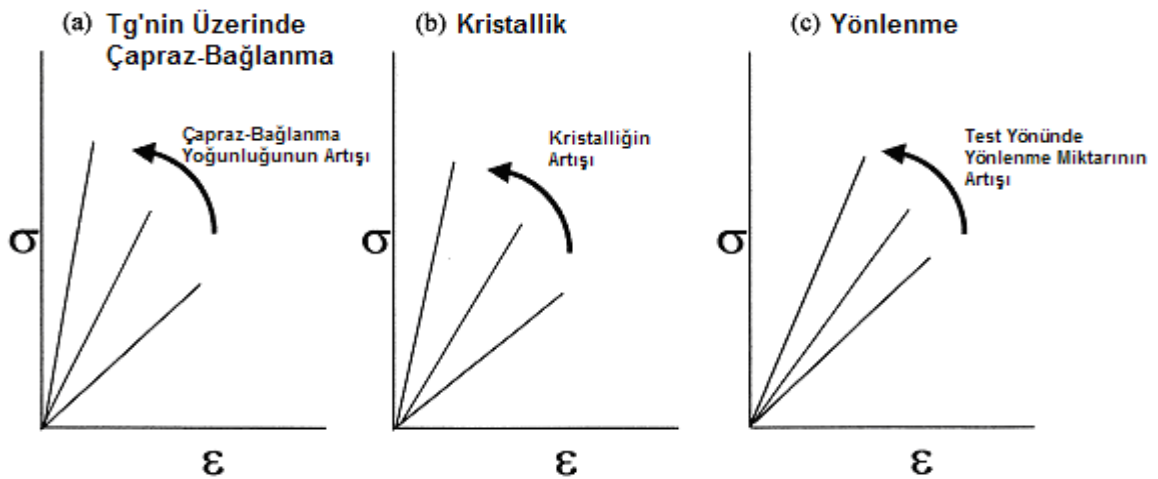
Standart doğrusal katı (SDK) bahsettiğimiz iki modelden daha karmaşık bir modeldir. Seri ve paralel elemanlar Şekil 2.33'de gösterildiği gibi birleştirilir. Bu model hem gerilim-gevşemesini hem de sünme olayını tarif edebilmektedir. Gerilim-gevşemesi için a yayı orijinal uzunluğunda kalır ve sadece gevşemede E_b ve η yer almaktadır. Böylelikle $\tau = \eta/E_b$ olur fakat gerilim sıfır yerine eE_a değerine kadar gevşer. Sünme için $\tau' = \left(E_a + 1/E_b \right) \eta$ olduğu gösterilebilir. Voigt modelinin aksine, SDK hemen $e = \sigma / \left(E_a + E_b \right)$ tepkisi verir çünkü paralel iki yay hemen uzar. Bu nedenle SDK diğer basit iki modelden çok daha iyi bir modeldir.



Şekil 2.33 Standart doğrusal katı modeli (Bower, 2002).

2.3.3 Mekanik Özelliklere Yapısal ve Çevresel Faktörlerin Etkileri

Polipropilenin mekanik özellikleri çeşitli faktörlere bağlıdır ve molekül ağırlığı da en önemli faktörlerden birisidir. Genel gözlemler diğer tüm yapısal parametreler aynı tutulduğunda, molekül ağırlığındaki artışın çekme dayanımı, bükülmezlik, sertlik, kırılma noktasında azalmaya fakat darbe dayanımında artışa neden olduğunu göstermektedir. Molekül ağırlığının PP'nin bu özelliklerine etkisi diğer bilinen plastiklere aykırıdır. Polimerin davranışındaki bu eğilimler Şekil 2.34'de özetlenmiştir. Molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımının beklendiği gibi gerilim-uzama eğrisi üzerinde önemli etkileri vardır.



Şekil 2.34 Gerilim-uzama eğrilerine yapısal değişimlerin etkileri (Menard, 1999).

Andreassen vd., (1994) PP elyafın çekme özelliklerine işleme parametreleri ve molekül

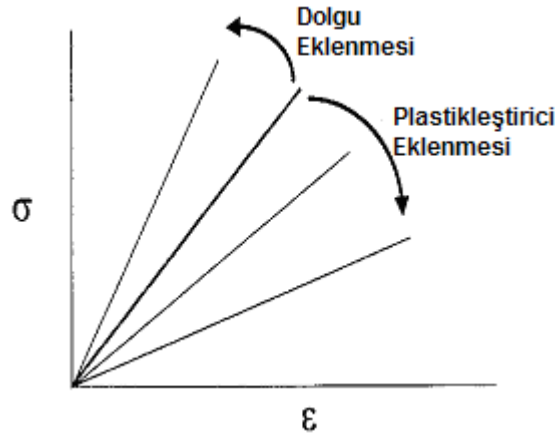
ağırlığı dağılımının (MAD) etkilerini araştırmışlardır. PP elyafın çekme özellikleri üç işlem (döndürme, çekme ve tavlama) ve MAD parametreleri ile ilişkilidir. Kopmadaki uzama azalırken çekme modülü, akma gerilimi ve çekme dayanımının yönlenmeyle arttığı bilinmektedir. Yönlenme derecesi deformasyon oranları ve ilk iki aşamanın sıcaklığı ile belirlenir. Tüm çekme özellikleri artan moleküler ağırlıkla artmaktadır. Kristalizasyon ve deformasyon mekanizmaları farklı şekillerde MAD ile ilişkilidir. Çekme oranı düşük olduğunda, çekme modülü geniş dağılımların en yüksek ve çekme oranı düşük olduğunda ise en dar dağılım seviyesindedir. Tüm işleme parametrelerinin kombinasyonları için MAD azalırken çekme dayanımı artmakta ve kopmadaki uzama azalmaktadır.

Temel etki ise hem deformasyondaki artış hem de sıcaklıktaki azalışın sebep olduğu döndürme (eğirme) veya çekme aşamasındaki daha yüksek gerilim daha yüksek derecede moleküler yönlenmeye sebep olmasıdır. Böylelikle çekme sertliği ve dayanımı artmaktadır. Tip I yapısı (döndürme aşamasından sonraki tüm geniş MAD'ya sahip elyaflar) çift durumlu (bimodal) α monoklinik yapısındadır ve tip II yapısı (tüm dar MAD'ya sahip elyaflar) ise tek eksenli yönlenmiş mezomorfik fazdadırlar. Yüksek çekme oranlarında döndürme aşamasından sonra tüm yapılar tek eksenli yönlenmiş α fazına döndüğü gözlenmiştir.

Kristallikte polipropilenin mekanik özelliklerini etkilemektedir. Kristalliğin artması ile sertlik, akma gerilimi ve bükülme dayanımı artmaktadır fakat darbe dayanımı ve tokluk azalmaktadır. α yapısına sahip iPP ile yapılan deneylerde, kristalliğin artışı ile çatlaklardaki büyümenin arttığı ve kırılma tokluğunun azaldığı gözlenmiştir (Portnoy, 1994).

Stocker vd., (1998) seçilmiş çekirdeklenme ajanlarıyla tek kristal üzerine iPP'nin yarı-kararlı β fazını epitaksiyel kristalizasyon ile üretmeyi başarmışlardır. β iPP'nin (110) düzlemi kontak düzlemdir. (110) kontak düzlemi sarmalların yanal şekilde paketlenmesini ortaya çıkarmaktadır. Bu sarmalların periyodikliği ise yaklaşık 19 \AA 'dur. Bu ise β iPP 'de zincirlerin farklı azimutal değerlerinin engellendiğinin bir göstergesidir. Üç köşeli birim hücre oluşturmak için üç tane 3-kat izokiral sarmal farklı azimutal yönelime sahip olması gerekir. Sarmallar bu nedenle farklı çevrelere sahip olmalıdır yani en azından bu çevrelerden birisinin daha az uygun olduğunu söylemektedir. Bu özellik kısıtlamayı tanımlamaktadır. Kanıtlar farklı β iPP paketlenme şemalarının kontak yüzeyinde olduğunu söylemektedir.

Şekil 2.35'de gösterildiği gibi polimere plastikleştiricilerin eklenmesi sıcaklığın artışına benzer şekilde bir değişime sebep olmaktadır. Plastikleştiriciler ayrıca T_g bölgesinin genişliğini de arttırmaktadır.



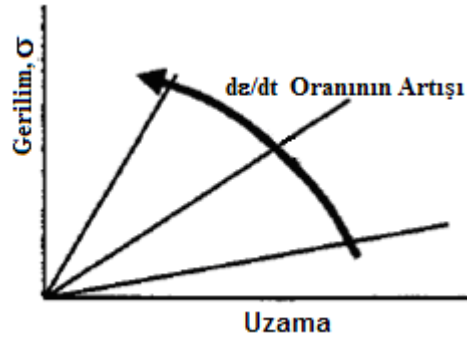
Şekil 2.35 Plastikleştirici ve dolgu malzemelerinin etkileri (Menard, 1999).

Bazı dolgu maddeleri, özellikle elastomerler eklenmesi ile toklukta bir artış olmakta ve bu yüzden tokluklaştırıcı olarak isimlendirilmektedir. Daha düşük modül değerinin elde edilmesini sağlamaktadır.

Sferolit reçinenin sünekliğini ve dayanımını etkilemektedir. Yorulma dayanımı çalışmalarında, farklı kristalizasyon sıcaklıkları farklı boyutlarda (37, 54, ve 61 μm) sferolit elde etmek için kullanıldı, daha yüksek kristalizasyon sıcaklıkları ile daha geniş çaplı sferolit üretildi. Yorulma kırılması araştırmalarında daha küçük sferolitli reçinelerde ilk keskin çatlak etkisi ile daha sünek bir davranış gözlenmiş ve çatlak ucunun önünde daha fazla hasarın ve çevresinde de çatlakların olduğu bulunmuştur. Daha geniş sferolit boyutları ile daha kırılğan davranış ve daha az malzeme hasarı elde edilmiştir (Botsis vd., 1996).

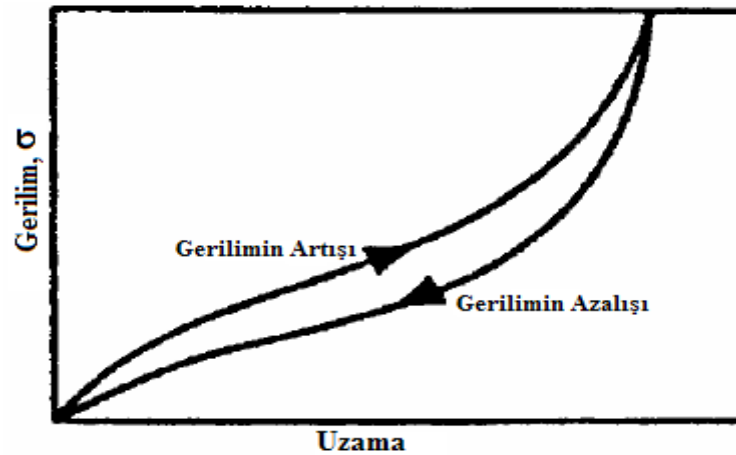
Ton-That ve Jungnickel (1999) iPP'de kristal bölgeler arası yüzey katmanlarına doğru olan suyun difüzyon sabiti üzerine araştırma yapmışlardır. Her durumda difüzyon yalnızca yarı-kristal malzemenin amorf kısmına doğru mümkündür. i-PP'nin hızla soğutulmasıyla daha düşük kristaliniteye sahip daha ince sferolitler elde etmişlerdir. Buna karşılık, transkristal malzeme ile enine difüzyon yeteneği çok düşüktür. Bu ise amorf yollarının çoğunlukla yüzeye paralel olduğunuzu göstermektedir. Transkristal iPP'nin enine difüzyon katsayısı düzenliliğin artması ile azalmaktadır. Bu transkristal düzen kristalliğin artması ile elde edilmektedir.

Gerilimin uygulanma hızı modül üzerinde bir etki gösterebilir. Polimerlerin viskoelastik doğası nedeniyle, modülün test hızından bağımsız olduğu beklendiği gibi Hookean davranış görünmez. Hızın artırılması düşen sıcaklık daha yüksek modül, daha düşük kopmada uzama ve daha az tokluğa neden olmaktadır (Şekil 2.36).



Şekil 2.36 Test hızının değişimi polimerlerin davranışına etkisi (Menard, 1999).

Kauçuk ve elastomerler daha yüksek hızlarda uzayabildikleri için genellikle istisna olarak değerlendirilir. Buna ek olarak, aynı hızda uygulanan gerilimin ortadan kalkması gerilimin uygulanması ile elde edilen gerilim-uzanım eğrisinden daha farklı bir eğridir (Şekil 2.37). Bu histerisiz eğrisi de polimerlerin viskoelastik doğasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.37 Polimerin lineer olmayan davranışını gösteren histerisiz eğrisi (Menard, 1999).

Nie vd., (2000) sıralı çift-eksenli yönlenmiş PP (ÇYPP) filmlerinin çift yönde germe oranları ile ilişkiye bağlı morfolojik gelişimi AFM ile incelemiştir. Ayrıca, ÇYPP film yüzeyinin nanometre ölçekli elyafa benzer ağ yapısı ile karakterize olduğunu göstermişlerdir. Bu konfigürasyonun çift-yönlü germe işlemlerinde [Makine yönünde çekiş (MYÇ) ve enine çekiş (EÇ)] çekme oranları arasındaki ilişki ile belirlendiği bulunmuştur. Düşük MYÇ oranı (5.2:1) ve akabinde yüksek EÇ oranı (9:1) ile EÇ yönünde bir düzenlenme gösteren küçük elyaflı (lifli) ağ yapısı ile karakterize edilen bir morfoloji elde etmişlerdir. MYÇ yönünde ağırlıkla yönlenmiş ağın kısımlarında daha kalın damarların olduğu gözlenmiştir. Yüksek MYÇ (8:1)

oranı ve benzer olarak akabinde EÇ oranı (8.7:1) için, EÇ yönünde baskın bir elyaf düzenlenmesi göstermeyen ve MYÇ yönünde yönlenmiş daha geniş damar olmayan bir ağ yapısı ile karakterize edilen bir morfolojidir. Sonuç olarak, film yüzeyinin ilk geriliminin kalıcı etkilerinin ÇYPP'nin morfolojik gelişiminde önemli bir bilgi sağladığını göstermişlerdir.

Auriemma vd., (2001) ilk kez yönlenmiş γ yapısı gösteren gergin PP'nin X-ışını fiber kırınım desenlerini kantitatif şekilde sunmuşlardır. iPP'nin yönlenmiş γ formunun yapısal analizini incelemişlerdir. Başlangıçta amorf olan örnek, yaşlandırma sırasında kısmen kristalleşmektedir. Yönlenmiş kristal malzemelerde (germe ile yaşlandırılan), kristaller çekme yönüne paralel zincir yönünde yönlenme eğilimindedir. Yapıda düzensizlik mevcuttur. Düşük çekme oranları için (başlangıç uzunluğunun iki katından daha az), iPP'nin γ formuna çok yakın düzensiz kristal modifikasyonu ve çekme oranının artması ile iPP'nin α formuna yakın kristal modifikasyonu gözlenmiştir. Gerilmiş örneklerdeki yapısal düzensizlik paralel zincirli iki katmandan (α formundaki gibi) ve birbirine göre yaklaşık 81° eğimli katmanlardan (γ formundaki gibi) kaynaklanmaktadır. Bu analizin sonuçları şunlardır:

Düşük çekme oranında gerilmiş örnekler için, çift katmanlı zincirlerin yaklaşık %75'i γ formundaki gibi birbirine bakmaktadır. Yani zincirin ekseni çekme yönünde olan katmanların kesri yaklaşık %60-65'tir (kalan %30-35'lik kısım ise çekme yönüne göre yaklaşık 81° yönlenmiştir). Yüksek çekme oranları ile gerilmiş örnekler için, γ formundaki gibi birbirine bakan katmanların kesri %20-30'a düşmektedir yani sadece katmanların %10-15'inin zincir ekseni çekme eksenine diktir. Bu ise, her durumda α formundaki gibi düzenlenmiş zincirlere sahip kristal bölgelerinin 81° yerine, germe yönüne zincir ekseni paralel olacak şekilde yönlenme eğiliminde olduğunu göstermektedir. Yani, γ ve α formları arasında sürekli düzensiz modifikasyonlar oluşabilmektedir.

Çekirdekli ve çekirdeksiz iPP'nin kırılma davranışları incelemelerinde, kırılma tokluğu kristalliğin artması ile her iki tür reçine için azalmaktadır. Çekirdeksiz PP'de sferolit boyutunun 25'den 100 μm 'ye artışı kırılma tokluğunu azaltmakta ve kırılma artırmaktadır. Sferolit çapı 2 μm olan çekirdekli PP kristallikte ve kırılma artışı gösterir, çatlaklar hemen büyür ve erken kopma gerçekleşir. Bunun kırılma tokluğu çekirdekli polipropilen yüksek kristalleşme sıcaklığına bağlı olarak önerilmiştir. Bu kırılma tokluğu çekirdekli PP'nin daha yüksek kristalleşme sıcaklığı nedeniyle olduğu söylenebilir. Daha yüksek kristalleşme sıcaklıkları lamel kalınlıklarını artırmakta ve amorf bölgelerin kuyruk-molekül

konsantrasyonunu azaltmaktadır. Kuyruk molekülleri sferolitler arasında mekanik süreklilik sağlamaktadır ve daha düşük kuyruk molekül konsantrasyonu polimerin amorf bölgelerini çatlak ilerlemesine daha müsait hale getirmektedir (Ouderni ve Phillips, 1996).

Drozdov vd., (2002) sonlu uzamalarda iPP'nin zamana-bağılı tavlama etkisini incelemişlerdir. Sonlu uzamalı izotermal yüklemde yarı-kristal polimerlerin viskoelastik ve viskoplastik tepkileri için bir model geliştirmişlerdir. Polimer, eklemlerin (fiziksel çapraz-bağlanma, karışıklıklar ve kristal lameller) geçici olarak bağlandığı makromoleküllerin ağı olarak ele alınır. Rastgele zamanlarda, zincirler eklemlerden ayrılır ve başka biri ile birleşir (viskoelastik tepki), bunun yanı sıra eklemler birbirlerine göre kayabilir (viskoplastik davranış). Deneysel veriler göstermektedir ki lamellerin bölünmesi ile oluşan kısıtlanmış amorf fazının serbest kalmasıyla artan uzama oranı ile aktif mezo-bölgeler artmaktadır. Deformasyonun alt kritik bölgesinde (kısmen küçük uzamalar), aktif mezo-bölgelerin konsantrasyonundaki büyüme, tavlama gelişen ikincil lamellerin (ince) kırılması ile yorumlanır. Kritik-bölge sonrasında (geniş uzamalar), aktif amorf bölgelerin kesrindeki artış birincil lamellerin (kalın) parçalanması olarak yorumlanabilir.

Drozdov vd., (2003) ayrıca küçük uzamalı izotermal tek eksenli testlerde enjeksiyon kalıplı iPP'nin elastoplastik davranışını da araştırmışlardır. Çekme yüklem-boşaltma testleri oda sıcaklığında yapmışlardır ve yarı-kristal polimerlerin elastoplastik tepkisi için bir model geliştirmişlerdir. Ağ yapısı çoğunlukla heterojen varsayılır ve birbiri ile bağlanmış mezo-bölgeler (MB) kümesi olarak modellenmiştir. Düşük sıcaklık aralığında (110 ile 130 °C arası) tavlanan iPP'nin viskoelastik tepkisi üzerine yapılan çalışmalar, gevşeme sürecinin tavlama ile etkilendiğini ortaya çıkartmıştır. Düşük sıcaklık bölgesinde tavlama, iPP'nin elastoplastik tepkisini yansıtacak malzeme tepkisini etkilememektedir. Yüksek sıcaklık bölgesinde tavlama elastik modülde artışa sebep olmaktadır. Plastik uzama oranı maksimum plastik uzamasına kadar lineer olarak artar. Bunun anlamı ise aktif yüklem altında MB'lerde eklemlerin kayması kaba kaymaya ve boşaltmada ise lamellerin bozulmasına neden olmaktadır. ϵ ve e uzamaları (sırasıyla aktif yüklemde ve boşaltmada sürekli plastik akış geçişlerini karakterize eden uzamalar) birbirine çok yakındır ve ısıl uygulamalarından çok az etkilenmektedir.

Andreassen (1999) çeşitli morfolojilerde olan PP elyafların gerilim-gevşemesini incelemiştir. Çeşitli MAD'ye sahip eriyikten çekilmiş PP elyaflar ve işleme parametrelerine 23 ve 100 °C'de gerilim-gevşeme testi uygulanmıştır. Gevşeme eğrilerinin ortalama düzeyi işleme şartları ile belirlenmiştir ancak MAD önemli ölçüde gevşeme kinetiğini özellikle 100 °C'de etkilemektedir. Genelde gevşeme hızı moleküler yönelmenin ve kristallik derecesinin

artması ve MAD'ın genişlemesiyle azalmaktadır. Ancak, MAD'ın gevşemeye etkisi 100°C'de tersine dönmektedir.

Gevşemedeki farklılıklar birincil ve ikincil etkiler olarak kategorize edilebilir. İlki çekme modül başına olan değer ile, ikincisi ise MAD ve/veya morfoloji ile ilgilidir. MAD etkileri muhtemelen yüksek molekül ağırlıklı kuyruk dağılımı ile ilişkilidir.

Birincil etkilerinin anlaşılması kolay çünkü modül veya moleküler yönlenme başlangıç noktasını ve gevşeme eğrisinin genel düzeyini belirlemektedir. Başka bir 'modül etkisi' ise düşük hareketlilik nedeniyle artan yönelim derecesi ile gevşeme oranında genel bir azalışın olmasıdır. Bu birincil etkiler işlenme şartları ve yapısal karakteristiklerle ilgilidir. 238 °C'de elyafların gevşeme davranışında birincil etkiler hakimdir. Dar MAD'lı elyaflar için daha yüksek gevşeme hızları gözlenmiştir. Bu tür elyaflarda yapısal homojenliğin yüksek olması önemli bir rol oynayabilir.

100 °C'de ise MAD etkileri daha belirgindir, ama sadece α -kristal yapısına sahip çekilmiş elyaflarda geçerlidir. Yüksek sıcaklıklar daha uzun gevşeme zamanları ve daha büyük uzunluk ölçeklerine tekabül etmektedir. Bu nedenle, uzun zincir segmentlerinin sünmesi ve sabitlenme etkileri gibi etmenler ele alınmalıdır. Geniş MAD'ya sahip elyaflarda, gerilim ve gevşeme oranları için daha yüksek başlangıç değerleri DMTA verilerinin incelenmesi ile anlaşılabilir: 100°C'den daha az bir sıcaklık aralığı içinde, dar MAD'lı elyaflar, geniş MAD'lı elyaflara göre daha yüksek gevşeme dayanımına sahip olmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda, bu ilişki tersidir. Aynı DMTA eğilimleri eğrilmiş(spun) elyaflar (mezomorfik) için de gözlenmiştir. Ancak gerilim gevşemesi çekilmiş elyaflardaki gibi aynı yolla etkilenmez. Bu nedenle, geniş MAD'lı elyafların gevşemesi gecikmiş gibi görünür ancak bu sadece viskoelastik bir etki değildir. Kristal bölgelerin varlığı veya kristal ile amorf fazlar arasındaki ara fazlarda önemli bir rol oynamaktadır.

Klasik lineer viskoelastik gevşemeye ek olarak, daha geliştirilmiş mekanik modeller non-lineer durumları ve yukarıdaki çalışmalarda üzerinde durulan moleküler ağırlık parametreleri ve işlenme koşullarının etkilediği yapısal gevşemeyi hesaba katmalıdır. Buna ek olarak, mekanik tepki için iyi bir teori ilgili tüm gerilim dağılımlarını ve yükleme geçmişini kapsamalıdır. Örnek olarak, tek eksenli gerilime uygulanan bir bünye denklemi, sabit uzamada (gerilim gevşemesi), sabit gerilimde (sünme) ve sabit uzama hızında (yaygın olarak yapılan çekme testi) elde edilen ve zamana bağlı olarak değişen çekme modülünü tahmin etmelidir.

Farklı erime-akma indisine ve yapısına sahip bazı PP türlerinin özellikleri Çizelge 2.1’de gösterilmiştir. Bu mekanik özelliklerdeki artış sadece moleküler ağırlık temelinde olan bir sonuç değildir. Diğer yapısal parametreler ve özellikle kristallikte çok önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle molekül ağırlık veya erime-akma hızı temelinde yapılan mekanik özelliklerin tahmininde dikkatli olunmalıdır. Malzemenin özelliklerine uygun veriler için mutlaka uzman kişilere her zaman danışılmalıdır.

Çizelge 2.1 Çeşitli PP türlerinin özellikleri (Tripathi, 2002).

		Homopolymer			Random	Block	Controlled rheology	
Melt volume-flow rate at 230 °C/2.16 kg	(cm ³ /10 min)	4.1	14	33	4.4	4.1	54	176
Moulding shrinkage	(%)	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Tensile modulus	(MPa)	1450	1500	1550	1100	900	1500	1550
Yield stress	(MPa)	35	35	35	24	25	34	35
Yield strain	(%)	10	10	10	8	12	10	9
Nominal strain at break	(%)	>50	>50	>50	>50	>50	>50	20
Tensile creep modulus after 1 h	(MPa)	700	700	700	550	-	700	-
Tensile creep modulus after 1000 h	(MPa)	380	380	380	300	-	380	-
Charpy impact strength at 23 °C	(kJ/m ²)	NB	140	110	NB	NB	110	80
Charpy impact strength at -30 °C	(kJ/m ²)	17	15	15	NB	20	1.3	1.3
Charpy notched impact strength at 23 °C	(kJ/m ²)	5	3	3	60	9	2	2
Charpy notched impact strength at -30 °C	(kJ/m ²)	1.5	1.5	1.5	7	1.8	1.5	1.5
Melting temperature	(°C)	163	163	163	163	142	163	163
Temperature of deflection under load (18 MPa)	(°C)	55	55	55	50	50	55	60
Temperature of deflection under load (0.45 MPa)	(°C)	85	85	85	80	70	85	90
Vicat softening temperature	(°C)	92	92	92	60	65	92	92
Coefficient of linear thermal expansion	(E-4/°C)	1.35	1.35	1.35	1.5	1.85	1.35	1.35
Flammability UL 94 at 1.6 mm nominal thickness	(mm)	1.57	1.57	1.57	-	-	1.57	1.57
Oxygen index	(%)	18	18	18	-	-	18	18
Relative permittivity at 100 Hz		2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
Relative permittivity at 1M Hz		2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
Loss factor at 100 Hz	(E-4)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Loss factor at 1M Hz	(E-4)	2	2	2	2	2	2	2
Volume resistivity	(Ω cm)	>1E15	>1E15	>1E15	>1E15	>1E15	>1E15	>1E15
Surface resistivity	(Ω)	1E14	1E14	1E14	1E14	1E14	1E14	1E14
Electric strength	(kV/mm)	140	140	140	140	140	140	140
Comparative tracking index		600	600	600	600	600	600	600
Water absorption	(%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Density	(kg/m ³)	907	908	908	898	900	903	904

3. DENEYSEL METOTLAR, CİHAZLAR VE ÖLÇÜMLER

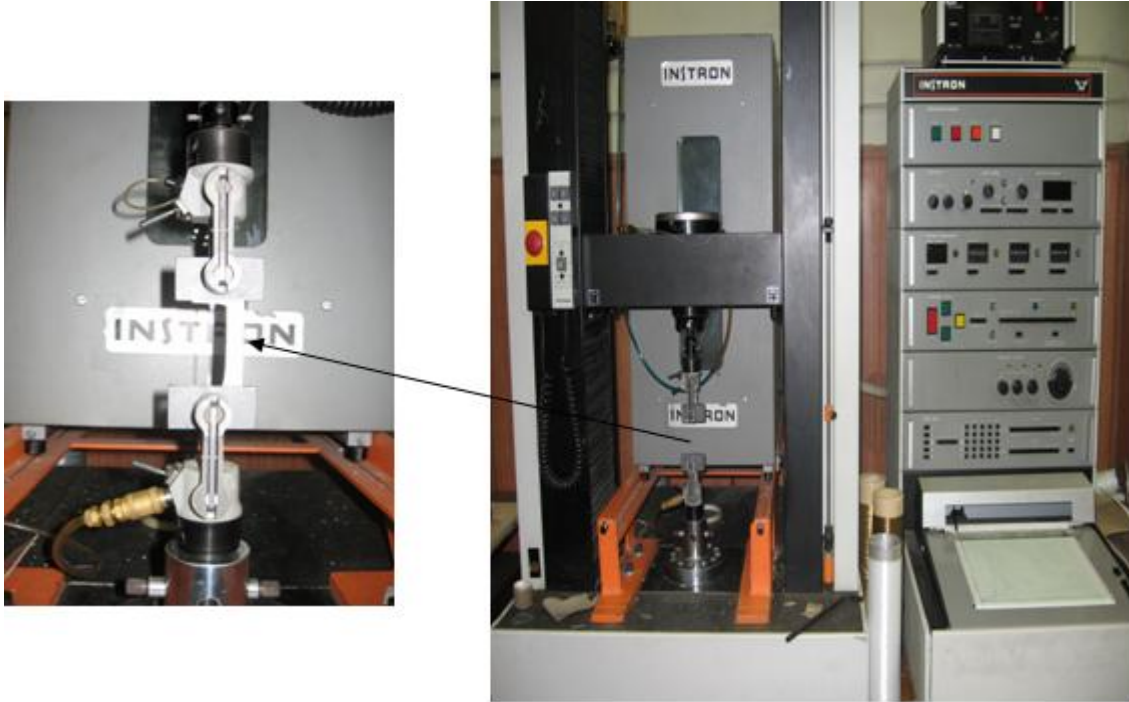
3.1 Örneklerin Hazırlanması

Bu çalışmada, şerit şeklinde ticari izotaktik polipropilen (iPP) kullanılmıştır. Kullanılan malzemeler St.Petersburg Teknoloji ve Dizayn Üniversitesi, Kimya Bölümü'nden tedarik edilmiştir. Kullanılan iPP'nin kalınlığı 60 μm ve yönlenme oranı (λ) ise 6'dır. Moleküler ağırlığı $M_w=2 \times 10^5$ g/mol, oda sıcaklığında çekme dayanımı $\sigma_{\text{kopma}} \approx 400\text{-}500$ MPa ve bağıl uzaması $\varepsilon_{\text{Bağıl Uzama}} \approx \%20\text{-}25$ aralığındadır.

3.2 Cihazlar ve Deneysel Metotlar

3.2.1 Instron Çekme Test Cihazı

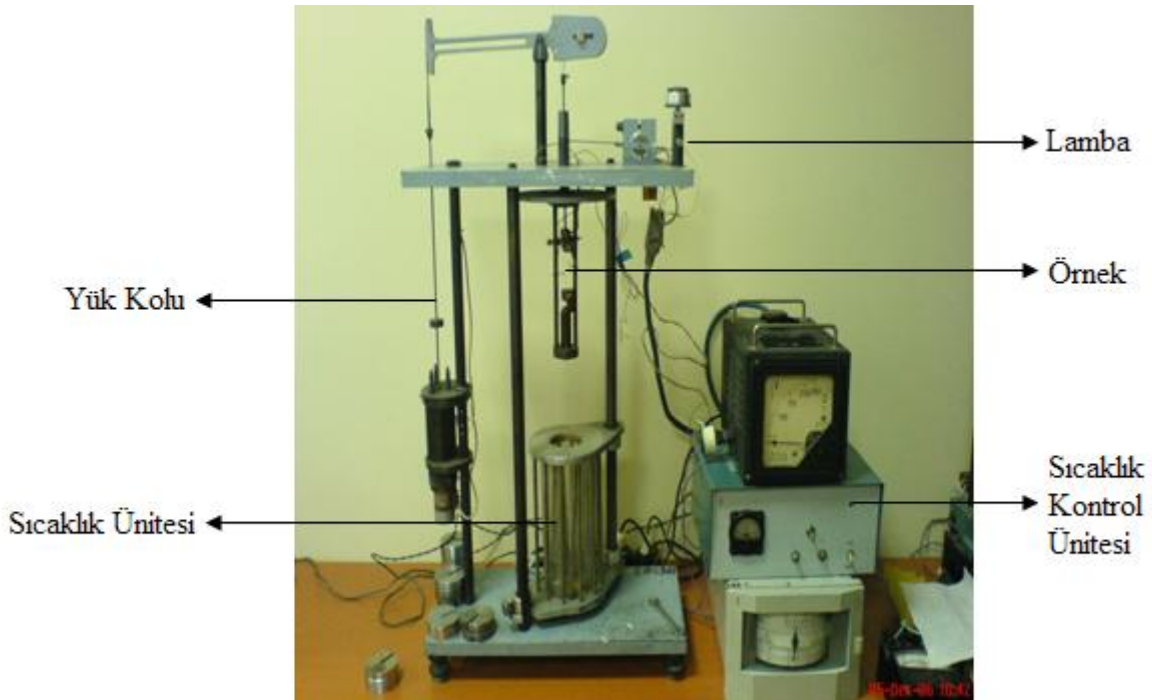
Örneklerin gerilim uzama eğrileri ve sıcaklığa bağlı değişimleri "Instron 1122" çekme cihazı ile yapılmıştır. Bu cihaz 1 mN'den 5 kN'ye kadar yük aralığında ve 0.05 mm/dk'den 1000 mm/dk değerine kadar çekme hız aralığında çalışabilmektedir. Bu çalışmada çekme hızı 50 mm/dk olarak seçilmiştir. Test cihazına monte edilebilen ısıtma ünitesi ile istenilen sıcaklıklarda çalışma yapılabilmektedir.



Şekil 3.1 Gerilim-uzama test cihazı-Instron 1122.

3.2.2 Sünme-İyileşme ve Termo-mekanik Test için Otomatik Relaksometre

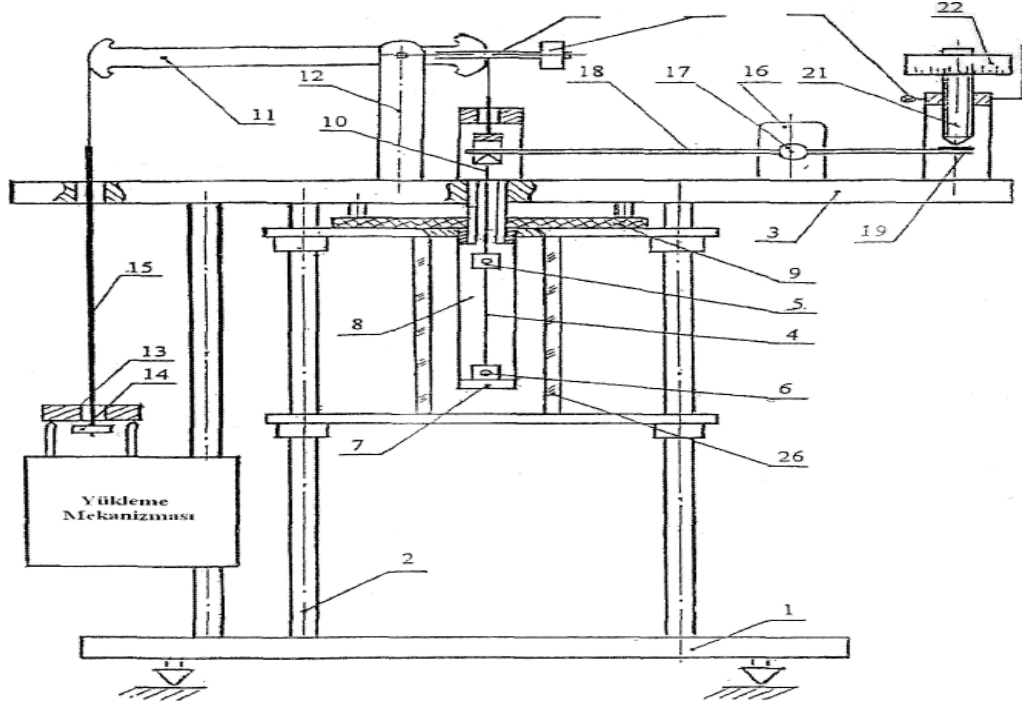
Otomatik relaksometre örneklerin sünme-iyileşme ve termo-mekanik özelliklerinin belirlenebilmesi için Rusya'da St. Petersburg Teknoloji ve Dizayn Devlet Üniversitesi'nin Malzeme Direnci Bölümü tarafından tasarlanmıştır. Bu cihaz deformasyonun sabit çekme yükü altında sünme ve yükün kaldırılmasından sonra kalıcı deformasyon (elastik iyileşme ve sürekli deformasyon) gibi malzememizin deformasyon özelliklerini ölçmemizi sağlamaktadır. Malzeme üzerinde yük yokken sıcaklığa bağlı büzülme testi (termo-mekanik test) Şekil 3.2'de bu cihaza bağlanan sıcaklık ünitesi ile belirlenmektedir.



Şekil 3.2 Sünme-iyileşme ve termo-mekanik test cihazı.

Şekil 3.3'de otomatik relaksometrenin şematik diyagramını göstermektedir. Cihaz başlıca çelik taban (1) üzerinde 3 kolonla (2) desteklenmiş üst kısım (3) ve yük uygulama sistemi ve uzunluğun ölçüm sistemlerinden ibarettir. Örnekler kısıkaçlar sayesinde (5 ve 6) sabitlenmektedir. Alttaki kısıkaç bir destekleyiciye (7) tutturularak sabitlenmiştir. Yukarı doğru hareketli kısıkaç (5) bir çekme teliyle ve bir yükleme mekanizmasına bir denge koluyla (kaldıraç) (11) birleştirilmiştir. Denge kaldıraçtaki (11) omuzların oranı 1:5 olduğu için örneğe uygulanan yük kuvveti gerçek yük değerinin 5 katıdır. 24 numaralı ve 25 yönünde hareket edebilen kısım dengeyi sağlamak için gereklidir. Örneğe yük uygulandığı zaman üstteki kısıkaç (örneği tutan) yukarı doğru hareket eder. Bu bir kaldıraç mekanizmasıyla

bir dönme etkisine sahip olur. Böylece bu bobin dolanımı, büyüklüğü kaldırma dönme açısı ve sonuçta ise örneğin deformasyonu ile orantılı bir elektromotor kuvvet oluşturur. Özel bir devre yardımıyla transfer edilen alınmış sinyal ölçülür ve otomatik bir kaydediciye girer. Örneği yükleme zamanı boyunca otomatik kaydedicide elde edilen diyagram doğru bir çizgiye benzemektedir. Eğim açısı bir örneğin deformasyon hızını tanımlar.



Şekil 3.3 Otomatik relaksometrenin şematik diyagramı (Kvaratskheliya, 2001).

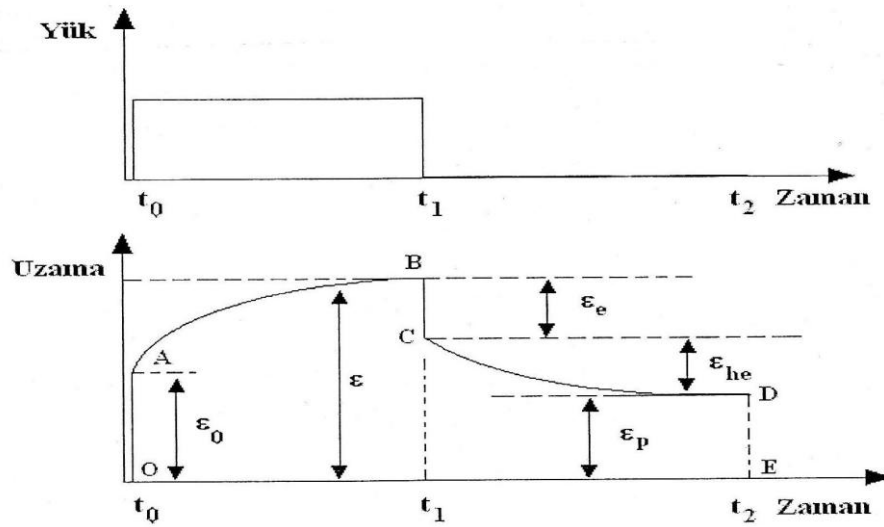
Sünme süreci boyunca 17 numaralı kısma sabitlenmiş kaldırıcının sağ kolu (18) örneğin artan deformasyonu ile azalacaktır. Deformasyon seviyesi, kaldırıcının sağ ucuna mikrometrik vida (21)'i aşağıya doğru hemen dokunacak şekilde çevirerek bir dönme mekanizması (22)'den okunarak elde edilebilir.

$$\Delta l = n \cdot k \quad (3.1)$$

Burada n mikrometrik vidanın bölmelerinin miktarı, k ise her bir küçük bölmenin mm cinsinden değeridir. Testleri yüksek sıcaklıklarda yapabilmek için bu alete sıcaklık ünitesi bağlanabilmektedir. Sıcaklık örnek üzerinden doğrudan termoçift ile ölçülmektedir.

3.2.3 Sünme ve İyileşme Metodu

Bir zaman periyodunda sabit yük etkileri altında polipropilenin mekanik özelliklerini yani zamana bağlı mekanik özellikleri çalışıldığında sünme ve iyileşme süreçleri başlıca süreçler olarak göz önüne alınır. Verilen bir kuvvetle oluşan uzamanın kuvvetin ne kadar süre etki ettiğine ve malzemenin mekanik geçmişine bağlı olarak değişmektedir. Polipropilene bir yükün uygulanması durumunda ani bir uzamadan sonra zaman geçtikçe PP uzamaya devam edecek ve yükün kaldırılması ile ani bir elastik iyileşmeden sonra sünme iyileşmesi meydana gelecektir. Sünme ve sünme iyileşmesi olarak bilinen bu davranış Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Sabit yük altında sünme ve yük kaldırıldığında iyileşme.

Burada sünme; uygulanan yük altında zamanla uzama olarak görülmektedir. Yükün uygulanmasından sonra ilk uzama (ϵ_0 -yarı elastik) oluşur, sonra yük uygulanırken (t_0 'dan t_1 'e) uzama yavaş olarak artar. t_1 anında yük kaldırılır ve bir başlangıç ya da ani elastik büzülme (ϵ_e) ve bundan sonra sünme iyileşmesi ya da gecikmiş yüksek elastik iyileşme (ϵ_{he}) ve plastik deformasyondan dolayı bir son uzama (ϵ_p) oluşmaktadır. Diğer bir deyimle yükün kaldırılması ani bir kısalmaya neden olur ve buda zamanla kısmi iyileşme veya bazı iyileştirilemeyen uzama bırakarak ilk uzamayı takip etmektedir. Uzama süresince polimer malzemelerinin davranışı 3 deformasyon türü ile karakterize edilmektedir. Bunlar, esneklik (ϵ_e), gecikmiş yüksek esneklik (ϵ_{he}) ve plastik deformasyondur (ϵ_p). Sünme süresince oluşan iyileştirilemeyen toplam kalıcı deformasyon (ϵ_r) 2 bileşenin toplamı şeklinde aşağıdaki gibi yazılabilmektedir:

$$\varepsilon_{res} = \varepsilon_{res}^I + \varepsilon_{res}^{II} \quad (3.2)$$

OA bölgesinde ilk deformasyonda (ε_0) ani iyileştirilemeyen deformasyon olan ε_{res}^I , $\varepsilon_{OA} - \varepsilon_e$ farkına eşittir. AB uzama bölgesinde iyileştirilemeyen kalıcı deformasyon olan diğer ε_{res}^{II} bileşeni aşağıdaki gibi yazılır:

$$\varepsilon_{res}^{II} = \varepsilon_{AB} - \varepsilon_{he} \quad (3.3)$$

Lineer bir viskoelastik katının en genel hali için ani elastik iyileşme olan (ε_e) ilk ani uzama (ε_0)'na eşit olacaktır. $\varepsilon - \varepsilon_0$ farkı, gecikmiş elastik iyileşme (ε_{he}) ve Newton viskozite kanununa uyan bir viskoz sıvının deformasyonuna eşit olan Newton akışı ε_p 'nin toplamına eşit olacaktır. Lineer davranış gösteren malzeme için aynı zamanda sünme kompliansı $J(t)$ sadece zamanın fonksiyonu şeklinde;

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} = J_1 + J_2 + J_3 \quad (3.4)$$

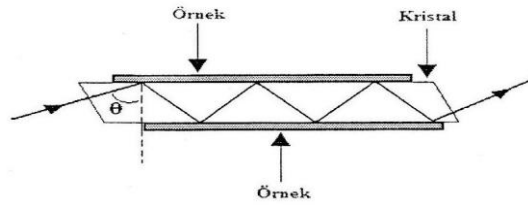
yazılır. Burada J_1 , J_2 , ve J_3 sırasıyla ε_e , ε_{he} ve ε_p 'ye karşılık gelir.

3.2.4 Kızılötesi (İnfrared) Spektroskopisi Metodu

İnfrared spektroskopisi bir molekülün atomlarının titreşimlerine dayanan bir tekniktir. Bir infrared spektrumu örnek üzerinden radyasyonun geçirilmesi ve gelen radyasyonun belirli bir enerji seviyesinde ne kadarlık kısmının gözlemlendiğinin belirlenmesiyle elde edilir. Yutulma spektrumunda ortaya çıkan herhangi bir pikteki enerji bir örneğin molekülünün bir kısmının bir titreşiminin frekansına karşılık gelir. Fourier dönüşümü infrared (FT-IR) spektrometreleri IR spektral analizi için yaygın olarak kullanılır. Bu metod interferogram vermek için 2 demet arasında radyasyonun girişimi düşüncesine dayanmaktadır. Bir interferogram 2 demet arasındaki optik yol farkının değişiminin bir fonksiyonu olarak üretilen bir sinyaldir. Kaynaktan gelen demete bağlı olarak sonuçtaki girişim deseni monokromatik radyasyon kaynağı için basit bir kosinüs fonksiyonu olacaktır ya da bir çok bileşenli radyasyon kaynağı için daha karışık bir form alacaktır, çünkü bu durumda detektöre düşen radyasyonun bütün spektral bilgilerini içermektedir. Kompleks dalgalar tek dalgaların bir sonsuz serisinin bileşimi olarak gözlenir. Fourier dönüşümünü kullanarak bireysel dalga bileşenleri tekrardan inşa edilebilir.

İnfrared spektrumu iletme ya da yansıtma metotlarıyla elde edilebilir. İletme metodu infrared

radyasyonu bir örnek üzerinden geçerken infrared radyasyonunun belirli bir dalga boyunda yutulmasına dayanmaktadır. Diğer taraftan yansıtma metodu iki kategoriye bölünebilir: iç yansıtma ölçümleri örneğe monte edilen toplam yansıtma hücresi kullanılarak yapılabilir ve diğer yansıtma ise infrared ışını demetinin doğrudan örneğin yüzeyinden yansıtılan infrared ışını içeren dış yansıtma ölçümleridir. Sönümlü toplam yansıtma (ATR) spektroskopisi Şekil 3.5'de görüldüğü gibi toplam iç yansıtma olayını kullanır. Bir kristale giren bir radyasyon demeti örnek ve kristal arasındaki yüzeyde gelen ışının kritik açıdan daha büyük olduğu durumda toplam iç yansımaya uğrayacaktır. Kritik açı 2 yüzeyin kırıcılık indislerinin bir fonksiyonudur. Demet yansıtıcı yüzeyin gerisinde dalga boyunun bir kısmı kadar ilerler ve radyasyonu yutacak bir malzeme yansıtıcı yüzeyle temas edecek şekilde yaklaştırıldığında demet malzemenin absorbe ettiği dalga boyu kadar enerji kaybeder. Sonuçtaki sönümlü radyasyon ölçülerek ve spektrometre ile dalga boyunun bir fonksiyonu olarak çizilir ve bu fonksiyonlar örneğin yutulma spektral özelliklerini verir.



Şekil 3.5 Sönümlü toplam yansıtma hücresi (Stuart, 1996).

3.2.5 Raman Spektroskopisi Metodu

Raman spektrumları, bir numuneyi görünür alan veya yakın-infrared monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlama yoluyla elde edilir. Işınlama süresince saçılan ışının spektrumu uygun bir spektrometre ile belirli açıda (genellikle 90°) ölçülür. Raman çizgilerinin şiddetleri en fazla kaynağın şiddetinin % 0,001'i kadardır; bu yüzden bunların belirtilmesi ve ölçümü infrared spektrumlarından biraz daha güçtür. Modern Raman spektroskopide kullanılan cihazlar üç bileşenden oluşur: lazer kaynağı, numune aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrometre.

3.2.6 X-Işını Kırınımı (XRD) Metodu

X-ışınları kırınımı kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. Kristal malzemelerin atomlarının geometrik düzeni (örgü yapısı) ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgilerin çoğu doğrudan kırınım çalışmalarıyla tayin edilmiştir. Ayrıca bu tür çalışmalar metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin çok daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmuşlardır. Bilinmeyen bir malzemenin desenlerden yararlanarak tanımlanması, çizgilerin θ cinsinden pozisyonlarına ve bağlı şiddetlerine bağlıdır. Kırınım açısı 2θ belli bir grup düzlemler arası açıklık tarafından belirlenir; Bragg eşitliği yardımıyla bu d mesafesi kaynağın bilinen dalga boyundan ve ölçümün yapıldığı açıdan hesaplanır. Çizgi şiddetleri her bir düzlem kümesindeki atomik yansıtma merkezlerinin türüne ve sayısına bağlıdır.

X-ışınları kırınımının temeli Bragg Yasası ile verilmektedir. Bragg Yasasına göre, örgünün atomik tabakalarından yansıyan ışınlar arasında yapıcı girişim şartı

$$2d \sin \theta = m \lambda \quad (3.5)$$

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

3.3 Ölçümler

3.3.1 Gerilim-Uzama Özelliklerinin Belirlenmesi Ölçümleri

Orijinal örneklerin gerilim-uzama (çekme) özellikleri 3.2.1’de tanımlanan Instron-1122 çekme test cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Polipropilen örneklerinin test uzunluğu olarak 50 mm, çekme hızı olarak 50 mm/dk. ($1,66 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) oda sıcaklığında ve diğer sıcaklıklarda yapılan testler için kullanılmıştır. Çekme özellikleri gerilim-uzama eğrileri ile ifade edilmiştir. Sıcaklığın kısa süreli etkisi Instron-1122’ye sıcaklık ünitesi bağlanarak 20-130 °C aralığında incelenmiştir.

Tezde sunulan ilgili gerilim-uzama eğrileri her bir test için 4-5 ölçümün ortalama eğrileridir. Başlangıç modülü gerilim-uzama eğrisinde doğrusal kısımda orijinden çizilen doğrusal bir çizginin eğimi kullanılarak yani uygun 2 noktadaki gerilim farkı ($\Delta\sigma$)’yı uzama farkına ($\Delta\varepsilon$) bölünmesiyle hesaplanmıştır. Modülün uzamayla nasıl değiştiği gerilimin uzamaya bağlı olarak türevinden hesaplanan tanjant modülü eğrilerinde görülmektedir.

3.3.2 Sünme-İyileşme Özelliklerinin Ölçülmesi

Sünme ve iyileşme süreçleri otomatik relaksometre kullanılarak incelenmiştir. Polipropilen örnekleri 10 dk. boyunca sabit yüklere maruz bırakılmıştır. Yük kaldırıldıktan sonra zamana bağlı viskoz cevabıyla takip edilen ani bir elastik iyileşme meydana getirmektedir. Örneğin iyileşmesi yükün kaldırılmasından sonra ölçülmüştür. Zamanla uzama, sünme iyileşme süreci boyunca ölçülmüştür. Son kalıcı deformasyonlar ya da sürekli deformasyonlar 40 dk. veya daha uzun süredeki iyileşmeden sonra belirlenmiştir. Deformasyon (uzama ve kalıcı deformasyon) aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$\text{Deformasyon (uzama)} = (L_e - L_i) / L_i \quad (3.6)$$

$$\text{Kalıcı Deformasyon} = (L_1 - L_i) / L_i \quad (3.7)$$

Burada L_i örneğin orijinal uzunluğudur. L_e uzatılmış örneğin uzunluğudur ve L_1 ise 40 dk. iyileşmeden sonra ölçülen örneğin uzunluğudur. Sıcaklığın etkisini incelemek için örnekler bu cihaza ısıtma ünitesi bağlandıktan sonra test edilmiştir. Örnek 20 °C’den 130 °C’ye kadar sabit 18,75 °C/dk. hızıyla ısıtılmıştır. Sıcaklık deney süresince sabit tutulmuştur (Sünme ve iyileşme süreçleri ayrıca ve iyileşme süreleri içinde tekrar edilmiştir.)

3.3.3 İnfared Spektroskopisi Ölçümleri

İnfared deneyleri, Perkin-Elmer Fourier Transformu spektrometresinde iletim modunda model "Spektrum One" modelinde yapılmıştır. IR transmisyon spektrumları $1800-1400 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ölçülmüştür.

3.3.4 Raman Spektroskopisi Ölçümleri

Raman deneyleri, Raman Spectrometer Spex Model 1401 cihazıyla boylamsal akustik mod (LAM) aralığında yapılmıştır. Spektrumlar XX ışık polarizasyonu kullanan 90° geometri ve X yönünde film eksenini olarak kaydedilmiştir. Raman ölçümleri $5-30 \text{ cm}^{-1}$ aralığında çalışılmıştır.

3.3.5 X-Işını Kırınımı Spektroskopisi Ölçümleri

XRD ölçümleri CuK_α x-ışınları kullanılarak Philips Panalitical Diffractometer ile yapılmıştır. Kristal düzlemleri arasındaki mesafe (d) Bragg Yasasına göre XRD ölçüm cihazı tarafından ölçülen değerlerin fit edilmesiyle hesaplanmıştır. Örneklerin lamel segmentlerinin ortalama uzunluk dağılımı (L), Debye-Scherrer formülü ile belirlendi.

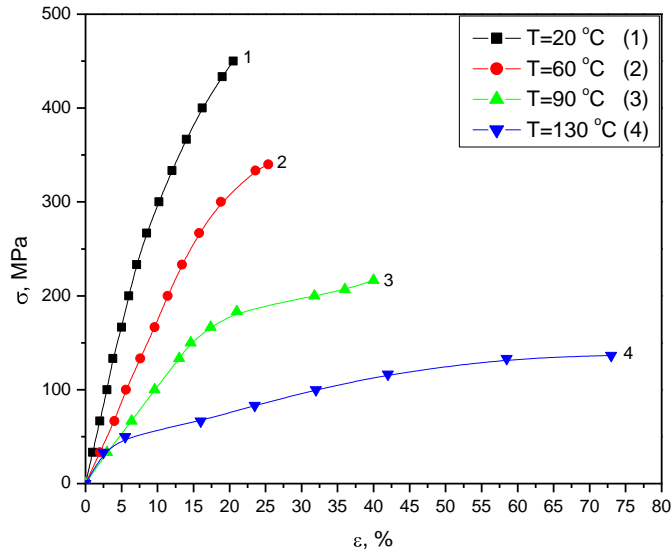
$$L = \frac{0,94 * \lambda}{\beta * \cos \theta} \quad (3.8)$$

Burada λ CuK_α X-ışınlarının dalga boyu ($\lambda=1.54\text{\AA}$), β maksimum şiddetin yarı genişliğinin radyan cinsinden açı değeridir ve θ Bragg açısıdır.

4. PP FİMLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

4.1 Farklı Sıcaklıklarda Çekme-Uzama Özellikleri

PP filmlerin farklı sıcaklıklarda (20, 60, 90 ve 130 °C), Instron çekme cihazı ile gerilim-uzama değerleri ölçülmüştür (Şekil 4.1). Bu deneyi yapmamızdaki amaç sünme ve sünme iyileşme deneylerinde hangi yük aralığında çalışacağımızı belirlemek ve çalıştığımız malzemenin karakteristiği hakkında ön bilgiye sahip olmaktır. Ayrıca otomatik relaksometre cihazı örneklerin %20'sine kadar uzatma kapasitesine sahiptir. Şekil 4.1'de hangi sıcaklık için hangi yüklerin kullanabileceğimizi seçebilmektedir. Sözü edilen yükler malzemeyi maksimum %20 veya daha aşağısında çalışmamızı olanaklı kılan kütle değerleridir. Bu kütle değerlerini kullanarak istenilen gerilim malzeme üzerine uygulanabilmektedir.

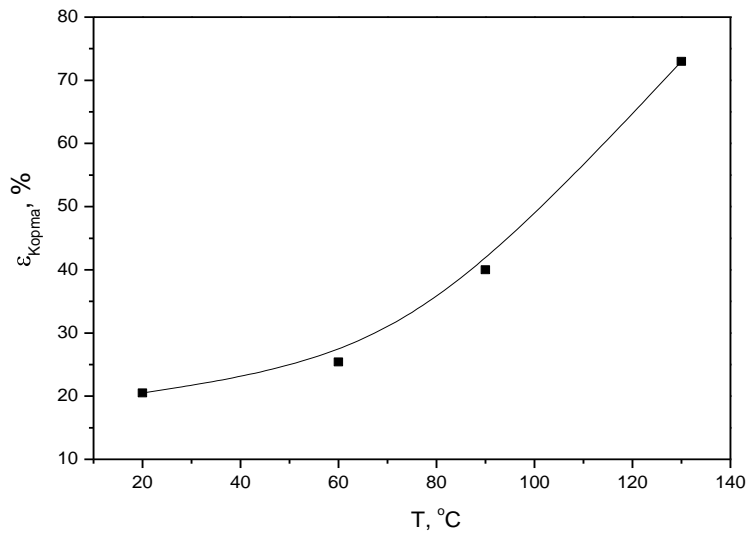


Şekil 4.1 Farklı sıcaklıklar için σ - ϵ eğrileri.

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi malzeme oda sıcaklığında (20 °C) yaklaşık maksimum 450 MPa gerilime dayanmakta ve %20,5 oranında uzamaktadır. Polietilene göre daha dayanıklı ve aynı zamanda daha gevrek bir polimer yapısı sergilemektedir. Sıcaklık 60 °C'ye çıkartıldığında 340 MPa'ya kadar dayanabilir ve bu durumda malzememizin uzanımı %25,4'e kadar artmaktadır. Bu ise yarı sünek (biçimlendirilebilir) ve boyun oluşumu gösteren polimer davranışı göstermektedir. 90°C'de ise malzememizin dayanacağı gerilim 217 MPa'ya düşmekte ve uzanımı %40'lara varmaktadır. Bu sıcaklıkta artık tam sünek bir malzeme olmakta ve yine boyun oluşumu ve de akma olayı görülmektedir. 130 °C'ye çıkıldığında ise

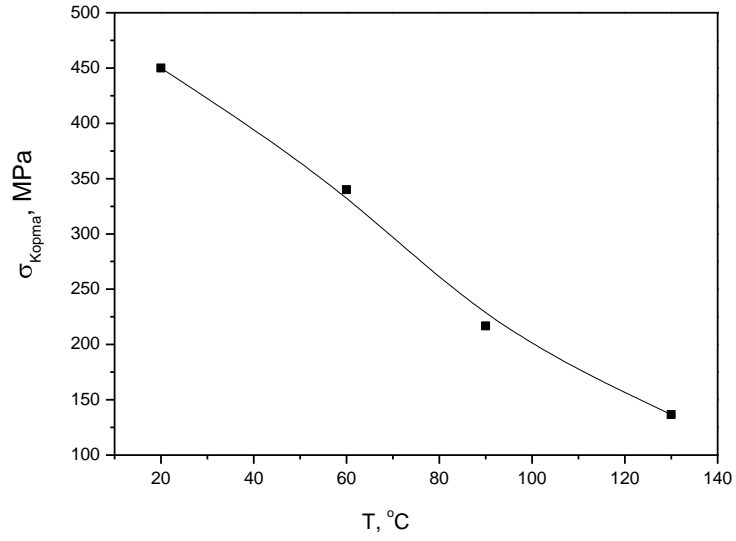
malzemenin dayanacağı gerilim 137 MPa'ya düşmekte ve buna mukabil uzanımı % 73'e çıkmaktadır. Bu sıcaklık eğrisi için soğuk çekme ve uzama sertleşmesi olarak söylenebilir.

Malzemenin ölçülen gerilim-uzama değerlerini kullanarak malzemenin hangi sıcaklıkta ne kadar uzayacağı yani kopma uzamasının (ϵ_{Kopma}) sıcaklığa bağlılık eğrisi elde edilebilir (Şekil 4.2). Grafikten de görüldüğü üzere malzeme 20 °C'de kopma uzaması %20,5, 60 °C'de %25,4, 90 °C'de %40 ve 130 °C'de %73'tür. Sıcaklık arttıkça malzemenin kopma uzaması artmaktadır. Malzemeye verilen ısı arttıkça malzemeye esneklik kazandıran amorf kısımlardaki segmentler daha rahat hareket etmektedir.



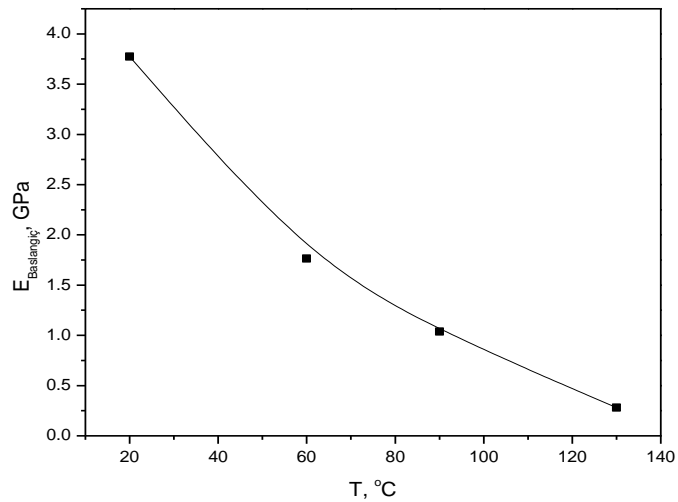
Şekil 4.2 Farklı sıcaklıklar için ϵ_{Kopma} -T bağıllığı.

Yine gerilim-uzama eğrisinden elde edilen verilerden malzemenin kopma geriliminin (σ_{Kopma}) sıcaklığa bağlı eğrisi elde edilebilir. Malzeme oda sıcaklığında dayanabileceği gerilim 450 MPa'dır. Sıcaklık 60 °C'ye çıkartıldığında kopma gerilimi 340 MPa'ya düşmektedir. 90 °C'de 217 MPa'ya ve 130 °C'de ise 73 MPa değerlerine kadar düşmektedir. Malzeme düşük sıcaklıklarda daha kararlı yapıya sahiptir. Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ise malzeme esneklik kazanır fakat bu esneklik malzemeyi bir arada tutmak için fazla istenmeyen bir durumdur.



Şekil 4.3 Malzemenin dayanabileceği gerilim değerlerinin sıcaklığa bağlılığı.

Son olarak gerilim-uzama testinden elde edilen veriler kullanarak farklı sıcaklıklar için başlangıç modül değerleri belirlenebilir. Bunun için Şekil 4.1'deki eğrilerin başlangıç kısmının (Hooke Bölgesi) eğimini alarak bu modül değerleri elde edildi. Buna göre 20 °C'de başlangıç Young modülü değeri 3,774 MPa, 60 °C'de 1,764 MPa, 90 °C'de 1,038 MPa ve son olarak 130 °C'de 0,282 MPa olarak bulunmuştur. Modül değeri Şekil 4.4'ten görüldüğü üzere malzemenin erime noktasına doğru eksponansiyel olarak azalmaktadır.



Şekil 4.4 Başlangıç Young modülünün sıcaklığa bağlılığı.

Şekil 4.1-4.2-4.3 ve 4.4'ten elde edilen veriler Çizelge 4.1'de toplanmıştır. Özet olarak

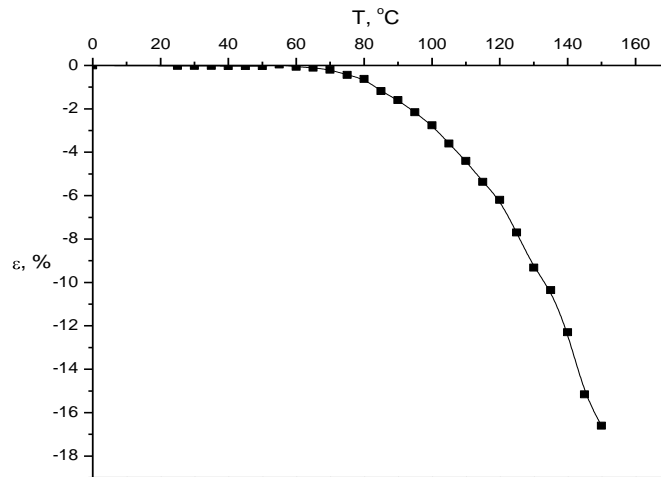
sıcaklık arttıkça uzama miktarı artmakta, malzemenin dayanabileceği gerilim değeri ve başlangıç modül değeri azalmaktadır.

Çizelge 4.1 Çekme deneyinden elde edilen sonuçlar.

T, °C	σ_{Kopma} , MPa	ϵ_{Kopma} , %	$E_{Başlangıç}$, MPa
20	450	20,5	3,774
60	340	25,4	1,764
90	217	40	1,038
130	137	73	0,282

4.2 Polipropilen Filmlerin Termo-Mekanik Özellikleri

Polipropilen filmlerin termomekanik özelliklerini belirlemek için otomatik relaksometre cihazı kullanılmıştır. Malzeme test cihazına bağlandıktan sonra malzemeye gerilim uygulanmadan sadece sıcaklığı artırılarak büzülme (shrinkage) değerleri, malzemenin erime noktasına yakın değerlere (150 °C) kadar bakılmıştır. Malzeme büzüldüğü için uzama değerleri eksi olarak grafikten görülmektedir (Şekil 4.5). Malzemedeki büzülme yaklaşık 60 °C'de başlamaktadır ve erime noktasına yaklaştıkça bu büzülme hızının giderek arttığı görülmektedir.



Şekil 4.5 Polipropilenin termo-mekanik eğrisi.

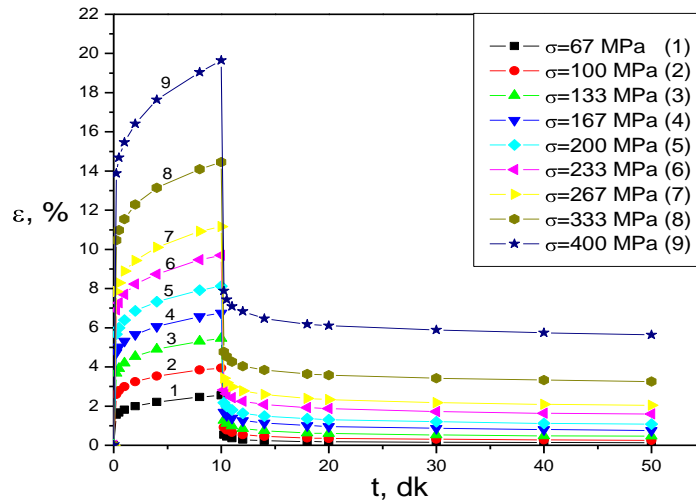
5. POLİPROPİLENDENİN SÜNME VE SÜNME İYİLEŞMESİ SÜREÇLERİ

5.1 Polipropilende Kısa Süreli Sünme ve Sünme İyileşmesi Süreçleri

Bu bölümde sunulacak olan sünme ve sünme iyileşmesi testleri oda sıcaklığında, 60, 70 ve son olarak 90 °C'de yapılmıştır. Testin sünme kısmı yani örneğe yük uygulama kısmı 10 dakika olarak uygulanmış ve 10. dakikaya gelindiğinde örneğe uygulanan yük kaldırılmış ve örneğin sünme iyileşmesi 40 dakika boyunca gözlenmiştir.

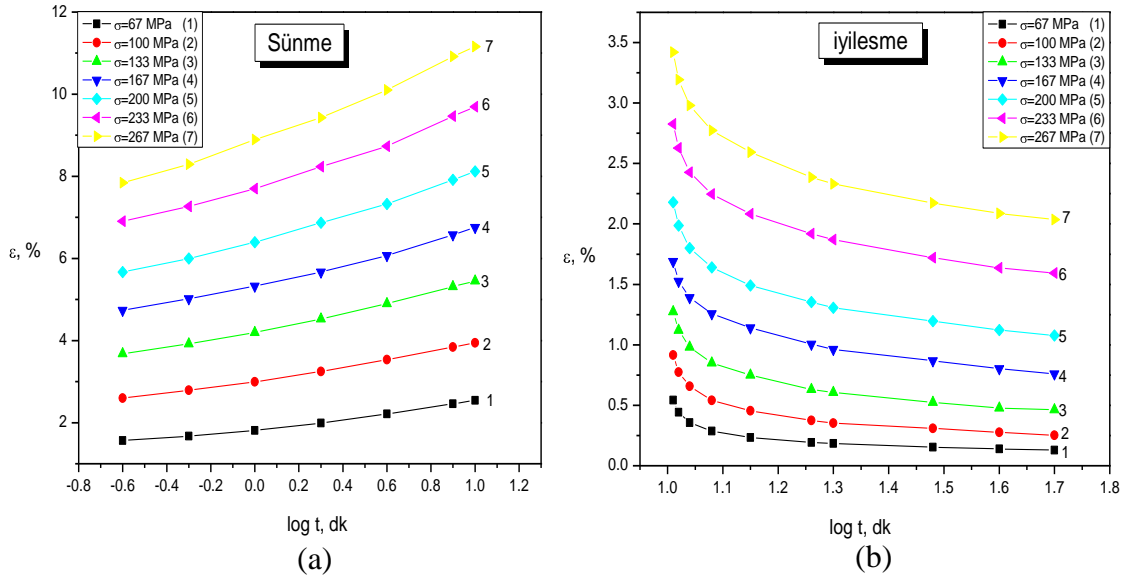
5.1.1 Oda Sıcaklığında Sünme ve İyileşme Testi

Oda sıcaklığında sünme ve iyileşme testi yapmak için öncelikle gerilim-uzama eğrisindeki (Şekil 4.1) değerlere bakıldı. Otomatik relaksometremiz malzemeyi %20 oranına kadar uzattığından 450 MPa değerinin altına denk gelecek şekilde farklı yük değerleri seçilerek sünme-iyileşme testi yapıldı. Bu testte örneği uzatmak için konulan kütleler P= 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5 ve 5 kg'dir. Testte zamana göre örneğin uzaması ölçülerek uzama-zaman grafiği çizildi (Şekil 5.1). Şekil 5.1'de görülen her bir eğri en az 5 ölçümün ortalama değeridir.



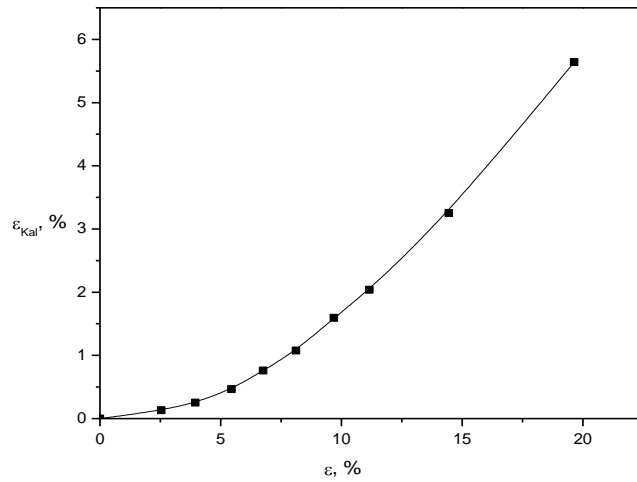
Şekil 5.1 Oda sıcaklığında tüm yükler için uzama-zaman eğrileri.

Sünme ve iyileşme sürecinde olayın gelişme hızının nasıl değiştiğini incelemek ve ileride anlatacağımız uzun süreli sünme ve iyileşme testlerinde tüm verileri aynı grafikte daha rahat görebilmek amacıyla sünme ve iyileşme kısımları logaritmik ölçekte çizildi (Şekil 5.2).



Şekil 5.2 Oda sıcaklığında logaritmik zaman ölçeğinde uzamanın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.

Şekil 5.2'deki grafiklerden faydalanarak kalıcı uzamanın uzamaya ($\epsilon_{\text{Kalıcı}} - \epsilon$) bağıllık grafiği çizildi (Şekil 5.3). Buradaki uzama değeri (ϵ), örneğe yük uygulandıktan sonra yük kaldırılmadan önceki veya 10. dakikaya gelindiğinde okunan uzama değeridir. Kalıcı uzama ($\epsilon_{\text{Kalıcı}}$) değeri ise 40 dakika iyileşmeden sonraki ölçülen uzama değeridir.

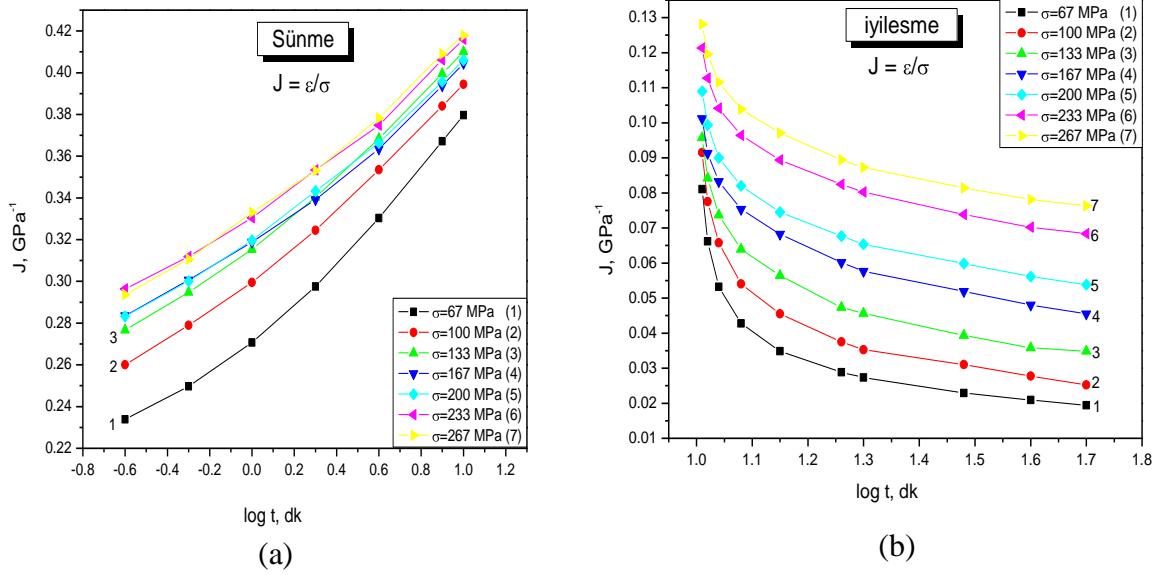


Şekil 5.3 Oda sıcaklığında kalıcı uzamanın uzamaya bağıllığı.

Şekil 5.1'den alınan uzama ve gerilim değerleri alınarak kompians değerleri (5.1) bağıntısı ile hesaplandı.

$$J = \frac{\varepsilon}{\sigma} \quad (5.1)$$

Daha sonra bu elde edilen kompians değerlerinin logaritmik ölçekte zamana bağlılık grafiği hem sünme kısmı hem de iyileşme kısmı için çizildi (Şekil 5.4). Buradaki uzama değerleri hangi anda kompians değeri hesaplanmak isteniyorsa o zaman ait uzama değeridir.

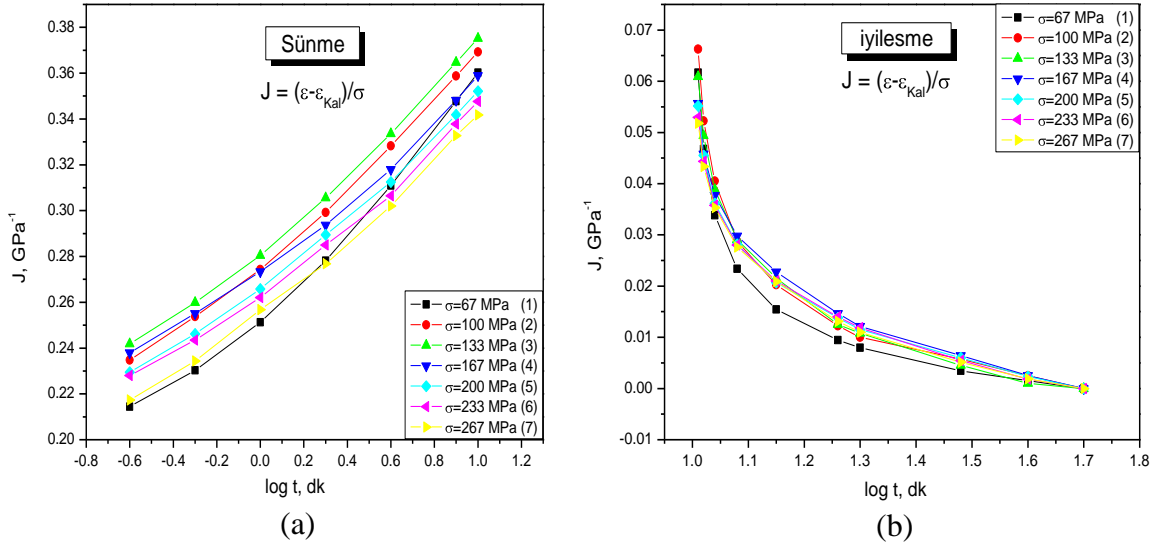


Şekil 5.4 Oda sıcaklığında logaritmik zaman ölçeğinde kompiansın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.

Kalıcı uzamasını uzama değerinden çıkararak yeniden kompians değeri hesaplandı (Denklem 5.2).

$$J = \frac{\varepsilon - \varepsilon_{Kal}}{\sigma} \quad (5.2)$$

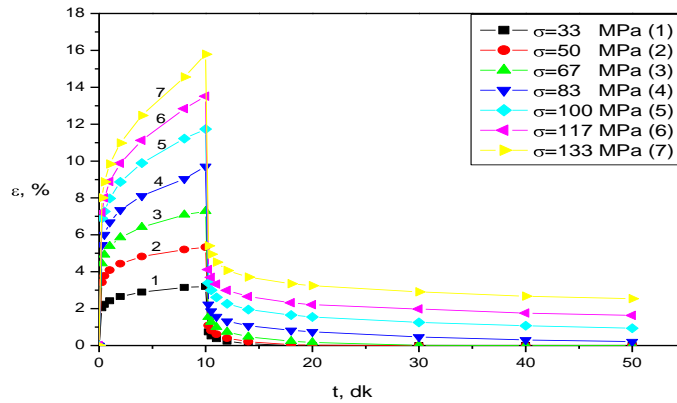
Denklem 5.2'den elde edilen bu yeni kompians değerinin logaritmik ölçekte zamana bağlılık kısmı yine hem sünme hem de iyileşme kısmı için çizildi (Şekil 5.5). Kalıcı uzama denilen kısım artık geri dönüşümü olmayan malzemenin ölü kısmıdır.



Şekil 5.5 Oda sıcaklığında logaritmik zaman ölçeğinde kalıcı uzamasız kompliansın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.

5.1.2 60 °C’de Sünme ve İyileşme Testi

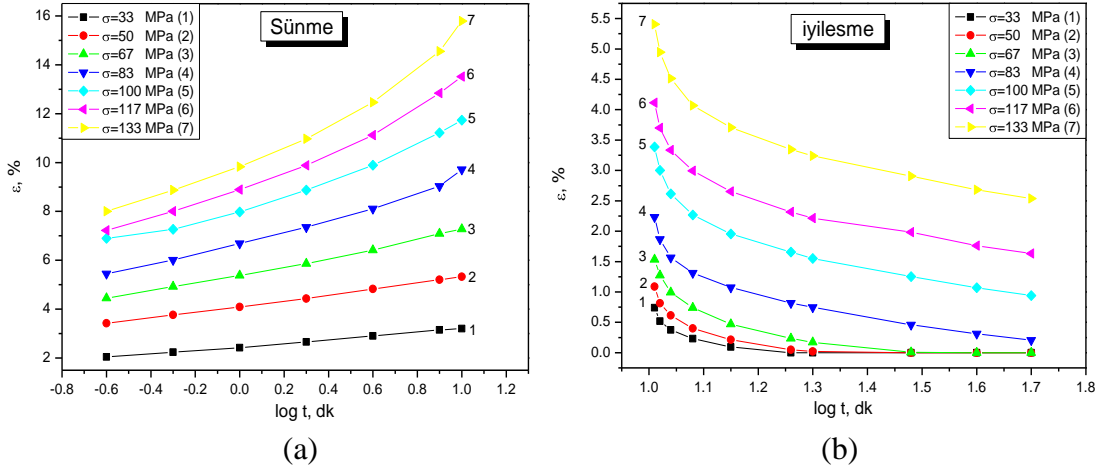
Benzer şekilde sünme ve iyileşme testi 60 °C’de yapıldı. Bu sefer, bu sıcaklıkta gerilim-uzama grafiğinden (Şekil 4.1) alınan kopma uzaması 340 MPa ve uzaması %25,4 olan değerlerin altında ve yine cihazın ölçebileceği maksimum uzama olan %20’nin altında yük değerleri örneklere uygulandı. Burada uygulanan yükler P= 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75 ve 2 kg’dir. Bu yükler uygulanarak ölçülen uzama ve zaman grafiği Şekil 5.6’da gösterilmiştir. Malzemeye 10 dakika boyunca sırasıyla yukarıda belirtilen yükler uygulanmıştır. Daha sonra yük kaldırılıp 40 dakika boyunca sünme iyileşmesi gözlenmiştir.



Şekil 5.6 60 °C’de tüm yükler için uzama-zaman eğrileri.

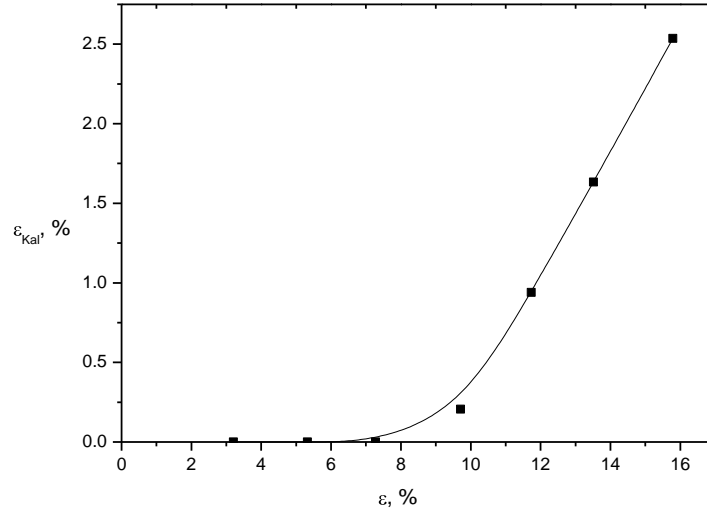
Olayın gelişim hızının nasıl değiştiğini tayin etmek için sünme ve iyileşme kısımları

logaritmik ölçekte çizildi (Şekil 5.7).



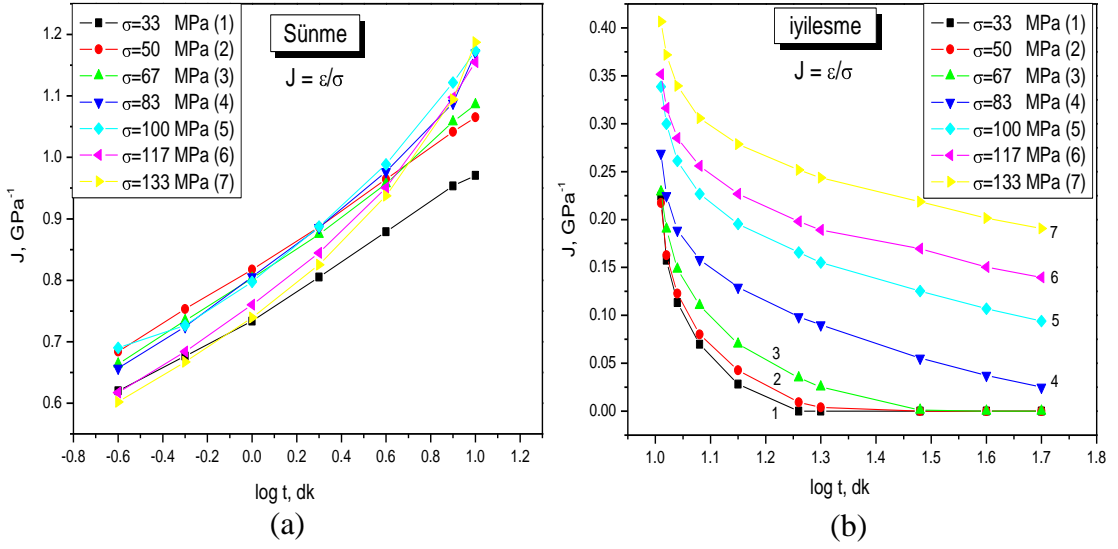
Şekil 5.7 60 °C'de logaritmik zaman ölçeğinde uzamanın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.

Şekil 5.6'daki verileri kullanarak kalıcı uzamanın uzamaya ($\epsilon_{\text{Kalıcı}} - \epsilon$) bağlılık grafiği çizildi (Şekil 5.8). Buradaki uzama (ϵ) ve kalıcı uzama ($\epsilon_{\text{Kalıcı}}$) değerleri sırasıyla 10. ve 40. dakikada ölçülen uzama değerleridir.



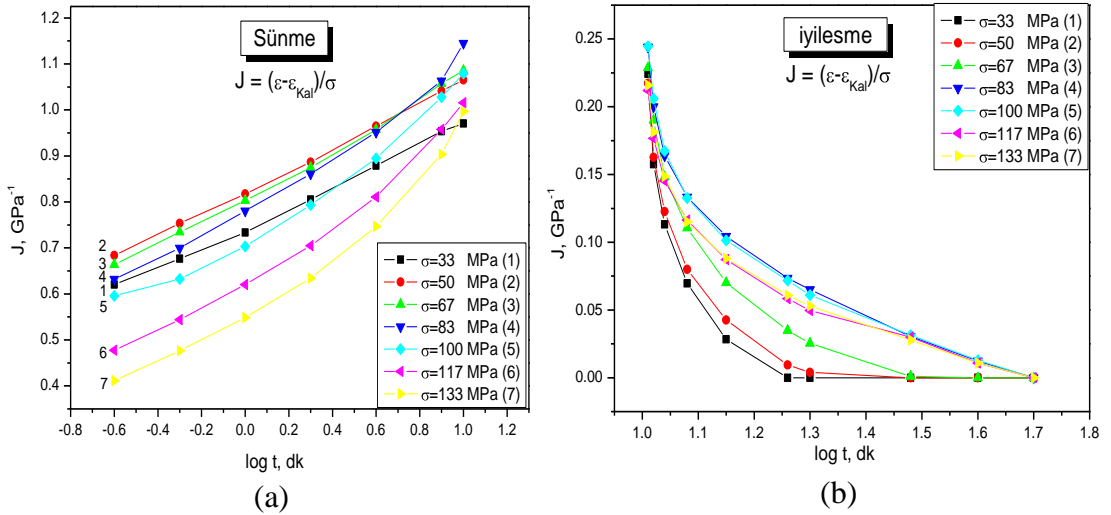
Şekil 5.8 60 °C'de kalıcı uzamanın uzamaya bağlılığı.

Yine yukarıdaki verileri kullanarak (5.1) bağıntısı kullanılarak logaritmik zaman ölçeğinde kompiansın değişimi hem sünme hem de iyileşme kısımları için çizildi (Şekil 5.9).



Şekil 5.9 60 °C’de logaritmik zaman ölçeğinde kompliansın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.

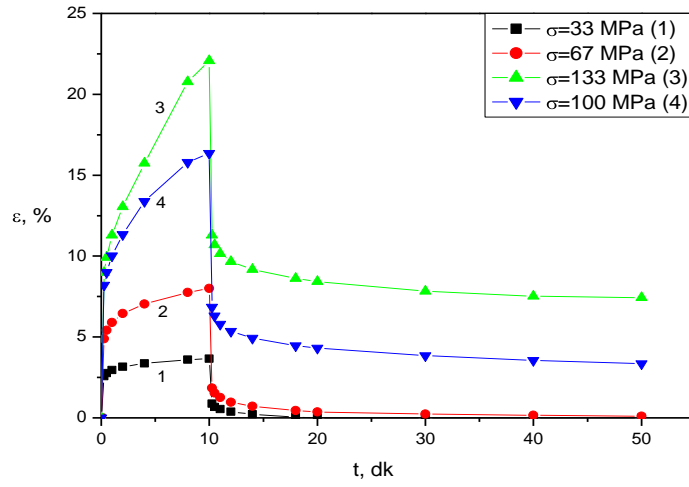
Son olarak, deneyi iyileşme kısmındaki son değer yani örneğin 40. dakikada aldığı uzama değeri kalıcı uzama değeri olarak alındı ve (5.2) bağıntısı kullanılarak yeniden komplians değeri hesaplandı. Bu hesaplanan komplians değeri yine olayın değişim hızını görmek amacıyla logaritmik zaman ölçeğinde çizildi (Şekil 5.10).



Şekil 5.10 60 °C’de logaritmik zaman ölçeğinde kalıcı uzamasız kompliansın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.

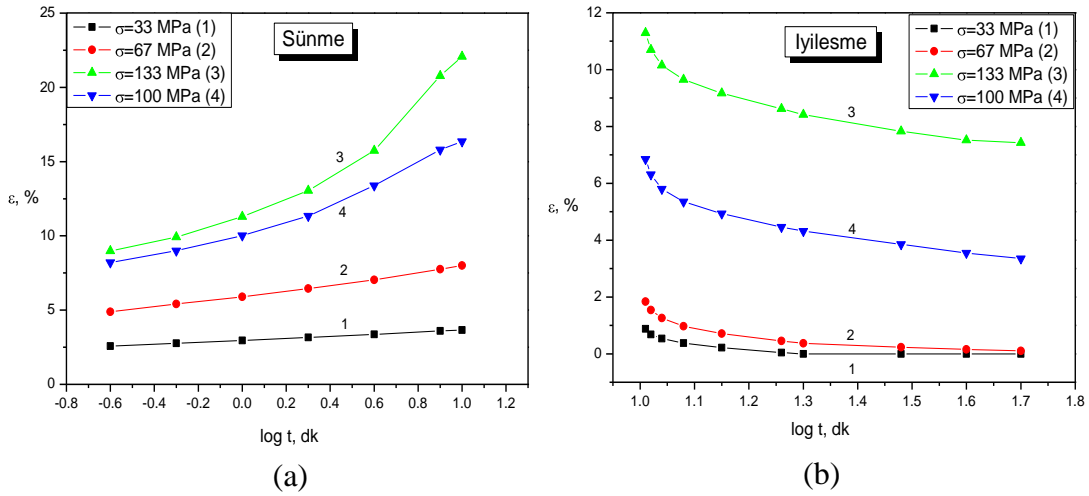
5.1.3 70 °C’de Sünme ve İyileşme Testi

Otomatik relaksometrenin malzemeyi %20 oranında uzatabildiğini göz önünde bulundurarak ve çekme testinden alınan değerleri kullanarak 100 MPa değerine kadar örneklere gerilim değerleri verildi. Bu gerilim değerlerini oluşturan yükler ise $P= 0.5, 1, 1.5$ ve 2 kg’dır. Malzemeye 10 dakika sünme ve 40 dakika iyileşme testi uygulanmıştır. Bu test neticesinde elde edilen uzama-zaman bağıllığı Şekil 5.11’de gösterilmiştir.



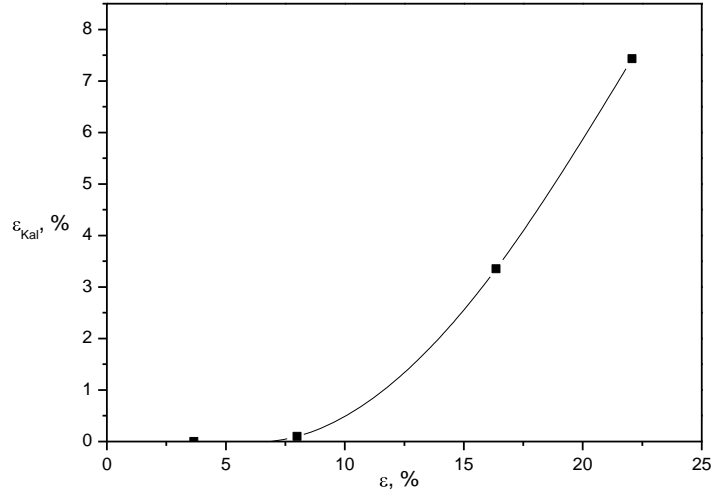
Şekil 5.11 70 °C’de tüm yükler için uzama-zaman eğrileri.

Olayın yine gelişim hızının nasıl değiştiğini tayin etmek için sünme ve iyileşme kısımları logaritmik ölçekte çizildi (Şekil 5.12).



Şekil 5.12 70 °C’de logaritmik zaman ölçeğinde uzamanın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.

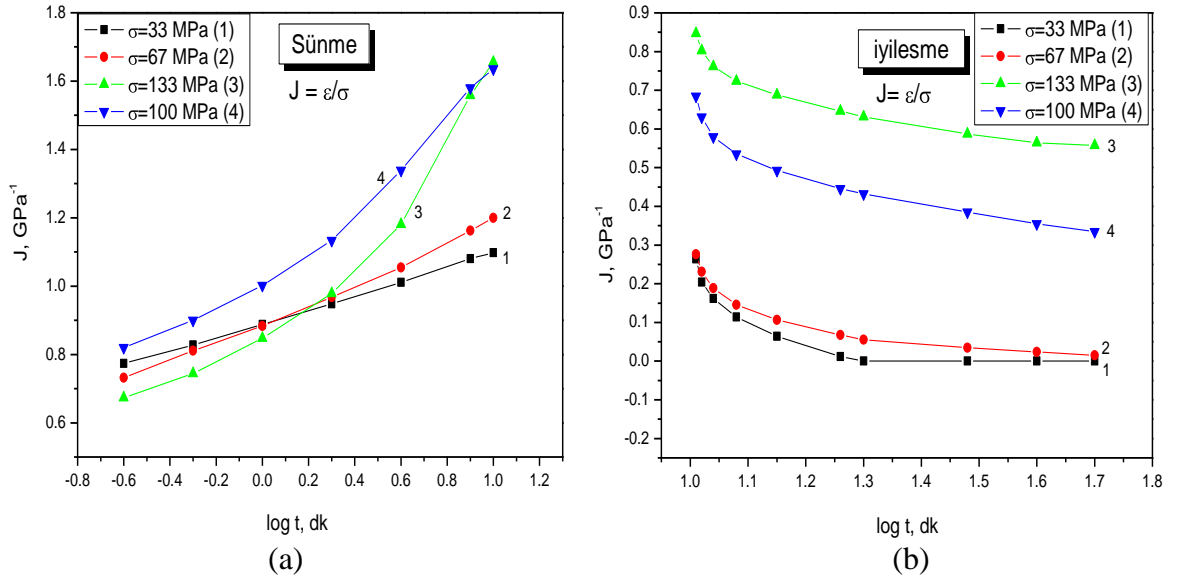
40. dakikadaki uzama kalıcı uzama değeri alınarak $\varepsilon_{\text{Kal}}-\varepsilon$ grafiği çizildi (Şekil 5.13).



Şekil 5.13 70 °C'de kalıcı uzamanın uzamaya bağlılığı.

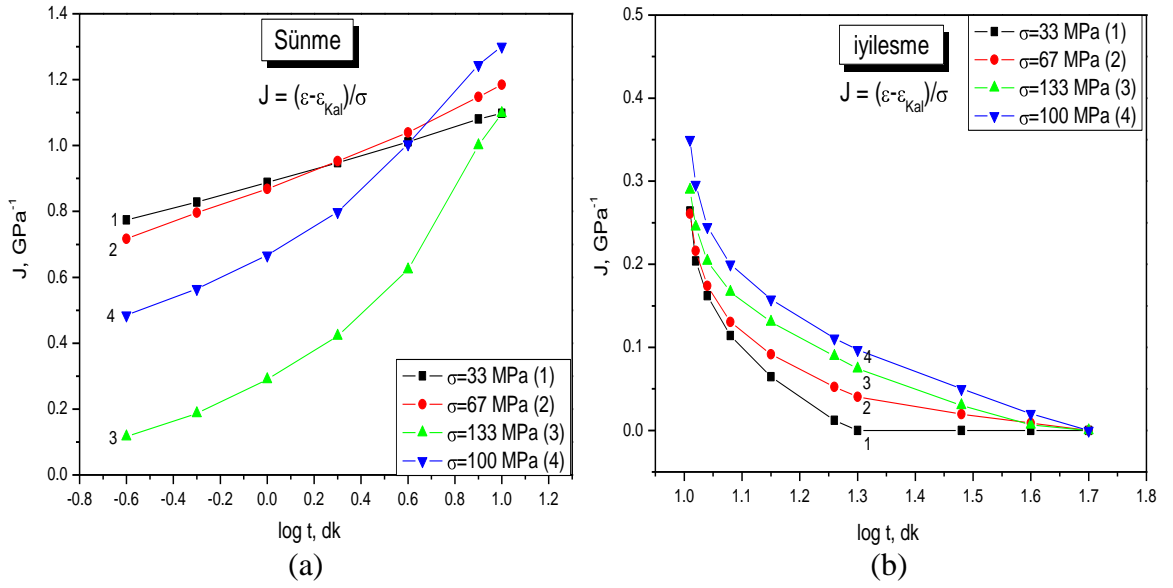
Uzama ve gerilim değerlerinden (5.1) bağıntısı yardımıyla komplians değerleri hesaplandı.

Hesaplanan komplians yardımıyla J- log t grafiği çizildi (Şekil 5.14).



Şekil 5.14 70 °C'de logaritmik zaman ölçeğinde kompliansın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.

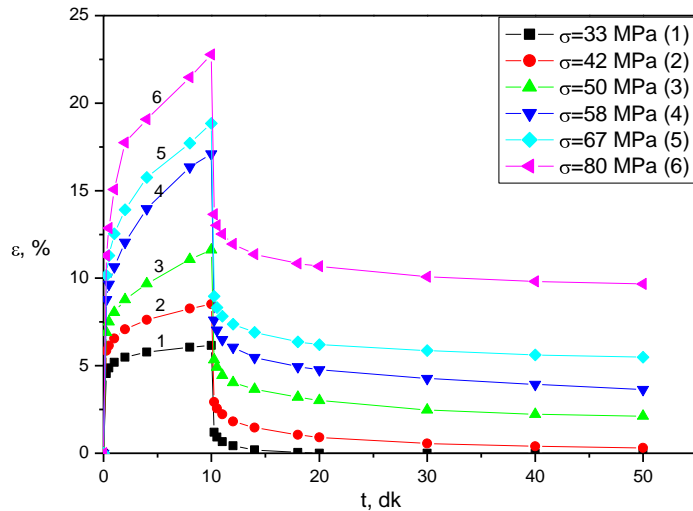
Kalıcı uzamasız komplians değerleri (5.2) bağıntısı ile hesaplandı ve logaritmik ölçekte zamana bağlılık grafiği çizildi (Şekil 5.15).



Şekil 5.15 70°C 'de logaritmik zaman ölçeğinde kalıcı uzamasız kompliansın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.

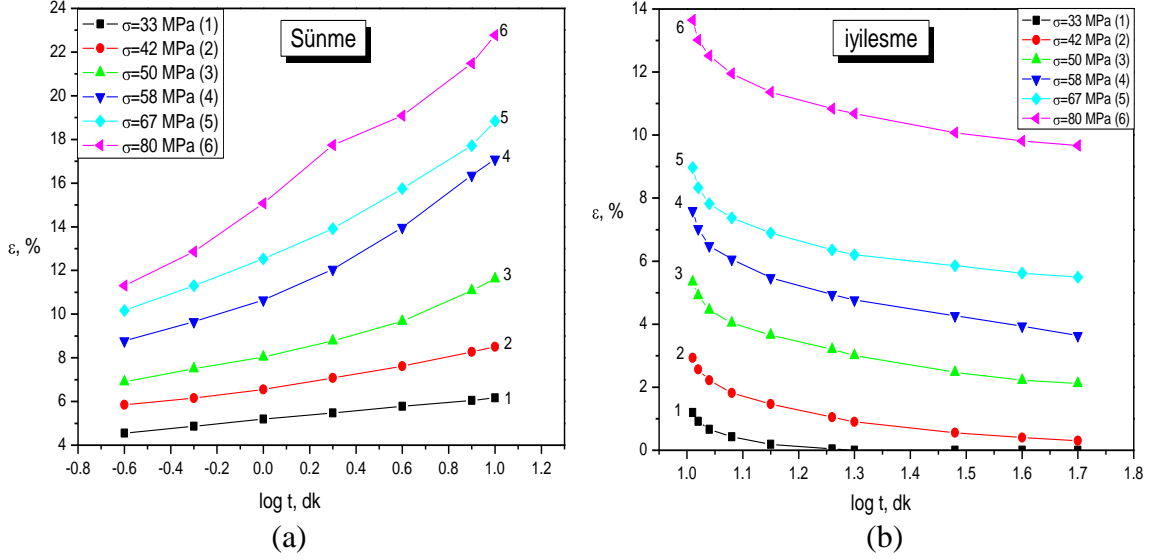
5.1.4 90°C 'de Sünme ve İyileşme Testi

Sünme ve sünme iyileşme deneyleri (kısa süreli) 90°C 'de yapılmıştır. Burada da benzer metotlar izlenmiştir. Malzemeyi uzatmak için $P = 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1$ ve 1.25 kg yükleri kullanılmıştır. Bu yükler kullanarak yapılan deneyde yine 10 dakika sünme ve 40 dakika iyileşme zamanları kullanılmıştır. Elde edilen ϵ - t grafiği Şekil 5.16'da verilmiştir.



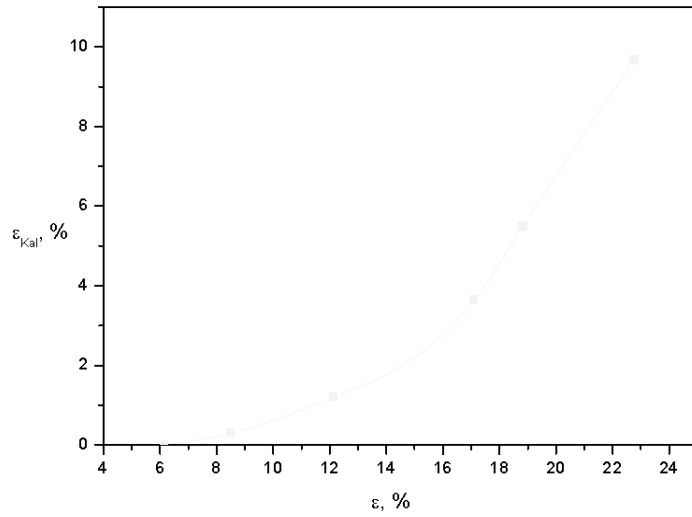
Şekil 5.16 90°C 'de tüm yükler için uzama-zaman eğrileri.

Olayın yine gelişim hızının nasıl değiştiğini tayin etmek için sünme ve iyileşme kısımları logaritmik ölçekte çizildi (Şekil 5.17).



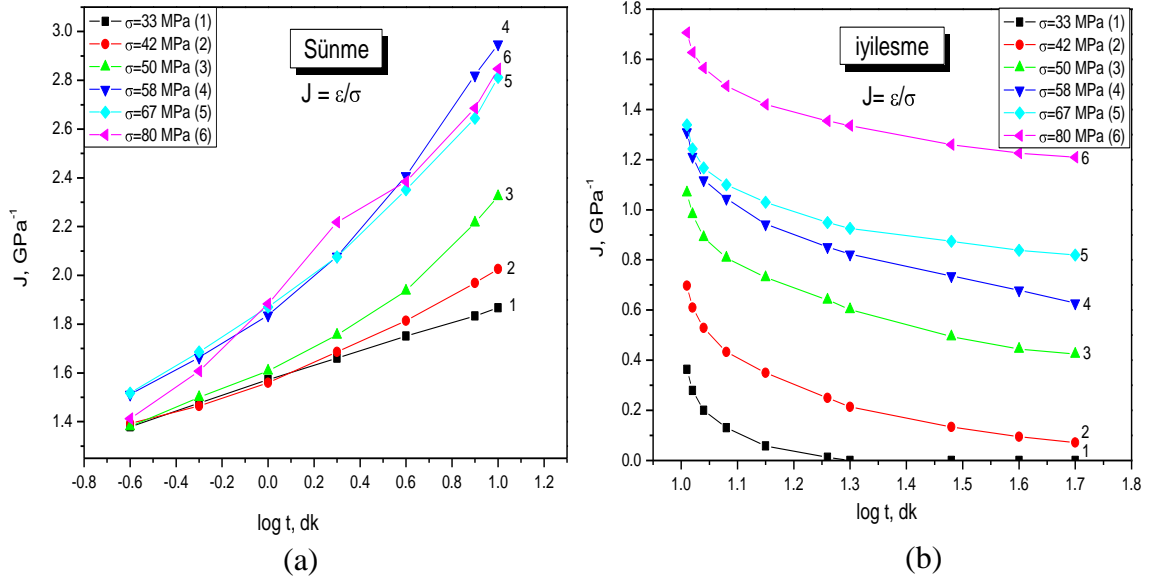
Şekil 5.17 90 °C’de logaritmik zaman ölçeğinde uzamanın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.

Sonra 40. dakikadaki uzama kalıcı uzama değeri alınarak $\epsilon_{Kal}-\epsilon$ grafiği çizildi (Şekil 5.18).



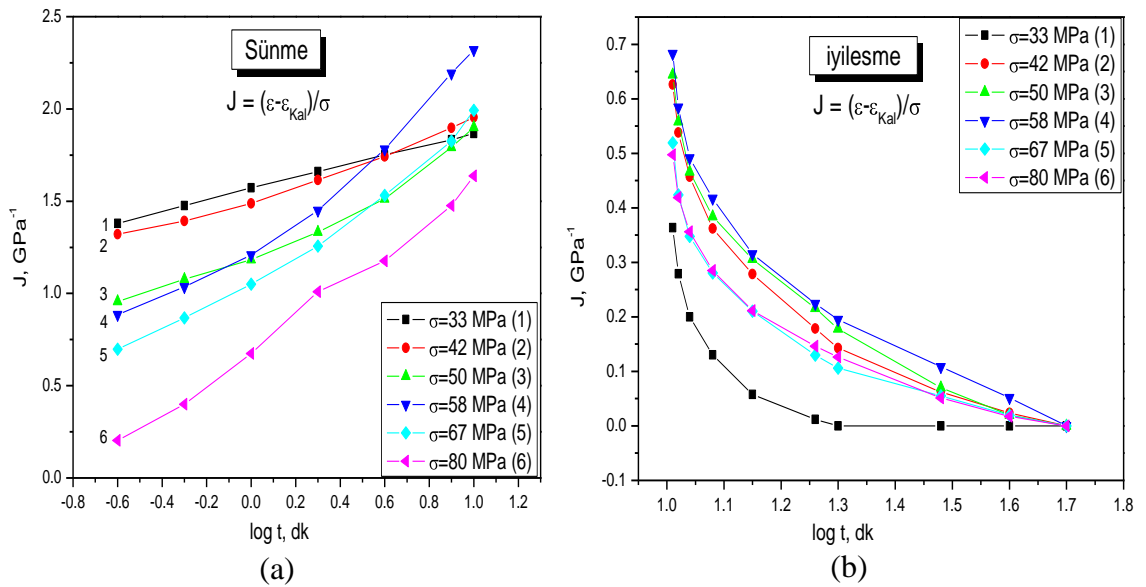
Şekil 5.18 90 °C’de kalıcı uzamanın uzamaya bağlılığı.

Uzama ve gerilim değerlerinden (5.1) bağıntısı yardımıyla komplians değerleri hesaplandı. Hesaplanan komplians yardımıyla J- log t grafiği çizildi (Şekil 5.19).



Şekil 5.19 90 °C’de logaritmik zaman ölçeğinde kompliansın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.

Kalıcı uzamasız komplians değerleri (5.2) bağıntısı ile hesaplandı ve logaritmik ölçekte zamana bağlılık grafiği çizildi (Şekil 5.20).



Şekil 5.20 90 °C’de logaritmik zaman ölçeğinde kalıcı uzamasız kompliansın sünme (a) ve iyileşme (b) eğrileri.

5.2 Polipropilende Uzun Süreli Sünme ve Sünme İyileşmesi Süreçleri

5.2.1 Uzun Süreli Sünme Modellemeleri

Polipropilenin sünme ve sünme iyileşmesi testlerinde davranışını karakterize etmeye çalışan birkaç teşebbüs vardır (Hadley ve Ward, 1965; Ward ve Wolfe, 1966; Morgan ve Ward, 1070; Biryukov vd., 2003; Dean ve Broughton, 2007; Kiselev vd., 2007; Kolarik ve Pegoretti, 2008).

Bizim yaklaşımımızda kaynaklardan farklıdır. Biz kalıcı uzamaların (plastik kısımları) etkisini de sünme modüllerini hesaplariken göz önünde bulundurduk.

Sünme modülü sadece zamanın bir fonksiyonu değil aynı zamanda σ ve ε 'nin bir fonksiyonu olduğunu düşünmekteyiz ve sünme modülü için aşağıdaki denklemi önermekteyiz:

$$J_t = J_0 + (J_\infty - J_0)\varphi_t \quad (5.3)$$

Burada J_0 değeri Şekil 2.27 gösterilen grafiğin $t=0$ anında koordinatı kestiği noktadan tahmin edilen değeridir. Aynı şekilde J_∞ değeri $t = \infty$ anında tahmin edilen değerdir. Bu değerler iki modelleme için iki farklı değer alınmıştır. Bu değerler sırasıyla 1. modellemede $J_0 = 0,222 \text{ GPa}^{-1} (= E_0 = 4.5 \text{ GPa})$, $J_\infty = 2 \text{ GPa}^{-1} (= E_\infty = 0,5 \text{ GPa})$ ve 2. modellemede $J_0 = 0,182 \text{ GPa}^{-1} (= E_0 = 5.5 \text{ GPa})$, $J_\infty = 2 \text{ GPa}^{-1} (= E_\infty = 0,5 \text{ GPa})$ olarak alınmıştır. Sünme fonksiyonu ise Denklem 5.4'te tanımlanmıştır:

$$\varphi_t = \left[1 + \left(\frac{t}{\tau_\sigma} \right)^{-A} \right]^{-1} \quad (5.4)$$

Burada, τ_σ , σ gerilim değerinde yapısal birimlerin gevşeme zamanıdır ve A ise Denklem 5.5'ten hesaplanan bir katsayıdır.

$$A = \frac{\log \left[\frac{\varphi_t}{1 - \varphi_t} \right]}{\log \left(\frac{t}{\tau_\sigma} \right)} \quad (5.5)$$

Burada $\log t$ ve $\log \tau_\sigma$ değerleri şu şekilde hesaplanmıştır:

$$J_{\tau} = \frac{J_0 + J_{\infty}}{2} \quad (5.6)$$

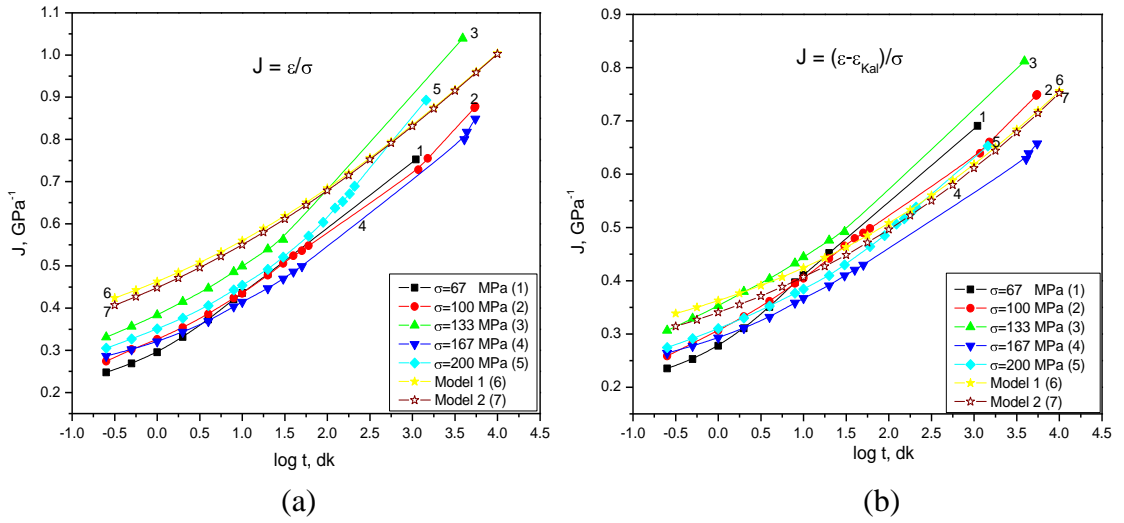
Yukarıdaki hesaplanan J_{τ} değerine karşılık gelen zaman değeri grafikten okunarak $\log \tau_{\sigma}$ olarak alınır. $\log t$ değeri ise grafikteki herhangi bir değer olarak alınır. Kullanılan hesaplamalarda 1 olarak alınmıştır. $\log t = 1$ değerine grafikten karşılık gelen komplians değeri J_t olarak alınır. Bunun yanında φ_t değerleri 5.3 denklemini kullanarak hesaplanmıştır.

$$\varphi_t = \frac{J_t - J_0}{J_{\infty} - J_0} \quad (5.7)$$

Elde edilen sonuçlar 5.3 denkleminde yerine konularak genel denklem elde edildi ve sonuçlar hem kalıcı deformasyonlu hem de deformasyonsuz hesaplanarak grafiklere yerleştirildi (Şekil 5.21)

5.2.2 Uzun Süreli Sünme Deneyleri

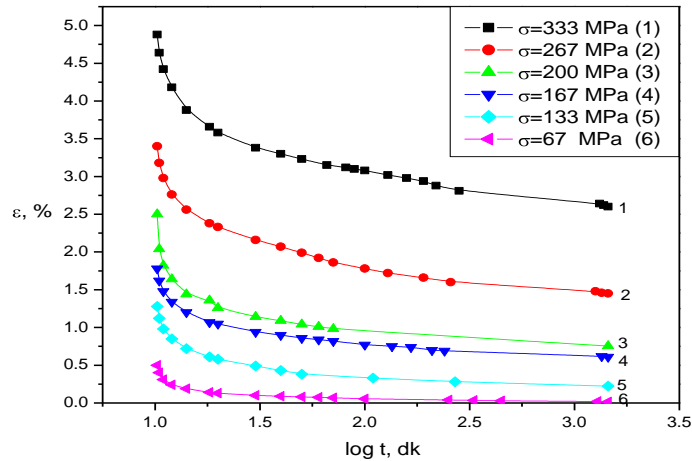
Uzun süreli sünme deneyleri oda sıcaklığında yapıldı. Örneğe uygulanan yükler ise $P = 1, 1.5, 2, 2.5$ ve 3 kg olarak seçildi. Uzun süreli deneyler yaklaşık 18 saat ile 91 saat aralığında yeterli veri alıncaya kadar yapıldı. Daha sonra bu elde edilen uzama ve gerilim değerleri yardımıyla, (5.1) ve (5.2) bağıntısı kullanılarak komplians değerleri hem kalıcı deformasyon dahil (Şekil 5.21-a) hem de kalıcı deformasyon çıkarılarak (Şekil 5.21-b) logaritmik zaman ölçeğinde çizildi. Burada kalıcı uzama değeri olarak Şekil 5.3'ten alınan değer yani 40 dakika sonraki uzama değeri alınmıştır. Bu grafiklere modellemelerle bulduğumuz eğrilerde eklenmiştir.



Şekil 5.21 Oda sıcaklığında yapılan uzun süreli sünme deneyleri ve modellemelerle karşılaştırılması: Kalıcı deformasyonlu komplians (a), kalıcı deformasyonsuz komplians (b).

5.2.3 Uzun Süreli İyileşme Deneyleri

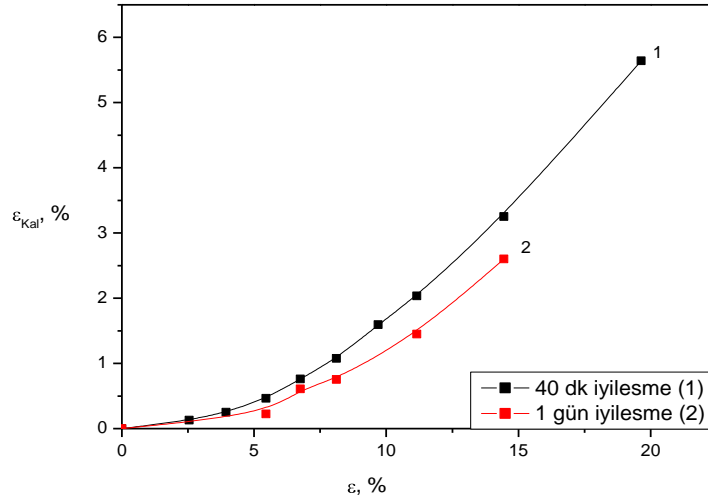
Uzun süreli deneylerde yük olarak $P = 1, 2, 2.5, 3, 4$ ve 5 kg seçildi. 10 dakika bu yükler örneğe uygulandı. 10. dakikada örnek üzerine konan yük kaldırılarak yaklaşık 1 gün boyunca örneğin uzamasında değişime yani sünme iyileşmesine bakıldı. Elde edilen verilerden testin iyileşme kısmının $\varepsilon - \log t$ bağıllığı çizildi (Şekil 22).



Şekil 5.22 Uzun süreli iyileşme testinde uzamanın logaritmik ölçekte zamana bağıllığı.

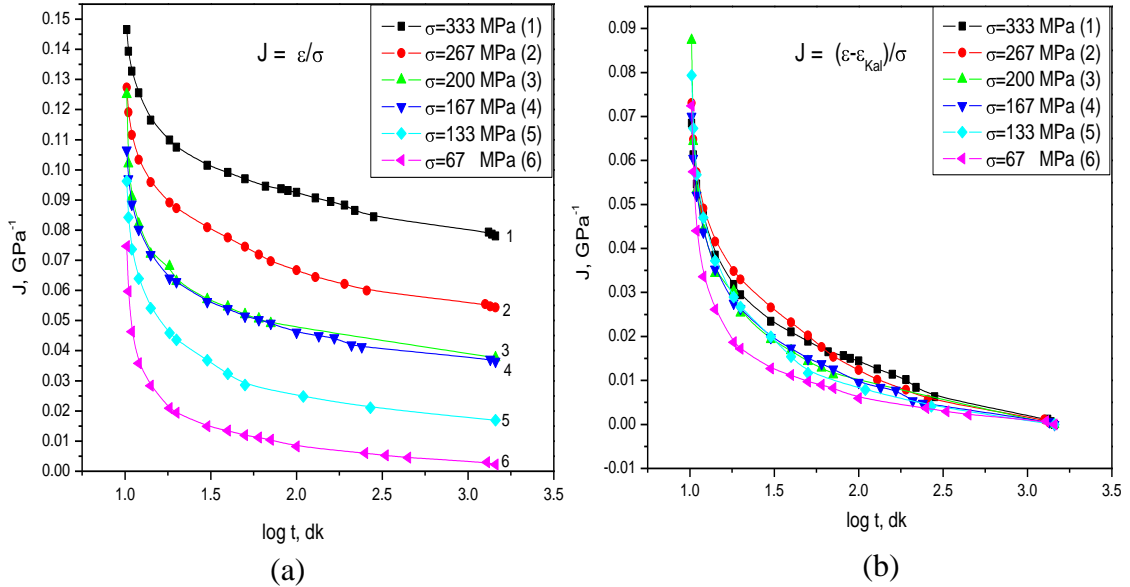
Daha sonra uzun süreli iyileşme testinin sonunda ölçülen değer kalıcı uzama değeri alındı ve $\varepsilon_{Kal} - \varepsilon$ grafiği çizildi. Bu elde edilen eğri daha önce yine oda sıcaklığında 40 dakika sonra

elde edilen uzama değeri karşılaştırıldı (Şekil 5.23).



Şekil 5.23 1 gün ve 40 dakika sonra elde edilen kalıcı uzama değerlerinin karşılaştırılması.

Sonuçta elde edilen uzama ve gerilim değerleri ile (5.1) ve (5.2) bağıntısı kullanılarak komplians değerleri hem kalıcı deformasyon dahil (Şekil 5.24-a) hem de kalıcı deformasyon çıkarılarak (Şekil 5.24-b) logaritmik zaman ölçeğinde çizildi. Burada kalıcı uzama değeri olarak 1 gün sonra elde edilen uzama değeri alınmıştır.

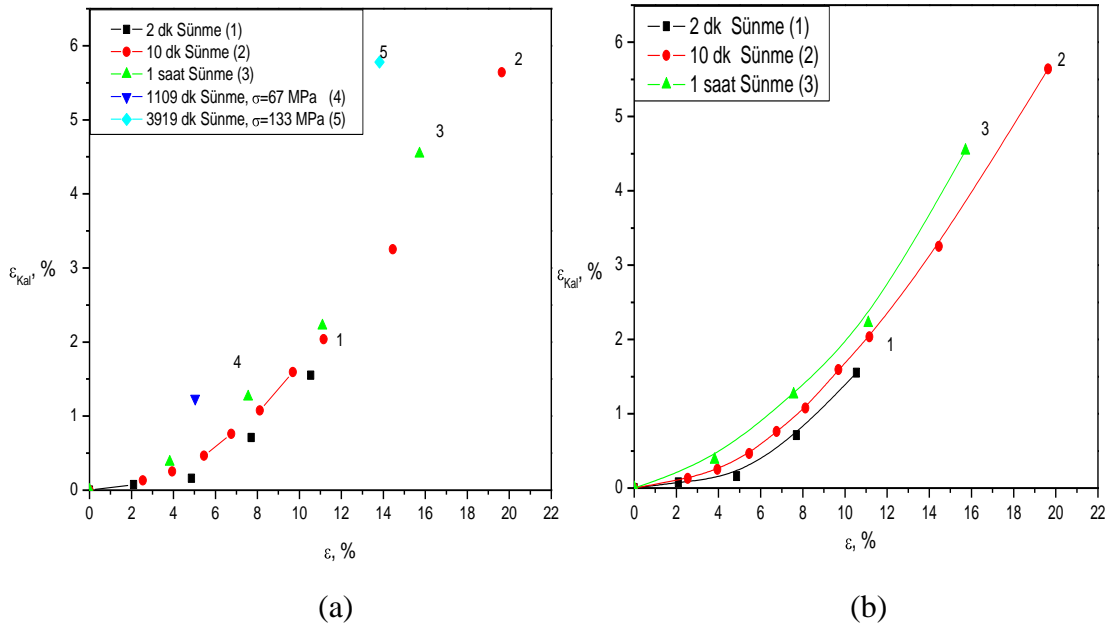


Şekil 5.24 Oda sıcaklığında yapılan uzun süreli iyileşme deneyleri: Kalıcı deformasyonlu komplians (a), kalıcı deformasyonsuz komplians (b).

5.3 Farklı Sürelerde Yapılan Sünme Deneylerinin Karşılaştırılması

Sünme deneyleri 2, 10, 60, 1109 ve 3919 dakika gibi farklı süreler için yapıldı. Buradaki kalıcı deformasyon değerleri farklı yükler uygulanarak elde edilen değerlerdir. Sünme deneyinden sonra 40 dakika örneklerin sünme iyileşmesi gözlemlendi. Bu süre sonundaki uzama kalıcı uzama değeri olarak alındı. Elde edilen verilerden $\epsilon_{\text{Kalıcı}}-\epsilon$ grafiği çizildi (Şekil 5.25). Şekil 5.25'teki grafikten kalıcı uzamanın veya deformasyonun sünme zamanına bağlı olduğu sonucuna varıldı*.

*Kalıcı deformasyonun veya uzamanın zamana tam olarak bağlı olup olmadığını kesinleştirmek için oranlı sünme-iyileşme testleri yapıldı. Literatürde olan 1:1 - 1:10 - 1:100 oranlarından 1:10 oranı seçildi.

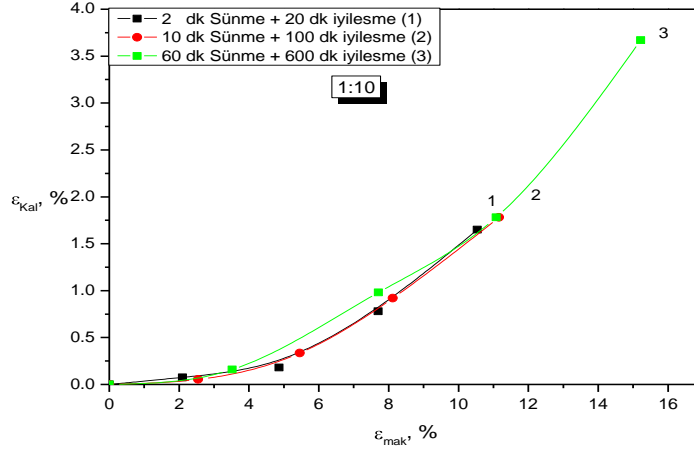


Şekil 5.25 Farklı sürelerde yapılan sünme deneylerinde $\epsilon_{\text{Kalıcı}}-\epsilon$ bağılıklarının karşılaştırılması.

Bu oranı kullanarak 3 farklı sünme ve iyileşme testleri yapıldı:

1. 2 dakika Sünme + 20 dakika İyileşme Testi
2. 10 dakika Sünme + 100 dakika İyileşme Testi
3. 60 dakika Sünme + 600 dakika İyileşme Testi

Bu oranlar kullanılarak yapılan deneylerdeki verileri kullanarak $\epsilon_{Kal} - \epsilon$ grafiği çizildi (Şekil 5.26).

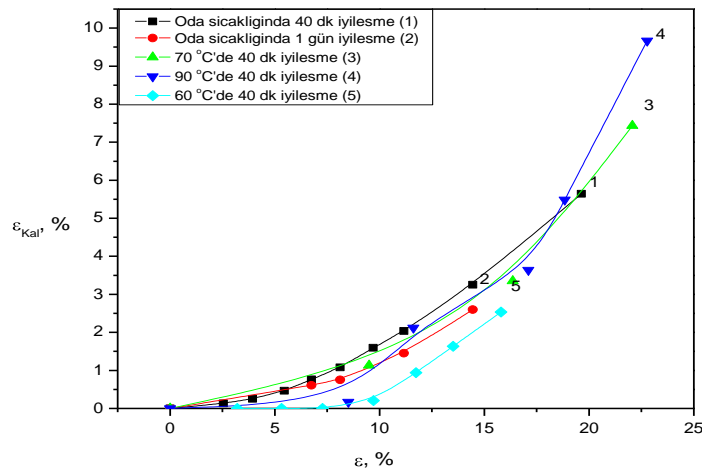


Şekil 5.26 Oranlı sünme deneylerinde $\epsilon_{Kal}-\epsilon$ bağılıklarının karşılaştırılması.

Şekil 5.26'da açık şekilde görüldüğü gibi oranlı sünme-iyileşme testinden sonra kalıcı uzama, sünme zamanından bağımsızdır.

5.4 Farklı Sıcaklıklar için Kalıcı Deformasyonların Karşılaştırılması

Elde edilen verileri kullanarak farklı sıcaklıklar için $\epsilon_{Kal}-\epsilon$ grafiği çizildi (Şekil 5.27). Çizilen grafikten kalıcı deformasyonun sıcaklıktan bağımsız olduğu görüldü.

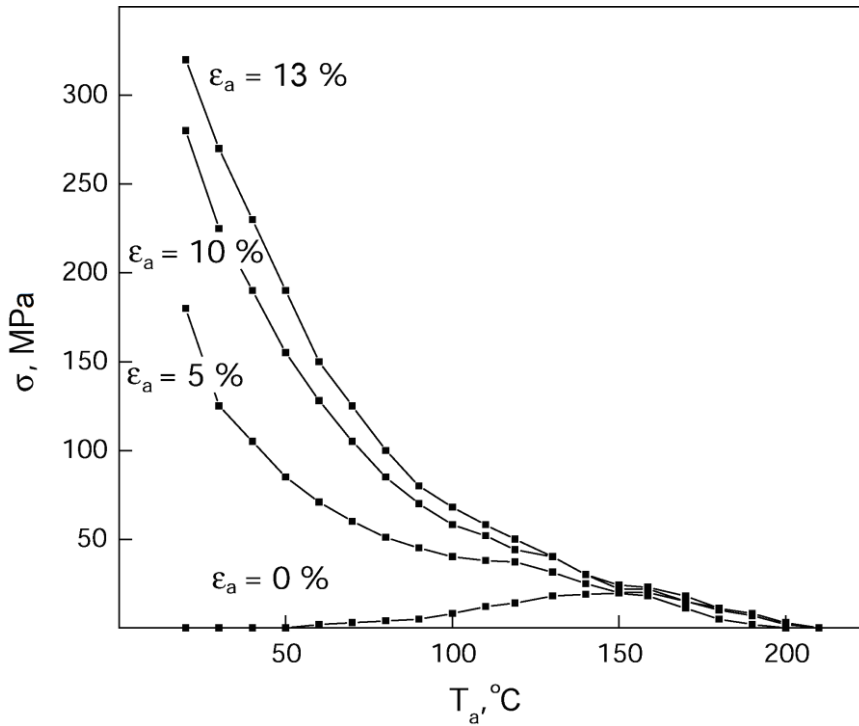


Şekil 5.27 Farklı sıcaklıklar için $\epsilon_{Kal}-\epsilon$ eğrilerinin karşılaştırılması.

6. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE POLİPROPİLENİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Polipropilenin özelliklerini spektroskopik olarak incelenmesi için yine şerit şeklindeki iPP örnekleri kullanılmıştır. Tek eksenli yönlendirilmiş olan bu ticari iPP'ler belli oranlarda uzatılıp, her iki ucu sabitlenerek veya hiç uzatılmadan oda sıcaklığından $T_a=220$ °C'ye kadar 1 saat boyunca tavlansmıştır.

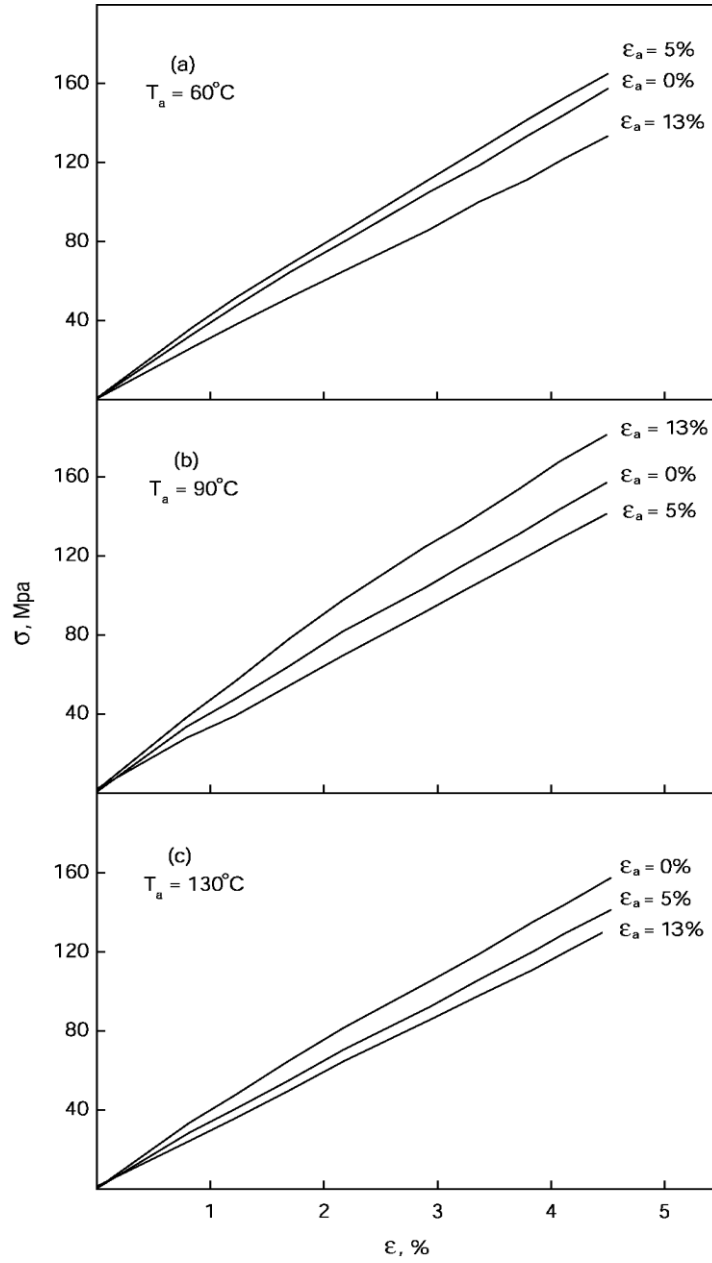
Sabitlenerek uzatılmış örneklerde çekme gevşemesine sıcaklığın etkisi Şekil 6.1'de gösterilmiştir. Burada $\epsilon_a=0$ ise sabitlenmiş fakat uzatılmamış örneği göstermektedir. Bu tür örneklerde sıcaklık erime sıcaklığına kadar (160-170 °C) arttıkça %6-8'lik büzülme nedeniyle oluşan çekme gerilim değeri artmaktadır.



Şekil 6.1 Uzatılmış iPP filmlerin izometrik ısı eğrileri.

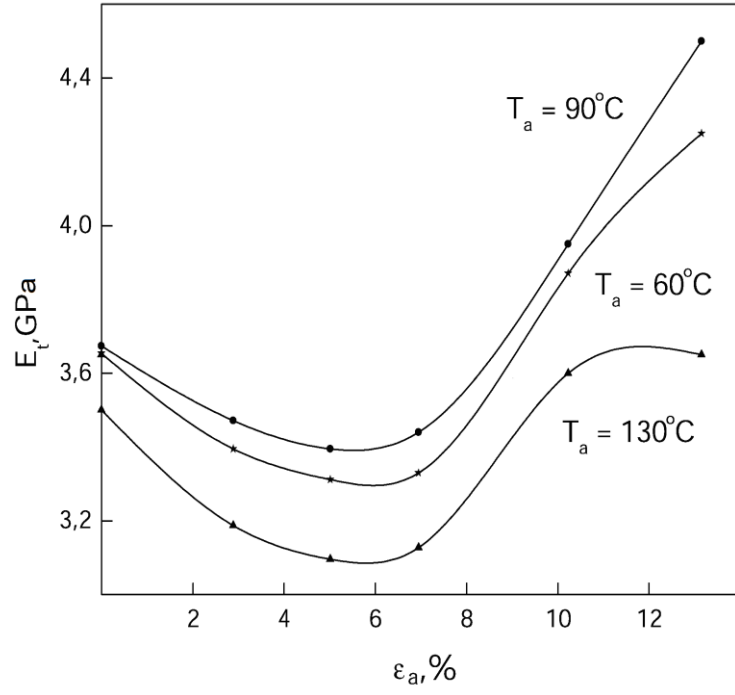
Uzatılan örneklerdeki ($\epsilon_a \neq 0$) çekme gerilimi sıcaklıkla gevşemektedir. $T_a > 130$ °C olan sıcaklıklara varıldığında her örnek aynı davranışı sergilemektedir.

Orijinal örneğin ve 70, 90 ve 130 °C'de tavlansmış örneklerin gerilim-uzama eğrilerinin başlangıç kısımları Şekil 6.2'de gösterilmiştir. 130 °C iPP'nin maksimum işleme sıcaklığına yakın bir değerdir.

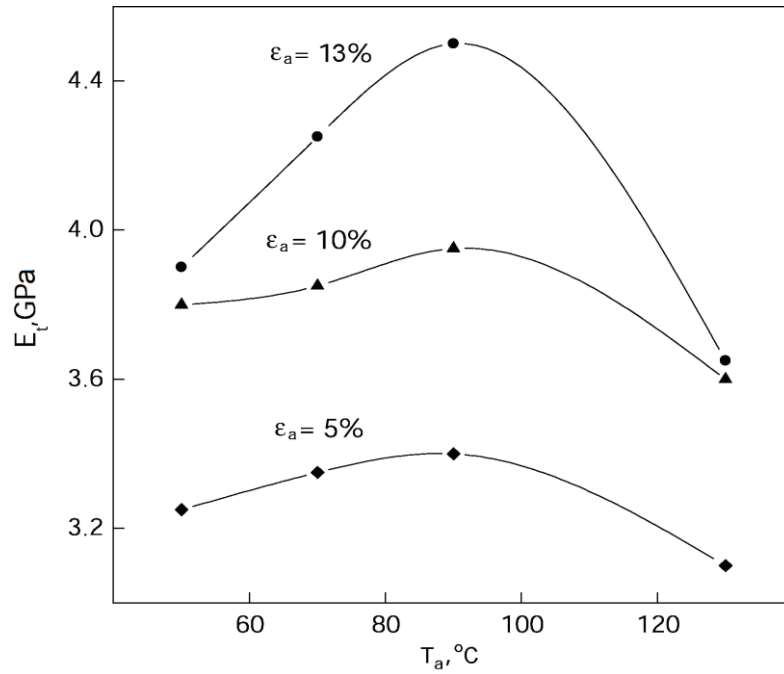


Şekil 6.2 Farklı oranlarda uzatılmış (a) 70°C , (b) 90°C ve (c) 130°C 'de 1 saat tavllanmış örneklerin gerilim-uzama eğrilerinin başlangıç kısımları.

Tavlanan örneklerin sertliği tanjant modül (E_t) değeri ile belirlenmiştir. Bu değer gerilim-uzama grafiğinin başlangıç kısmının eğimi ile belirlenmiştir (Şekil 6.3). Küçük uzamalarda deformasyonun azaldığı ve yüksek uzamalarda arttığı görülmektedir. E_t değerlerinin sıcaklığa bağlılığı ise Şekil 6.4'te verilmiştir. Bu grafikte görüldüğü üzere 90°C 'ye kadar bir artış gözükmemektedir ve daha sonra son çalışma sıcaklığına (yaklaşık 130°C) kadar azalış görülmektedir.



Şekil 6.3 Farklı sıcaklıklarda uygulanan izometrik ısıya maruz bırakılmış örneklerin uygulanan uzamanın (ϵ_a) fonksiyonu olarak başlangıç tanjant modülleri.

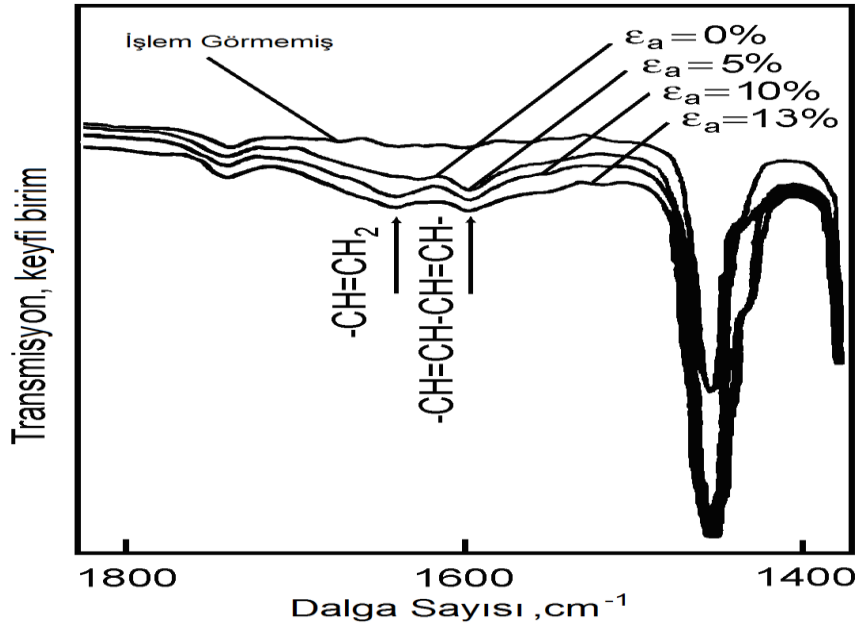


Şekil 6.4 Farklı oranlarda çekilmiş (ϵ_a) örneklerin tavlama sıcaklığının fonksiyonu olarak başlangıç tanjant modülleri.

6.1 İnfared Spektroskopisi Yöntemi ile Özelliklerin İncelenmesi

Uzatılmış örneklerde ısı etkisiyle oluşan ana etki kimyasal yapının bozulması, zincirlerin karmaşıklaşması veya doğrulmasıdır. Isı etkisi ile oluşan bu etkiler IR spektroskopisi, düşük-frekanslı Raman spektroskopisi ve XRD yöntemi ile incelendi. IR spektroskopisi zincir kırılmalarını, Raman ve XRD spektroskopisi zincir gerilmelerini aydınlatmak için yapıldı.

IR transmisyon spektrumları 1800 ile 1400 cm^{-1} aralığında alınmıştır. Burada 1735, 1640 ve 1595 cm^{-1} de bantları söz konusudur. İlki oksijen içeren terminal grubun bandı iken diğerleri terminal ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) ve konjuge ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$) dien gruplarına aittir (Deschant, 1972). Şekil 6.5 130 $^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat tavlanan örneklerin IR spektrumunu göstermektedir. 1735 cm^{-1} deki bandın şiddeti yapılan işlemlere duyarlı değildir. Çünkü yıkıcı işlemlerdeki bu bandın oluşumu havada oksijen olması nedeniyle kısıtlanır. iPP'de zincir kırılmalarının oksijensiz ürünleri konsantrasyonu ile orantılı olan 1640 ve 1595 cm^{-1} de ortaya çıkmaya başlayan bandlar 1445 cm^{-1} (D_{1445})'deki band referans alınarak, bu bandın optik yoğunluğuyla orantılı şekilde ölçüldü. İlk band CH_2 gruplarında lokalize olmuş titreşimler nedeniyledir ve bunun konsantrasyonu yıkıcı işlem süreçlerinden bağımsızdır (Deschant, 1972).



Şekil 6.5 Farklı çekme işlemleri uygulanmış ve 130 $^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat tavllanmış örneklerin IR spektrumu.

İşlem görmemiş numunenin oksijensiz defekt (kusur) bandının şiddeti oldukça küçüktür. Isıl işlemler hem uzatılmamış örnekler ve özellikle tavllanmış hem de uzatılmış örneklerin band şiddetlerinde büyük artışa sebep olmaktadır. Hesaplanan optik yoğunluklar Çizelge 6.1'de

verilmiştir. 90 ve 70 °C’de ısıtılan örneklerin spektrumları 130 °C’deki ile oldukça benzerdir fakat sayısal hesaplamalar için yetersizdir.

Çizelge 6.1 130 °C’de 1 saat tavllanmış örneklerin defekt bantlarının bağıl optik yoğunlukları.

ϵ_a , %	D_{1640}	D_{1600}	D_{1445}	$\frac{D_{1640}}{D_{1445}} + \frac{D_{1600}}{D_{1445}}$
0 ^a	0.011	0.009	0.075	0.26
0 ^b	0.004	0.004	0.049	0.15
5	0.011	0.009	0.047	0.42
10	0.006	0.005	0.060	0.18
13	0.008	0.007	0.054	0.25

^aUcu serbest şekilde tavllanmış.

^bUcu sabit şekilde tavllanmış.

Tüm durumlarda, deformasyon ürünlerinin en güçlü etkisi $\epsilon_a=5\%$ ’te gözlenmiştir. $\epsilon_a=10\%$ ’daki değer ise $\epsilon_a=0\%$ ile $\epsilon_a=13\%$ arasındadır. IR spektrum çalışmalarının sonuçları, $\epsilon_a=5\%$ örneği için bulunan en düşük tanjant değeriyle uyum içindedir.

6.2 Raman Spektroskopisi Yöntemi ile Özelliklerin İncelenmesi

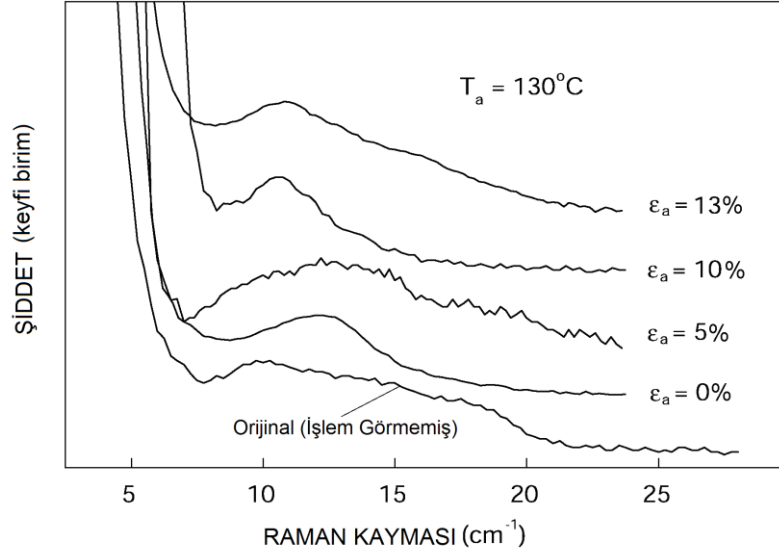
Raman ölçümleri 5 ile 30 cm^{-1} aralığında alınmıştır. Burada, boyuna akustik mod (LAM), düz zincir segmentlerinin (straight chain segments-SCS) uzunluk dağılımını vermektedir. Kristal veya amorf bölgede yer alan farklı SCS uzunlukları LAM spektrumuna benzer şekilde katkıda bulunmaktadır.

SCS uzunluğunun ortalama kesri $F(L)$ ile verilir ve bu LAM bandının Raman şiddeti (I_{LAM}) ile orantılıdır (Denklem 6.1):

$$F(L) \propto n(\omega)\omega_L^2 I_{LAM}(\omega) \quad (6.1)$$

Burada ω , cm^{-1} ölçeğindeki Raman kayması; $n(\omega) = 1 - \exp(-hc\omega/kT)$, Boltzman faktörü; $\omega_L = (2cL)^{-1}(E/\rho)^{1/2}$, L uzunluğundaki SCS’lerin akustik titreşim frekansı; c, ışık hızı; ρ , yoğunluk; E ise zincir yönündeki Young modülüdür.

Şekil 6.6 130 °C’de 1 saat tavllanmış örneklerin Raman spektrumunu göstermektedir. Şekil 6.7 ise bu spektrumdan hesaplanan SCS uzunluk dağılımını göstermektedir.

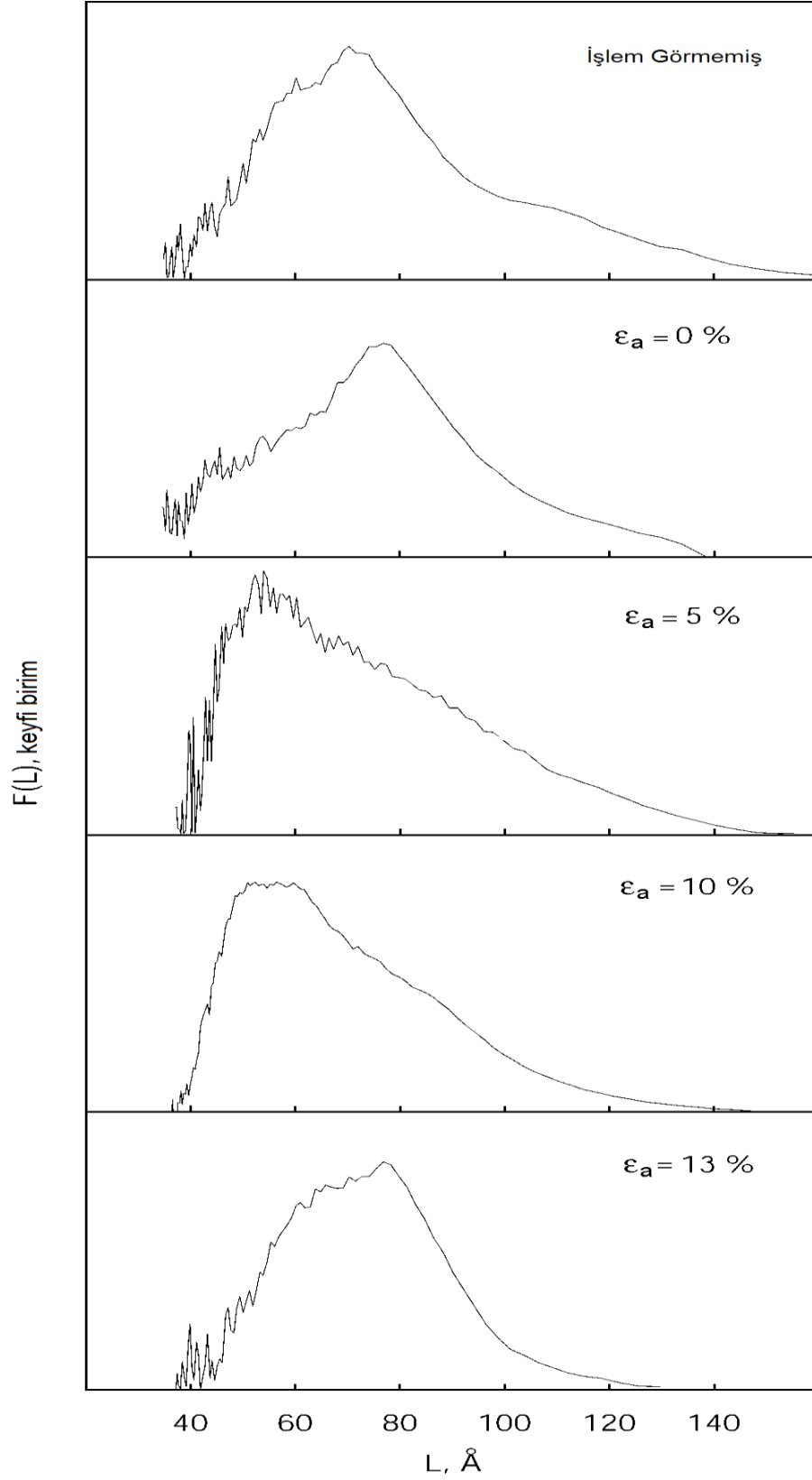


Şekil 6.6 Farklı oranlarda çekilmiş ve 130 °C’de 1 saat tavllanmış örneklerin düşük-frekans Raman spektrumu.

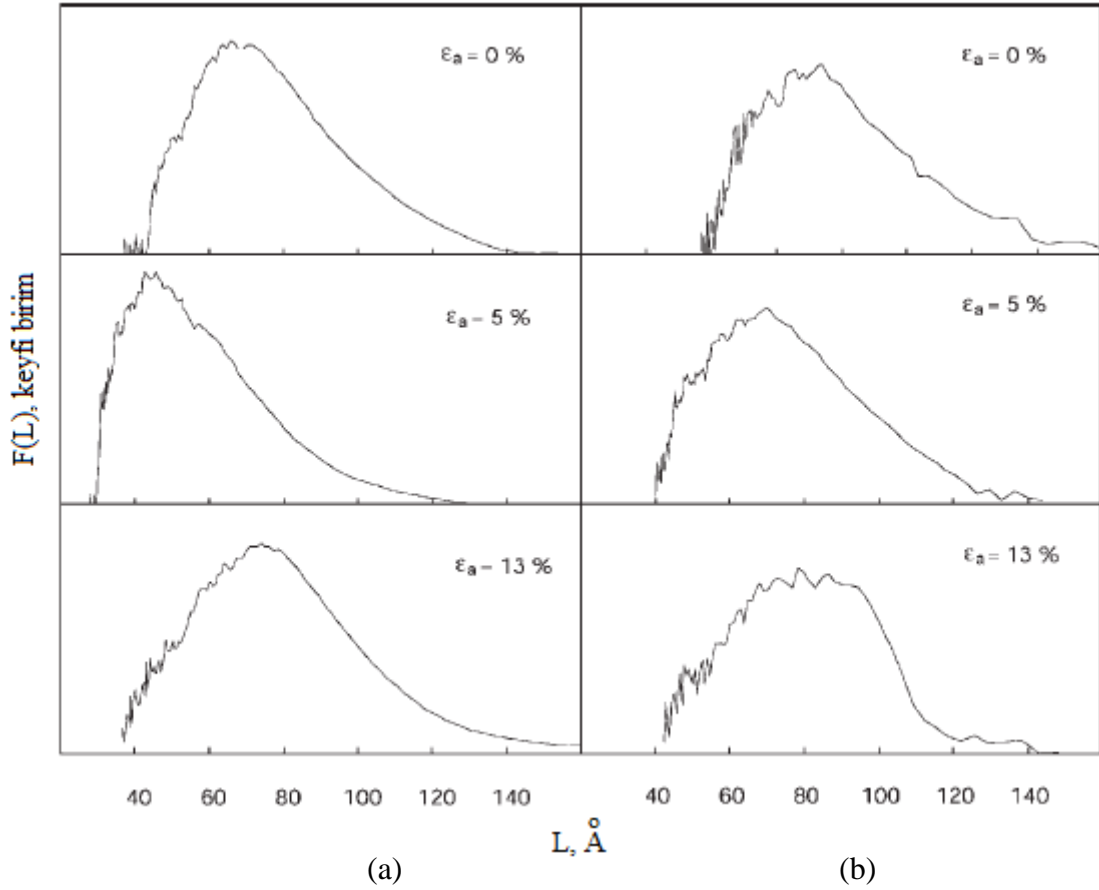
SCS uzunluk dağılımı tüm örnekler için $F(L)$ fonksiyonu ile verilmiştir. Grafiklerdeki pikin maksimum değeri en muhtemel düz segmentlerin uzunluğu (L_0) olarak alınmıştır. Yönlenmiş örneklerde bu değer, kural olarak amorf bölgelere nüfuz eden katlanmamış SCS dağılımı göz önüne alırsak kristal çekirdeğin kalınlığını aşmaktadır. Yaklaşık 70 Å’de yer alan ana pikin pozisyonu, uzatılmamış sabit şekilde tutturulmuş örneğin tavlanasından sonra değişmemektedir fakat örnek $\epsilon_a = 5\%$ gibi uzamaya bırakıldığında pik yaklaşık 50 Å’e kaymaktadır. Daha yüksek uzamalarda ana pik daha uzun SCS uzunluğuna sahip olmaktadır. $\epsilon_a = 13\%$ oranında uzamada ana pik $L_0 \cong 80$ Å’e kaymaktadır.

En uzun SCS uzunlukları dağılımın sağ kenarına bakarak görülebilir. Bu uzunlukların maksimum değerleri (L_{maks}) orijinal örnekte yaklaşık 160 Å, tavllanmış fakat uzatılmamış örnekte 140 Å ve $\epsilon_a = 13\%$ oranında uzatmada 130 Å’dur.

90 ve 70 °C’de tavllanmış örneklerin SCS dağılımları Şekil 6.8’de verilmiştir ve orijinal örneğin spektrumu gösterilmemiştir. 90 °C’de tavllanmış örneklerin uzatılmayla olan değişimler, 130 °C’de gözlenen değişimlerle aynıdır. Ancak, ana pikin son değeri çok az ilk değeri aşmaktadır. Orijinal örneğin ana pik değeri 70 Å iken bu durumda 75 Å’dur.



Şekil 6.7 Farklı oranlarda çekilmiş ve 130 °C'de 1 saat tavllanmış örneklerin SCS uzunluk dağılımları.

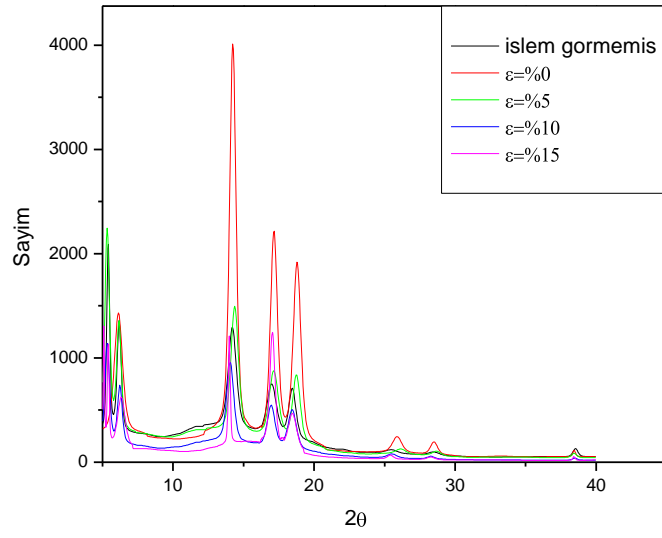


Şekil 6.8 Farklı oranlarda çekilmiş, 90 °C (a) ve 70 °C’de (b) 1 saat tavllanmış örneklerin SCS uzunluk dağılımları.

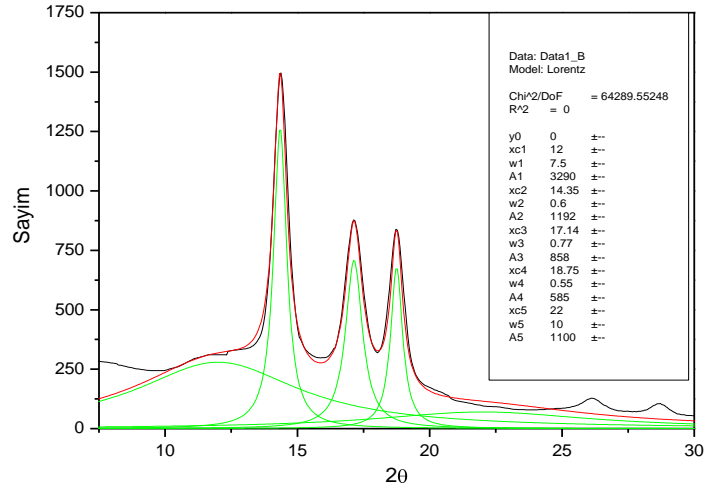
6.3 XRD Spektroskopisi Yöntemi ile Özelliklerin İncelenmesi

XRD ölçümleri 5 ile 40° arasında alınmıştır. Kristal düzlemleri arasındaki mesafe (d) Bragg Yasasına göre XRD ölçüm cihazı tarafından ölçülen değerlerin fit edilmesiyle hesaplanmıştır. Şekil 6.9’da sadece 130 °C’de tavllanmış örnekler verilmiştir. Diğer sıcaklıklarda aynı etki gözlenmiştir. Debye-Scherrer formülü ile SCS uzunluk değerleri Raman ölçümü ile uyduğundan tekrar çizelgede gösterilmemiştir (Çizelge 6.2).

Şekil 6.10’da %5 oranında uzatılmış ve 130 °C’de 1 saat tavllanmış örneğin fit edilmiş grafiği verilmiştir. Fit edilen grafikten elde edilen açı değeri Bragg yasasında yerine konularak düzlemler arası mesafe hesaplanmıştır (Çizelge 6.2). Debye-Scherrer formülünün kullanılması ile SCS uzunluk dağılımı hesaplanmıştır. Hesaplanan uzunluklar Raman spektroskopik teknik ile uyduğundan tekrar çizelgeye eklenmemiştir. Çizelge 6.2’den görüldüğü gibi yine yıkıcı etki $\epsilon=5\%$ değerinde gözlenmiştir. Bu etki Raman spektroskopi tekniği ile elde edilen değerlerimizle uyumaktadır.



Şekil 6.9 Farklı oranlarda çekilmiş ve 130 °C’de 1 saat tavllanmış örneklerin XRD spektrumları.



Şekil 6.10 ϵ =%5 oranında çekilmiş ve 130 °C’de 1 saat tavllanmış örneğin XRD spektrumunun fit edilmiş grafiği.

Çizelge 6.2 Farklı oranlarda çekilmiş ve 130 °C'de 1 saat tavllanmış örneklerin XRD tekniği hesaplanan parametreleri.

Örnek	ε , %	2θ , derece	θ , derece	θ , radyan	$\sin\theta$	d , Å
130	0 ^a	14.15	7.075	0.123482	0.123168	6.2516
130	0 ^b	14.25	7.125	0.124355	0.124034	6.207953
130	5	14.35	7.175	0.125227	0.1249	6.164916
130	10	14.05	7.025	0.122609	0.122302	6.295869
130	15	13.98	6.99	0.121999	0.121696	6.327236

^aUcu serbest şekilde tavllanmış.

^bUcu sabit şekilde tavllanmış.

7. SONUÇLAR

Oda sıcaklığında ve farklı sıcaklıklarda izotaktik polipropilen için çekme-uzama deneyleri yapılmıştır. Sıcaklık artarken uzama değerlerinin arttığı görülmüştür. Kullanılan örneğin çekme deneylerindeki davranışı oda sıcaklığında gevrek, daha yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça sünek davranış sergilemektedir. Gevrek davranışta örnekte boyun oluşumu ve akma olayı görülmezken sünek davranışta bu iki olay görülmektedir.

Farklı sıcaklıklarda ölçülen kopmada uzama değerleri oda sıcaklığında %20,5 iken, 130 °C'ye çıkıldığında bu değer %73'lere çıkmaktadır. Malzemenin dayanabileceği gerilim değerleri ise oda sıcaklığında 450 MPa iken 130 °C'de 137 MPa değerine düşmektedir. Aynı şekilde başlangıç Young modül değerleri ise oda sıcaklığında 3,774 MPa iken 130 °C'de 0,282 MPa değerine düşmektedir.

Termomekanik deneylerinde büzülme olaylarının başlangıç değeri yaklaşık 60 °C olarak ölçülmüştür. Erime noktasına yaklaştıkça oluşan büzülme uzaması yaklaşık %17'dir.

Sünme-iyileşme süreçleri oda sıcaklığında ve farklı sıcaklıklarda iPP için incelenmiştir. Orantısız sürelerde yapılan sünme iyileşme deneylerinde (10 dakika sünme 40 dakika sünme iyileşmesi) kompiansın zamana göre değişimleri incelenmiştir. Kalıcı uzama değerinin atılmasıyla yapılan hesaplamalarda kompiansın lineer olmayan davranışı açıkça görülmüştür. Kalıcı uzama değerleri oda sıcaklığında %20 uzamada yaklaşık %5,7 iken 130 °C'de %22 uzamada yaklaşık %7,7 değerine çıkmaktadır. Artan deformasyonla elastik iyileşmenin azaldığı ve kalıcı deformasyonların arttığı görülmüştür.

iPP'nin lineer olmayan viskoelastik davranışı uzun süreli yapılan sünme deneylerinde incelenmiş ve matematiksel olarak bu davranış modellenmiştir.

Uzun süreli sünme iyileşmesi deneyleri yapılmıştır. Bu yöntemle ölçülen kalıcı uzama değerleri ile kısa süreli yapılan deneylerdeki değerler karşılaştırılmış ve uzun süreli yapılan deneylerdeki kalıcı uzama değerlerinin daha az olduğu görülmüştür.

Malzemenin yaşam ömrünü tahmin edebilmek için kalıcı uzama değerlerinin önceden bilinmesi gerekir. Bahsedilen kalıcı uzama değeri malzemenin etkiden sonraki geri dönüşemeyen kısımlarıdır. Bu değerleri tahmin edebilmek için çeşitli yöntemler aranmaktadır. Tezde bu amaçla ilk defa oranlı sünme ve sünme iyileşmesi deneyi yapılmıştır.

Farklı sıcaklıklarda elastik uzama ve kalıcı deformasyon arasındaki ilişkinin oranlı sünme-

iyileşme deneyiyle aynı fonksiyona tabi olduğu gösterilmiştir. Kalıcı deformasyonun sıcaklıktan bağımsız olduğu bulunmuştur.

Uzatılmış polimerin ısıtılmasının pratik önemi, tek eksenli çekilmiş i-PP filmlerin mekanik ve yapısal özelliklerine etkisi bakımından incelenmiştir. Çekme ve ısıtma şartları altında gerilim gevşemesi süresince olan moleküler süreçler zincir kırılmalarını ve zincir gerilmelerini içermektedir. Hem sıcaklık hem de çekme zincir yıpranmasına yol açmaktadır; aynı zamanda ısıtma, amorf bölgelerde düzenli yapıların oluşumuyla sonuçlanan gerilim kaynaklı zincir gerilmelerine yol açmaktadır. Yönlenmiş i-PP filmlerin sertliğinde ısı ve çekme ile elde edilen optimum kombinasyon $\epsilon_a = \%13$ ve $T = 90$ °C'de bulunmuştur. En düşük tanjant modül değeri 20 ile 130 °C aralığındaki tüm sıcaklık değerleri için $\epsilon_a = \%5$ değerinde elde edilmiştir.

Bu tezde literatürden farklı olarak malzemenin yaşam ömrünün tahmini için malzemenin kalıcı uzamaların etkisi de hesaba katılmış olmasındır. Böylelikle bu kalıcı uzamalar yani geri dönüşemeyen kısımlar hesaptan atılarak daha doğru bir modelleme önerilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda bu yöntem farklı malzemeler için denenebilir. Böylelikle malzemenin yaşam ömrü için ortalama değilde daha kesin bir ömür tüketiciye söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Akkurt, S., (2007), Plastik Malzeme Bilimi Teknolojisi ve Kalıp Tasarımı, Birsen Yayınevi, İstanbul.
- Andreassen, E., Myhre, O.J., Hinrichsen, E.L. ve Grostad, K., (1994), “Effects of Processing Parameters and Molecular Weight Distribution on The Tensile Properties of Polypropylene Fibers”, Journal of Applied Polymer Science, 52: 1505-1517.
- Andreassen, E., Grostad, K., Myhre, O.J., Braathen, M.D., Hinrichsen, E.L., Sire, A.M.V. ve Lovgren, T.B., (1995), “Melting Behavior of Polypropylene Fibers Studied by Differential Scanning Calorimetry”, Journal of Applied Polymer Science, 57: 1075-1084.
- Andreassen, E., Myhre, O.J., Hinrichsen, E.L., Braathen, M.D. ve Grostad, K., (1995), “Relationships Between The Properties of Fibers and Thermally Bonded Nonwoven Fabrics Made of Polypropylene”, Journal of Applied Polymer Science, 58: 1633-1645.
- Andreassen, E., (1999), “Stress Relaxation of Polypropylene Fibers with Various Morphologies”, Polymer, 40: 3909-3918.
- Atkins, P.W., (1994), Solid Practical Lasers, Physical Chemistry, reference book (ISBN 0-7167-2402-2) – Freeman and Company, Oxford University Press, England.
- Auriemma, F., De Rosa, C., Boscato, T. ve Corradini, P., (2001), “The Oriented γ form of Isotactic Polypropylene”, Macromolecules, 34: 4815-4826.
- Bailey, M.S. ve Brauer, D., (1994), Polypropylene: New Array of Polymer Variations Expand End-use Applications, Modern Plastics Encyclopedia, McGraw-Hill. New York.
- Bellahcene, M. ve Bounafa, N., (1991), “Controlled Degradation of Polypropylene Using an Organic Peroxide”, ANTEC 1991, conference proceedings – Society of Plastics Engineers.
- Belofsky, H., (1995), Plastics: Product Design and Process Engineering, Carl Hanser Verlag, München.
- Binsbergen, EL. ve Lange, B.G.M., (1968), Polymer, 9: 23.
- Billmeyer, F.W.Jr., (1971), Coordination Polymerization, Textbook of Polymer Science, reference book, John Wiley and Sons, Troy, New York.
- Biryukov, A.V., Artemenko, S.E. ve Biryukov, V.P., (2003), “ Analysis of the Change in Relaxation Properties of Polypropylene Fibre in Deformation”, Fibre Chemistry, 35: 5.
- Botsis, J., Oerter, G. ve Friedrich, K., (1996), “Fatigue Fracture in Polypropylene with Different Spherulitic Sizes”, ANTEC 1996, conference proceedings – Society of Plastics Engineers.
- Bower, D.I., (2002), An Introduction to Polymer Physics, Cambridge University Press, New York.
- Bozdoğan, A., Tsobkallo, E.S. ve Tshmel, A., (2010), “Straight-Chain Segment Length Distribution in Isotactic Polypropylene as Revealed by X-Ray Diffraction Method”, Türk Fizik Derneği 27. Uluslararası Fizik Kongresi, 429.
- Chanda, M. ve Roy, S.K., (2009), Plastics Fundamentals, Properties and Testing, CRC Press, Boca Raton.

- Cheng, C.Y. (1996), "Extrusion Behavior of Expol Metallocene Polypropylene", ANTEC 1996, conference proceedings – Society of Plastics Engineers.
- Cheung, T., Tjong, S.C. ve Li, R.K.Y., (1996), "Mechanical Behavior of Calcium Carbonate Filled Beta-Crystalline Form Polypropylene Composite", ANTEC 1996, conference proceedings – Society of Plastics Engineers.
- Cohen Y. ve Saraf R.F., (2001), "A direct correlation function for mesomorphic polymers and its application to the "smectic" phase of isotactic polypropylene", *Polymer*, 42: 5865–5870.
- Colvin, R., (1996), "Performance PPs Make Gains in Kitchen Appliances, Modern Plastics", trade journal, 73: 13, McGraw-Hill.
- Colvin, R., (1997), "Super-soft Grades Could Be a Billion-lb. Replacement Market, Modern Plastics", trade journal, McGraw-Hill.
- Dean, G.D. ve Broughton, W., (2007), "A Model for Non-linear Creep in Polypropylene", *Polymer Testing*, 26: 1068-1081.
- Deschant, J., (1972), *Ultraspektroskopische Untersuchungen an Polymeren*, Akademischer Verlag, Berlin.
- Drozdov, A.D. ve Christiansen, J. De C., (2002), "The Effect of Annealing on The Time-Dependent Behavior of Isotactic Polypropylene At Finite Strains", *Polymer*, 43: 4745-4761.
- Drozdov, A.D. ve Christiansen, J. De C., (2003), "The Effect of Annealing on The Elastoplastic Response of Isotactic Polypropylene", *European Polymer Journal*, 39: 21-31.
- Ebewele, R.O., (2000), *Polymer Science and Technology*, CRC Press, Boca Raton, New York.
- Elber, G., (1993), "Back to Basics: Polypropylene", *Plastics Design Forum*, trade journal, 18: 5, Advanstar Communications.
- Ezdeşir, A., Erbay, E., Taşkiran, İ., Yağcı, M.A., Cöbek, M. ve Bilgiç, T., (1999), *Polimerler I*, Pagev Yayınları, İstanbul.
- Ferry, J.D., (1980), *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons Ltd., New York.
- Fischer, D. ve Miilhaupt, R., (1994), *Macromol. Chem. Phys.*, 195:1433.
- Graves, V., (1995), *Polypropylene: A Commodity Plastic Reaches Record Highs in 1994 Production*, Modern Plastics Encyclopedia, reference book, McGraw-Hill, New York.
- Gugumus, F., (1996), *Antioxidants, Plastics Additives*, reference book, Carl Hanser Verlag, München.
- Hadley, D.W. ve Ward, I.M., (1965), "Non-Linear Creep and Recovery Behaviour of Polypropylene Fibres", *Journal of Mechanics Physics of Solids*, 13: 397-411.
- Karger-Kocsis, J., (1999), *Polypropylene: An A-Z Reference*, 1-2-3, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Karian, H.G., (2003), *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, Second Edition, Marcel Dekker Inc., Michigan.
- Kiselev, S.V., Prosvirnitsyn, A.V., Slutsker, G.Ya. ve Stalevich, A.M., (2007), "Creep and

Recovery of Polypropylene, Nonwoven Material”, *Fibre Chemistry*, 39:1.

Kolarik, J. ve Pegoretti, A., (2008), “Proposal of the Boltzmann-like Superposition Principle for Nonlinear Tensile Creep of Thermoplastics”, *Polymer Testing*, 27: 596-606.

Kvaratskheliya, V.A., (2001), *A Study of Microstructural Changes in Synthetic Fibres Resulting from Mechanical Deformations*, PhD Thesis, De Montfort University.

Leaversuch, R.D., (1996), “Houseware Molders Seek Out New PP Technologies”, *Modern Plastics*, trade journal, 73: 13, McGraw-Hill.

Lin, Y., Zhou, J., Spruiell, J.E. ve Stahl, G.A., (1991), “The Effect of Pigments on the Development of Structure and Properties of Polypropylene Filaments”, ANTEC 1991, conference proceedings – Society of Plastics Engineers.

Lotz, B., Wittman, J.C. ve Lovinger, A.J., (1996), “Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis”, *Polymer*, 37: 4979–4992.

Lovinger, A.J., Lotz, B., Davis, D.D. ve Schumacher, M., (1994), *Macromolecules*, 27: 6603.

Maier, C. ve Calafut, T., (1998), *Polypropylene - Definitive User's Guide and Databook*, Plastics Design Library, Norwich, New York.

McIntyre, J.E., (2005), *Synthetic Fibres: Nylon, Polyester, Acrylic, Polyolefin*, CRC Press, Boca Raton, Boston.

Menard, K.P., (1999), *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida.

Mezghani, K. ve Phillips, P.J., (1996), “The Morphology of the Gamma Form of Isotactic Polypropylene at 200 MPa”, ANTEC 1996, conference proceedings – Society of Plastics Engineers.

Miller, R.C., Blair, R.H., Vernon, W.D. ve Walsh, T.S., (1991), *Polypropylene*, *Modern Plastics Encyclopedia*, reference book, McGraw-Hill, New York.

Miller R.L., (1960), “Existence of near-range order in isotactic polypropylenes”, *Polymer*, 1: 135–143.

Morgan, C.J. ve Ward, I.M., (1970), “The Temperature Dependence of Non-Linear Creep and Recovery in Oriented Polypropylene”, *Journal of Mechanics Physics of Solids*, 19: 165-178.

Morrison, R.T. ve Boyd, R.N., (1978), *Organic Chemistry*, reference book – Allyn and Bacon Inc., Boston.

Nakaoki, T., Yamanaka, T., Ohira, Y. ve Horii, F., (2000), “Dynamic FT-IR Analysis of The Crystallization to The Planar Zigzag Form for Syndiotactic Polypropylene”, *Macromolecules*, 33: 2718-2721.

Natta, G., (1955), *Journal of Polymer Science*, 16: 143.

Nie, Y., Walzak, M.J. ve McIntyre, N.S., (2000), “Draw-Ratio-Depended Morphology of Biaxially Oriented Polypropylene Films as Determined by Atomic force Microscopy”, *Polymer*, 41: 2213-2218.

- O'Neill, M., (1996), "Polypropylene Makes Inroads in Large Applicances", *Modern Plastics*, trade journal, 73: 5, McGraw-Hill.
- Osswald, T.A. ve Hernandez-Ortiz, J.P., (2006), *Polymer Processing: Modeling and Simulation*, Carl Hanser Verlag, Munich.
- Ouederni, M. ve Phillips, P.J., (1996) "Effect of a Nucleating Agent on the Fracture Toughness of Isotactic Polypropylene", ANTEC 1996, conference proceedings – Society of Plastics Engineers.
- Pasquini, N., (1996), *Polypropylene Handbook*, Carl Hanser Verlag, Munich.
- Phillips, P.J. ve Mezghani, K., (1996), *Polymeric Materials Encyclopedia*, 9: 6637 (ed. J.C. Salamone), CRC Press, Boca Raton, FL.
- Phillips, P.J. ve Campbell, R.A., (1991), "The Crystallization Behavior of Polypropylene at Elevated Pressures", ANTEC 1991, conference proceedings Society of Plastics Engineers.
- Portnoy, R.C., (1994), "Polypropylene for Medical Device Applications, Medical Plastics and Biomaterials", trade journal; vol.1:1, Canon Communications.
- Portnoy, R.C., (1996), "The Gamma Radiation Tolerance of Polypropylene: Measurement and Enhancement", *Medical Plastics and Biomaterials*, trade journal, Canon Communications.
- Prox, M. ve Ehrenstein, G.W., (1993), "Self-Reinforcement of Polypropylene by Injection Molding", ANTEC 1993, conference proceedings – Society of Plastics Engineers.
- Riande, E., Diaz-Calleja, R., Prolongo., M.G., Masegosa, R.M. ve Salom, C., (2000), *Polymer Viscoelasticity : Stress and Strain in Practice*, Marcel Dekker, New York.
- Schmenk, B., Miez-Meyer, R., Steffens, M., Wulfhorst, B. ve Gleixner, G., (2000), "Polypropylene fiber table", *Chem Fibers Int*, 50: 233–253.
- Schumacher, M., Lovinger, A.J., Agarwal, P., Wittmann, J.C. ve Lotz, B., (1994) *Macromolecules*, 27: 6956.
- Schut, J.H., (1995), "The Metallocene Catalyst Ferment Continues", *Plastics World*, trade journal – PTN Publishing Company, 53: 5.
- Shell, (1989), *Polypropylene Injection Molding Guide*, supplier design guide (SC:797-89)-Shell Chemical Company, England.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A., (1998), *Principles of Instrumental Analysis*, Fifth Edition, Saunders College Publishing, Philadelphia.
- Soltex, (1981), *Fortilene Polypropylene Properties, Processing, and Design Manual*, supplier design guide, Houston.
- Solvay, (1989), *Fortilene PP General Properties*, supplier technical report (5000) – Solvay Polymers, Inc., Brussels.
- Stocker, W., Schumacher, M., Graff, S., Thierry, A., Wittmann, J.C. ve Lotz, B., (1998), "Epitaxial Crystallization and AFM investigation of a Frustrated Polymer Structure: Isotactic Polypropylene, β Phase", *Macromolecules*, 31: 807-814.
- Supaphol, P. ve Spruiell, J.E., (2000), "Thermal Properties and Isothermal Crystallization of Syndiotactic Polypropylenes: Differential Scanning Calorimetry and Overall Crystallization

Kinetics”, *Journal of Applied Polymer Science*, 75: 44-59.

Supaphol, P. ve Lin, J-S., (2000), “Crystalline Memory Effects in Isothermal Crystallization of Syndiotactic Polypropylene”, *Journal of Applied Polymer Science*, 75: 337-346.

Stuart, B., (1996), *Modern Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester.

Taylor, N.S., Klaiber, F. ve Wermelinger, J., (1993), “Assessment of PP and PVDF Joints Made by a New Infrared Jointing System”, ANTEC 1993, conference proceedings – Society of Plastics Engineers.

Thomann, R., Wang, C., Kressler, J. ve Miilhaupt, R., (1996), *Macromolecules*, 29: 8425.

Thomann, R., Wang, C., Kressler, J., Jiingling, S. ve Mulhaupt, R., (1995), *Polymer*, 36: 3795.

Tikhomirov, A.A., (2005), Deformation properties of polypropylene film yarn and development methods for their evaluation, PhD Thesis, St. Petersburg State University of Technology and Design.

Ton-That, T.M. ve Jungnickel, B.J., (1999), “Water Diffusion into Transcrystalline Layers on Polypropylene”, *Journal of Applied Polymer Science*, 74: 3275-3285.

Tripathi, D., (2002), *Practical Guide to Polypropylene*, Rapra Practical Guide Series, Shropshire.

Tsobkallo, K., Tikhomirov, A., Bozdoğan, A. ve Tshmel, A., (2006), “Rigidity of Heat-Treated Oriented Isotactic Polypropylene”, *Journal of Applied Polymer Science*, 102: 6074–6080.

Van Vlack, L., (1989), *Elements of Materials Science and Engineering*, reference book, Addison-Wesley, Prentice Hall, New York.

Ward, I.M. ve Wolfe, J.M., (1966), “ The Non-Linear Mechanical Behaviour of Polypropylene Fibres under Complex Loading Programmes”, *Journal of Mechanics Physics of Solids*, 14: 131-140.

Ward, I.M. ve Sweeney, J., (2004), *An Introduction to The Mechanical Properties of Solid Polymers*, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd, Chichester.

Westphal, S.P., Ling, M.T.K. ve Woo, L., (1996), “Phase Morphology and Thermal Behavior of PP/Metallocene Ultralow Density Polyethylene Blends”, ANTEC 1996, conference proceedings – Society of Plastics Engineers.

White, H.M. ve Bassett, D.C., (1997), “On Variable Nucleation Geometry and Segregation in Isotactic Polypropylene”, *Polymer*, 38: 22: 5515-5520.

ÖZ GEÇMİŞ

Doğum Tarihi 29.04.1978

Doğum Yeri Beyoğlu / İSTANBUL

Lise 1992-1995 Yeni Levent Lisesi

Lisans 1995-1999 Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

Yüksek Lisans 2001-2003 Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü

Doktora 2003-2010 Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü

Çalıştığı Kurum

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