

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TERPOLİMER İLAVESİNİN POLİ (FENİLEN SÜLFİT)'İN
MEKANİK, TERMAL VE TERMOMEKANİK ÖZELLİKLERİ
ÜZERİNE ETKİSİ**

BEYSİM ÇETİN

KOCAELİ 2015

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

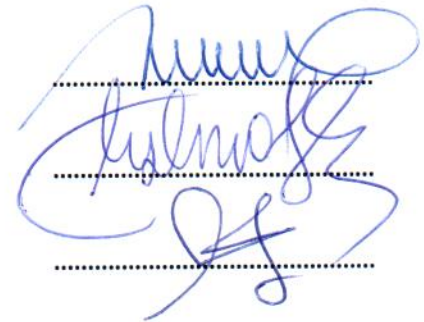
TERPOLİMER İLAVESİNİN POLİ (FENİLEN SÜLFİT)' İN
MEKANİK, TERMAL VE TERMOMEKANİK ÖZELLİKLERİ
ÜZERİNE ETKİSİ

BEYSİM ÇETİN

Prof.Dr. İsmail CÜRGÜL
Danışman, Kocaeli Üniv.

Doç.Dr. Taner YILMAZ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Prof.Dr. Fehim FINDIK
Jüri Üyesi, Sakarya Üniv.



Tezin Savunulduğu Tarih: 18.06.2015

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Günümüzde artan endüstriyel ihtiyaçlar ve gelişen teknoloji doğrultusunda geleneksel malzemeler yetersiz kalmaya başlamıştır ve polimer malzemeler ön plana çıkmaktadır. Düşük yoğunlukları ve yüksek özgül özellikleri sebebiyle tercih edilen polimerler üretim ve işleme kolaylıklarıyla da avantaj sağlamaktadır. Polimerler maliyet, performans olarak değerlendirildiğinde optimum seviyeyi yakalamayı daha kolay hale getirmektedir. Mühendislik malzemelerinin beklentileri karşılayabilmesi için çalışma koşulları dikkate alınarak tasarlanması ve seçilmesi gerekmektedir. Kırılma tokluğu bu aşamada en önemli parametrelerden birisidir. Çünkü tokluğu düşük malzemelerde, üretim aşamasında veya çalışma sırasında oluşan mikro hasarlar dahi gerilme yığılması oluşturarak ani hasarlara sebep olabilmekte ve büyük maliyetlere yol açabilmektedir. Bu sebeplerle malzemelerin kırılma tokluğunun uygun bir yöntem ile belirlenmesi ve uygun üretim parametrelerinin bilinmesi büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada endüstrinin hemen her sektöründe kendine kullanım alanı bulan Polifenilen Sülfid'in kırılma tokluğu EKİ yöntemiyle incelenmiş ve uygun bir katkı maddesiyle optimize edilmiştir.

Tez çalışmam boyunca her aşamada bana elinden gelen tüm yardım ve desteği sağlayan Arş. Gör. Y. Müh. Alp Eren ŞAHİN'e, tecrübelerini ve sahip olduğu laboratuvar imkanlarını benimle paylaşan Dr. Sinan YILMAZ'a ve tez yazım aşaması boyunca yanımda olan Kocaeli Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'ne teşekkürü bir borç bilirim.

Yapmış olduğum araştırmanın tüm aşamalarında baştan sona desteklerini esirgemeyen ve engin bilgilerini benimle paylaşan, çıkmaza girdiğim her noktada bana yol gösteren ve cesaretlendiren danışman hocam Prof. Dr. İsmail Cürgül ve Doç. Dr. Taner YILMAZ'a teşekkürlerimi sunar, şükranlarımı iletirim.

Mayıs – 2015

Beysim ÇETİN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iii
TABLOLAR DİZİNİ	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER.....	3
1.1. Termoplastikler	3
1.1.1. Poli (Fenilen Sülfid)	3
1.2. Elastomerler.....	5
1.2.1. Etilen–Akrilik Ester-Glisidil Metakrilat Terpolimer.....	5
1.3. Polimer Karışımlar	7
1.4. Poli (Fenilen Sülfid) Toklaştırma Çalışmaları	8
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	13
2.1. Kullanılan Malzemeler	13
2.2. Ekstrüzyon Ve Enjeksiyonlu Kalıplama Yöntemi İle Termoplastik Ve Termoplastik Esaslı Kompozit Malzeme Üretimi.....	14
2.2.1. Numunelerin kodlanması.....	18
2.3. Üretilen PPS Ve PPS-Lotader Karışım Malzemelerin Özelliklerinin İncelenmesi İçin Kullanılan Test Ve Analiz Metotları	20
2.3.1. Termal testler.....	20
2.3.1.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DTK) analizi	20
2.3.1.2. Dinamik mekanik termal analiz (DMA).....	21
2.3.2. Mekanik testler	23
2.3.2.1. Çekme testi	23
2.3.2.2. Esas kırılma işi metodu (EKİ)	24
2.3.3. Morfolojik testler.....	30
2.3.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (TEM) ile inceleme.....	30
2.3.3.2. Mikroskop ile makro inceleme.....	32
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	34
3.1. Üretilen PPS Ve PPS-Lotader Karışım Malzemelerin Kırılma Davranışının EKİ Yöntemi İle İncelenmesi	35
3.1.1. PPS’in kırılma davranışının EKİ yöntemi ile incelenmesi.....	35
3.1.2. PPS- Lotader karışımlarının kırılma davranışının EKİ yöntemi ile incelenmesi.....	40
3.2. Üretilen PPS Ve PPS-Lotader Karışım Malzemelerin Çekme Testi İle İncelenmesi.....	54
3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DTK) İle İnceleme.....	59
3.4. Dinamik Mekanik Analiz Sonuçları.....	61
3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (Tem) İle İnceleme	64
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	71
5. KAYNAKLAR.....	73

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	76
ÖZGEÇMİŞ	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	PPS'in Yapısı	4
Şekil 1.3.	Lotader AX8900'ün kimyasal yapısı.....	6
Şekil 1.4.	Granül halde Lotader AX8900	7
Şekil 1.5.	Kimyasal işlem uygulanmamış PPS ile hazırlanan numunenin kırılma yüzeyi.....	11
Şekil 1.6.	Kimyasal işlem uygulanmış PPS ile hazırlanan numunenin kırılma yüzeyi.....	12
Şekil 2.1.	DSM XPLORE ekstrüzyon cihazı.....	15
Şekil 2.2.	DSM XPLORE enjeksiyon cihazı	15
Şekil 2.3.	DSM XPLORE enjeksiyon cihazına ait transfer aparatı	16
Şekil 2.4.	A&D marka GR-200 hassas terazi	16
Şekil 2.5.	Besleme hunisi.....	17
Şekil 2.6.	Ekstrüder içindeki geri besleme kanalı.....	17
Şekil 2.7.	Numunenin segman pensesiyle kalıptan çıkarılması.....	18
Şekil 2.8.	Örnek kodlama	19
Şekil 2.9.	TA Instruments Q200 test cihazı	20
Şekil 2.10.	DMA Testinde oluşan Faz Farkı	21
Şekil 2.11.	TA Instruments-DMA Q800	22
Şekil 2.12.	Dinamik mekanik termal analizlerin yapıldığı 3 nokta eğme testi.....	22
Şekil 2.13.	Shimadzu AG-X Universal Tester.....	23
Şekil 2.14.	EKİ numunesi üzerinde iç kırılma işi bölgesi ve dış plastik deformasyon bölgesi.....	25
Şekil 2.15.	EKİ testlerinde kullanılan SENT ve DENT numuneler	27
Şekil 2.16.	Spesifik Kırılma işi-L grafiği	27
Şekil 2.17.	Farklı L Boyları İçin Benzer Karakterli Yük- Uzama Eğrileri.....	28
Şekil 2.18.	Ani yük düşüşüne dayanan enerji bölümü.....	30
Şekil 2.19.	JEOL JSM-6060 model taramalı elektron mikroskobu.....	32
Şekil 2.20.	Mitutoyo TM dijital kumpashlı optik mikroskop	33
Şekil 3.1.	PPS numuneler için net kesit gerilmesinin L boyu ile değişimi.....	38
Şekil 3.2.	PPS Numunelere Ait Yük-Uzama Grafikleri	39
Şekil 3.3.	PPS Numunelerin EKİ Grafiği	39
Şekil 3.4.	2 Wt% Lotader İçeren EKİ Numunelerinin Yük-Uzama Eğrileri.....	40
Şekil 3.5.	5 Wt% Lotader İçeren EKİ Numunelerinin Yük-Uzama Eğrileri.....	41
Şekil 3.6.	10 Wt% Lotader İçeren EKİ Numunelerinin Yük-Uzama Eğrileri.....	42
Şekil 3.7.	PPS-2L numuneler için net kesit gerilmesinin L boyuyla değişimi	43
Şekil 3.8.	PPS-5L numuneler için net kesit gerilmesinin L boyuyla değişimi	44
Şekil 3.9.	PPS-10L numuneler için net kesit gerilmesinin L boyuyla değişimi	44

Şekil 3.10.	Hazırlanan her karışım için L=6 mm olan numunelerin EKİ çekme testi grafikleri	45
Şekil 3.11.	Hazırlanan her karışım için L=8 mm olan numunelerin EKİ çekme testi grafikleri	46
Şekil 3.12.	Hazırlanan her karışım için L=10 mm olan numunelerin EKİ çekme testi grafikleri	47
Şekil 3.13.	Hazırlanan her karışım için L=12 mm olan numunelerin EKİ çekme testi grafikleri	48
Şekil 3.14.	Hazırlanan her karışım için L=14 mm olan numunelerin EKİ çekme testi grafikleri	48
Şekil 3.15.	2 Wt% Lotader içeren karışımın EKİ grafiği	49
Şekil 3.16.	5 Wt% Lotader içeren karışımın EKİ grafiği	49
Şekil 3.17.	10 Wt% Lotader içeren karışımın EKİ grafiği	50
Şekil 3.18.	PPS_2L kodlu numunenin akma ve boyun verme-yırtılma işleri	52
Şekil 3.19.	PPS_5L kodlu numunenin akma ve boyun verme-yırtılma işleri	53
Şekil 3.20.	PPS_10L kodlu numunenin akma ve boyun verme-yırtılma işleri	54
Şekil 3.21.	Artan Lotader oranıyla büyüyen plastik deformasyon alanı	56
Şekil 3.22.	PPS numunelerin çekme grafikleri	57
Şekil 3.23.	PPS_2L numunelerin çekme grafikleri	57
Şekil 3.24.	PPS_5L numunelerin çekme grafikleri	58
Şekil 3.25.	PPS_5L numunelerin çekme grafikleri	58
Şekil 3.26.	Kullanılan ve üretilen tüm malzemelerin DTK grafikleri	59
Şekil 3.27.	Üretilen malzemelerin DMA analizi sonucunda elde edilen depo modülleri	62
Şekil 3.28.	Üretilen malzemelerin DMA analizi sonucunda elde edilen kayıp modülleri.....	63
Şekil 3.29.	Üretilen malzemelerin DMA analizi sonucunda elde edilen tan delta değerleri	64
Şekil 3.30.	PPS malzemeden EKİ numunesinin kırılma yüzeyi.....	65
Şekil 3.31.	PPS_5L malzemeden EKİ numunesinin kırılma yüzeyi	66
Şekil 3.32.	PPS_5L malzemeden EKİ numunesinin kırılma yüzeyi	66
Şekil 3.33.	PPS_10L malzemeden EKİ numunesinin kırılma yüzeyi	67
Şekil 3.34.	PPS malzemeden EKİ numunesinin kırılma yüzeyi	68
Şekil 3.35.	PPS_2L malzemeden EKİ numunesinin kırılma yüzeyi	68
Şekil 3.36.	PPS_5L malzemeden EKİ numunesinin kırılma yüzeyi	69
Şekil 3.37.	PPS_10L malzemeden EKİ numunesinin kırılma yüzeyi	69

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1.	Fortron 1200L1 kodlu granül haldeki PPS malzemesinin mühendislik özellikleri	13
Tablo 2.2.	Lotader AX8900 adlı granül haldeki Ester-Glisidil Metakrilat Terpolimer'in mühendislik özellikleri.....	14
Tablo 2.3.	Ekstrüzyon ve enjeksiyon üretim parametreleri	19
Tablo 3.1.	Saf PPS numunelerin dayanım değerleri	36
Tablo 3.2.	EKİ grafiklerinin W_e , β_{wp} ve R_2 değerleri	51
Tablo 3.3.	PPS_2L kodlu malzemenin eki grafiğinin analizi	52
Tablo 3.4.	PPS_5L kodlu malzemenin eki grafiğinin analizi	53
Tablo 3.5.	PPS_10L kodlu malzemenin eki grafiğinin analizi	54
Tablo 3.6.	Numunelerin çekme testi sonuçları	59
Tablo 3.7.	Şekil 3.26'daki DTK grafiklerinin kritik noktaları.....	60

TERPOLİMER İLAVESİNİN POLİ(FENİLEN SÜLFİT)' İN MEKANİK, TERMAL VE TERMOMEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

ÖZET

Poli(fenilen sülfıt) (PPS) termoplastik bir yüksek performans mühendislik polimeridir ve elektriksel yalıtkanlık, boyutsal ve ısı stabilite, kimyasal kararlılık gibi üstün özellikler sergiler. Buna ek olarak, PPS yüksek kristalinite derecesine sahiptir ve yüksek sıcaklıklarda iyi fiziksel özellikler sunar. Bu özellikler sebebiyle PPS, elektrik/elektronik sektöründe, otomotiv endüstrisinde ve mekanik uygulamalarda kendine geniş yer bulmaktadır. Bu üstün özellikler PPS'e, rijitlik sağlayan, sülfür atomlarının bağlı olduğu fenil gruplarından oluşan kimyasal yapısına dayandırılabilir. Öte yandan gevreklik, düşük kopma uzaması, tokluk ve çatlak direnci uygulama alanını daraltmaktadır. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için bir çok yöntem denenmektedir. Farklı polimerlerle karışım hazırlama bunlardan biridir. Bu çalışmada PPS'in tokluğunu ve çatlak direncini geliştirmek için Etilen-Akrilik Ester-Glisidil Metakrilat Terpolimer kullanılmıştır. Bu amaçla çeşitli oranlarda (2, 5, 10 wt% Lotader) PPS/Lotader karışımları hazırlanmıştır. Karışımlar laboratuvar ortamında, çift vidalı ekstrüder ve enjeksiyon kalıplama ile üretilmiştir. Karışımların mekanik özellikleri çekme testi ile incelenmiştir. Buna ek olarak, çatlak direnci ve toklukları esas kırılma işi (EKİ) metoduyla araştırılmıştır. Bu çalışma sonucunda Lotader katkısının, PPS'in tokluğunu ve çatlak direncini geliştirdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: EKİ (EWF), Kırılma , Poli (Fenilen Sülfıt), Toklaştırma.

EFFECTS OF TERPOLYMER ADDITION TO MECHANIC, THERMAL AND THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF POLY(PHENYLENE SULFIDE)

ABSTRACT

Poly(phenylene sulfide) (PPS) is a high-performance thermoplastic engineering polymer and it exhibits outstanding properties such as electrical insulation, dimensional and thermal stability, chemical resistance etc. In addition to this, PPS has a high degree of crystallinity and it exhibits good physical properties at elevated temperatures. Owing to these properties, PPS is widely used in electrical and electronic components, automobile industry and mechanical applications. These outstanding properties of PPS can be attributed to its chemical structure, composed of phenyl groups linked by a sulfur atom, which gives rigidity to the chain. On the other hand, the brittleness with low elongation strain, toughness and crack propagation resistance also restricts its further applications. Several methods are used to overcome these undesirable properties of PPS. Blending of PPS with other polymers is one of these methods. In this study, Ethylene – Acrylic Ester - Glycidyl Methacrylate terpolymer (Lotader®-AX8900) was used to improve the toughness and crack propagation resistance properties of PPS. For this purpose, PPS/Lotader (0, 2, 5, 10 wt% Lotader) blends were prepared at various compositions. The blends were manufactured by laboratory scale twin screw extruder and injection molding machine. Mechanical properties of blends were investigated by using tensile test method. In addition to this, crack propagation and toughness of samples were investigated by using essential work of fracture (EWF) method. As a result of this study, it was found that Lotader addition significantly increased the toughness and crack propagation resistance of PPS.

Keywords: EWF, Fracture , Poly(Phenylene Sulfide), Toughening.

GİRİŞ

Günümüz teknolojisi insanların artan ihtiyaç ve gereksinimleri doğrultusunda gelişmektedir. Bu doğrultuda geleneksel mühendislik malzemelerinden çok daha üstün özellikler gösteren malzemelere ihtiyaç duyulmuştur ve bilim insanlarının bu konudaki çalışmaları ön plana çıkmaya başlamıştır. Bu çalışmalar da endüstriyi polimer malzemelere yönlendirmiştir. Uygulama ve üretimleri için özel teknik ve işlemler gerektirmesine rağmen bu malzemeler sağladığı avantajlarla günümüzde geleneksel malzemeler kadar hatta bazı sektörlerde daha yaygın hale gelmişlerdir.

Polimer malzemeler hafiflik, maliyet, kolay işlenebilirlik, hızlı son ürün eldesi, kolay geri dönüşüm gibi bir çok avantaja sahip olsalar da bir malzemenin üretilecek parçada istenen tüm özellikleri tek başına barındırması çok zor, hatta imkansızdır. Burada da devreye kompozit malzemeler girmektedir. Kompozit malzeme istenen özellikleri elde etmek için, en az bir matris ve en az bir takviye malzemesi olmak üzere farklı özellikler gösteren malzemelerin bir araya getirilmesiyle oluşturulur. Ortaya çıkan malzeme bir araya getirilen malzemelerden tamamen farklı özellik gösterebilir. Mekanik özellikler açısından metallere ve seramiklere çok daha zayıf kalan polimer malzemelerin takviye edilmesiyle ortaya çıkan kompozit malzemeler yüksek spesifik mukavemet, spesifik modül ve rijitlik gösterebilirler.

Termoplastik malzemeler, yani ısıtıldıklarında yumuşayarak şekil verilebilen ve soğutulduklarında tekrar sertleşen malzemeler kompozit ve blend (karışım) oluşturmada en çok tercih edilen malzeme grubudur. Başta geri dönüşüm kolaylığı ve kolay işlenebilirlik olmak üzere gösterdikleri yüksek tokluk ve darbe dayanımı bunun başlıca sebepleridir. Termoplastik bir malzeme olan polifenilen sülfid (PPS) bir polimer olarak gösterdiği yüksek mekanik mukavemet, kimyasal kararlılık, termal dayanım ve boyutsal hassasiyet özellikleri ile hem kompozit malzemelere iyi bir matris hem de üzerinde yaygın bir şekilde çalışılan blend bileşeni olarak ilgi görmektedir.

Gevrek kırılma; çok az veya hiçbir plastik deformasyon bırakmadan oluşan kırılma hasarıdır. Özellikle seramik malzemelerin kırılması bu duruma örnektir. PPS gösterdiği tüm üstün özelliklere rağmen gevrek kırılan bir polimerdir (kopma uzaması max %15). Gevrek kırılması sebebiyle düşük tokluk sergileyen PPS'in farklı polimer malzemeler, zincir uzatıcılar ve takviye malzemeleriyle karıştırılarak tokluğu arttırılmaya çalışılmaktadır. Bu çalışmada ise polifenilen sülfid ve ticari adı Lotader AX8900 olan bir elastomer olarak Ester-Glisidil Metakrilat Terpolimer blendi (karışımı) hazırlanarak PPS'in çekme dayanımı düşürülmeden tokluğu arttırılmaya çalışılacaktır.

Çalışmanın ikinci bölümünde genel bilgiler başlığı altında karışımda kullanılan malzemeler olan polifenilen sülfid (PPS) ve LOTADER AX8900'un mekanik özellikleri ve kullanım alanlarına, polimer karışımlarla ilgili genel bilgilere yer verilmiştir. Ayrıca PPS'in toklaştırılması ile ilgili ve LOTADER AX8900 kullanılarak polimerlerin toklaştırılması ile ilgili literatür çalışmalarına yer verilmiştir.

Üçüncü bölümde malzeme ve yöntem başlığı altında numune üretimi sırasında kullanılan malzemeler ve makineler ile çekme, esas kırılma işi (essential work of fracture-EWF), dinamik mekanik analiz (dynamic mechanical analysis-DMA) testlerinde kullanılan makineler tanıtılmış, ekstrüzyon ve enjeksiyonlu kalıplama ile üretim, numune hazırlığı ve üretilen numunelere uygulanan test yöntemleri anlatılmıştır.

Dördüncü kısımda ise üretilen numunelere uygulanan testlerin sonuçları grafikler ve tablolar ile açıklanmış, kaydedilen gelişim irdelenmiş ve sonuç açıklanmıştır.

Kaydedilen teknolojik ve endüstriyel gelişimler sonucunda doğan yeni ve farklı malzeme ihtiyaçları doğrultusunda ortaya çıkan polimer malzemeler her sektörde kullanım alanı bulmakla beraber, mühendislik alanlarından özellikle havacılık, uzay, denizcilik, otomotiv, enerji/elektrik-elektronik dalları bu malzemelere özellikle ihtiyaç duymaktadır. Bu çalışmada PPS'in tercih edilmesinin sebebi gösterdiği özelliklerle tüm bu sektörlere hitap eden bir malzeme olmasıdır.

1. GENEL BİLGİLER

Bu bölümde tez araştırmaları ve çalışmaları boyunca incelenen malzemeler, kullanılan yöntemler ve geçmişte bu konuda yapılmış olan çalışmalardan bahsedilecektir.

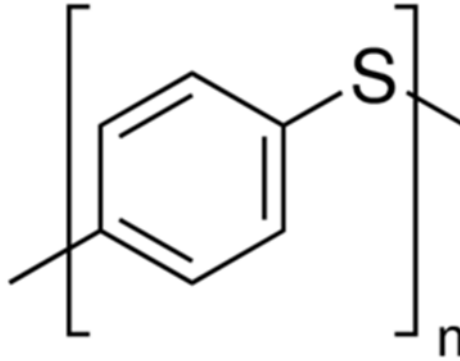
1.1. Termoplastikler

Plastikler ısıl işlem davranışları esas alınarak iki büyük gruba bölünebilirler. Termosetler istenilen şekil verildikten sonra ısıtılarak sertleştirilen ve bu halini koruyan polimerlerdir. Termoset polimerler için bu işlem geri çevrilemez. İstenilen şekle sokulabilmesi için ısıtılarak yumuşatılabilen polimerlere ise termoplastikler denir. Atık termoplastikler ısı ve basınç ile geri dönüştürülebilir ve yeniden üretimde kullanılabilirler. Termoplastikler ısıtılarak eritildikten sonra ekstrüzyon ve enjeksiyon tekniği ile hemen her şekilde kalıplanabilirler. Üretimde ya da kalıplama esnasında eriyik halden soğutulan termoplastikler kristal yapıyı tam olarak sağlayamazlar. Çünkü polimer zincirinin çokça kıvrılan ve büzülen yapısını düzenli bir yapıya sokup, polimerin kristal oluşturması için yüksek enerjiye ihtiyaç vardır. Termoplastikleri oluşturan kristalleşebilen zincirler ise tam anlamıyla mükemmel bir kristal yapı kuramaz. Böyle malzemeler bünyelerinde hem amorf hemde kristalin yapıyı beraber barındırırlar ve yarı kristalin adını alırlar. Yarı-kristalin yapı bünyesindeki amorf yapı sayesinde elastikiyet sağlarken, kristal yapı da mukavemeti ve bükülmezliği sağlar. Polistiren ve poliefinler ticari termoplastiklere önemli birer örnektir (Fried, 2003).

1.1.1. Poli (Fenilen Sülfid)

Poli(fenilen sülfid) (PPS) lineer, yarı kristalin bir yüksek performans termoplastiğidir, ayrıca sülfür atomlarının bağlı olduğu aromatik fenil halkalarından oluşan organik bir polimerdir (Jian ve Tao, 2014), (şahin, 2013). PPS'in kimyasal gösterini şekil 1.1'de görülmektedir. PPS, boyutsal kararlılığı, üstün sıcaklık dayanımı, kimyasal

kararlılığı ve yüksek işlenebilirlik özellikleri sayesinde çok cazip bir mühendislik termoplastiğidir (Zhang ve diğ., 2014), (Stoeffler ve diğ., 2013), (Yang ve diğ., 2013). Yüksek sertlik ve rijitliğin yanında yanmazlık özelliğinin de bulunması PPS'in mekanik ve ısıl anlamda dayanıklılık istenen parçalara hammadde olmasını sağlamaktadır (Jian ve Tao, 2014). PPS'in camsı geçiş sıcaklığı 90-100°C civarında ve erime sıcaklığı 280-290°C civarındadır. Sürekli servis sıcaklığı ise 220°C - 240°C dolaylarındadır (Jian ve Tao, 2014).



Şekil 1.1. PPS'in Yapısı

Tüm bu avantajlar ve olumlu özelliklerine rağmen saf PPS düşük mekanik özellikler ve yüksek maliyetinden dolayı kendisine çok sınırlı uygulama alanı bulabilmiştir. PPS'in göstermiş olduğu düşük kopma uzaması (%15) ve gevrek davranış sebebiyle kullanım alanları sınırlıdır. Endüstride PPS'in mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla polimer-polimer karışım üretme, fiber ve\veya parçacıkla desteklenmiş kompozit hazırlama yollarına çokça başvurulmuştur (Zhang ve diğ., 2014), (Liang, 2011). PPS malzemesinden kalıpla, ekstrüderde veya yüksek tolerans değerlerinde işlenerek son ürün elde edilebilir.

PPS içeren kompozitler endüstriyel olarak otomotiv sanayiinde hava emme sistemleri, egzoz, pompa, subap vb. diğer sektörlerde ise elektrik fişi ve anahtarı, priz, bobin, röle, conta, filtre bezi, kağıt üreticisi keçesi gibi giderek artan kullanım alanları bulmaktadır (Şahin, 2013).



Şekil 1.2. Granül Halde PPS (Fortron 1200L1)

Ayrıca gösterdiği üstün özellikler havacılık sektörü ve uzay çalışmalarında da aranan bir malzeme olmasını sağlamıştır. Bu çalışmada kullanılan Fortron 1200L1 kodlu granül PPS Şekil 1.2’de ve mekanik özellikleri ise Tablo 2.1’de verilmiştir.

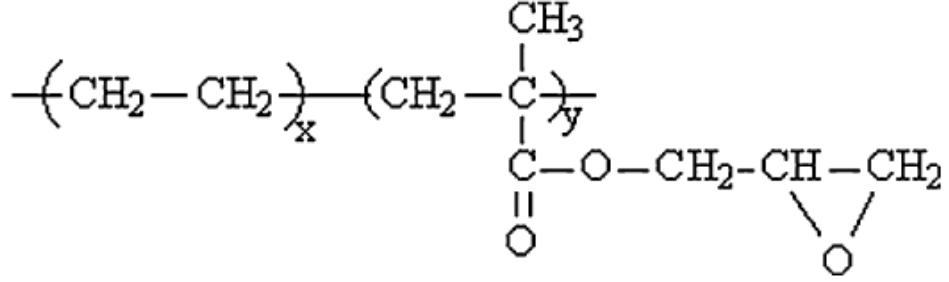
1.2. Elastomerler

Aslında elastomerler termoplastik malzemelerdir. Fakat elastomer malzemeler çekme kuvveti uygulandığında çok yüksek oranlarda uzama gösterip bu kuvvet kaldırıldığında ilk hallerine dönebildiğinden ayrı gruplandırılmıştır. Elastomerlerin en önemli özelliği olarak görülen bu yüksek uzama kabiliyeti molekül yapılarının içerdiği düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip ağsı yapıdan kaynaklanmaktadır.

1.2.1. Etilen–akrilik ester-glisidil metakrilat terpolimer

Lotader terpolimerler reaktif poliolefinlerdir ve maleik anhidrit veya epoksi (glisidil metakrilat) gibi fonksiyonel gruplar içerirler. Ekstrüzyonla kaplamada geniş kullanım alanları vardır ve çoğu yüzeye çok iyi tutunurlar. Ayrıca birçok polimerle uyumludurlar. Ortak ekstrüzyonda tutkal olarak, ambalaj sanayide çok katmanlı yapılarda bağlayıcı olarak, boru hatlarını kaplamada, kablolarda ve sıcak eriyik yapıştırma reçinesi olarak, farklı sektörlerde kendine çok geniş uygulama alanları bulmaktadırlar. Lotader terpolimerler elektronik ve otomotiv sektöründe kullanılan poliamid ve polyester mühendislik polimerlerinde darbe arttırıcı olarak çokça

kullanılmaktadır. Şekil 1.3'te Lotader AX8900'ün kimyasal yapısına ait şema verilmiştir.



Şekil 1.2. Lotader AX8900'ün kimyasal yapısı

Lotader AX8900'ün içeriğindeki akrilik ester, üretim aşamasında ısıl dengeyi sağlarken malzemeye de yumuşaklık sağlar. Oranın artması kiraliniteyi düşürerek yüksek esneklik ve darbe dayanımı sağlar. Glisidil metakrilat ise mühendislik termoplastiklerinin eriyik karıştırılması sırasında optimum dağılımı sağlar. Lotader AX8900 düşük yoğunluklu poli etilen (LDPE) ile tüm karışım oranlarında uyumludur. Ve PET, PPS, PBT, metal, kağıt ve cam ile iyi yapışma gösterir.(URL-1, 2015) bu çalışmada kullanılan granül halde ki Lotader Şekil 1.4'te görülmektedir.

Lotader AX8900 ağırlıkça %68 E, %24 MA ve %8 GMA içermektedir. Erime akış indisi (melt flow index) ise 325g altında 190°'de 6g/10 dk 'dır (Martin ve diğ., 2001).



Şekil 1.3. Granül halde Lotader AX8900

1.3. Polimer Karışımlar

Polimer malzemeler, kolay işlenebilirlikleri, üstün mekanik ve kimyasal özellikleri, hafiflikleri ve maliyetleriyle her gün daha fazla önem kazanmaktadır. Polimerler bu özellikleriyle dikkat çekip tercih edilseler de, uygulama alanına göre ihtiyaç duyulan tüm özellikleri barındıran tek tip bir polimer bulmak çok zor ve maliyetlidir. Bu sebepten istenen mukavemet özelliklerini sağlayan, aynı zamanda uygun maliyetli polimerler elde etmek ve ürün özelliklerini iyileştirmek için polimer karışımlar oluşturulur (Sevinç ve Atabek, 2005).

İki veya daha fazla polimerin karıştırılması, ticari plastiklerin fiyat/performans oranını geliştirmek amacıyla kullanılan artan öneme sahip bir teknik haline gelmiştir. Karıştırma tekniği pahalı bir termoplastiğin maliyetini düşürmek için, yüksek sıcaklık termoplastiği veya ısıya duyarlı bir termoplastiğin işlenebilirliğini geliştirmek için, ya da darbe dayanımını arttırmak için kullanılabilir. Ticari karışımlar homojen ya da faz-ayrımli olabileceği gibi her ikisinde bünyesinde barındırabilir (Fried. 2003).

Polimer karışımlar yaklaşık 50 yıldır polimer araştırmalarının ana araştırma konularındandır. Daha eskiye ait araştırmalar bulunsa da bu konudaki akademik ve endüstriyel gelişimlerin başlangıcı 1960'lardan sonra göze çarpmaktadır. 1960'larda artan bu ilginin çeşitli sebepleri olsa da ana sebep polistren ve poli (2,6- dimetil-1,4-

fenilen oksit) karışımıdır. Bu karışımın uyumlu oluşu, kullanışlı özelliklerin ortaya çıkmasını sağlamıştır (Robeson, 2014).

Polimer karışımlar, istenen farklı özellikleri doğal olarak barındıran en az iki farklı malzemenin fiziksel veya kimyasal olarak karıştırılmasıyla elde edilen yeni malzemelerdir. Ortaya çıkan malzeme karıştırılan malzemelerin özelliklerini daha düşük olarak gösterebileceği gibi kimyasal uyumluluk gibi sebeplerden bu özellikleri iyileştirilmiş olarak sergilemesi de mümkündür. Karışım yaparak yeni bir malzeme hazırlamaktaki amaç ortaya çıkan malzemenin karıştırılan malzeme özelliklerini yeterli seviyede göstermesidir. İstenen özellik bazen sadece maliyetin düşmesi olabileceği gibi, bazen de malzemenin farklı kimyasal ve mekanik özellikleri tek başına karşılaması olabilir.

Polimerlerin karıştırılarak performanslarının arttırılabileceği fikrini ilk ortaya atan Thomas Hancock'tur. Thomas Hancock gutta percha ile doğal kauçuğu karıştırarak su geçirmez giysilerde kullanılabilen bir polimer üretmiştir (Sevinç ve Atabek, 2005) (Sen ve Mukherjee, 1963). Dolayısıyla Poli(vinil klorür)/ doğal kauçuk (PVC/NR) karışımı modern anlamda dünyadaki ilk ticari plastik elastomer karışımdır (Utracki, 1990).

Polimer karışımların en büyük avantajı, karışımın özelliklerini; bileşen özelliğini ve karışım içindeki oranını değiştirerek kontrol edebilmektir. Karışımların kullanıldığı en büyük pazar %50'nin üzerindeki payıyla ulaşım sektörüdür.

1.4. Poli (Fenilen Sülfid) Toklaştırma Çalışmaları

Termoplastikler belirli sıcaklıkların üstüne çıkarıldıkları zaman yumuşarlar ve bunun etkisiyle malzemede modül düşmesi ve polimerde sünme meydana gelir. Yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında ise erirler ve şekillerini koruyamazlar (Şahin, 2013), (Çoban,2011), (Rothon, 2003). PPS kimyasal, boyutsal ve mekanik olarak sağladığı avantajların yanında diğer polimerlere kıyasla yüksek sıcaklık dayanımı ve yanmazlığıyla bu soruna bir noktaya kadar çözüm olabilmıştır. Ancak PPS tüm bu avantajları kötü etkileyen bir özellik olarak gevrek kırılma karakteri ve çatlak ilerlemesi göstermektedir. Bu sorunun çözülmesi adına yapılan çalışmalar

göstermiştir ki doğru malzemelerle doğru oranda yapılan PPS karışımları tokluğu arttırmakta ve PPS'in kullanım alanını genişletmektedir.

Bir malzemenin kullanılabilirliğini belirleyen kriterler her ne kadar mekanik dayanım, kimyasal kararlılık, termal özellikler, biyolojik faktörler gibi malzeme kimliğini oluşturan parametreler olsa da diğer önem arz eden konu da malzemenin elde edilebilirliğidir. Bu aşamada iki konu öne çıkmaktadır. Malzemenin bulunabilirliği ve maliyeti. Söz konusu malzeme PPS olduğunda, bu konudaki çalışmalarda ana hedef mekanik özelliklerin geliştirilmesi (tokluk artırılması) ve maliyetin mümkün olduğunca düşürülmesidir.

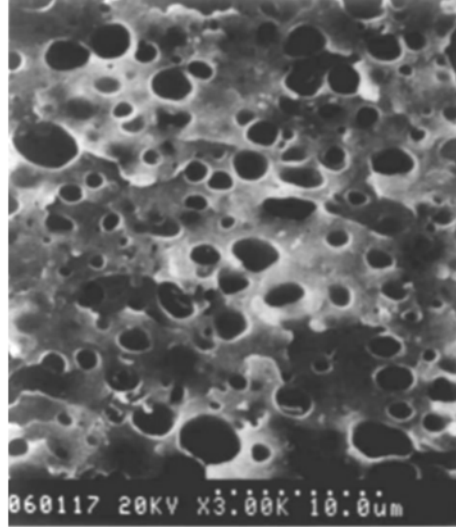
Polimer bir matris içine elastomer bir bileşen katılarak oluşturulan polimer karışımlarının amacı genellikle matris malzemesinin tokluğunu arttırmaktır. Tokluk arttırmanın veriminin; matris polimerin molekül ağırlığı, elastomerin mekanik özellikleri ve dağılılabilmesi gibi bir çok faktöre bağlı olduğu araştırmalar sonucunda görülmüştür. PPS'in aşınma, sürtünme davranışları ve mekanik özelliklerini geliştirmek adına yapılmış bir çalışma göstermiştir ki; karbonfiberle desteklenmiş PPS kompozite ağırlıkça %2-4-6 oranlarında Poliamid-6 (PA6) eklendiğinde elde edilen malzemenin eğme testi sonuçları olumlu sonuç vermiştir. Ancak bu etki PPS ve PA6 etkileşiminden çok PA6'nın karbon fiber PPS ara yüzeyindeki tutunmayı sağlamlaştırmasındandır (Jian ve Tao, 2014).

PPS ile ilgili çalışmalarda amaç öncelikle tokluk arttırma ve maliyet düşürmektir. Çalışmanın başından beri bahsedilen tüm avantajlara rağmen maliyet ve düşük tokluk değerleri PPS'in kullanım alanını sınırlandırmakta hatta daraltmaktadır. Liang yapmış olduğu çalışmada PPS'in mekanik özelliklerini geliştirmek ve maliyetini düşürmeyi hedeflemiştir. Bu çalışmada cam elyafıyla desteklenmiş PPS kompozit malzemenin yüzeyine uygulanan nano-kalsiyum karbonatın, malzemenin dayanım, sertlik ve darbe tokluğuna etkilerini araştırmıştır (Liang, 2008).

Poliether sülfon (PES) da PPS gibi bir yüksek performans termoplastiğidir. 1972'de British ICI şirketi tarafından geliştirilmiştir. Ve günümüzde en çok kullanılan mühendislik plastikleri arasında yerini korumaktadır. PPS gibi yüksek ısı dayanım ve mekanik özellikler gösterebilmesinin yanında ayrıca darbe tokluğu da iyidir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda sürekli kullanıma olanak tanıdığı gibi çevredeki ani

sıcaklık değişimlerine de tolerans gösterebilir. Bu malzemenin PPS'le ortak olarak gösterdiği özelliklerin yanında mekanik özelliklerde gösterdiği avantajlar ve nispeten düşük maliyetinden dolayı; PPS ile karışım oluşturulması gündeme gelmiştir. Bu çalışmalarda PPS ve PES arasındaki uyum termal olarak, morfolojik olarak ve mekanik özellikler olarak incelenmiştir. Sonuç olarak PES/PPS= 6/4 oranında istenen maliyet azalması ve tokluk artımının elde edildiği görülmüştür (Li ve diğ., 2014).

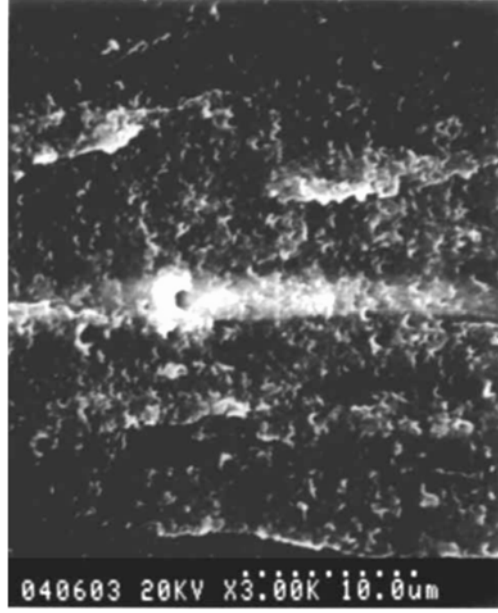
Asahi Kimya Endüstrisi Co. Ltd' de çalışan Junzo Masamoto ve Kimihiro Kubo PPS'in avantajlarına sadık kalarak gevrekliğine çare bulmak için çalışmalar yürütmüşlerdir. Bu çalışmalarda termoplastik elastomeri (olefinik elastomer etilen, akrilik ester ve maleik anhidrit) PPS'e iki şekilde karıştırmışlardır (Masamoto ve Kubo, 1996). İlk yöntemde hiçbir işlemde geçirilmemiş PPS ile elastomer ağırlıkça 80-20 olacak şekilde karıştırılmış, ikinci yöntemde ise PPS ile di-fenil metan diizosiyanat 100-2 oranında 300°'de karıştırılıp çift vidalı ekstrüderden geçirilerek PPS'e kimyasal işlem uygulanmıştır. Bundan sonraki adımda aynı ilk metotta olduğu gibi işlenmiş PPS ile termoplastik elastomer ağırlıkça 80-20 oranında karıştırılmıştır. Bu metodla üretilen numunelere uygulanan çentik darbe testi sonuçları PPS/Elastomer karışımının başarılı bir çalışma olduğunu göstermiştir. Deney sonucunda elde edilen dayanımlar; saf PPS için çentik darbe dayanımı 1-2 kg.cm/cm iken ilk yöntemle üretilen numunelerde bu değer 6 kg.cm/cm civarına yükselmiştir. Yetersiz olsa da kayda değer bir yükseliş görülmüştür.



Şekil 1.4. Kimyasal işlem uygulanmamış PPS ile hazırlanan numunenin kırılma yüzeyi (Masamoto ve Kubo, 1996)

İkinci yöntemle üretilen numunelerde ise çentik darbe dayanımı 50kg.cm/cm olarak ölçülmüştür. Bu sonuç mükemmel bir tokluk artımı olduğunu göstermektedir. İki yöntem arasındaki bu farkın sebebi ise SEM (scanning electron microscope) fotoğrafları incelendiğinde görülmektedir. Şekil 1.5 kimyasal işlem uygulanmamış PPS ile hazırlanan numunelerin kırılma yüzeyini, Şekil 1.6 ise kimyasal işlem uygulanmış PPS ile hazırlanan numunelerin kırılma yüzeyini göstermektedir. Kırılma yüzeyleri kloroformla temizlenip incelenen çentik darbe numunelerinde görülmüştür ki; bir işlemde geçirilmeyen PPS matris üzerindeki delikler 1 mikron mertebesindeyken kimyasal işlemde geçirilmiş PPS matriste bu delikler 0,3 mikron seviyesine inmiştir. Yani küçülen ancak sayısı artan delikler malzemeler arasındaki ara yüzey geometrisini değiştirerek tokluğa olumlu etki yapmıştır (Masamoto ve Kubo, 1996).

Mühendislik malzemelerinin ve bu tez dahilinde PPS'in kırılma tokluğunun geliştirilmesi mühendislikte plastiklerin kullanımının başlangıcından beri üzerinde çalışılan bir konudur. Ayrıca tokluk artırılırken işlenebilirlik ve malzemenin geniş bir servis sıcaklığında sağladığı mekanik özelliklerden ödün vermemek ve tüm bunları yaparken de maliyeti arttırmamak hatta mümkünse düşürmek ana hedeftir.



Şekil 1.5. Kimyasal işlem uygulanmış PPS ile hazırlanan numunenin kırılma yüzeyi (Masamoto ve Kubo, 1996)

Bu hedefler doğrultusunda izlenen iki farklı yol vardır. Birincisi polikarbonat ve polisülfonlarda olduğu gibi yeni bir monomer baz alınarak tamamen yeni bir polimer üretmek, ikincisi ise var olan bir polimeri kısa cam fiber, blok kopolimer, yapısal köpük ve kauçuklarla birleştirerek modifiye etmektir. Günümüzde malzeme bilimi rijit matris içine kauçuk parçacıkları ekleyerek tokluğunu artırma üzerine yoğunlaşmıştır. Bu tarzda yapılmış çalışmalara bir örnek olarak Polibütilen tereftalat (PBT)'in Lotader AX8900 ve EXL2314 elastomerleriyle ayrı ayrı karıştırılarak kırılma tokluğu arttırılmaya çalışılmış ve farklı çekme hızlarında (1-500mm/min) kırılma tokluğu ve enerjisi gözlenerek sonuçlar incelenmiştir. Her iki elastomer içinde polimer matrise %10 oranında katılmaları durumunda farklı çekme hızlarında farklı sonuçlar vermelerine karşın PBT/elastomer karışımının kırılma tokluğunun saf PBT'ye göre arttırıldığı görülmüştür. Yine her iki katkıda da elastik özellikler kötü etkilenmiş olmasına karşın, çentiksiz darbe testi sonuçları bariz şekilde gelişmiştir (Yow ve diğ., 2001).

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada üretilip incelenen blendin ana bileşeni olan PPS, Ticona firmasından temin edilen Fortron 1200L1 firma kodlu granül haldeki üründür. Kullanılan PPS'in mühendislik özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1. Fortron 1200L1 kodlu granül haldeki PPS malzemesinin mühendislik özellikleri

Özellik	Değeri (Birimi)	Test Standardı
Yoğunluk	1,35 (gr/cm ³)	ISO 1183
Akma Dayanımı	88 (MPa)	ISO 527
Akma Genlemesi	3,4 (%)	ISO 527
Eğme Dayanımı	141 (MPa)	ISO 178
Eğme Modülü	4000 (Mpa)	ISO 178

Çalışmamızda PPS'in mekanik özelliklerini iyileştirmek için kullanılan toklaştırıcı malzeme olan Lotader AX8900 Arkema Group firmasından temin edilen ve granül haldeki Etilen-Akrilik-Ester-Glisidil Metakrilat Terpolimer'dir. Lotader AX8900 bu ürünün ticari adıdır. Katkı olarak kullanılan Lotader AX8900 malzemesinin mühendislik özellikleri Tablo 2.2'te belirtilmiştir.

Tablo 2.2. Lotader AX8900 Adlı Granül Haldeki Ester-Glisidil Metakrilat Terpolimer'in Mühendislik Özellikleri

Karakteristik	Değeri	Test Metodu
Metil Akrilat Oranı	24 %Wt	FTIR (internal method)
Glisidl Metakrilat Oranı	8%Wt	FTIR (internal method)
Erime Akış İndeksi (190 °C/2,16 Kg)	6g/10min	ISO 1133 / ASTM D1238
Erime Noktası	65 °C	ISO 11357-3
Yoğunluk	0,94 G/Cm ³	ISO 1183 / ASTM D1505
Elastisite Modülü	<30 Mpa	ISO 178 / ASTM D790
Kopma Uzaması	1100 %	ISO 527-2 / ASTM D638
Kopmada Çekme Dayanımı	4 Mpa	ISO 527-2 / ASTM D638

2.2. Ekstrüzyon Ve Enjeksiyonlu Kalıplama Yöntemi İle Termoplastik Ve Termoplastik Esaslı Kompozit Malzeme Üretimi

PPS ve Lotaderle toklaştırılmış PPS kompozitlerin çekme ve esas kırılma işi (EKİ) test numunelerinin üretimi mikro ekstrüzyon cihazında karıştırma ve enjeksiyon cihazında kalıplama şeklinde yapılmıştır. Ekstrüzyon işlemi için Şekil 2.1' de görülen DSM XPLORE firması tarafından üretilmiş olan 15 ml'lik hazneye sahip çift vidalı mikro karıştırıcı (Micro-Compounder) kullanılmıştır.

Ekstrüzyon cihazı limitlerinde çalıştırıldığında sıcaklık kontrolünü sağlayan 9 adet termokapıda 400 °C sıcaklığı ve 250 d/dk maksimum hızı görebilmektedir. Bu cihaz besleme ağzından beslenen termoplastik malzemelerin eritilmesi ve karıştırılması işlemlerinin limitleri dahilinde istenilen parametrelerde yapılmasına olanak sağlar. Bu cihazda hazırlanan eriyik haldeki karışımın istenilen test numunesi üretimi için uygun kalıba basılması için ise yine DSM XPLORE firması tarafından üretilmiş olan 12 ml'lik kalıplara sahip enjeksiyonlu kalıplama (injection molding) cihazı kullanılmaktadır.



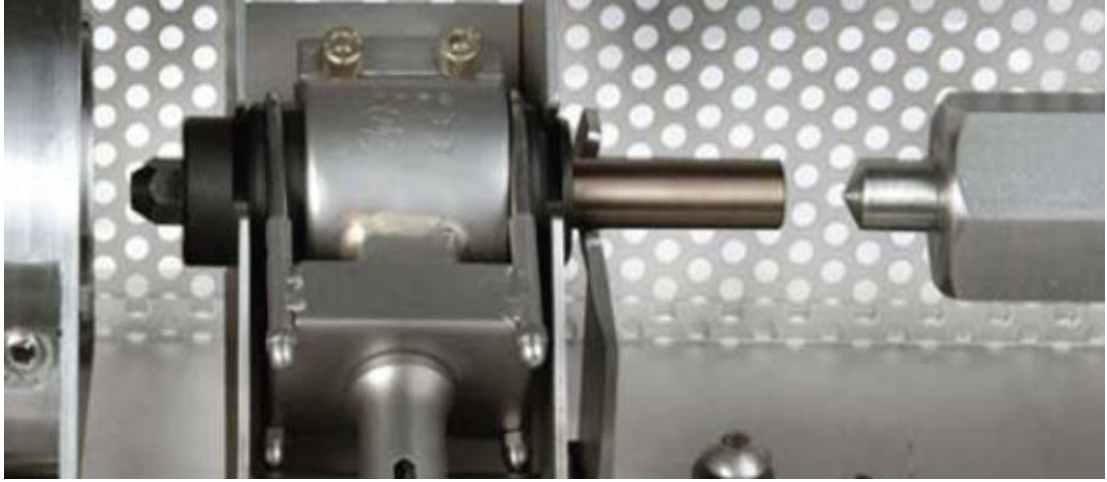
Şekil 2.1. DSM XPLORE ekstrüzyon cihazı (Şahin, 2013)

Ekstrüzyon cihazında kalıplanmaya hazır hale getirilen eriyik haldeki malzeme enjeksiyon cihazının transfer aparatıyla kalıba iletilmektedir. Taşınabilir olan bu aparat maksimum 400°C sıcaklığa ulaşabilir. Eriyik haldeki malzeme ekstrüzyon cihazından alınıp kalıplanacağı zaman, bu aparat elle alınıp mikro karıştırıcının çıkışına dayanır ve karıştırıcının vanası açılır. Malzeme transfer aparatının içine dolduktan sonra aparat enjeksiyon cihazı üzerindeki yuvasına yerleştirilir ve malzememiz maksimumda 200°C sıcaklığa ulaşabilen kalıba 16 bara kadar olan basınçlarla basılır. Şekil 2.2 enjeksiyon cihazını Şekil 2.3 ise transfer aparatını göstermektedir.



Şekil 2.2. DSM XPLORE enjeksiyon cihazı (Şahin, 2013)

Anlatılan yöntem ve cihazlarla üretime başlamadan önce üretilecek karışımda bulunan termoplastik malzemeler belirlenen miktarlarda tartılıp granüllerden oluşan fiziksel karışımlar hazırlanmıştır. Tartım işlemi için Şekil 2.4’te görülen A&D marka GR200 model hassas terazi kullanılmıştır.



Şekil 2.3. DSM XPLORE enjeksiyon cihazına ait transfer aparatı (Şahin, 2013)

Cihazlar çalıştırılmış enjeksiyon cihazının basınç uygulayabilmesi için gerekli olan gazların vanası açılmıştır. Açılan cihazlara üretim parametreleri girilmiş ve ısıtıcılar devreye alınmıştır. Enjeksiyon cihazının basıncı belirlenen parametrelere göre ayarlandıktanmıştır.



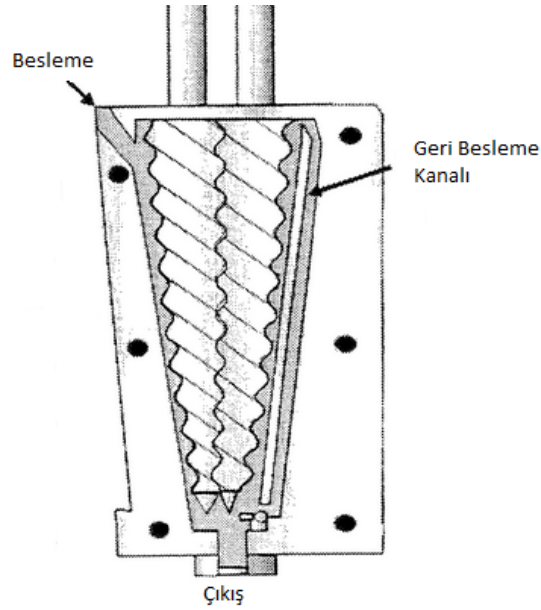
Şekil 2.4. A&D marka GR-200 hassas terazi (URL-3)

Tüm ekipman üretime hazır hale geldikten sonra hassas tartıda tartılarak hazırlanmış fiziksel karışımlar besleme hunisi aracılığıyla ekstrüzyon cihazına beslenmiştir. Besleme işlemi Şekil 2.5'te görülmektedir.



Şekil 2.5. Besleme hunisi

Ekstrüzyon cihazı, karıştırma işlemini yaparken vidaları aynı yönde dönmektedir. Vidalar cihaza beslenen malzemeyi dikey konumdaki karıştırma haznesinin altına doğru iter.



Şekil 2.6. Ekstrüder içindeki geri besleme kanalı (URL-4)

Burada bulunan geri besleme kanalından tekrar en üst kısma çıkan eriyik haldeki malzeme belirlenen süre boyunca sürekli olarak karıştırma işlemine maruz kalır. Ekstrüder içindeki malzeme akışı Şekil 2.6'daki şemada gösterilmiştir. Malzeme, karıştırma işlemi sonunda ekstrüzyon cihazının çıkışından transfer aparatına alınmıştır. Enjeksiyon cihazındaki yuvasına yerleştirilen transfer aparatının ağız kısmı kalıba yaslanır ve arka tarafındaki pistonla pnömatrik bir silindir aracılığıyla önceden ayarlanmış olan basınçta kuvvet uygulanarak malzemenin kalıba iletimi sağlanır. Bu işlem sonucunda yine önceden ısıtılmış fakat nispeten soğuk olan kalıbın şeklini alan malzeme, test numunesi (ürün) olarak elde edilmiştir. Son olarak simetrik iki parçadan oluşan konik kalıp segman pensesi ile açılarak test numunesi kalıptan çıkartılmıştır. Bu işlem Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Numunenin segman pensesiyle kalıptan çıkarılması

Bu üretimin yapılabilmesi için cihazlarda ayarlanması gereken parametreler cihaz kapasiteleri ve incelenecek olan malzeme dikkate alınarak belirlenmiştir. Bu parametreler Tablo 2.3'te belirtilmiştir.

2.2.1. Numunelerin kodlanması

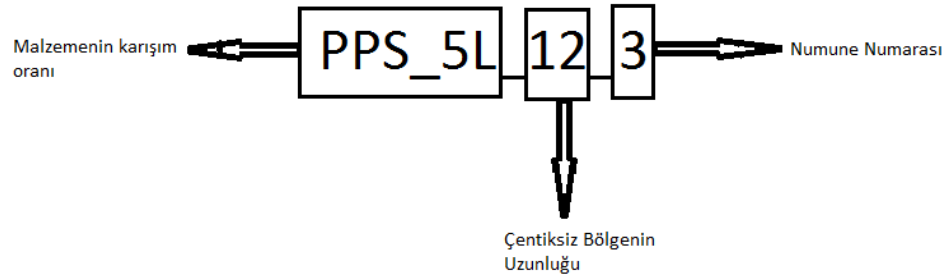
Üretilen EKİ metodu numunelerinin belirli bir düzene göre incelenmesi oluşabilecek herhangi bir karışıklığı önleyebilmek adına sistematik bir şekilde yapılmıştır. Bu düzeni sağlayabilmek adına her numune içeriğindeki Lotader miktarını, çentiksiz bölge uzunluğunu (L) ve numune numarasını belirten bir kodla kaydedilmiştir.

Örnek vermek gerekirse: PPS_14_1 kodu o numunenin saf PPS malzemeden üretilmiş olduğunu, çentiksiz alanın boyunun 14 mm olduğunu ve bu numunenin bu parametrelerdeki ilk numune olduğunu ifade etmektedir.

Tablo 2.3: Ekstrüzyon ve enjeksiyon üretim parametreleri

Cihaz	Parametre	Değer
Ekstrüzyon	Karıştırma Sıcaklığı (°C)	315
Ekstrüzyon	Karıştırma Devri (d/dk)	100
Ekstrüzyon	Karıştırma Süresi (s)	180
Enjeksiyon	Transfer Aparatı Sıcaklığı (°C)	315
Enjeksiyon	Kalıp Sıcaklığı (°C)	80
Enjeksiyon	Enjeksiyon Basıncı (bar)	10
Enjeksiyon	Ütüleme Basıncı (bar)	10
Enjeksiyon	Ütüleme Süresi (s)	3

PPS_5L_12_3 kodu ise numunenin kütlece %5 Lotader içeren karışımdan üretildiğini, çentiksiz alan boyunun 12 mm olduğunu ve bu numunenin üçüncü numune olduğunu belirtmektedir. Her bir karışım oranı ve L boyu için üçer adet numune üretilmiştir. Örnek kodlama Şekil 2.8’de görülmektedir.



Şekil 2.8. Örnek kodlama

2.3. Üretilen PPS Ve PPS-Lotader Karışım Malzemelerin Özelliklerinin İncelenmesi İçin Kullanılan Test Ve Analiz Metotları

2.3.1. Termal testler

2.3.1.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DTK) analizi

DTK cihazı teste tabi tutulan numunenin ısı kaybını veya emilimini sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçer ve kaydeder. Malzemelerin uygulanan sıcaklığa gösterdiği

tepki, o malzemenin saflığı, dayanımı ve yapısı gibi özellikler hakkında fikir sahibi olmamızı sağlar. PPS'e ve Lotader AX8900 ile hazırlanan karışımlara uygulanacak DTK testinin kriterleri yapılan literatür araştırmaları doğrultusunda belirlenmiştir. DTK testleri oda sıcaklığından başlayıp 20°C – 340°C arasında 5 °C/dk sıcaklık artış hızıyla uygulanmıştır. Test numuneleri 5-9 mg'lık numunelerin sızdırmaz alüminyum kaplara (lid-pan) konmasıyla hazırlanmıştır. Numunelerin bu test boyunca göstermiş olduğu değişimler bilgisayar ortamındaki test cihazı kontrol programı olan TA Universal Analysis programı ile takip ve kayıt edilmiştir. DTK testleri Şekil 2.9'da görülen TA Instruments firmasının üretmiş olduğu DSC Q200 cihazı ile yapılmıştır.

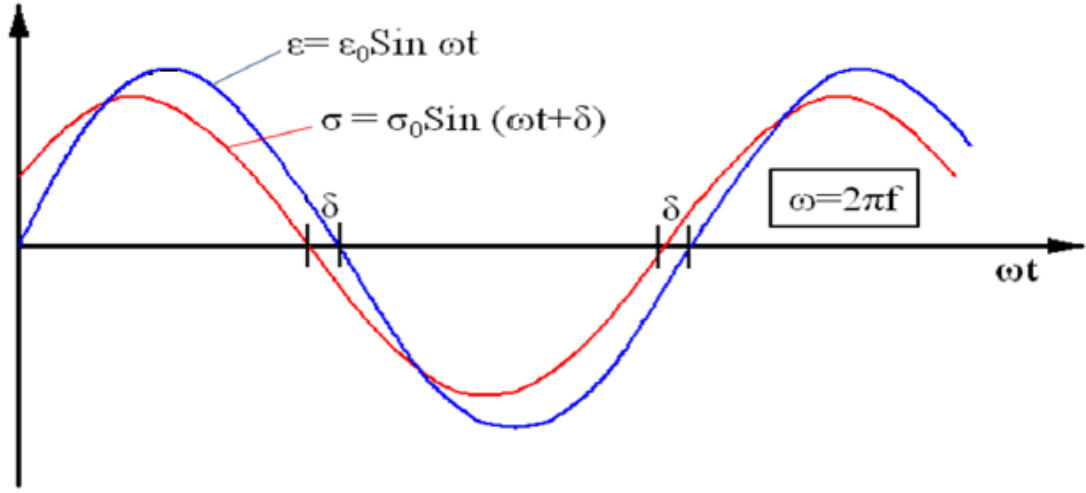


Şekil 2.9. TA Instruments Q200 test cihazı (Şahin, 2013)

2.3.1.2. Dinamik mekanik termal analiz (DMA)

Dinamik mekanik analiz malzemelerin üzerine belirlenen bir frekansta artıp azalan yük uygulayarak malzemelerin viskoelastik özelliklerini ölçen dinamik bir test yöntemidir. Bu testte genleme değişimleri zamanın periyodik bir fonksiyonu haline getirilerek ölçülür. Dinamik mekanik özellikler ölçülürken genlemeler kalıcı deformasyon oluşturmayacak boyutlarda sınırlandırılır. Bu genlemeyi oluşturan sinüs dalgalı gerilim eğer ideal elastik bir katıya uygulanırsa deformasyon ve genleme gerilimle birebir aynı fazda olur. Aynı gerilim viskoelastik bir katıya uygulanırsa

genleme ile gerilme arasında “ δ ” açısı kadar faz kayması gerçekleşir. Yani girdi ile çıktı arasında faz farkı oluşur. Bu faz farkı Şekil 2.10’da görülmektedir.



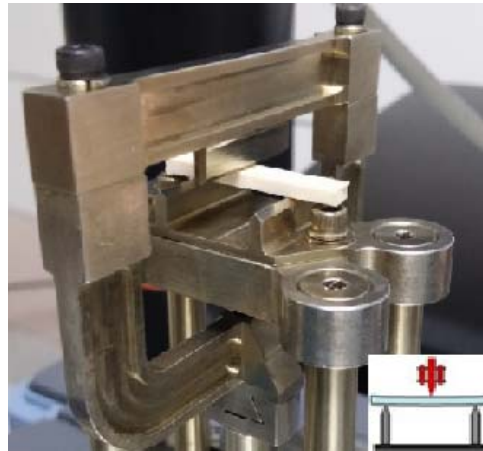
Şekil 2.10. DMA Testinde oluşan Faz Farkı

DMA ölçümleri sıcaklığa bağlı olarak temel özellik kabul edilen; polimerin ne kadar enerji depoladığını gösteren depo modülünü (E') ve polimerin ısı olarak enerji dağıtabilme kabiliyetini gösteren viskoz modülünü (E'') verir. Bunlardan E' malzeme rijitliğini ve E'' ise malzemenin enerji sönmleme kabiliyetini belirtir. Özetle DMA depo modül ile elastik (kayıp) modül (E' ve E'') arasındaki ilişkiyi ($\tan \delta$), frekansın, zamanın veya ısıtma hızının fonksiyonu olarak gösteren test metodudur.



Şekil 2.11. TA Instruments-DMA Q800 (Şahin, 2013)

Dinamik mekanik termal analizlerin yapılmış olduğu TA Instruments firmasının DMA Q800 tipi cihazı Şekil 2.11’de gösterilmiştir. Test, numune iki sabit destek noktası ile hareketli orta destek arasına yerleştirilerek, fırın içinde yapılır. Test için deney parametreleri; frekans, genlik ve sıcaklıktır. Numunenin tutucu çeneler arasına nasıl yerleştirildiği ve deney esnasında çenenin nasıl hareket ettiği Şekil 2.12’de gösterilmiştir. ISO standartlarında DMA testi numunesinin boyutları; 28x4x2 mm x mm x mm’dir. Deneyler üç nokta eğme modunda 25 °C – 150 °C aralığında 3 °C/dk ısıtma hızı ve 1 HZ frekansında yapılmıştır.



Şekil 2.12. Dinamik mekanik termal analizlerin yapıldığı 3 nokta eğme testi

2.3.2. Mekanik testler

2.3.2.1. Çekme testi

Her malzeme için; çekme testi sonucunda elde edilen kuvvet – uzama (veya gerilme-yüzde uzama) grafiği o malzemenin mekanik özelliklerini incelemek, statik yük altındaki mukavemetini ortaya çıkarmak adına çok önemli bir grafikdir. Çekme testi uygulanan en temel mühendislik testlerinden biri olmakla birlikte, deney sonucunda elde edilen malzemenin çekme ve akma dayanımları, elastik modülü, kopma uzaması, kesit daralması değerleri mühendislik hesaplarında doğrudan kullanılır. Çekme testi numuneleri silindirik veya levha olabilmekle beraber her ikisinin de kesiti kemik (dog-bone) şeklindedir (Yayla, 2001).

EKİ metodunun temelinde çekme testi olduğundan bu başlığın önemi çok büyüktür. EKİ testinin bir malzemeye uygulanabilir ve sonuçların geçerli kabul edilebilir olması için farklı L boylarına sahip çift kenardan çentikli çekme numunelerine uygulanan çekme testleri sonucunda çizilen kuvvet-uzama grafiklerinin, geometrik benzerlik taşıması şartı vardır (Barany ve diğ., 2010).

Üretilmiş olan çekme numuneleri ISO 527-2/5A standardına uygundur ve Şekil 2.13’de görülen “Shimadzu AG-X Universal Tester” cihazı ile test edilmiştir. Trapezium–X Programı aracılığı ile kumanda edilen cihazda 5 mm/dk çekme hızında testler uygulanmış ve yine aynı program kullanılarak veriler kaydedilmiştir.



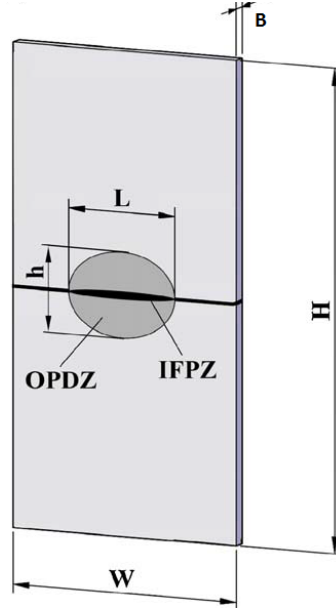
Şekil 2.13. Shimadzu
AG-X Universal
Tester

2.3.2.2. Esas kırılma işi metodu (EKİ)

Gevrek malzemelerin deformasyon mekanizmaları sünek malzemelere göre daha basit ve anlaşılır konumdadır. Gevrek malzemelerin çatlak ucu kırılması gerçekleşirken göstermiş olduğu plastik deformasyon yok denecek kadar azdır. Bu yüzden kırılma gerçekleşinceye kadar göstermiş olduğu davranışlar yaklaşık olarak Hooke Kanunu kapsamında kalmaktadır. Gevrek malzemelerin tokluğu gösterdikleri en yüksek dayanımla direkt bağlantılıdır. Herhangi bir akma göstermedikleri için çekme eğrileri maksimum noktasında son bulmaktadır ve toklukları da bu noktada biten grafiğin altında kalan alanla sınırlı kalmaktadır. Ancak sünek malzemelerde durum bundan farklıdır. Elastik sınırlarına kadar Hooke Kanunu'na göre tepki veren malzemenin dayanımı aktıktan sonra bir miktar düşer ancak kırılma gerçekleşmediği için grafik devam eder. Aynı maksimum noktaya kadar dayanım gösterebilen gevrek bir malzemenin çekme grafiğinin son bulunduğu noktadan sonra akma göstererek enerji emmeye devam eden sünek bir malzemenin tokluğu gevrek olana göre çok daha yüksek olacaktır. Ancak bu durumu anlaşılır hale getiren deformasyon mekanizmaları çok daha karmaşıktır. Bu sebeple sünek malzemelerin kırılma davranışlarını incelemek üzere farklı yöntemler geliştirilmiştir. Ancak tokluğun belirlenmesiyle ilgili testlerde numune hazırlığı başlı başına bir konudur. Çünkü testlerin yapıldığı numunelerin standardizasyonu sonuçları doğrudan etkilemektedir (Yılmaz, 2010).

Esas kırılma işi metodu (EKİ) sünek malzemelerin, gevrek malzemelere göre daha karmaşık olan ve plastik şekil değişimini de içeren kırılma mekanizmalarını açıklamak için kullanılan test metodlarından biridir. Uygulaması nispeten kolay olduğu için son yıllarda oldukça yaygınlaşmıştır (Yılmaz ve diğ., 2013). İlk kez Broberg tarafından ortaya atılan bu metotta çatlak ucundaki elastik olmayan bölgenin 2 farklı bölgeye bölünmesi önerilmiştir. Bu bölgeler kırılma olayının gerçekleştiği iç bölge ve plastik deformasyonun gerçekleştiği dış bölgelerdir. Böylece kırılma işi iç bölgede gerçekleşen çentiksiz bölge boyunca kırılmaya harcanan iş ve hemen bu bölgenin dışındaki bölgede farklı deformasyon mekanizmalarına harcanıp plastik şekil değişimine sebep olan iş olmak üzere ikiye bölünmüştür Bu işlerin ilkinde esas kırılma işi, ikincisine ise esas olmayan kırılma işi denmiştir. Bu yöntemle test edilen düzlem gerilme altındaki metaller, polimerler ve diğer numunelerden elde edilen

sonuçlar göstermiştir ki numunelerin tokluğunun incelenmesinde EKİ geçerli ve kullanışlı bir metottur. şekil 2.14 i kırılma işlemi bölgesi (IFPZ) ve dış plastik deformasyon bölgeleri (OPDZ) gösterilmiştir (Barany ve diğ. 2010).



şekil 2.14. EKİ numunesi üzerinde i kırılma işi bölgesi ve dış plastik deformasyon bölgesi

Teori;

Denklem (2.1); toplam kırılma işi W_f 'nin, W_e ve W_p olarak ikiye bölünmesinin matematiksel ifadesidir. Burada W_e esas kırılma işi olarak adlandırılır. Kırılma işinin gerçekleştiği, i kırılma işi bölgesinde harcanan enerjidir. W_e çatlak direnci parametresi olarak kabul edilir ve kırılma tokluğunun ifadesi sayılır. W_p ise esas olmayan kırılma işi veya plastik deformasyon işi olarak adlandırılır. Dış plastik deformasyon bölgesinde harcanan enerjidir (Lach ve diğ., 2005).

$$W_f = W_e + W_p \quad (2.1)$$

Çatlağın bir yüzeyde meydana gelerek kırılmaya dönüştüğü düşünülürse W_e iki boyutlu bir yüzeyde harcanan enerjidir. Yani kırılma düzlemine bağlıdır. Plastik şekil değişimi işi ise kırığı çevreleyen bir hacimde meydana gelmektedir. Yani W_p üç

boyutlu bir hacimde harcanan enerjidir. Bu durumda Denklem (2.1) , Denklem (2.2) halini alır;

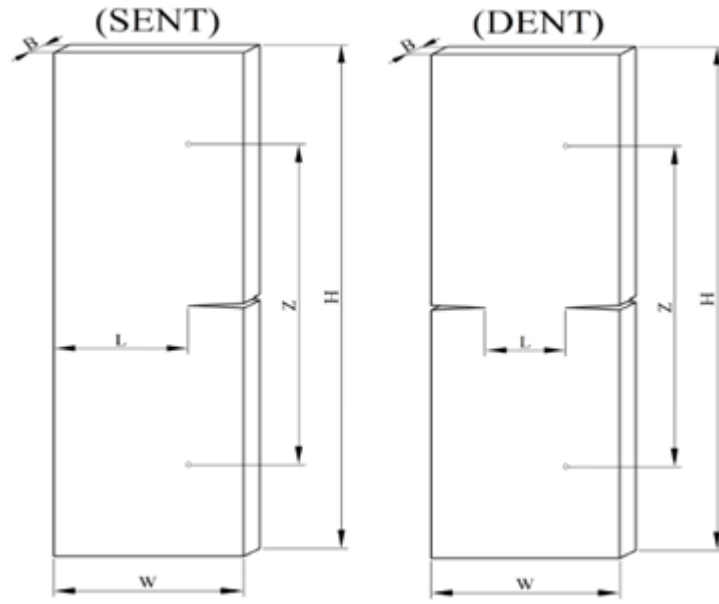
$$w_f = W_f/LB = w_e + w_p V_p(L; B)/LB \quad (2.2)$$

Denklem (2.2)'nin terimlerinden $w_e=W_e/BL$, $w_p= W_p/BL^2$ ve $V_p(L; B)$ de plastik deformasyon bölgesinin hacmidir. BL^2 ve $V_p(L; B)$ birbirine bağlıdır ve aralarındaki bağıntı sabiti L boyundan bağımsız bir β değeridir. Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda eşitlik en son Denklem (2.3)'teki hale gelir.

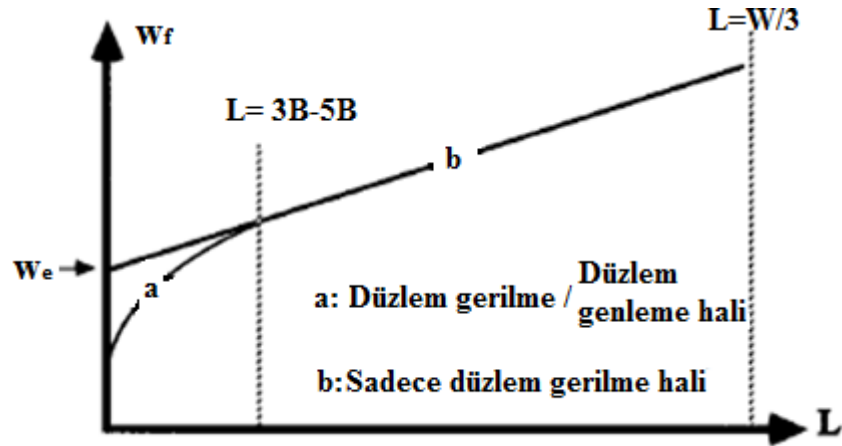
$$w_f = w_e + \beta w_p L; \quad (2.3)$$

Bu formülde w_e birim alana bölünmüş kırılma işi yani spesifik esas kırılma işidir ve w_p birim hacimde harcanan enerji yani spesifik plastik deformasyon işi veya spesifik esas olmayan kırılma işidir. βw_p değeri, $w_f -L$ verileri kullanılarak çizilen lineer grafiğin eğimini vermektedir. L test edilen numunedeki çentiksiz bölgenin (çentikler arası mesafe) uzunluğudur. β değeri L boyundan bağımsız ancak plastik deformasyon gösteren hacimle orantılı olduğu için plastik deformasyon bölgesinin şekline göre değişkenlik gösteren bir sabittir. β değeri plastik deformasyonun aldığı şekle göre sırasıyla dairesel, eliptik ve paralelkenar için, $\beta= \pi/4$, $\beta = \pi h/4L$, $\beta= h/2L$ olarak belirlenmiştir (Barany ve diğ., 2010), (Williams ve Rink, 2007).

Toplam kırılma işi W_f sünek malzemeler için bir belirleyicilik sağlamamaktadır. Ancak birim alanda harcanan iş olan spesifik esas kırılma işi olan w_e belirli bir kalınlıktaki numuneler için malzeme sabitidir. Bu değer bulunması için farklı L boylarına sahip numunelere çekme testi uygulanmaktadır. EKİ test numuneleri tek kenardan çentikli (single edge notched tension-SENT) veya çift kenardan çentikli (double edge notch tension-DENT) olabilmektedir. Bu çalışmada tek kenardan çentikli numunelerde deney sırasında çarpılma görülebildiği için daha sağlıklı sonuçlar elde edebilmek adına çift kenardan çentikli numune kullanılması uygun görülmüştür. Şekil 2.15'de DENT ve SENT numunelerin örnek birer çizimi bulunmaktadır.



Şekil 2.15. EKİ testlerinde kullanılan SENT ve DENT numuneler

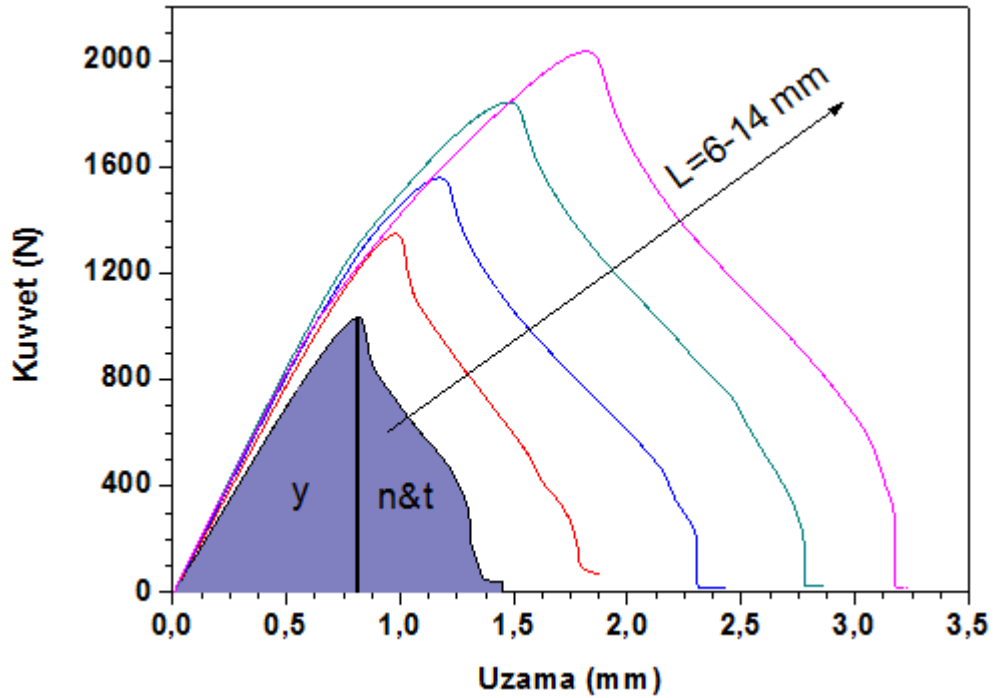


Şekil 2.16. Spesifik Kırılma işi-L grafiği

Çekme deneyi uygulanan DENT numunelerin deney sonucunda çizilen grafiklerinin altında kalan alan toplam kırılma işini vermektedir. Bu işin Şekil 2.15'de görülen $L \times B$ alanına bölünmesiyle farklı L boylarına sahip numuneler için spesifik toplam kırılma işleri hesaplanır. Hesaplanan noktalar üzerinden çizilen ortalama değer doğrusunun kırılma işi eksenini kestiği nokta o malzemenin o kalınlık (B) için olan spesifik esas kırılma işi değerini verir. Bu doğrunun eğimi ise βw_p yani spesifik olmayan kırılma işini belirtmektedir. Buradan çıkan sonuç şudur: bu doğrunun eğimi arttıkça malzemenin sünekliği artmaktadır.

EKİ yöntemiyle yapılan çalışmaların kabul görebilmesi için bazı ön şartlar vardır. Bunlar;

- Çatlak ilerlemesine L boyunca akma öncülük etmelidir.
- Farklı L boyları için yapılan aynı deneyler benzer grafikler vermelidir. (örneğin farklı L boylarının kuvvet-uzama eğrileri Şekil 2.17’de olduğu gibi geometrik olarak benzer olmalıdır.)
- Düzlem gerilme durumu sağlanmalı ve dış plastik deformasyon bölgesi (OPDZ) L boyu tarafından kontrol edilmelidir. (Barany ve diğ., 2010)



Şekil 2.17. Farklı L Boyları İçin Benzer Karakterli Yük- Uzama Eğrileri

Bu ön şartların sağlanabilmesi için ise;

- Öncelikle dış deformasyon bölgesinin numune sınırları tarafından değil de L boyu tarafından kontrol edilebilmesi için L boyu numune genişliğinden (W) yeterince küçük olmalıdır. Bu şartın sağlandığı durum önceki çalışmalarda $L \leq W/3$ olarak belirlenmiştir.

- L boyunca olması gereken akma, çatlak ilerlemeye başlamadan önce olursa dış plastik defromasyon bölgesinin büyüklüğü L tarafından sınırlandırılmamış olur. Çatlak ilerlemeye başlamadan önce akmanın tam olarak sağlanması şartı $L \leq 2r_p$ olmasıdır. Burada ki r_p çatlak ucu plastik bölgenin yarıçapıdır. Bu değer Denklem (2.4)'te verilmiştir.

$$2r_p = 1/\pi (Ew_e/\sigma_y^2) \quad (2.4)$$

- Eğer çentikler arası mesafe (L değeri) numune kalınlığına (B) göre yeterince büyük değilse, L boyunca oluşan gerilme durumu özellikle küçük L boyları için saf düzlem gerilme yerine, düzlem gerilme / düzlem genleme karışık modu halini alır. Bunun sonucunda ise spesifik kırılma işi ve spesifik olmayan kırılma işi Şekil 2.16'da gösterilen lineer dışı durum ortaya çıktığı için L'ye bağımlı hale gelir. Bu durumu engellemek adına $L \geq 3B-5B$ olması gerektiği sonucu önceki çalışmalardan çıkarılmıştır (Arkhireyeva ve diğ., 1999).

Tüm bu koşullar göz önünde bulundurulduğunda ise EKİ numuneleriyle ilgili Denklem (2.5) ortaya çıkmaktadır;

$$3B-5B \leq L \leq (2r_p, W/3) \quad (2.5)$$

- Boyut sınırlaması ortaya çıkmaktadır (Arkhireyeva ve diğ., 1999). Bu durum Şekil 2.16'da gösterilmiştir.

r_p değerini veren Denklem (2.4)'te "E" değeri malzemenin elastik modülü " σ_y " değeri ise tek eksenli yüklemde malzemenin akma gerilmesidir. Maksimum yükün L bölgesindeki kesit alanına bölünmesiyle bulunan maksimum net kesit gerilmesi L'den bağımsız olmalı ve " $m \sigma_y$ " şeklinde bir sabit sunmalıdır. Burada ki "m" plastik akış kısıtlama faktörüdür ve tek kenardan çentikli numuneler için "1", çift kenardan çentikli numuneler için ise "1,15" tir. Bu değer küçülen L boyu ile artar ve bunun sonucunda elde edilen EKİ sonuçları geçerliliğini yitirir.

EKİ yönteminde L boyunca akma görülmesi durumunda "Kuvvet - Şekil Değişimi" (F-x) grafiğindeki ani yük düşüşüne dayanan enerji bölümü kullanılmaktadır. Şekil 2.18'de görülen enerji bölümleniminin matematiksel ifadesi Denklem (2.6)'da gösterilmiştir;

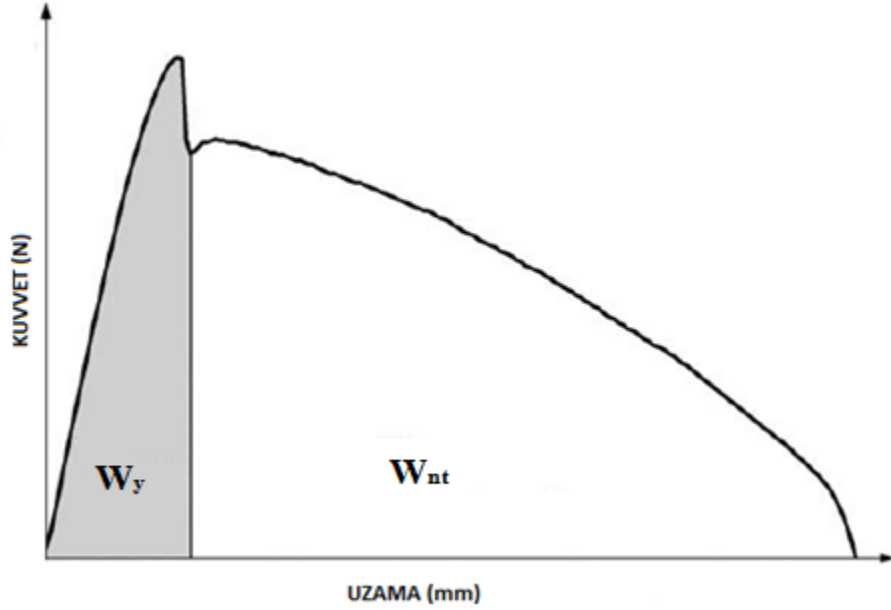
$$W_f = w_e + \beta w_p L = w_y + w_{nt} \quad (2.6)$$

Bu ifadedeki terimler ise Denklem (2.7) ve (2.8) de görülen hali alır;

$$w_y = w_{e,y} + \beta_y w_{p,y} L \quad (2.7)$$

$$w_{nt} = w_{e,nt} + \beta_{nt} w_{p,nt} L \quad (2.8)$$

şeklinde ifade edilmektedir.



Şekil 2.18. Ani yük düşüşüne dayanan enerji bölümü

2.3.3. Morfolojik testler

2.3.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (TEM) ile inceleme

Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Görüntüleme Sistemi ve Numune Hücresi olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine

odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan tarayıcılar, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasında oluşan etkileşim SEM incelemesinde görüntü elde etmenin temelidir. Yüksek enerjili demet elektronlar ile numune atomlarının dış yörünge elektronlarının elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (seconder electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır (URL-2, 2015).

Bu çalışmada incelenen numunelerin mekanik testleri bittikten sonra kırılma yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu yöntemi ile incelenmiştir. Bu incelemenin yapıldığı cihaz masa üstü bir JEOL JSM-6060 modelidir. Bu cihaz Şekil 2.19'da görülmektedir.

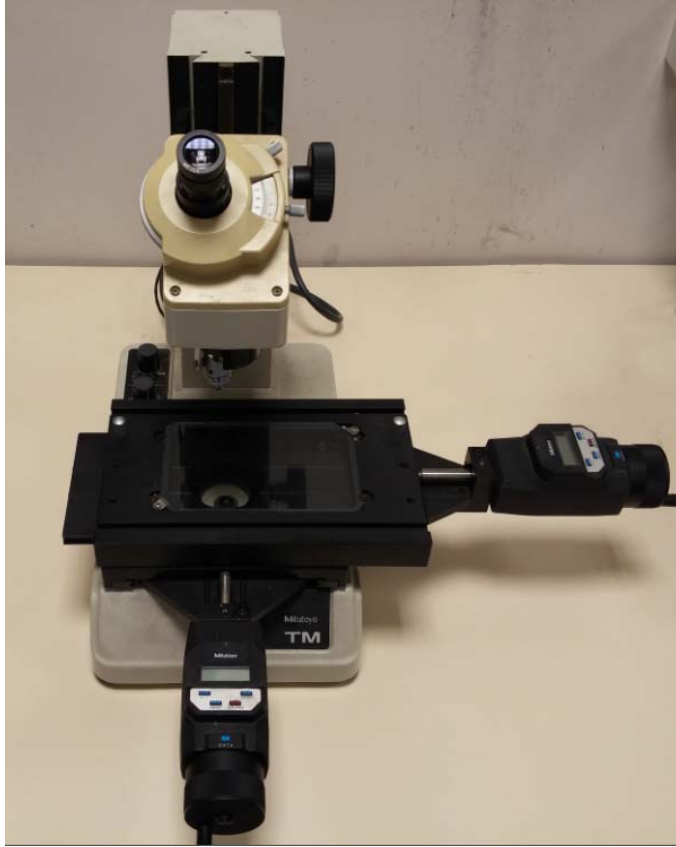


Şekil 2.19. JEOL JSM-6060 model taramalı elektron mikroskobu

2.3.3.2. Mikroskop ile makro inceleme

Optik mikroskoplar uzun yıllardır makro morfolojik incelemeler için kullanılan cihazlardır. Farklı merceklerin kullanılmasıyla farklı oranlarda büyütülmüş görüntülerin elde edilebildiği cihazlar olan mikroskoplar tablalarına entegre edilen kumpaslar sayesinde numuneler üzerinde hassas boyut ölçümlerine de olanak sağlamaktadırlar.

EKİ testi uygulanan numunelerin L boyları, çentik uçları arasındaki mesafe ölçülerek belirlenebilir. Birim alanda harcanan ışın hesaplanabilmesi açısından kritik öneme sahip bu ölçümler Mitutoyo firmasının TM model mikroskobu kullanılarak yapılmıştır. Bu ölçümler dijital kumpaslar sayesinde 1/100 mm mertebesi hassasiyetinde yapılabilmektedir. Şekil 2.20’de dijital kumpaslı bu mikroskoba ait bir fotoğraf verilmiştir.



Şekil 2.20. Mitutoyo TM dijital kumpaslı optik mikroskop

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Poli(fenilen sülfid) (PPS), polimerlerden istenen ısı ve kimyasal stabilizeyi ve boyutsal hassasiyeti sağlayan bir termoplastik olduğu için endüstride kendine geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Bu özellikler yanında sağladığı yüksek mekanik özelliklerle de dikkat çeken PPS özellikle otomotiv ve uzay sektörlerinde tercih edilen bir malzemedir. Sağladığı bir çok avantajın yanında kullanım alanlarını daraltan en önemli faktör olan düşük tokluk değeri PPS'in gevrek kırılmasına sebep olmaktadır. Mühendislikte istenmeyen bir durum olan gevrek kırılma herhangi bir belirti vermeksizin hasara sebep olduğu için önlem almaya fırsat tanımaz. Bu yüzden endüstride mal ve can güvenliğini tehlikeye sokan bir sorundur ve sebep olduğu hasar yüksek maliyetler ortaya çıkarabilmektedir.

Toklaştırma çalışmaları sonucunda sünek hale gelen PPS – Lotader karışımlarının kırılma hasarını incelemek için son yıllarda yaygınlaşmış olan esas kırılma işi metodu (essential work of fracture) kullanılmıştır. Esas kırılma işi metodu için hazırlanmış olan çift taraftan çentikli numunelere çekme testi uygulanmıştır. Çekme testleri sonucu elde edilen veriler PPS'in ve hazırlanan karışımların esas kırılma işi metoduna uygun olup olmadığını belirlemek amacıyla grafikler çizilerek incelenmiştir.

Fortron 1200L1 ve Lotader AX8900 kullanılarak üretilen ve sonrasında frezede farklı L boylarında işlenip çentik açılan test numuneleri; “Shimadzu AG-X Universal Test Cihazı” nda 2 mm/dk sabit çekme hızında teste tabi tutularak hasara uğratılmıştır. Tüm malzemelerin yük-uzama grafikleri çizilmiş ve çıkan sonuçlar esas kırılma işi metodu kriterleri çerçevesinde incelenerek malzemelerin yöntemine uygunluğu irdelenmiştir. Esas kırılma işi metodu kapsamında belirli bir kalınlık için malzeme parametresi kabul edilen esas kırılma işi ve esas olmayan kırılma işi (esas plastik deformasyon işi) grafikleri çizilmiştir. Lotaderin tokluğa etkisini belirlemek amacıyla farklı oranlarda Lotader katılmış karışımlara ait yük-uzama eğrileri aynı

grafikte gösterilmiştir. Gerilme halinin (düzlem gerilme veya düzlem genleme) incelenmesi için σ_n -L grafikleri çizilmiştir.

3.1. Üretilen PPS Ve PPS-Lotader Karışım Malzemelerin Kırılma Davranışının EKİ Yöntemi İle İncelenmesi

3.1.1. PPS'in kırılma davranışının EKİ yöntemi ile incelenmesi

Farklı L uzunluklarında ki numunelerin çekme testi sonucu elde edilen dayanım değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1'de görüldüğü üzere PPS malzemesinin kırılma davranışını belirlemek üzere 5 farklı L boyu belirlenmiştir. Her bir L boyu için üçer adet numune üretilmiştir. PPS-12-3 ve PPS-14-3 kodlu numunelerin test sonuçları ise tutarsız oldukları sebebiyle kırmızıyla belirtilmiştir.

Tablo 3.1 incelendiğinde görülecektir ki PPS-12-3 ve PPS-14-3 kodlu numuneler aynı L boyundaki numunelere ve diğer tüm numunelere göre daha yüksek akma enerjisi absorbe etmiş ve daha yüksek kopma uzaması göstermiştir. Ancak tutarsız olan bu veriler numune hazırlığı aşamasında ya da test sırasında yapılmış bir hatanın göstergesidir. Bu sebeple bu veriler geçersiz kabul edilmiştir.

Bu tabloda yer alan gerçek L boyu değerleri optik mikroskop yardımı ile ölçülmüştür. Gerçek L değerlerinin teorik değerlerden çok uzak olmadığı görülmektedir. Diğer tüm veriler ya çekme testi cihazından direkt alınmış ya da cihazdan alınan veriler yardımıyla hesaplanarak bulunmuştur.

Tablo 3.1. Saf PPS numunelerin dayanım değerleri

Numune	Çekme Kuvveti P_{max} (N)	Kopma Uzaması (Mm)	Akma Enerjisi (Wy) J	Kırılma Enerjisi (Wf) J	Gerçek L Boyu (Mm)
PPS_6_1	1073,841	0,78	0,4263	0,4316	6,18
PPS_6_2	1054,754	0,78	0,4155	0,447	5,97
PPS_6_3	1104,457	0,81	0,4604	0,4645	6,07
PPS_8_1	1261,794	0,83	0,5415	0,5424	8,06
PPS_8_2	1182,046	0,74	0,4365	0,4373	8,13
PPS_8_3	1313,337	0,86	0,572	0,5728	8,12
PPS_10_1	1355,313	0,85	0,6075	0,6084	10,23
PPS_10_2	1492,033	0,97	0,7986	0,7993	10,01
PPS_10_3	1486,2	0,88	0,6742	0,6749	9,98
PPS_12_1	1447,981	0,80	0,579	0,5797	12,05
PPS_12_2	1501,827	0,84	0,6376	0,6384	12,06
PPS_12_3	1537,129	1,76	0,9138	1,4051	11,42
PPS_14_1	1693,926	1,02	0,9252	0,9262	13,54
PPS_14_2	1824,269	1,07	1,0731	1,074	13,88
PPS_14_3	1939,101	2,16	1,5577	2,2803	13,65

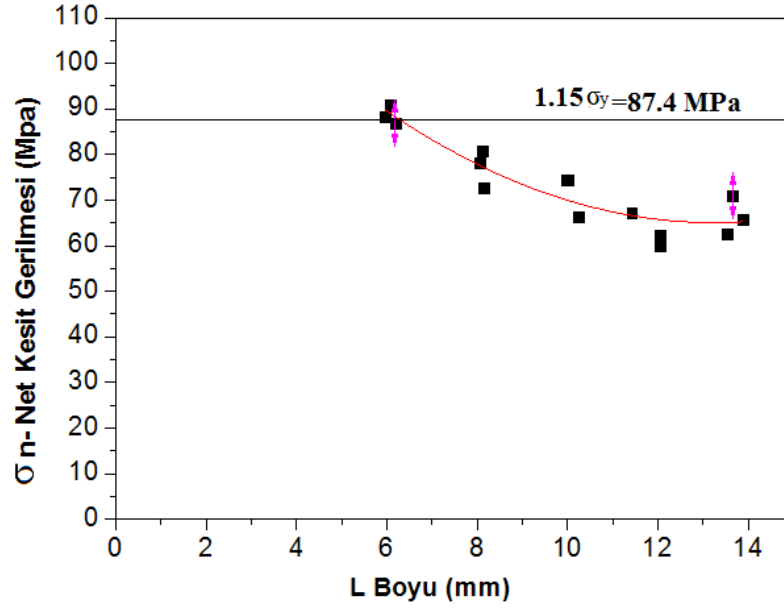
P_{max} değeri, yük-uzama grafiklerinde görülen maksimum değeri ifade etmektedir. EKİ metoduna uygunluk kriterleri çerçevesinde incelenmesi gereken σ_n değeri, bu değer B.L değerine bölünmesiyle elde edilir. P_{max} değeri artan L boyu ile birlikte doğal olarak artmaktadır. Çentik ucu plastik bölge numune geometrisi tarafından sınırlandırılmadan serbestçe büyüyebilmelidir. Bunun gerçekleşip gerçekleşmediğinin tespitini yapmanın en iyi yolu da net kesit gerilmesinin L boyu ile değişiminin gözlenmesidir (Karger-Kocsis ve diğ., 1997). Düzlem gerilme durumunun sağlanmasının şartı net kesit gerilmesinin σ_y değerinin altında kalmasıdır (Arkhireyeva ve diğ., 1999). Şekil 3.1’ de görülen PPS’ e ait net kesit gerilmesinin L boyuna bağlı değişimini gösteren grafikte L boyu 6 mm olan numunelerin bu şartı sağlamadığı görülmektedir. Bu grafik tek başına, 6 mm L boyuna sahip PPS numuneleri çalışma dışı bırakmak için yeterlidir. σ_y değeri çekme testlerinden elde edilen değerdir. Bu değer DENT numuneler için $m=1.15$ katsayısıyla çarpılmıştır.

Artan L boyuna rağmen neredeyse hiç artmayan kopma uzaması değeri dikkat çekmektedir. Kopma uzaması numunelerin kopma anındaki uzama miktarıdır. EKİ

teorisine göre artan L boyuyla birlikte artma göstermesi gerekmektedir. Ancak Tablo 3.1' deki veriler incelendiğinde kopma uzamasında gözlenen farkların sürekli artış şeklinde olmadığı görülmüştür.

Yine EKİ teorisine göre akma enerjisi yük-uzama grafiklerinde maksimum yüke kadar olan bölgenin alanı, toplam kırılma enerjisi ise bu grafiğin altındaki toplam alandır. Bu alanların aynı büyüklükte olması (toplam kırılma enerjisi (W_f) ile akma enerjisinin (W_y)) bu numunelerin akma davranışı sergilemediğini, çekme kuvvetine ulaştıktan sonra koptuğunu ispatlamaktadır. Bu değerlerin artan L boyuyla birlikte artış göstermesi, kırılmaya zorlanan alanın artması sebebiyle doğaldır ancak EKİ metoduna uygunluğun bir ispatı değildir. Aslında bu veriler bile PPS malzemesinin EKİ metoduna uygun olmayan, gevrek bir malzeme olduğuna işaret etmesine rağmen soru işareti bırakmamak adına diğer kriterlerinde incelenmesine karar verilmiştir.

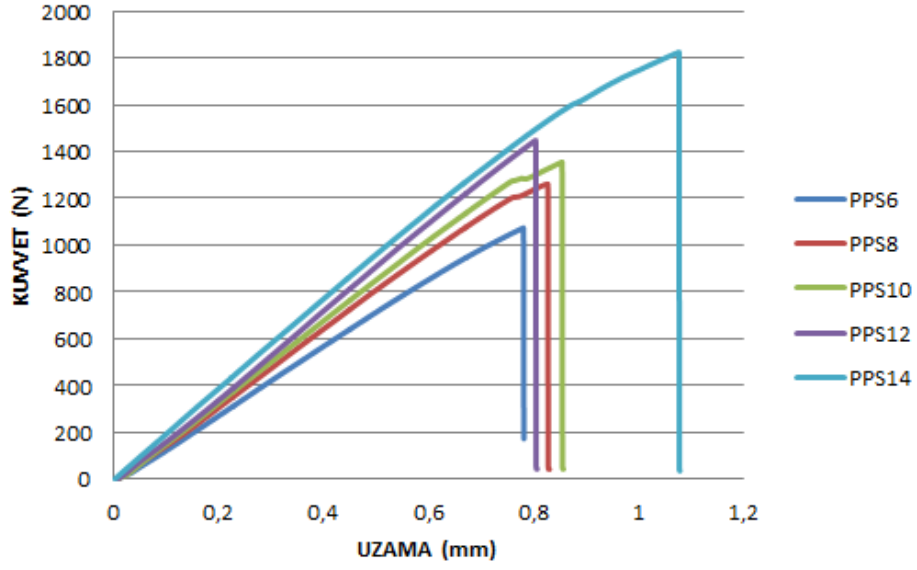
EKİ metodunun bir malzemeye uygulanabilirliğini incelemeye sonraki adım farklı L boyları için elde edilen yük-uzama grafiklerinin geometrik benzerlik göstermesidir. Her bir numuneye uygulanan çekme testleri sonucunda elde edilen veriler kullanılarak yük-uzama grafikleri çizilmiştir. Her bir L boyundan rastgele bir numuneye ait yük-uzama grafiğinin yer aldığı karşılaştırma grafiği Şekil 3.2'de görülmekte ve bu benzerliği doğrulamaktadır. Ancak L=12 mm için çizilmiş olan eğri göstermektedir ki artan L boyu toplam kırılma işinin artmasını sağlamamıştır. Şekil 3.2 göstermektedir ki farklı L boylarına sahip numuneler için ortaya çıkan yük-uzama grafikleri geometrik olarak benzerdir. Bu durum test edilmiş her L boyu için çatlak oluşumunun düzlem gerilme durumunda meydana gelmesinin sonucudur (Yılmaz, 2010), (Gong ve diğ., 2005), (Akhireveya ve Ashemi, 2002).



Şekil 3.1. PPS numuneler için net kesit gerilmesinin L boyu ile değişimi

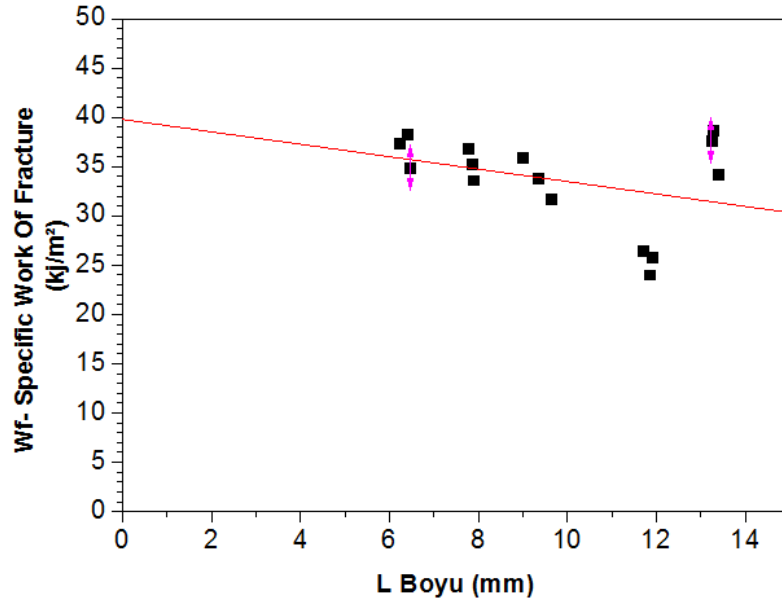
Teoride anlatıldığı üzere EKİ metodunun uygulanabilmesi için istenen bir diğer kriter, yük-uzama grafiklerinde belirgin bir yük düşüşü görülmesidir. Bu düşüş çatlak ilerlemeye başlamadan önce L uzunluğu boyunca akma oluştuğunun göstergesidir. Toplam kırılma işi bu yük düşüşüne dayanarak akma için gereken iş ve boyun verme-yırılma için gereken iş olmak üzere ikiye bölünür. Ancak PPS numunelerin yük-uzama grafiklerinden görüldüğü üzere bu malzeme gevrek davranmış ve P_{max} noktasında kopmuştur.

Bu aşamaya kadar PPS' in göstermiş olduğu gevrek karakter EKİ metodunu bu malzeme için uygulanamaz kılmaktadır. Elde edilen verilerle bir EKİ grafiği çizmeye kalktığımızda ortaya, artan L boyuna rağmen spesifik toplam kırılma işinde bu artışla orantılı bir artış göremediğimiz ve eğimi negatif olan bir EKİ grafiği çıkmaktadır. Bu grafik Şekil 3.3' de görülmektedir.



Şekil 3.2. PPS Numunelere Ait Yük-Uzama Grafikleri

Denklem 3'te belirtildiği üzere " β_{w_p} " değeri EKİ grafiğinin eğimidir. " β " değeri hiçbir koşulda negatif olmamasına karşın " β_{w_p} " değerinin negatif olması " w_p " değerinin negatif olması anlamına gelmektedir ki; böyle bir şey mümkün değildir. EKİ grafiğinin negatif eğimli çıkması ve artan L boyuna rağmen spesifik toplam kırılma işinin artmaması PPS için bu metodun uygulanabilir olmadığına en kesin kanıttır. PPS numunelerin EKİ grafiği Şekil 3.3' da görülmektedir.

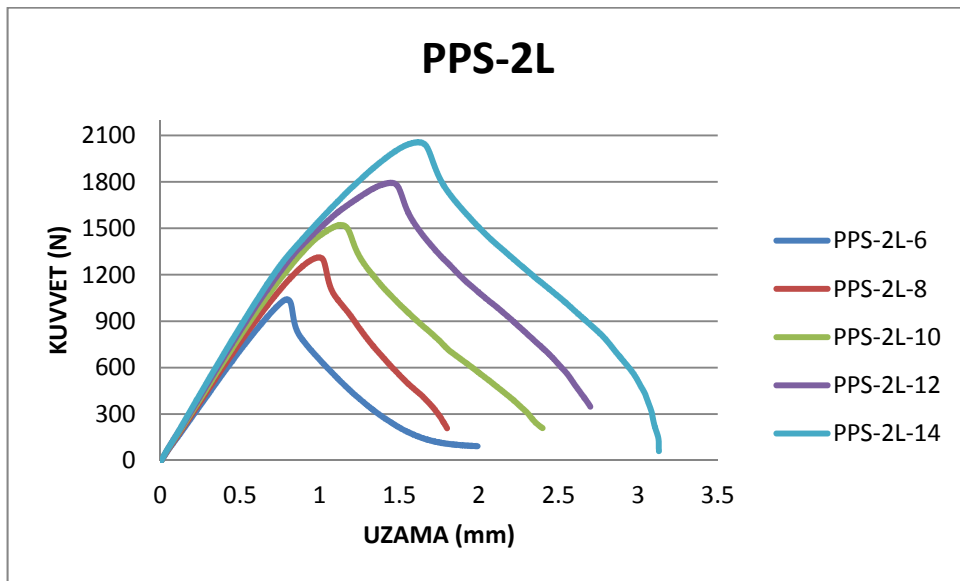


Şekil 3.3. PPS Numunelerin EKİ Grafiği

3.1.2. PPS- Lotader karışımlarının kırılma davranışının EKİ yöntemi ile incelenmesi

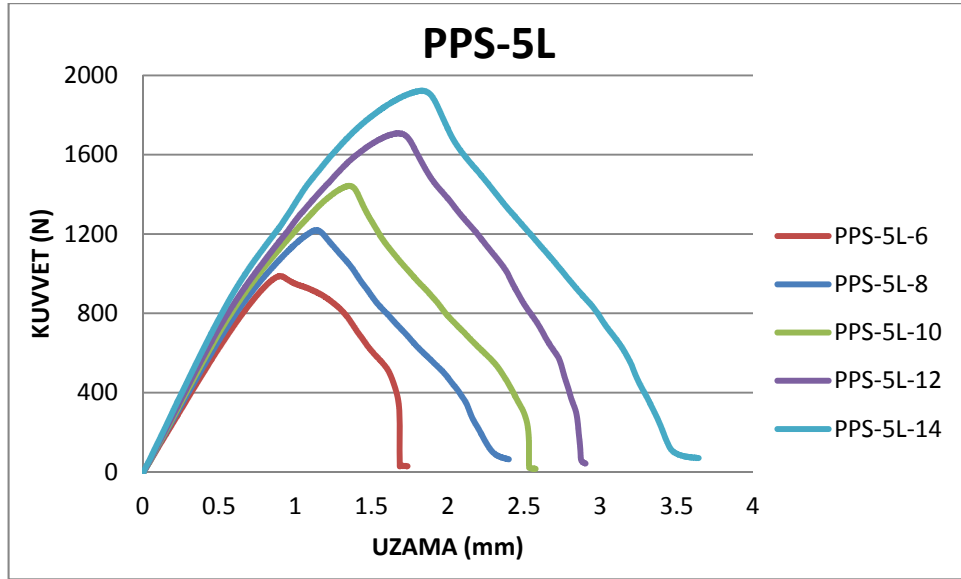
Şekil 3.4 - 3.6'da görüldüğü üzere %2, 5 ve 10 oranında Lotader içeren EKİ numunelerinin yük-uzama grafikleri görülmektedir. Bu numunelere ait grafiklerde görülmektedir ki EKİ'nin uygulanabilirliği için ön şartlardan biri olan grafiklerin geometrik benzerliği sağlanmaktadır. Bu eğrilerde geometrik benzerlik yanında istenen bir diğer kriterde P_{max} değerinden sonra belirgin bir yük düşüşü görülmesidir (Chen ve diğ., 2004), (Barany ve diğ., 2003). Bu kriter EKİ'nin uygulanabilirliğini belirlemez ancak EKİ yönteminde toplam kırılma işi bu yük düşüşüne dayanarak akma için gereken iş (w_y) ve boyun verme-yırtılma için gereken iş (w_{nt}) olarak ikiye bölünür. Fakat söz konusu grafiklerde böyle bir düşüş görülmemektedir.

Belirgin yük düşüşü istenen bir kriter olsada malzeme, deney parametreleri, üretim parametreleri ve bu aşamalarda gözden kaçan bir hata bu düşüşe engel olabilir (Wang ve diğ., 2005), (Yılmaz, 2010). Hatta kullanılan deney numunelerinin SENT veya DENT tipi olması bile bu durumu etkilemektedir. SENT tipi numunelerin belirgin akma göstermediği bazı çalışmalarda görülmüştür (Yılmaz, 2010). Bu tez çalışmasında numunelerin P_{max} noktasında akmaya uğradığı kabul edilmiş, hesaplama ve incelemeler bu kabule göre yapılmıştır.



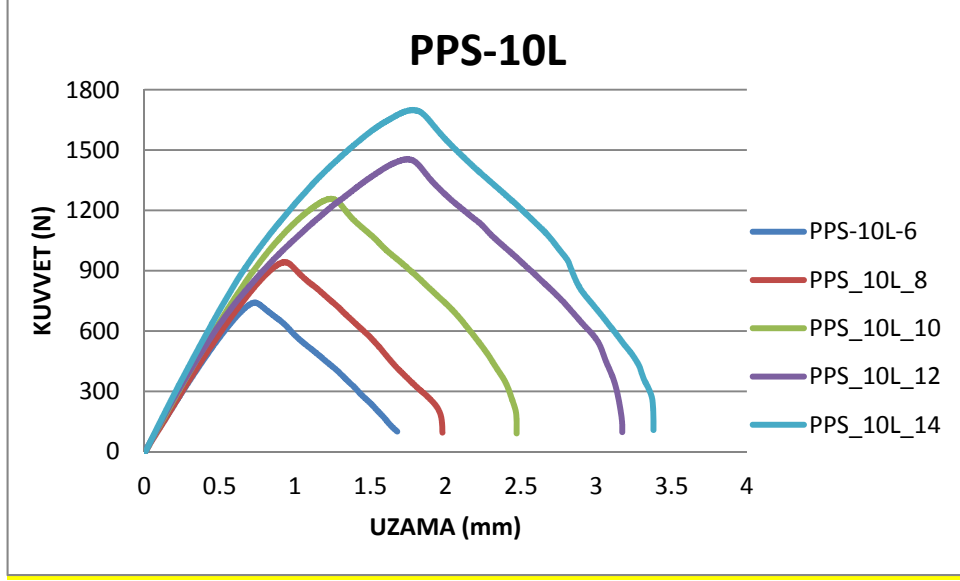
Şekil 3.4. 2 Wt% Lotader İçeren EKİ Numunelerinin Yük-Uzama Eğrileri

L boyunun artmasıyla birlikte ona paralel artış gösteren kopma uzaması değeri Şekil 3.4 - 3.6'de saf PPS grafiğiyle aradaki fark olarak göze çarpmaktadır. EKİ teorisine göre artan L boyuyla birlikte kopma uzamasının artma göstermesi gerekmektedir. EKİ'nin uygulanabilirliği için gerek şartların sağlanmasının bir sonucu olan bu durum 2% Lotader takviyesinden itibaren Lotader içeren karışımların hepsinde sağlanmaktadır.



Şekil 3.5. 5 Wt% Lotader İçeren EKİ Numunelerinin Yük-Uzama Eğrileri

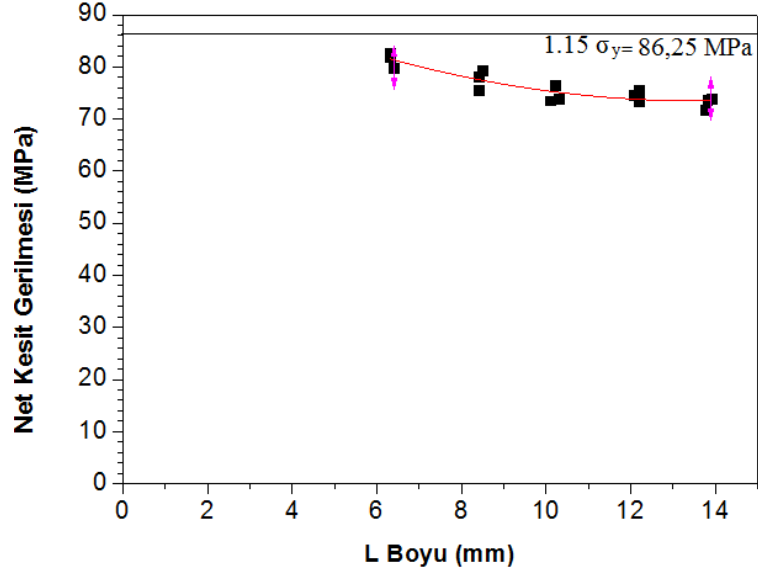
Akma enerjisi yük-uzama grafiklerinde maksimum yüke kadar olan bölgenin alanı, toplam kırılma enerjisi ise bu grafiğin altındaki toplam alandır. PPS numuneler gevrek kırılma göstermişken Lotader eklenmiş karışımların tamamı akma göstermiştir. Her grafikte görülen bu akma karakteristiği EKİ'nin en temel şartı olan test edilen malzemenin sünek olma kriterini sağlamaktadır.



Şekil 3.6. 10 Wt% Lotader İçeren EKİ Numunelerinin Yük-Uzama Eğrileri

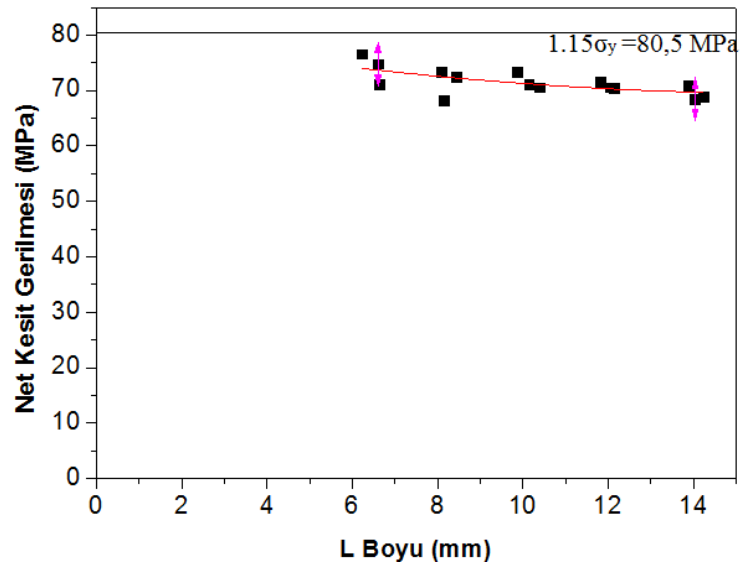
PPS numuneler için incelenmiş olan EKİ testleri sırasında düzlem gerilme durumunun oluşup oluşmadığına dair incelemenin PPS-Lotader karışımları içinde incelenmesi gerekmektedir. Bu gözlemin yapılabilmesi için çekme testlerinden elde edilen akma değerleri " σ_y " değeri olarak kabul edilmiştir. Malzemeler belirgin bir akma göstermediği için akma değeri olarak maksimum noktası seçilmiştir. Çekme grafikleri incelendiğinde çekme numunelerinin bir kuvvete kadar elastik davrandığını sonra kuvvet değerinin düşüp boyun vermenin gerçekleştiği ve bundan sonra uzayarak kopana kadar aktığı görülmektedir.(Şekil 3.22-3.25)

Yük-uzama grafiklerinden elde edilen " σ_y " değeri, esas kırılma işi metodu numuneleri DENT olarak tercih edildiği için $m=1,15$ ile çarpılmıştır. Her karışım için ayrı ayrı çizilen net kesit gerilmesi-çentiksiz alan boyu (σ_n-L) grafikleri, $1,15\sigma_y$ değeriyle kıyaslanarak düzlem gerilme halinin sağlanıp sağlanmadığı kontrol edilmiştir. Her üç karışım oranı da incelendiğinde net kesit gerilmesi değerlerinin kendi içlerinde birbirine oldukça yakın, her L boyu için tutarlı ve $1,15\sigma_y$ değerinin altında kaldıkları Şekil 3.7-3.9'da gözlenmiştir. Bu durum daha önce yapılan çalışmalarda düzlem gerilme durumunun sağlandığının ispatı olarak kabul edilmiştir.



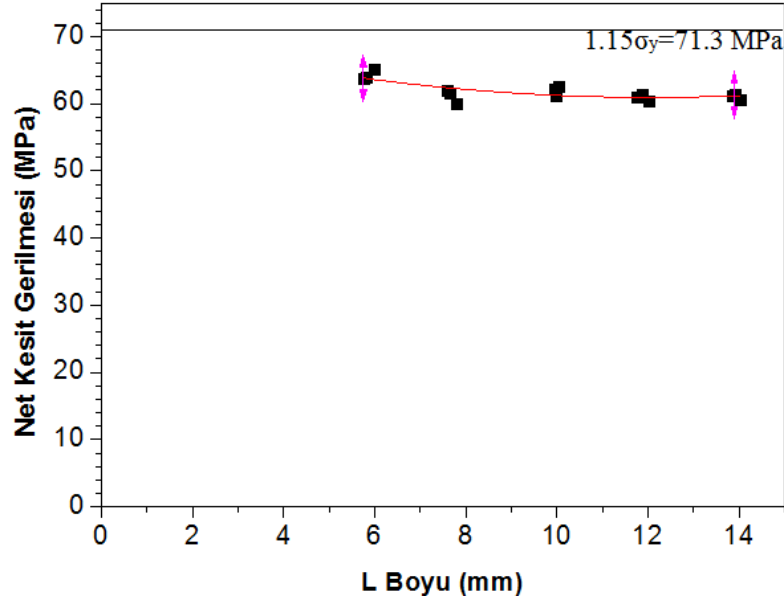
Şekil 3.7. PPS-2L numuneler için net kesit gerilmesinin L boyuyla değişimi

“ σ_y -L” grafikleri çizilirken göze çarpan bir başka detayda akma dayanımı (σ_y) değerinin %2 Lotader katkısıyla hemen hemen aynı kalıyorken, artan Lotader yüzdesiyle net bir düşüş gösterdiğiidir. Bu durum yapılacak EKİ testlerinde akma enerjisinin dolayısıyla toplam kırılma enerjisinin %2’den daha yüksek Lotader katkısıyla azalma göstereceğine bir işaret olarak kabul edilebilir. Çünkü iki boyutlu bir alan olan grafik alanının koordinat düzlemindeki en büyük Y eksen değeri akmanın görüldüğü noktadır.



Şekil 3.8. PPS-5L numuneler için net kesit gerilmesinin L boyuyla değişimi

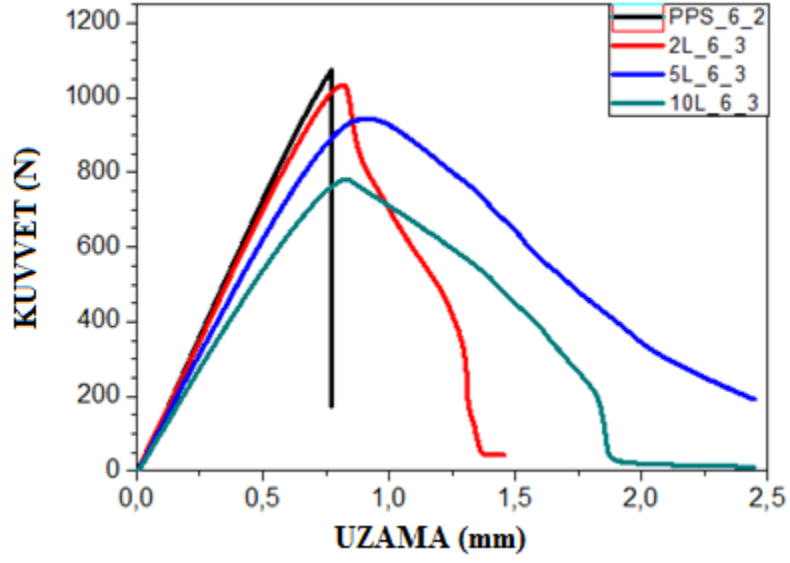
“ σ_y -L” grafikleri incelendiğinde değişen L boyuyla birlikte hemen hemen aynı kalan gerilme değerleri görölmektedir. Düzlem gerilme hali için bu beklenen bir durumdur. PPS için aynı grafik incelendiğinde ise L boyunun azalmasıyla net kesit gerilmesinin arttığı bariz bir şekilde görölmektedir. Öyleki bu artış L=6mm boyu için σ_y değerine ulaşmaktadır. Bu gözlem saf PPS ve PPS-Lotader karışımlarının EKİ yönteminin uygulanabilirliği açısından kıyaslanması adına önemlidir.



Şekil 3.9. PPS-10L numuneler için net kesit gerilmesinin L boyuyla değişimi

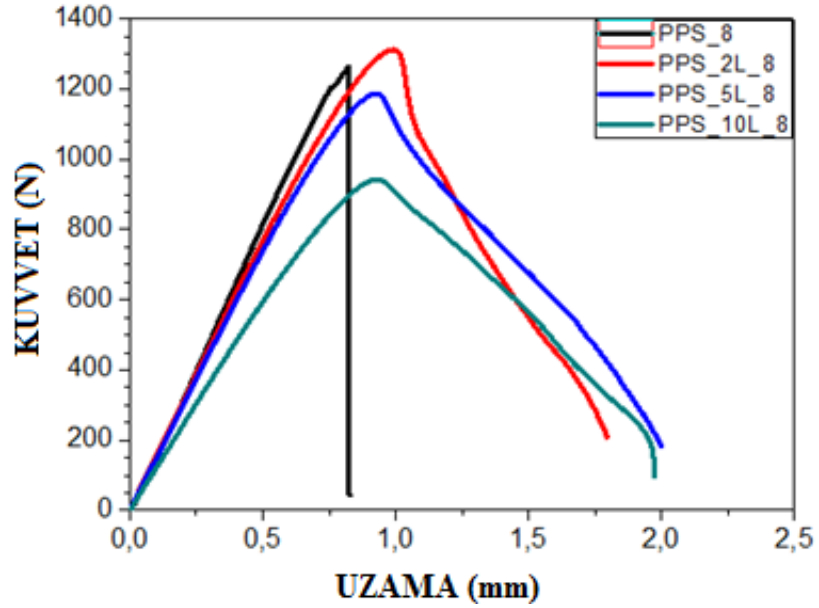
Buraya kadar yapılan testler, bu testlerden elde edilen grafikler ve sonuçlar, PPS-Lotader karışımlarının esas kırılma işi metoduna uygun olduğunu göstermiştir. Seçilen L boylarının, düzlem gerilme halinin sağlanması ve plastik şekil değişiminin serbestçe oluşabilmesi için uygun sınırlar içerisinde kaldığı gözlenmiştir.

Tüm bu sonuçlar doğrultusunda esas kırılma işi testi sonuçlarını inceleyecek olursak, ilk olarak bu metodun temeli olan çentikli numunelerin çekme testi sonuçlarından başlamak gerekmektedir. Şekil 3.10-3.14’de görüldüğü üzere saf PPS numuneler her bir L boyunda maksimuma ulaştıktan sonra kırılırken test edilen her oran için PPS-Lotader karışımları akma göstermiştir. Grafik altında kalan alanın kırılma enerjisini verdiği düşünülürse en düşük L boyu olan 6mm’den en büyük L boyu olan 14mm’ye kadar tüm numunelerde tokluğun artması sağlanmıştır.



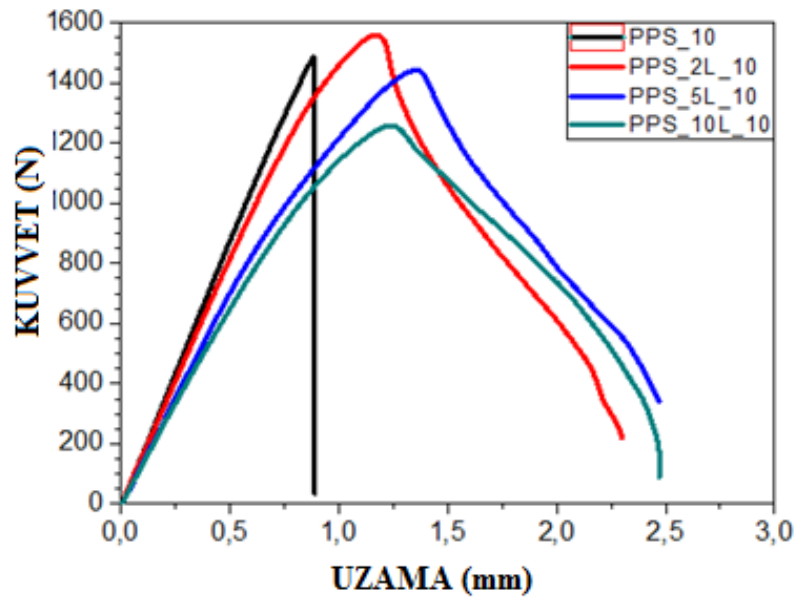
Şekil 3.10. Hazırlanan her karışım için L=6 mm olan numunelerin EKİ çekme testi grafikleri

Grafikler incelendiğinde görülen bir başka detay, en büyük P_{max} değerinin L boyu 6 mm olan numunelerde saf PPS'te görülürken, L boyu arttıkça önce 8 mm olan numunelerde 2 wt% Lotader içeren numunelerin ve sonra 12 mm olan numunelerde 5 wt% Lotader içeren numunelerin P_{max} değerlerinin saf PPS'ten daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 3.11. Hazırlanan her karışım için L=8 mm olan numunelerin EKİ çekme testi grafikleri

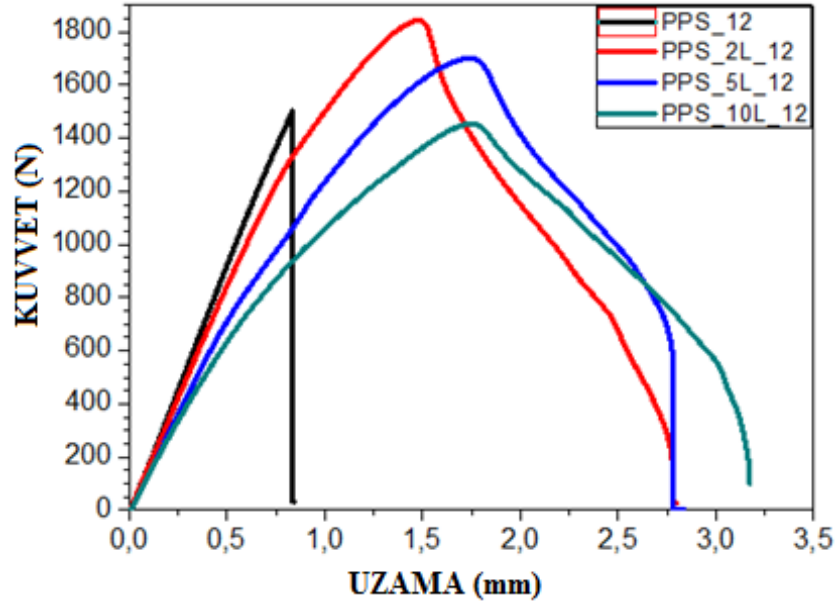
Çekme testi sonuçlarına göre de 2 wt% Lotader içeren numuneler, saf PPS'e çok yakın ancak ondan küçük bir dayanım göstermiştir. Karışımdaki Lotader yüzdesinin artmasıyla birlikte çekme dayanımının düştüğü bir sonraki başlık altında, çekme testi grafiklerinde görülmektedir. Ancak esas kırılma işi numunelerinin çekme testi grafiklerinde L boyu 6 mm olan numuneler için aynı sonuç korunurken artan L boyuyla birlikte bu rutinin bozulduğu görülmektedir. L boyunun artmasıyla önce 2 wt% Lotader içeren numuneler sonra da 5 wt% Lotader içeren numuneler saf PPS'ten yüksek dayanım göstermiştir. 10 wt% Lotader içeren numunelerin dayanımı ise saf PPS'ten düşük kalmıştır. Çekme ve esas kırılma işi testleri sonuçları incelendiğinde dayanım sıralamasında yeri değişen sadece saf PPS olmuştur. PPS-Lotader karışımları arasındaki sıralama değişmemiş; en yüksek dayanımı en düşük Lotader içeren karışım göstermiştir. Bu grafikler göstermiştir ki Lotader katkısı PPS'in kırılma tokluğunu artırırken çekme dayanımını düşürmektedir. Esas kırılma işi çekme grafiklerinden çıkartılan bir diğer sonuç ise Lotader'in çatlak ilerlemesini yavaşlattığıdır.



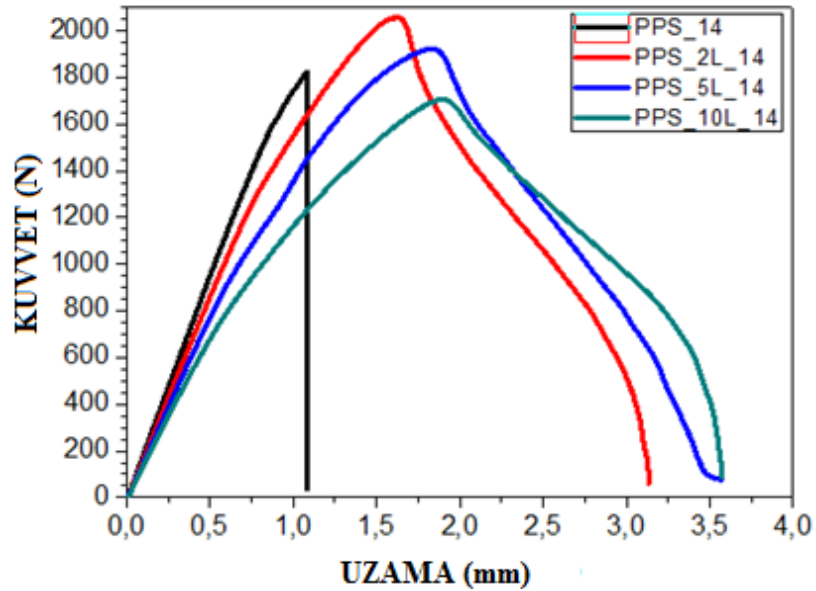
Şekil 3.12. Hazırlanan her karışım için L=10 mm olan numunelerin EKİ çekme testi grafikleri

EKİ numuneleri L boyunun her iki tarafından çentikli numunelerdir. Gevrek davranış sergileyen PPS'in maksimum noktasına ulaştığında bu çentikler arasında oluşan bir çatlakla aniden kırıldığı grafiklerden anlaşılmaktadır. Çekme testinde saf PPS daha yüksek dayanım gösterirken aynı standartlarda aynı parametreler kullanılarak

hazırlanmış ve aynı L boyuna sahip numuneler için çentikli numunenin çekme dayanımının daha yüksek çıkmasının başka bir anlamı yoktur: Lotader PPS'in çatlak oluşumunu geciktirmiş ve çatlak ilerlemesini yavaşlatmıştır.



Şekil 3.13. Hazırlanan her karışım için L=12 mm olan numunelerin EKİ çekme testi grafikleri

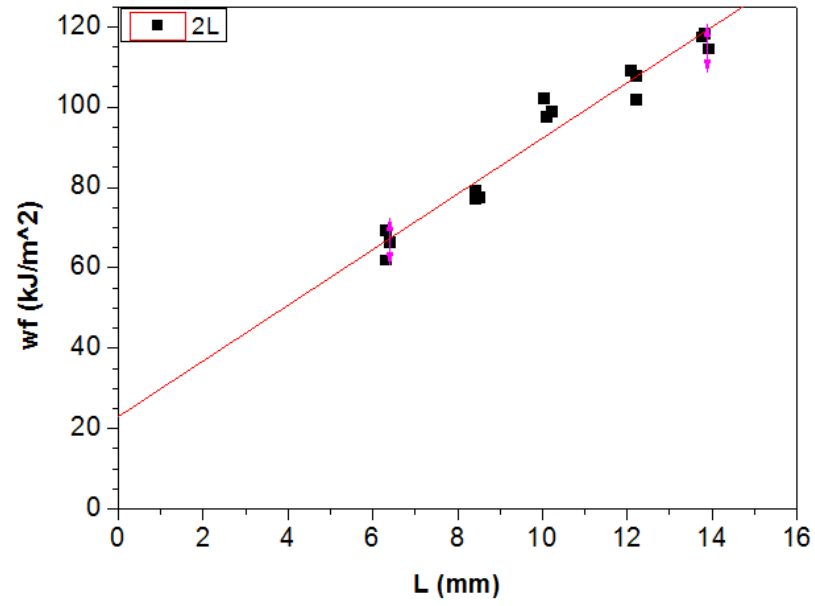


Şekil 3.14. Hazırlanan her karışım için L=14 mm olan numunelerin EKİ çekme testi grafikleri

Esas kırılma işi metodu kırılma enerjisini temel alan bir yöntemdir ve her numune için, yük-uzama grafiğinin altında kalan alan o numunenin kırılması için harcanan

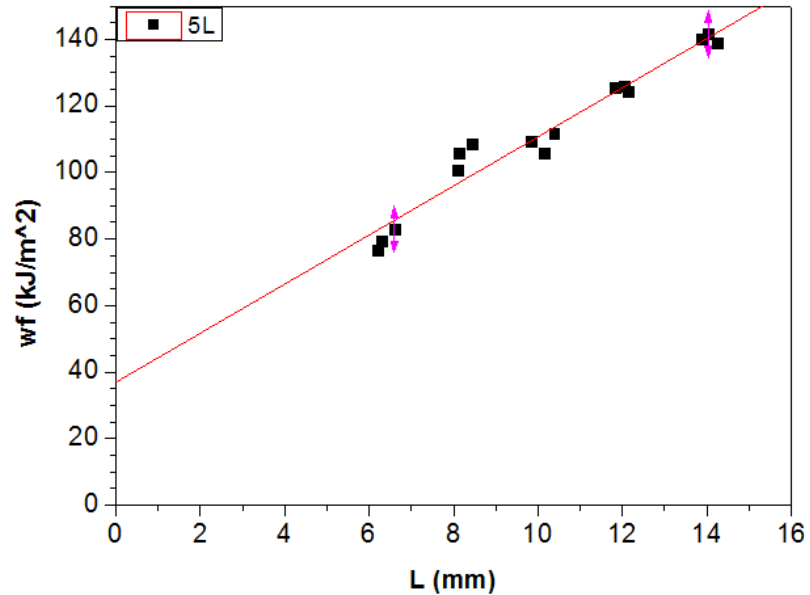
enerjiyi ortaya çıkarmaktadır. Bu tanımdan sonra esas kırılma işi numunelerinin yük-uzama grafiklerine tekrar bakıldığında gösterdiği dayanım 2 wt% Lotader içeren numunelerden düşük kalmasına rağmen 5 wt% Lotader içeren numunelerin kırılma işi ile 2 wt% Lotader içeren numunelerin kırılma işlerinin birbirine çok yakın olduğu ve bu iki karışımın en yüksek enerjiyi absorbe ettiği görülmektedir. Bu analiz tabiki gözle yapılabilecek bir analiz değildir. Ancak bu grafikler esas kırılma işi metodunun uygulanması sırasındaki ilk aşamadır ve çıkacak sonuçlara dair ipucu vermektedir. Her bir L boyu ve karışım oranı için ayrı ayrı çizilen grafiklerin hepsinin benzer sonucu vermesi tesadüf değildir.

Esas kırılma işi hesaplanırken yapılan çekme testlerinin grafikleri altında kalan alan toplam kırılma işini vermektedir (W_f). Buradan bulunan değer, numune kalınlığı (B) ve optik mikroskoptan hassas okunan L boyunun çarpımıyla bulunan alana bölünmesiyle spesifik toplam kırılma işi bulunur (w_f). Her bir L boyu için üçer adet numunedan alınan ölçümler sonucunda bulunan " w_f " değerleri bir " w_f-L " grafiğinde belirtilir. Sonrasında bu değerlerin üzerinden geçen linner bir ortalama değer doğrusu çizilir. Artan "L" boyuyla birlikte artış gösteren spesifik toplam kırılma işinden dolayı bu doğrunun bir eğimi olur ve bu eğri " β_{wp} " değerini verir. Bu doğrunun " $L=0$ " noktasında " w_f " eksenini kestiği nokta ise " w_e " spesifik esas kırılma işi değerini vermektedir. " β " değerinin bir sabit olduğu ve bilindiği düşünülürse bu çizilen grafik toplam kırılma işini esas kırılma işi ve esas olmayan kırılma işi olarak ikiye bölmek için yeterlidir. Her bir karışım oranı için çizilmiş olan esas kırılma işi grafikleri Şekil 3.15-3.17'de görülmektedir.



Şekil 3.15. 2 Wt% Lotader içeren karışımın EKİ grafiği

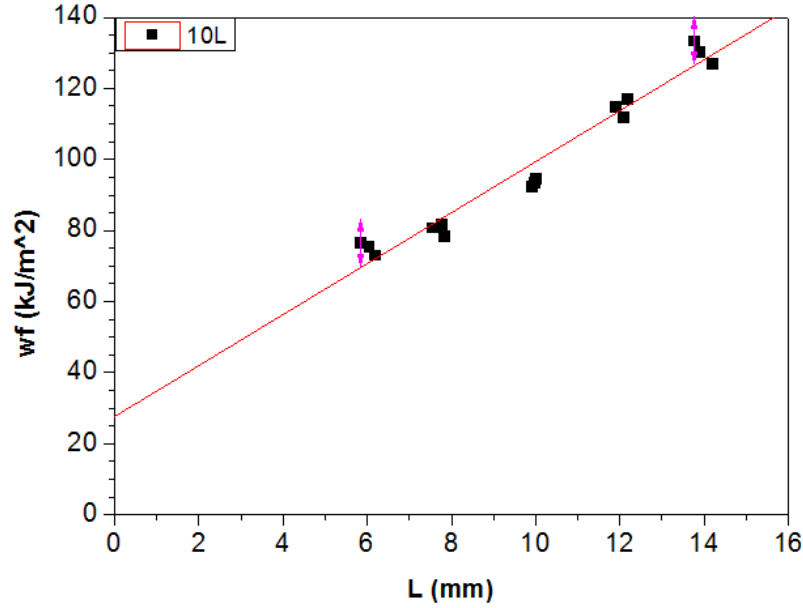
Bu grafiklerin çizilmesiyle elde edilen spesifik esas kırılma işi, spesifik olmayan esas kırılma işi üretilen numunelerdeki hata payı (standart sapma) gibi değerler tablo 3.2'de görülebilir. Bu tablo incelendiğinde çekme testinde en iyi sonucu veren oran PPS_2L karışımı iken esas kırılma işi testlerinde en iyi sonucu veren oranın PPS_5L karışımı olduğu görülmektedir.



Şekil 3.16. 5 Wt% Lotader içeren karışımın EKİ grafiği

Bu test ve tablolardan şu sonuç çıkmaktadır. 2 wt% oranında Lotader katkısı PPS'in gevrek davranışının önüne geçmek için yeterlidir. Bu oran PPS'in akmasını ve boyun

vermesini sağlamaktadır. Ancak söz konusu hasar çatlak olduğunda 2 wt% oranı bu çatlağın ilerlemesini engelleyecek süneklığı kazandıramamaktadır. 2 wt%, 5 wt% ve 10 wt% karışım oranları ayrı ayrı incelendiğinde çatlak ilerlemesi için en düşük dayanımı PPS_2L' numunelerinin gösterdiği en yüksek dayanımı ise PPS_5L numunelerinin gösterdiği görülmüştür. Tablo 3.2 her numunenin esas kırılma işini ve esas olmayan kırılma işini ayrı ayrı göstermektedir.



Şekil 3.17. 10 Wt% Lotader içeren karışımın EKİ grafiği

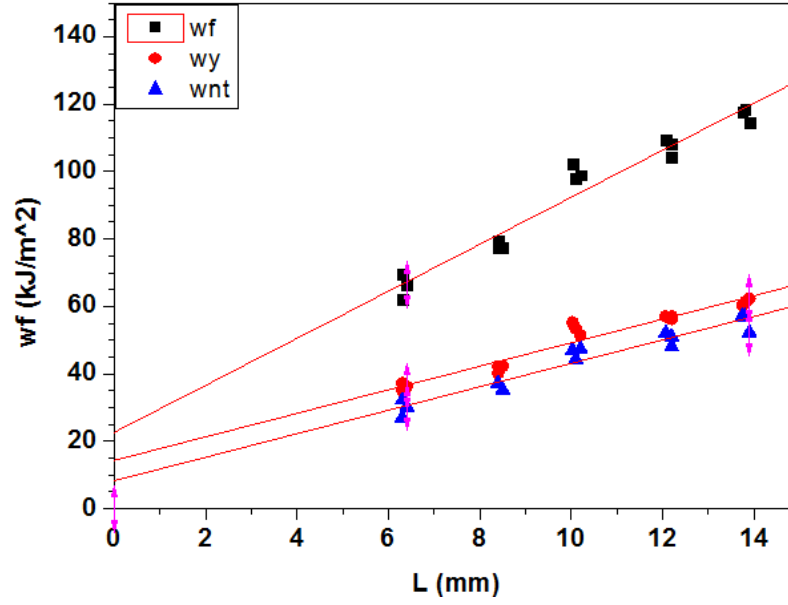
Denklem (2.6)'da açıklanan şekilde toplam kırılma işinin, akma (w_y) ve boyun verme-yırtılma (w_{nt}) şeklinde bölünmesiyle kırılma mekanizması daha detaylı incelenebilir. EKİ metodunun sağladığı bu inceleme ile malzeme hasara uğrarken hangi aşamada ne kadar direnebildiği detaylı bir şekilde görülebilmekte böylece yapılacak geliştirmenin ne yönde olması gerektiği daha detaylı bir şekilde ortaya çıkarılmaktadır. Örneğin akma işi çok düşük olan bir numune boyun verme-yırtılma aşamasında yüksek enerji absorbe etse bile eğer bu malzemenin akmadan önce gösterdiği dayanım üretilecek son ürünlerde istenen mukavemet değerlerini karşılamıyor ise bir işe yaramamaktadır. Tam zıttı olacak şekilde çok yüksek bir akma dayanımına sahip ancak düşük bir boyun verme-yırtılma enerjisi emebilen malzeme ise kullanıldığı yerde nispeten gevrek bir kırılma sergileyecektir. Bu ise ani hasara sebep olacağından bir önlem almaya zaman bırakmayacaktır. Bu durum sanayinin hiçbir alanında istenmeyen bir durumdur. Ani kırılmalar genellikle daha büyük hasarlara sebebiyet vermekte ve çok büyük maliyetlerle giderilmektedir.

Tablo 3.2. EKİ grafiklerinin W_e , β_{w_p} ve R^2 değerleri

Numune Adı	W_e (Kj/m ²)	β_{w_p} (Mj/m ³)	R^2
PPS-2L	23,01	6,92	0,9447
PPS-5L	36,96	7,37	0,94823
PPS-10L	27,64	7,17	0,955

Akma işi ve boyun verme-yırtılma işi, esas kırılma işi grafiği çizimindeki adımların aynen takip edilmesiyle yapılır. Tek fark 2.3.2 numaralı başlıkta anlatıldığı şekilde, grafik altında kalan alanın ikiye bölünmesidir. Grafik maksimum noktası (P_{max}) esas alınarak ikiye bölünür. “ W_y ” alanı akma işini vermektedir. Bu değer L.B değerine bölünmesiyle her bir numune için spesifik akma işleri elde edilir. Aynı yöntemle spesifik boyun verme-yırtılma işleri de ayrıca hesaplanır. Bu hesaplanan değerlerin esas kırılma işi grafiğinde yerine yerleştirilmesiyle esas kırılma işi grafiğinin altında iki farklı grafik daha ortaya çıkar ve bu grafiklerin “ w_f ” eksenini kestiği noktalar, “ w_y ” ve “ w_{nt} ” değerlerini vermektedir. Aşağıda Şekil 3.18-3.20’de her bir karışımın grafikleri ile Tablo 3.3-3.5’te bu grafiklere ait değerler yer almaktadır.

Her bir karışıma ait grafik ve tablolar incelendiğinde en iyi kırılma tokluğu değerinin PPS_5L kodlu numunede elde edildiği görülmektedir. PPS_2L numuneler çekme testinde en iyi sonucu vermiş olmasına rağmen bu oranın çatlak hasarı durumunda yeterli olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Yapılan testler ve çizilen grafikler aradaki farkın boyun verme ve yırtılma aşamasında ortaya çıktığını göstermektedir. Her iki karışım oranında akma işi değerleri birbirine oldukça yakındır. Çekme testi grafikleri de bu değerlerin birbirine oldukça yakın olduğunu doğrulamaktadır. Artan Lotader oranı plastik deformasyon kabiliyetini arttırarak, malzemenin çatlak ucunda, ilerleme başlamadan önce daha fazla enerji absorbe etmesine olanak sağlamıştır.



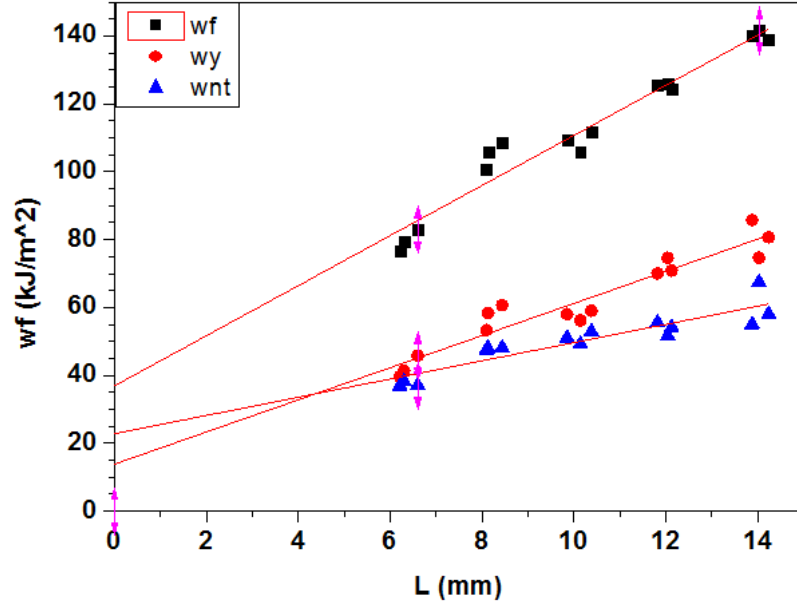
Şekil 3.18. PPS_2L kodlu numunenin akma ve boyun verme-yırtılma işleri

Boyun verme ve çatlağın ilerlemesi plastik deformasyon dahilinde gerçekleşmektedir. Tablo 3.3-3.5 incelendiğinde boyun verme-yırtılma için en büyük spesifik esas kırılma enerjisini absorbe eden numunenin 22,846 kJ/m² ile PPS_5L olduğunu görmekteyiz.

Tablo 3.3. PPS_2L kodlu malzemenin eki grafiğinin analizi

EKİ parametreleri		Akma için EKİ parametreleri		Boyun verme ve yırtılma için EKİ parametreleri	
Spesifik Esas Kırılma İş (w _e) (kJ/m ²)	Spesifik Plastik Deformasyon İş (βw _p) (MJ/m ³)	Spesifik Esas Kırılma İş (w _{e,y}) (kJ/m ²)	Spesifik Plastik Deformasyon İş (βw _{p,y}) (MJ/m ³)	Spesifik Esas Kırılma İş (w _{e,nt}) (kJ/m ²)	Spesifik Plastik Deformasyon İş (βw _{p,nt}) (MJ/m ³)
23,015	6,9224	14,36	3,488	8,349	3,479

Akma ve boyun verme-yırtılma grafikleri ve tabloları incelendiğinde farkedilen bir başka durum ise PPS_2L kodlu numunelerde akma işi değeri boyun verme-yırtılma işi değerinden büyük iken artan Lotader oranıyla birlikte boyun verme-yırtılma değerinin akma işinden daha büyük hale gelmesidir. Bu gözlem de toplam kırılma işinin artmasında plastik deformasyonun absorbe ettiği enerji miktarının artmasının etkin olduğunu desteklemektedir.



Şekil 3.19. PPS_5L kodlu numunenin akma ve boyun veremeyirtılma işleri

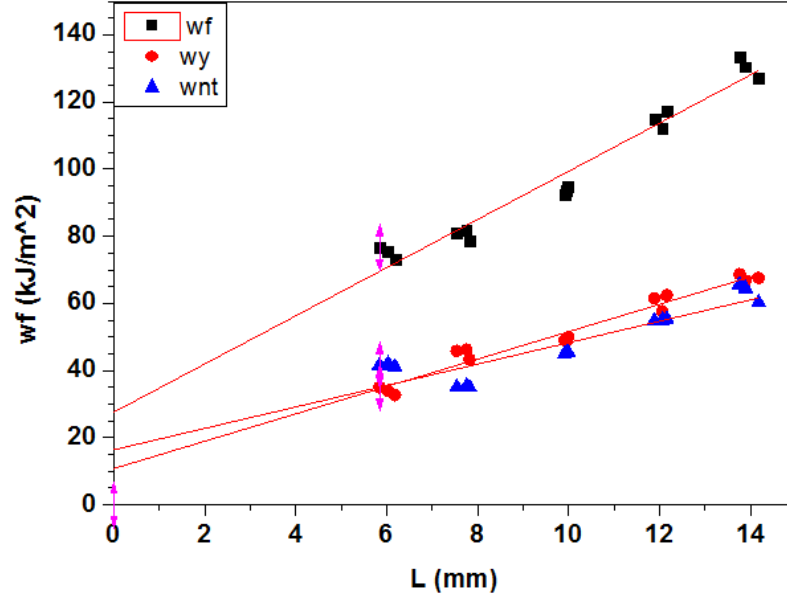
Artan Lotader oranının plastik deformasyon kabiliyetini artırırken akma işi değerini düşürdüğü gözlenmiştir. Bu düşüş P_{max} değerindeki kayıptır. Malzeme gevrek halden sünek hale geçtikçe P_{max} değeri düşmektedir. Bu düşüş doğrudan grafik altında kalan alanı etkiler ve alanı büyütmenin yolu kopma uzamasını arttırmaktan geçer. Bu da “ $w_{e,nt}$ ” ‘nin artmasıyla sağlanmıştır.

Tablo 3.4. PPS_5L kodlu malzemenin eki grafiğinin analizi

EKİ parametreleri		Akma için EKİ parametreleri		Boyun verme ve yirtılma için EKİ parametreleri	
Spesifik Esas Kırılma İşİ (w_e) (kJ/m²)	Spesifik Plastik Deformasyon İşİ (βw_p) (MJ/m³)	Spesifik Esas Kırılma İşİ ($w_{e,y}$) (kJ/m²)	Spesifik Plastik Deformasyon İşİ ($\beta w_{p,y}$) (MJ/m³)	Spesifik Esas Kırılma İşİ ($w_{e,nt}$) (kJ/m²)	Spesifik Plastik Deformasyon İşİ ($\beta w_{p,nt}$) (MJ/m³)
36,966	7,3765	13,888	4,7328	22,846	2,6830

Esas kırılma işi metodu sonuçları, gevrek bir malzeme olan PPS’in Lotader ile karıştırılması sonucunda tokluğunun arttığını ve en iyi sonucun 5 wt% Lotader katkısıyla elde edildiğini göstermektedir. Şekil 3.21’deki numune fotoğraflarından artan Lotader oranıyla birlikte esas kırılma işi numunelerinin göstermiş olduğu plastik deformasyonunda arttığı açıkça görülmektedir. Yapılan incelemelerde göstermiştir ki tokluktaki artışın kaynağı malzemeye kazandırılan plastik

deformasyon kabiliyetidir. Bu durum elastomerik malzemenin yük yoğunlaştırıcı şekilde davranmasından kaynaklanır. Böylece elastomerik bölgedeki akma ve sırt çatlaklarının oluşması, bu bölgede çatlığın ilerlerken daha fazla enerji absorbe etmesini sağlamıştır (Mert ve Yılmaz, 2010).



Şekil 3.20. PPS_10L kodlu numunenin akma ve boyun verme-yırtılma işleri

Tablo 3.5. PPS_10L kodlu malzemenin eki grafiğinin analizi

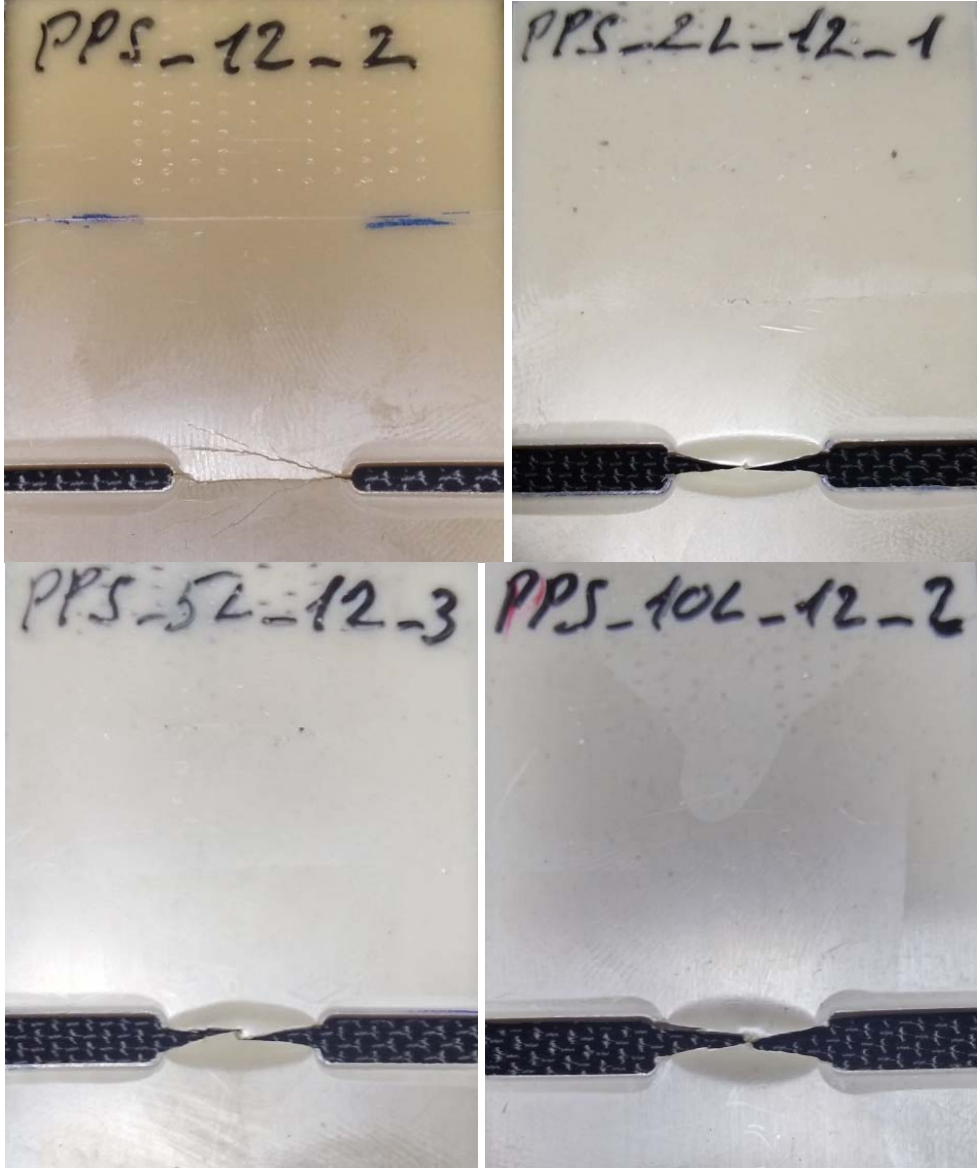
EKİ parametreleri		Akma için EKİ parametreleri		Boyun verme ve yırtılma için EKİ parametreleri	
Spesifik Esas Kırılma İşİ (w _e) (kJ/m ²)	Spesifik Plastik Deformasyon İşİ (βw _p) (MJ/m ³)	Spesifik Esas Kırılma İşİ (w _{e,y}) (kJ/m ²)	Spesifik Plastik Deformasyon İşİ (βw _{p,y}) (MJ/m ³)	Spesifik Esas Kırılma İşİ (w _{e,nt}) (kJ/m ²)	Spesifik Plastik Deformasyon İşİ (βw _{p,nt}) (MJ/m ³)
27,644	7,1739	10,82654	4,07631	16,415	3,19

3.2. Üretilen PPS Ve PPS-Lotader Karışım Malzemelerin Çekme Testi İle İncelenmesi

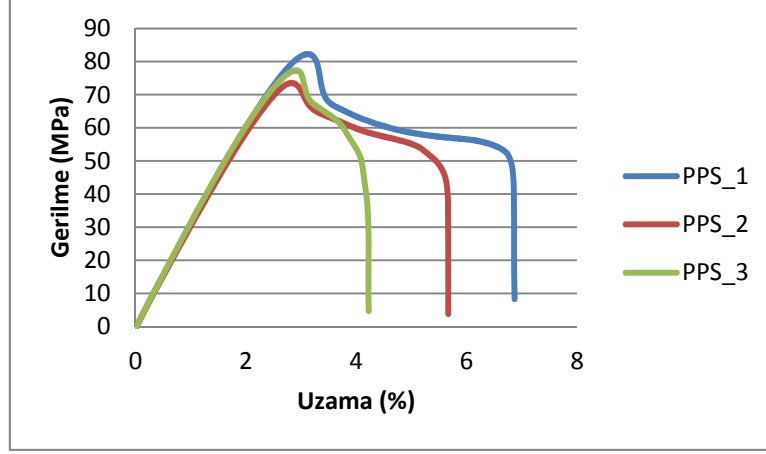
Çekme testi en temel mühendislik testi olarak kabul edilebilir. Başta temel mühendislikler olmak üzere tüm mühendislik dallarında basma ve çekme testleri metal, seramik ve polimer her tür malzemeye uygulanmaktadır. Bu testler uygulanan malzemenin gevrek mi sünek mi olduğunu belirlemede, kırılma mekanizmalarını incelemeye, kırılma tokluğunu hesaplamada kullanıldığı gibi; ayrıca malzemenin

akma dayanımı çekme dayanımı, elastik sınırlar içerisinde uzama miktarı, kopma uzaması, Young Modülü değerlerinin belirlenmesinde de başrolü oynamaktadır.

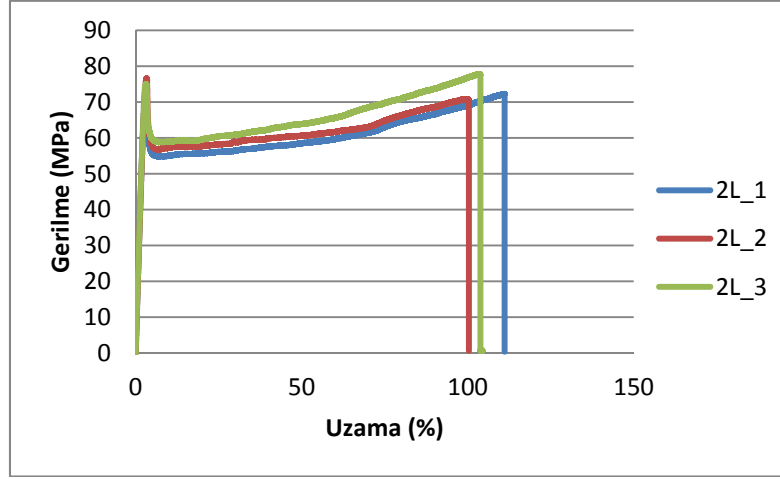
Şekil 3.22-3.25’de her karışımın çekme testi grafikleri görülmektedir. Her bir karışım için üçer adet numune hazırlanmış ve çekilmiştir. Grafikler incelendiğinde ilk görülen bir maksimum noktasına ulaşan numunede belirgin bir yük düşüşü yaşandığıdır. Çekme testleri sırasında bu yük düşüşünü plastik deformasyonun izlediği görülmüştür. Yani bu nokta akma noktası olarak kabul edilebilir. Ardından numune kopuncaya kadar uzamıştır. Görüldüğü üzere bu karakter her karışım oranı ve her numune için aynıdır.



Şekil 3.21. Artan Lotader oranıyla büyüyen plastik deformasyon alanı

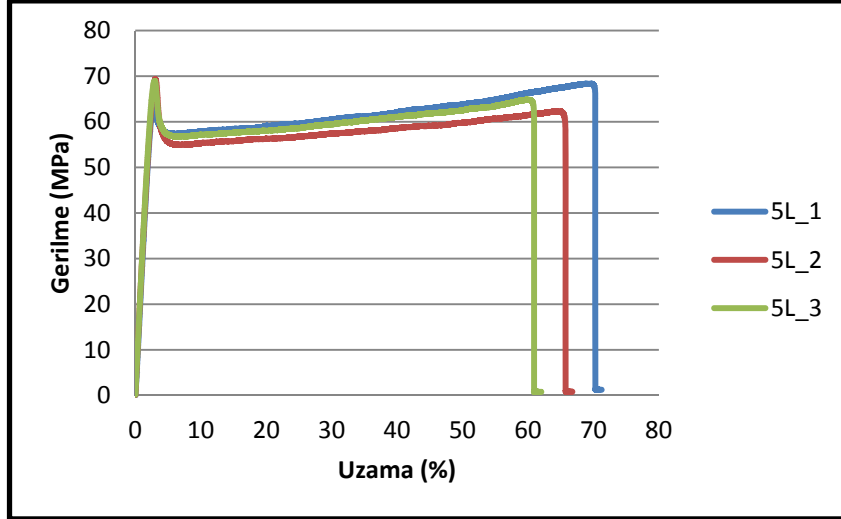


Şekil 3.22. PPS numunelerin çekme grafikleri



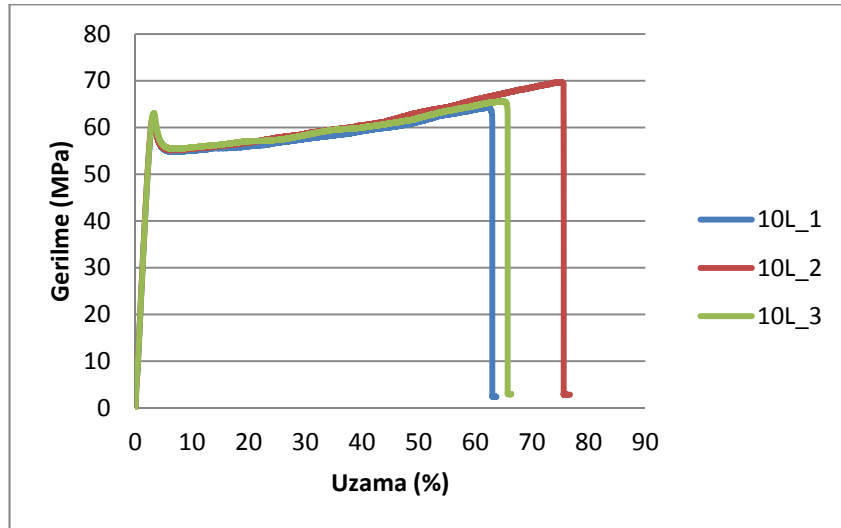
Şekil 3.23. PPS_2L numunelerin çekme grafikleri

Grafikler incelendiğinde görülen ikinci özellik ise artan Lotader oranının akma dayanımını düşürdüğüdür. Numunelerin elastik şekil değişimi çok az bir miktar artarken akma dayanımları belirgin bir azalma göstermiştir. Ayrıca akma noktasından sonra oluşan yük düşüşü de artan Lotader oranıyla azalmıştır. Yük düşüşünden sonra malzemelerin gösterdiği dayanımın yaklaşık olarak aynı olduğu görülmektedir. Aradaki farkın azalmasının sebebi akma dayanımının düşmesidir.



Şekil 3.24. PPS_5L numunelerin çekme grafikleri

Çekme grafiklerinde son olarak bariz şekilde göze çarpan ve en önemli özellik olan yüzde uzama değerinin 2 wt% Lotader içeren numunelerde %100'lük bir değere ulaştığı görülmektedir. Saf PPS %8'i aşan değerlerde bir kopma uzaması ile kırılırken Lotader katkısı ile bu değer 10 kattan fazla arttırılmıştır. Statik yüklem altında ve çatlak bulunmayan numunelerde elde edilen kopma uzaması değerleri gayet tatmin edicidir. Her bir numunenin çekme grafiklerine ait veriler tablo 3.6'da belirtilmiştir.



Şekil 3.25. PPS_5L numunelerin çekme grafikleri

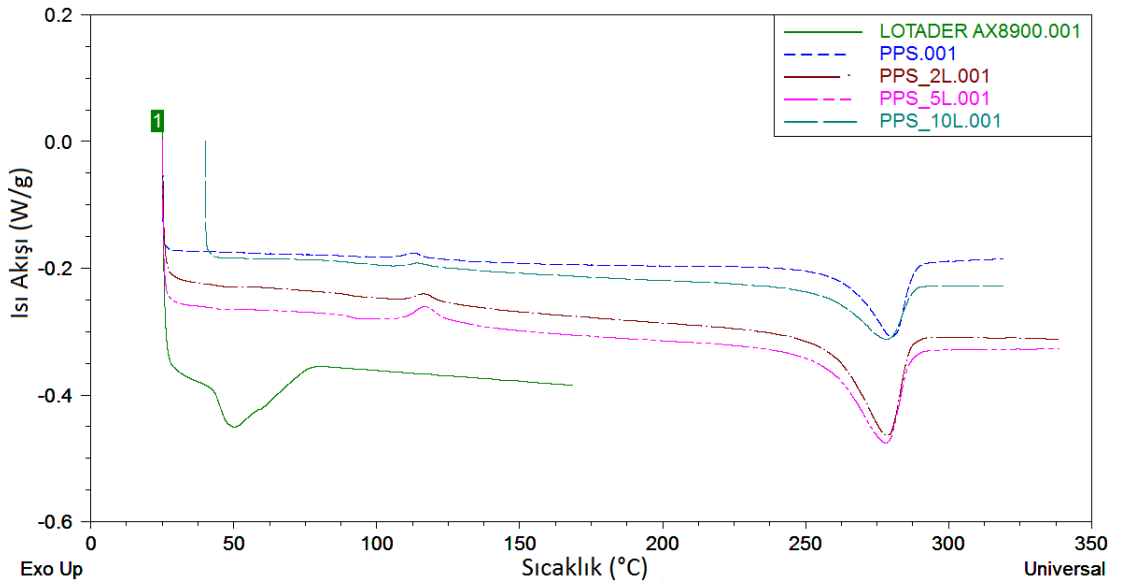
Tablo 3.6. Numunelerin çekme testi sonuçları

Numune Adı	E (Mpa)	σ_a (Mpa)	ε (%)
PPS	3107,9	77,3	5,5
PPS_2L	2993,9	74,6	105,3
PPS_5L	2682,8	69,3	71,6
PPS_10L	2317,9	62,1	67

Mert ve Yılmazlar farklı iki Lotaderle yaptıkları çalışmalarda oluşturdukları karışımların çekme dayanımının ve Young modülünün düştüğünü gözlemlemişlerdir. Buna karşılık yüzde uzama değeri artmıştır. Bunun sebebi olarak ise elastomerik malzemenin yük yoğunlaştırıcı şekilde davranması gösterilmiştir. Böylece elastomerik bölgedeki akma ve sırt çatlaklarının oluşması, bu bölgede çatlakların ilerlerken daha fazla enerji absorbe etmesini sağlamıştır(Mert ve Yılmazlar, 2010).

3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DTK) İle İnceleme

Diferansiyel taramalı kalorimetre ile yapılan inceleme sonucunda malzemenin camsı geçiş sıcaklığı, erime noktası ve kristallenme derecesi belirlenir. Camsı geçiş sıcaklığı malzemenin sürekli çalışma sıcaklığını belirlemede bir kriter olarak kabul edilebilir. Çünkü bu sıcaklıktan yüksek sıcaklıklarda malzeme yumuşamaya başlar ve formunu kaybetmeye meyilli hale gelir.



Şekil 3.26. Kullanılan ve üretilen tüm malzemelerin DTK grafikleri

Kristallenme derecesi ise malzemenin çekme dayanımına direkt etkileyen bir özelliktir. Kristallenme derecesinin artması malzemenin çekme dayanımını

arttırmakla birlikte gevrek davranış göstermesine sebep olmaktadır. Yani kristallenme derecesi yüksek olan bir malzemeye çekme testi uygulandığında daha düşük kopma uzaması ve daha yüksek çekme dayanımı görülmektedir. Şekil 3.26 bu çalışmadaki malzemelerin diferansiyel taramalı kalorimetre ile analizi sonucunda çizilen grafiklerini göstermektedir.

Tablo 3.7. Şekil 3.26'daki DTK grafiklerinin kritik noktaları

Malzeme	Erime Isısı	T _g	T _m	η%
PPS	38,717 J/g	87,81 °C	280,2 °C	0
PPS_2L	31,1826 J/g	90,82 °C	278,66 °C	-19,46
PPS_5L	31,272 J/g	90,63 °C	278,06 °C	-19,22
PPS_10L	32,23 J/g	89,83 °C	278,45 °C	-16,76

Yapılan analizlerdeki kritik noktalar incelendiğinde kristallenme enerjisinin Lotader eklenmesiyle saf PPS'e kıyasla düştüğü ancak eklenen Lotader yüzdesinin artmasıyla kaydadeğer bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Kristallenme derecesi yüksek olan bir malzeme hal değişimi sırasında bu kristallerin hal değiştirmesi için enerjiye ihtiyaç duyar. Haliyle kristallenme enerjisi malzemenin kristallenme derecesinin göstergesidir. PPS'e eklenen Lotader kristallenme derecesini düşürmüştür. Kristallenme derecesinin düşmesi sonucunda çekme dayanımının düştüğü ancak kopma uzamasının arttığı çekme grafikleri Şekil 3.22-3.25'de görülmektedir. Tablo 3.7 incelendiğinde camsı geçiş sıcaklığının (T_g) PPS'e göre arttığı ancak Lotader yüzdesinin artmasıyla sabit kaldığı erime sıcaklığının ise (T_m) PPS'e kıyasla yaklaşık 2°C kadar azaldığı ve değişen Lotader oranından etkilenmediği görülmüştür.

Bu grafiklerde görülen başka bir özellik ise PPS'in ve karışımlarının soğuk kristallenme özelliği göstermiş olamsıdır. Soğuk kristallenme hızlı soğutulmuş ve yüksek kristalizasyon oranı gösteren ayrıca yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip malzemelerde numunenin ısıtılması sırasında görülen kristallenmedir (Caminiti ve diğ., 2001).

Üretilen malzemelerin kristalinite derecelerinin hesaplanması için Denklem (3.1), (3.2) ve (3.3) kullanılır;

$$X_c = \Delta H_f / \Delta H_f^0 \quad (3.1)$$

$$\eta = (X_{c,i} - X_{c,0}) / X_{c,0} \times 100 (\%) \quad (3.2)$$

$$= (\Delta H_{f,i} - \Delta H_{f,0}) / \Delta H_{f,0} \times 100 (\%) \quad (3.3)$$

Burdaki X_c , kütleli kristalin oranı, ΔH_f , yarı kristalin malzemenin erime ısı ve ΔH_f^0 , %100 kristalin malzemenin erime ısıdır. Literatürde saf PPS için ΔH_f^0 değeri 50 ile 150,4 J/g arasında değişen değerlerde rapor edilmiştir (Caminiti ve diğ., 2001), (Yılmaz, 2009). Bu kadar geniş bir aralıkta doğru değeri yakalamak veya %100 kristalinite bir numune bulmak çok zordur. Bu sebeple doğru kristalinite derecesini hesaplamak imkansızdır. Ancak Denklem (3.2) kullanılarak bağıl kristalinite değeri hesaplanabilir ve bu değerler üzerinden bir kıyaslama yapılabilir. Denklem (3.2)'de $X_{c,i}$ ve $X_{c,0}$ sırasıyla ölçülen ve kabul edilen kristalinite dereceleri; Denklem (3.3)'te ise $\Delta H_{f,i}$ ve $-\Delta H_{f,0}$ ise yine sırasıyla ölçülen ve kabul edilen erime ısılarıdır. η değeri ise yüzde kristaliniteyi temsil etmektedir. Bu bilgiler doğrultusunda hesaplanan kristalinite dereceleri tablo 3.7'de verilmiştir. Hesaplamalar yapılırken saf PPS'in kristalinitesi "0" kabul edilerek bu değer baz alınmış diğer karışım oranları için bu değere bağlı kristalinite dereceleri hesaplanarak kıyaslama yapılmıştır (Caminiti ve diğ., 2001), (Yılmaz, 2009).

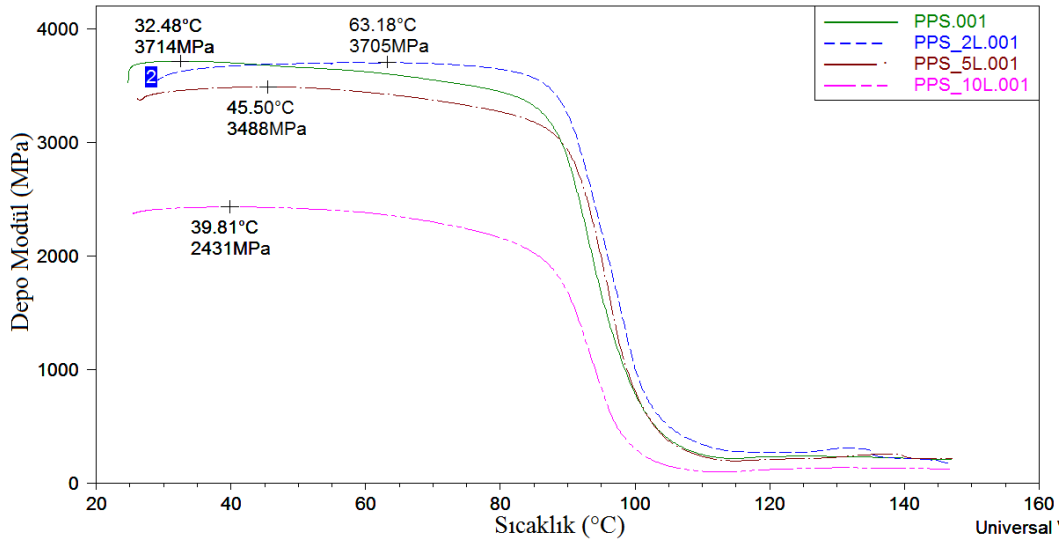
Tabloda ki değerler incelendiğinde Lotader katkısının malzemenin kristalinite derecesini düşürdüğü görülmüştür. Lotader oranının artmasının kristalinite derecesindeki düşüşe etkisi göz ardı edilebilir seviyededir.

Sonuç olarak PPS'e karıştırılan Lotader kristallenme enerjisini düşürerek sünekliği arttırmış bu da çatlak hasarı durumunda malzemenin davranışını istenen yönde değiştirmesine sebep olmuştur. Ayrıca artan camsı geçiş sıcaklığı (T_g) malzemenin elde edilen son ürünlerin çalışabileceği sıcaklık aralığını azda olsa genişletmiştir (Mert ve Yılmaz, 2010).

3.4. Dinamik Mekanik Analiz Sonuçları

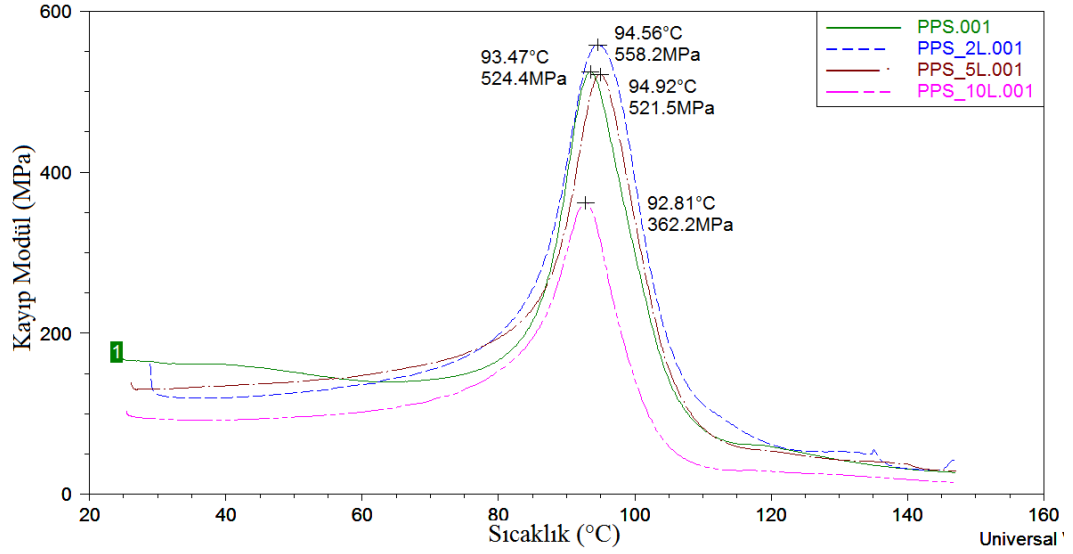
Bu tez çalışması kapsamında değişen oranlarda Lotader takviyesinin PPS' in viskoelastik özelliklerine etkisini araştırmak amacıyla üretilen numunelere dinamik mekanik analiz testleri uygulanmıştır. Dinamik mekanik analizler sonucunda Lotaderin depo modül, kayıp modül (sönümlenme faktörü) ve Tan Delta üzerindeki etkisi grafiklerle incelenmiştir. Bu değişimleri gözlemlemek amacıyla çizilen grafikler Şekil 3.27-3.29'te görülmektedir.

Depo modül (E'), test numunesinin, şekil değiştirmesi için üzerinde harcanan enerjinin ne kadarını geri verebildiğinin göstergesidir. İdeal elastik bir malzeme kendisine uygulanan enerjinin tamamını geri verebilir. Bu durumda kayıp modül E'' sifıra eşit olur. Ancak böyle ideal bir malzeme yoktur. Kayıp modül değeri ne kadar düşükse malzemenin elastik özellikleri o kadar iyidir denilebilir. Dinamik mekanik analiz sonucunda elde edilen depo modül (E') değeri ideal şartlarda çekme testinden elde edilen Young modülüne (E) eşittir.



Şekil 3.27. Üretilen malzemelerin DMA analizi sonucunda elde edilen depo modülleri

Ancak çekme testi oda sıcaklığında tek eksenli çekme gerilmesi uygulanarak yapılan bir testtir ve çekme eğrisinin elastik kısmındaki herhangi bir noktadan Young modülü hesaplanabilir. Dinamik mekanik analizde ise oda sıcaklığından başlayıp sürekli artan sıcaklıkla 3 nokta eğme testi yapılarak depo modül hesaplanır. Haliyle depo modül (E') olarak kabul edilen değer her bir test için tek bir noktadır. İki test metodu arasındaki en önemli fark ise çekme testi tek eksenli yükü sürekli çekilerek yapılırken dinamik mekanik analizde numuneye dinamik yük uygulanmaktadır. Oysa malzemenin gerilme altındaki davranışı; gerilmenin türü, ortam sıcaklığı, numunenin geometrik şekli gibi değişkenlerin tamamından etkilenir (Menard, 2008).

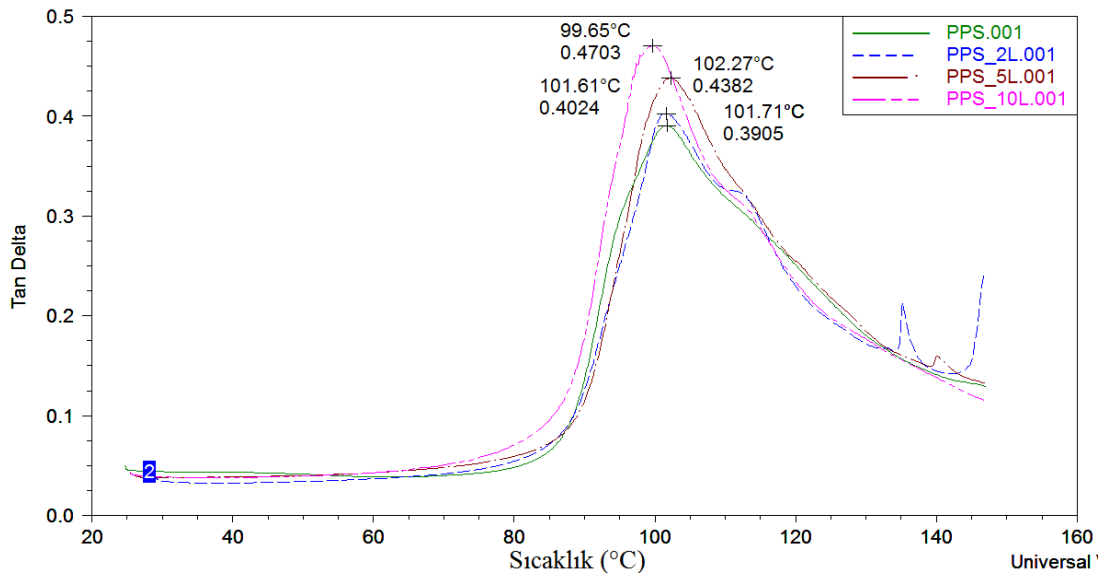


Şekil 3.28. Üretilen malzemelerin DMA analizi sonucunda elde edilen kayıp modülleri

Bu ve benzeri sebeplerden; ideal koşullarda aynı olması gereken, dinamik mekanik analizlerden elde edilen (E') depo modüller (Şekil 3.27) ile çekme testlerinden elde edilen Young modülü (Tablo 3.6) (E) eşit değildir. Ancak sıralama olarak bakıldığında çekme testi numunelerinin göstermiş olduğu dayanım ile dinamik mekanik analizler sonucunda elde edilen depo modüllerin aynı sıralamayı takip ettiği görülmüştür. Bu da üretilen malzemelerin göstermiş olduğu mekanik özelliklerin tutarlı olduğunun bir ispatıdır.

Kayıp modül (E'') malzemeye uygulanan gerilim sonucunda şekil değiştiren malzemenin bu değişim için gereksinim duyduğu enerji miktarı olarak açıklanır. Malzeme bu enerjiyi iç sürtünmelere, bu sürtünmeler sonucu ortaya çıkan ısı enerjisine ve moleküllerinin yeniden düzenlenmesine harcar. Malzemenin elastik özellikleri ne kadar iyiyse bu değer o kadar küçüktür. Şekil 3.28 Lotader katkısının kayıp modül değerini arttırdığını ancak artan Lotader oranıyla git gide düştüğünü göstermektedir. Polimer karışımlarında kayıp modül değerinin düşmesi daha iyi ara yüzey tutunması ve daha homojen karışım elde edilmesi olarak yorumlanabilir. İyi bir ara yüzey mukavemeti malzemenin daha az şekil değiştirmesine haliyle daha az enerji harcanmasına sebep olacaktır. Homojen karışım ise malzemenin bu özelliği her yerde gösterebilmesi için gereklidir. Ancak Şekil 3.28'de görülen grafikte kayıp modülün düşmesinin tek sebebi bu değildir. Test parametreleri kapsamında belirlenen frekansta belirenen strokun oluşması için gerekli enerji miktarı artan

Lotader oranıyla, malzeme sünekleştiği için azalmaktadır. Sadece kayıp modüller kıyaslandığında en düşük sayısal değeri sağlayan ve ideale en yakın elastik özellikleri gösterdiği düşünülen PPS_10L karışımıdır. Ancak Tan delta değerleri incelendiğinde (E''/E') artan Lotader oranıyla bu değerinde yükseldiği görülmüştür. Yani malzemenin kayıp modülünün uygulanan toplam enerjiye oranı gittikçe artmıştır. Bu oranın artması malzemenin sünek hale gelmesiyle alakalıdır. Sünek malzemelerin iç sürtünmeleri daha fazla haliyle şekil değişimine harcadığı enerji de daha fazladır.



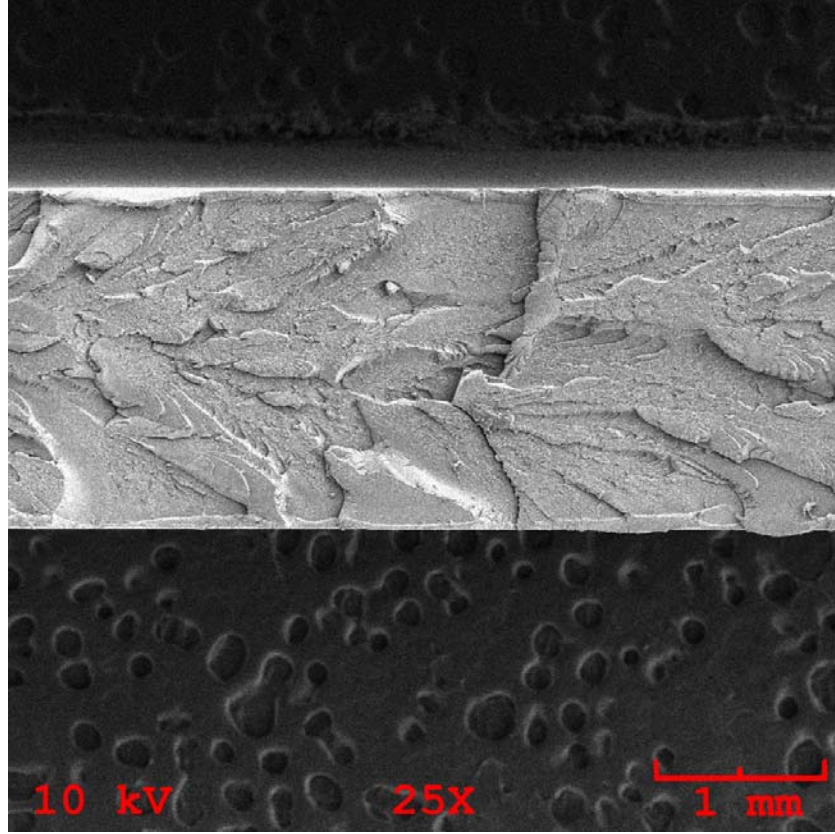
Şekil 3.29. Üretilen malzemelerin DMA analizi sonucunda elde edilen tan delta değerleri

Sonuç olarak üretilen malzemeler incelendiğinde Lotader katkısının PPS' in elastik özelliklerini olumsuz etkilediği görülmüştür. Ancak PPS_2L numunesinden elde edilen değerler ile saf PPS' in değerleri arasında çok büyük bir fark olmadığı, haliyle bu oranın bir kayba sebep olmadığı görülmüştür.

3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (Tem) İle İnceleme

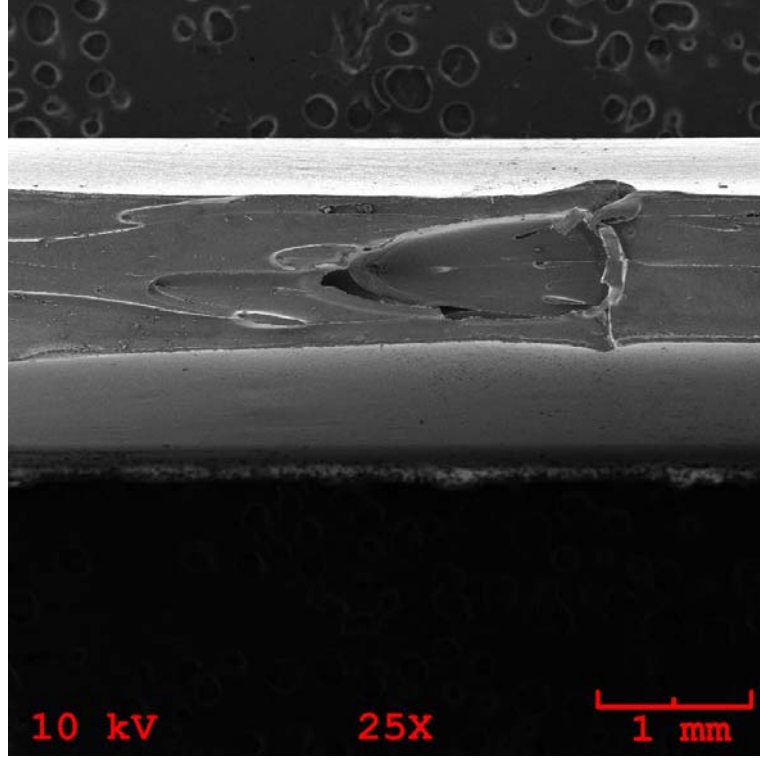
Lotader katkısının kırılma yüzeyine etkisinin görülebilmesi amacıyla, çekilerek hasara uğratan çift taraftan çentikli EKİ numunelerinin taramalı elektron mikroskopunda kırılma yüzeylerinin fotoğrafları çekilmiştir. Şekil 3.30-3.33 sırasıyla PPS, PPS_2L, PPS_5L, PPS_10L numunelerinin 25 kat büyütülmüş kırılma yüzeyi fotoğraflarıdır. Bu fotoğraflar incelendiğinde Şekil 3.30'da görülen saf PPS numunenin kırılma yüzeyinin üniform olduğu görülmektedir. PPS numune

boyun vermemiş gevrek bir kırılma davranışı sergilemiştir. Kırılma yüzeyinde oluşan birçok iz malzemenin zayıf noktalardan kırılarak hasara uğradığını göstermektedir. Herhangi bir plastik şekil değişimi izine rastlanmamaktadır.

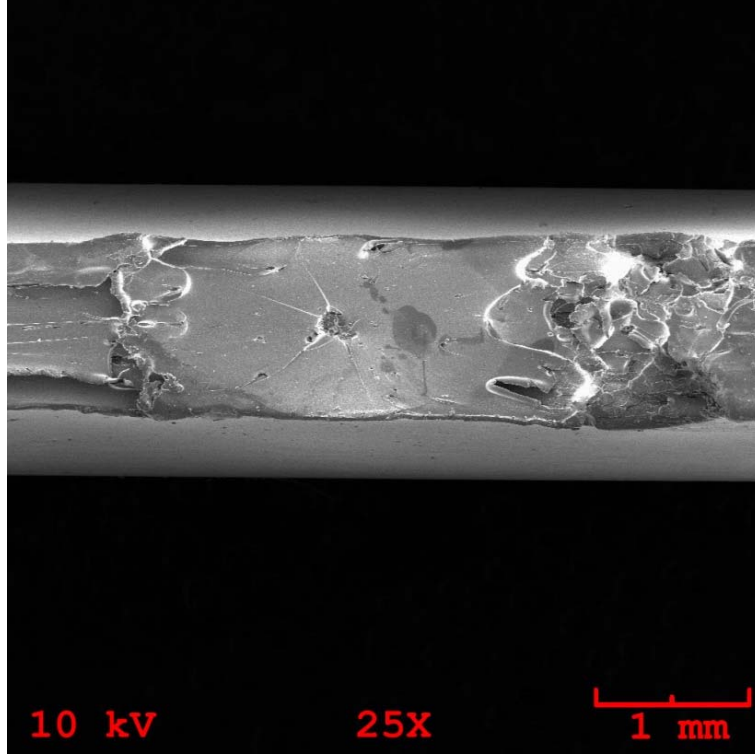


Şekil 3.30. PPS malzemedeki EKİ numunesinin kırılma yüzeyi

PPS_2L malzemenin kırılma yüzeylerinin eninde bir daralma gözlemlenmektedir. Bu daralma çatlak ilerlemeye başlamadan önce oluşan boyun verme davranışının sonucudur. Önceki testlerde artan Lotader oranıyla birlikte malzemenin sünek davranışlarının arttığı ve dayanımının düştüğü gözlemlenmiştir.

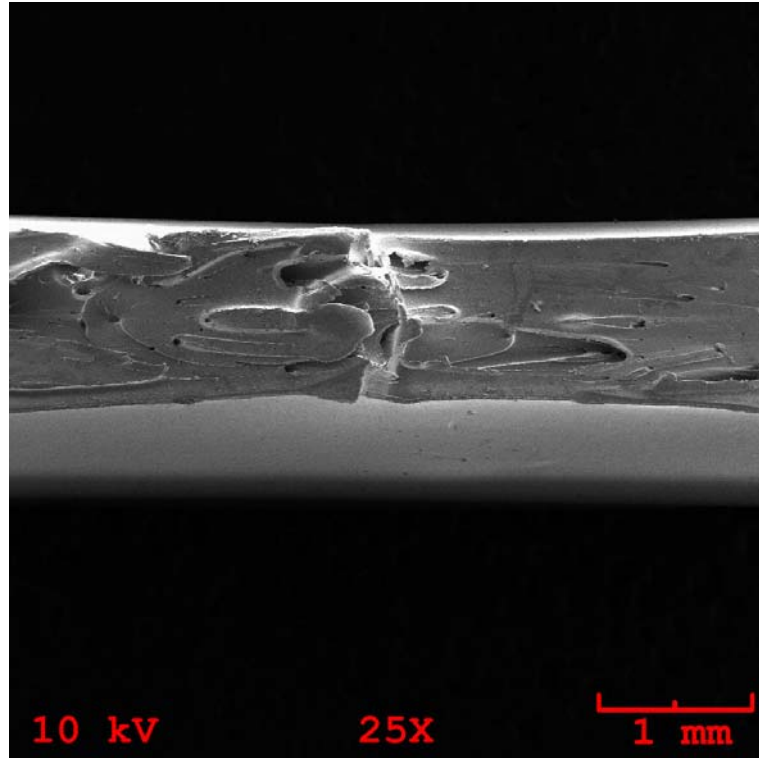


Şekil 3.31. PPS_5L malzemedeki EKI numunesinin kırılma yüzeyi



Şekil 3.32. PPS_5L malzemedeki EKI numunesinin kırılma yüzeyi

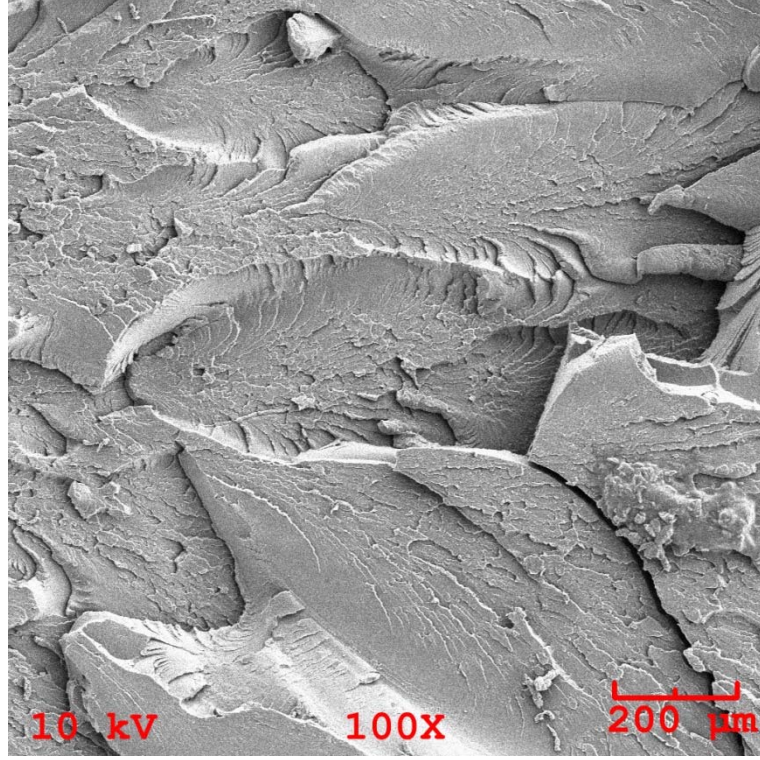
Taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları incelendiğinde de bu gözlemler desteklenmektedir. En yüksek Lotader oranına sahip PPS_10L karışımına ait fotoğrafa bakıldığına oluşan boyun vermenin en yüksek seviyede olduğu görülmektedir. Her biri 2mm kalınlığa sahip numunelerin hasar sonrası fotoğrafları kıyaslandığında hiç boyun vermeden gevrek kırılan PPS numune ile arasındaki farkın en büyük olduğu numune şüphesiz PPS_10L malzemedeki EKİ numunesidir.



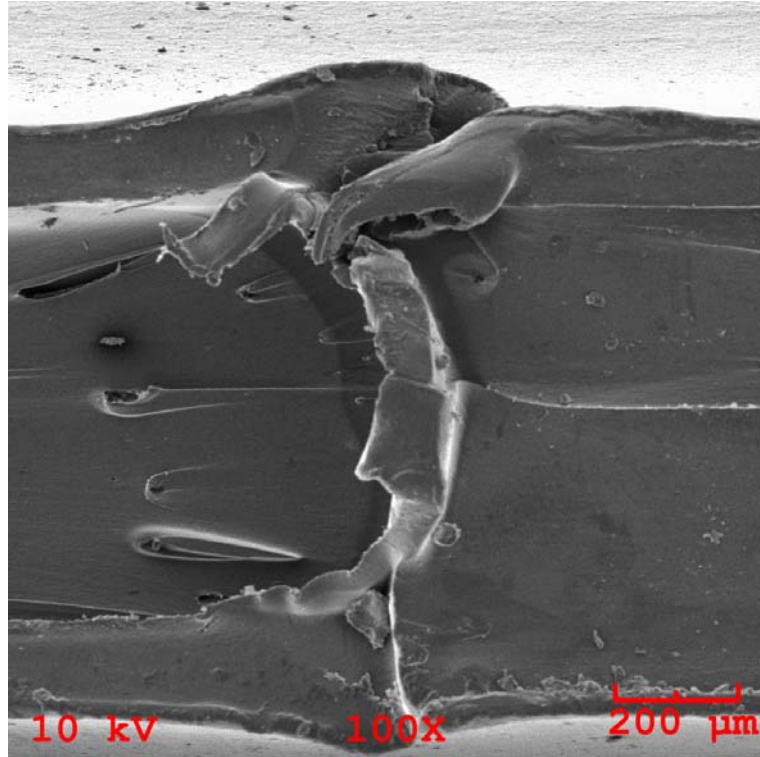
Şekil 3.33. PPS_10L malzemedeki EKİ numunesinin kırılma yüzeyi

Kırılma yüzeylerinin daha net incelenebilmesi için numunelerin 100x büyütme ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları verilmiştir. Şekil 3.34-3.37’te görülen 100 kat büyütülmüş kırılma yüzeyi fotoğrafları incelendiğinde saf PPS malzemenin bir çok noktadan koparak hasara uğradığı görülmektedir. Fakat bu kopma noktalarının hiçbirinde plastik deformasyon izine rastlanmamaktadır. PPS neredeyse kusursuz bir gevrek kırılma davranışı sergilemiştir.

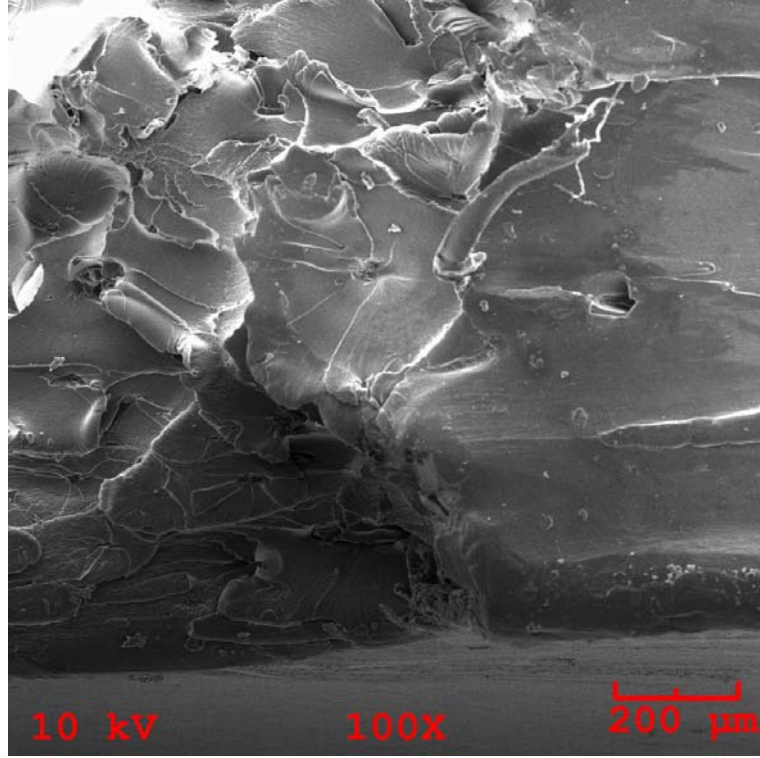
Lotader katkılı PPS malzemelerin kırılma yüzeyleri incelendiğinde PPS_2L karışımının kopma noktalarında; kopan malzemenin gözle muayenesinde gözlemlenen



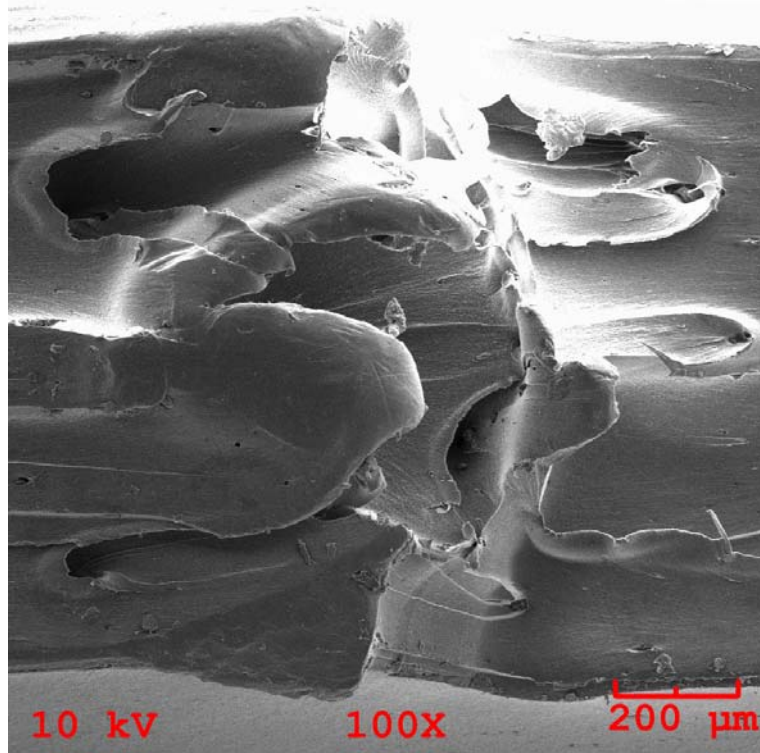
Şekil 3.34. PPS malzemedeki EKI numunesinin kırılma yüzeyi



Şekil 3.35. PPS_2L malzemedeki EKI numunesinin kırılma yüzeyi



Şekil 3.36. PPS_5L malzemedeki EKİ numunesinin kırılma yüzeyi



Şekil 3.37. PPS_10L malzemedeki EKİ numunesinin kırılma yüzeyi

boyun verme benzeri incelmeler ve bunlara eşlik eden dalgalanmalar görülmektedir. Bu incelme ve dalgalanmalar plastik deformasyonun sonucu ve ispatıdır.

PPS_5L karışımın kopma yüzeyi incelendiğinde iki kenardan ilerleyen çatlakların bulunduğu orta noktanın fotoğrafı görülmektedir. Bu aşamada malzemenin iki tarafını sadece bu nokta birbirine bağlamaktadır. Bu nokta koparken birden fazla yerde plastik deformasyon oluşmuştur ve bu net bir şekilde görülmektedir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında ekstrüzyon enjeksiyon kullanılarak saf PPS malzemedan ve Lotader katkılı PPS malzemedan karışımlar üretilip, çekme testi ve esas kırılma işi numuneleri üretilmiştir. Bu numunelere uygulanan testler ile Lotader katkısının PPS malzemesinin mekanik özelliklerine, özellikle kırılma tokluğuna, çatlak ilerlemesi direncine ve çekme dayanımına etkileri incelenmiştir.

Üretim ve deneysel çalışmalara başlamadan önce yapılan literatür araştırmasında PPS' in gevrek davranışının uygulama alanlarını sınırlayan en önemli faktör olduğu ve bu konu üzerine bir çok çalışma yapıldığı gözlemlenmiştir. Elastomer malzemelerin çok sünek ve yüksek kırılma tokluğuna sahip malzemeler olduğu görülmüş ve PPS - elastomer karışımlarının fikir olarak daha önce de ortaya atıldığı fark edilmiştir. Bu araştırmalar doğrultusunda üretici firma tarafından PPS toklaştırıcı özelliği de olduğu bildirilen ve ticari adı Lotader AX8900 olan Ester-Glisidil Metakrilat Terpolimer elastomer malzeme ile PPS karışımlarından kemik şekilli (dog-bone) numuneler üretilmiştir. Çekme testi uygulanan bu numunelerin artan yüzde uzama değerleri ve PPS' e nazaran gösterdikleri sünek davranış sonucunda EKİ numuneleri de üretilmiş ve numunelere tez boyunca anlatılan tüm testler uygulanmıştır. Yapılan testler sonucunda Lotader katkısının gevrek davranışı engellediği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca çekme numuneleri için 10 kata kadar artan kopma uzaması elde edilmiştir. Yapılan esas kırılma işi testleri çatlak direncinin artarak çatlak ilerlemesinin yavaşladığını göstermiştir. Ayrıca hasar başlangıcında görülen plastik şekil değiştirme davranışının malzemeye kazandırıldığı görülmüştür. Bu özellik pratikte ani hasarları önleyerek çok daha büyük zararların önüne geçilmesini sağlayan bir özelliktir.

Tüm incelemeler ışığında elde edilen sonuçları sıralayacak olursak;

➤ PPS ile Lotader AX8900'ün karıştırılmasının amacı öncelikle PPS polimerinin tokluğunun arttırılması olup bunun yanında gevrek kırılmasının

önüne geçmek ve çatlak direncini arttırmak gibi hasar mekanizmalarını iyileştirmektedir. Bu çalışma ile olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

- Lotader AX8900 katkısının, PPS' in çekme dayanımını ve akma dayanımını düşürdüğü gözlemlenmiştir. Ancak artan tokluk değeri ve sünek davranış göz önüne alınarak optimum bir karışım oranı elde edilmiştir.
- Yapılan dinamik mekanik analiz göstermiştir ki Lotader katkısı PPS' in elastik özelliklerini kötü yönde etkilemiştir. Tan Delta değerleri arasında yapılan kıyaslama sonucunda artan Lotader oranıyla birlikte, elde edilen malzemenin ideal elastik malzeme özelliklerinden uzaklaştığı görülmüştür.
- Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi sonuçları incelendiğinde malzemenin camsı geçiş sıcaklığı ve erime sıcaklığındaki değişimin kayda değer olmadığı gözlenmiştir. Ancak Lotader eklenmesinin PPS'in kristalinite oranını düşürdüğü görülmüştür. Bölüm 2'de Lotader malzemenin içeriğindeki akrilik esterin böyle bir etki yapabileceği ön görülmüştür.

Ayrıca bu tez çalışması sırasında dikkat çeken bazı özellikler üzerine yapılabilecek öneriler şu şekildedir;

- Üretim esnasında, Lotader oranının artmasıyla ekstrüderde vidalara gelen dikey kuvveti gösteren "Force" değerinin arttığı gözlenmiştir. Bu değer eriyiğin viskozitesine bağlı olmakla beraber, üretilen malzemelerin mekanik, kimyasal ve termal özellikleri ile arasındaki ilişki araştırılabilir.
- PPS'e karıştırılan 2 wt% Lotader çekme testlerinde en iyi sonucu verirken 5 wt% Lotader esas kırılma işi testlerinde en iyi sonucu vermiştir. Bu ikisi arasında bir optimum nokta yakalamak adına birbirine daha yakın oranlarda karışım yapılarak daha detaylı bir inceleme yapılabilir.
- Dinamik mekanik analiz numunelerinin kesilerek hazırlanması aşamasında farklı karışım oranlarındaki malzemelerin farklı süre ve kuvvetlerde kesilebildiği gözlenmiştir. Bu doğrultuda PPS ile Lotader AX8900 karışımı için aşınma testleri yapılarak tribolojik özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

Arkhireyeva A., Hashemi S., O'Brien M., Factors affecting work of fracture, *J. Mater. Sci.*, 1999, **34**, 5961-5974.

Arkhireyeva A., Hashemi, S., Fracture Behaviour Of Polyethylene Naphthalate (PEN), *Polymer*, 2001, **43**, 289-300.

Bárány T., Czigány T., Karger-Kocsis J., Application of the essential work of fracture (EWF) concept for polymers, related blends and composites: A review, *Prog. Polym. Sci.*, 2010, **35**, 1257-1287.

Caminiti R., D'Ilario L., Martinelli A., Piozzi A., Poly(p-phenylene sulfide) Isothermal Cold Crystallization Investigated by Usual and Unusual Methods, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, **202**, 2902-2914.

Chen H., Karger-Kocsis J., Wu J., Effects Of Molecular Structure On The Essential Work Of Fracture Of Amorphous Copolyesters At Various Deformation Rates, *Polymer*, 2004, **45**(18), 6375-6382.

Çoban O., Polimer Matrisli Kompozitlerde Partikül Takviyesinin Malzeme İç Yapısına, Mekanik Ve Tribolojik Özelliklere Etkisi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011, 301643.

Fried J. R., *Polymer Science & Technology*, 2nd ed., Prentice Hall, USA, 2003.

Gong G., Xie B. H., Yang W., Li Z. M., Zhang W. Q., Yang M. B., Essential Work Of Fracture (EWF) Analysis For Polypropylene Grafted With Maleic Anhydride Modified Polypropylene/Calcium Carbonate Composites, *Polymer Testing*, 2005, **24**, 410-417.

Jian T., Tao S., The Mechanical and Tribological Properties Of CF/PPS Composite Filled With PA6, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2014, **27**(5), 594-602.

Karger-Kocsis J., Moskala E. J., Czigány T., Thickness Dependence Of Work Of Fracture Parameters Of An Amorphous Copolyester, *Polymer*, 1997, **38**, 4587-4593.

Lach R., Schneider K., Weidisch R., Janke A., Knoll K., Application Of The Essential Work Of Fracture Concept To Polymer Materials, *European Polymer Journal*, 2005, **41**, 383-392.

Li D., Qian G., Liu C., Wang D., Chen C., Zhao X., Thermal, Morphology, And Mechanical Properties Of Polyphenylene Sulfide/Polyether Sulfone Binary Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.41703.

Liang J. Z., Crystallization Of Glass Fiber-Reinforced Poly(P-Phenylene Sulfide) Nanocomposites, *Wiley Online Library*, DOI 10.1002/pi.3187.

Liang J. Z., Impact Toughness and Flexural Properties of PPS/GF/ Nano-CaCO₃ Ternary Composites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2008, **47**(12), 1227-1230.

Martin P., Devaux J., Legras R., van Gurp M., van Duin M., Competitive Reactions During Compatibilization Of Blends Of Polybutyleneterephthalate With Epoxide-Containing Rubber, *Polymer*, 2001, **42**, 2463–2478.

Masamoto J., Kubo K., Elastomer-Toughened Poly(Phenylene Sulfide), *Polymer Engineering And Science*, 1996, **36**(2), 265-270.

Menard K. P., *Dynamic Mechanical Analysis:A Practical Introduction*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2008.

Mert M., Yilmazer U., Polyamide 66 Binary and Ternary Nanocomposites: Mechanical and Morphological Properties, *Wiley Online Library*, 2010, **118**, 209–217.

Robeson L., Historical Perspective Of Advances in The Science And Technology Of Polymer Blends, *Polymers*, 2014, **6**, 1251-1265.

Rothon N. R., *Particulate-Filled Polymer Composites*, 2nd ed., Smithers Rapra Press, UK, 2003.

Sen A. K., Mukherjee G. S., Studies On The Thermodynamic Compatibility Of Blends Of Poly(Vinyl Chloride) And Nitrile Rubber, *Polymer*, 1993, **34**(11) , 2386-2391.

Sevinç V., Atabek E., PVC/PMMA Blendlerinin Karışabilirliğinin Viskozimetrik ve Spektroskopik Yöntemler ile İncelenmesi, *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2005, **9**(1).

Stoeffler K., Andjelic S., Legros N., Roberge J., Schougaard S. B., Polyphenylene Sulfide (PPS) Composites Reinforced with Recycled Carbon Fiber, *Composites Science and Technology*, 2013, **84**, 65-71.

Şahin A. E., Pomza Takviyeli Polimer Matrisli Kompozitlerin Üretimi ve Eroziyon Davranışının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2013, 342542.

URL-1: http://www.lotryl.com/export/sites/lotryl/.content/medias/downloads/literature/tds_lotader_ax8900_2010.pdf (Ziyaret Tarihi: 16 Mayıs 2015).

URL-2: <http://www.selcukiltek.com/equipment-105-sem-taramali-elektron-mikroskobu.aspx> (Ziyaret tarihi: 28 Nisan 2015).

URL-3: <http://www.balances.co.uk/index.php/gr-200-ec-analytical-balance.html> (Ziyaret tarihi: 10 Mayıs 2015).

URL-4: <http://www.google.com/patents/US7638471> (Ziyaret tarihi: 10 Mayıs 2015).

Utracki L. A., Favis B. D., *Polymer Alloys and Blends*, Hanser Gardner Publications, USA, 1990.

Wang X. L., Li R. K. Y., Cao Y. X., Meng Y. Z., Essential Work Of Fracture Analysis Of Poly(Propylene Carbonate) With Varying Molecular Weight, *Polymer Testing*, 2005, **24**, 699–703.

Williams J. G., Rink M., The Standardisation Of The EWF Test, *Engineering Fracture Mechanics*, 2007, **74**, 1009–1017.

Yang Y., Duan H., Zhang S., Niu P., Zhang G., Long S., Wang X., Yang J., Morphology Control Of Nanofillers In Poly (Phenylene Sulfide): A Novel Method To Realize The Exfoliation Of Nanoclay By Sio₂ Via Melt Shear Flow, *Composites Science and Technology*, 2013, **75**, 28-34.

Yayla P., *Cisimlerin Mukavemeti*, 3. Baskı, Çağlayan Kitabevi, İstanbul, 2001.

Yılmaz S., Çok Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilenin Hidrotermal Yaşlandırma Etkisi Altındaki Kırılma Davranışı , Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010, 259427.

Yılmaz S., Yılmaz T., Kahraman B., Essential Work of Fracture Analysis of Short Glass Fiber and/or Calcite Reinforced ABS/PA6 Composites, *Polymer Engineering And Science*, 2014, **54**, 540-550.

Yılmaz T., Influence Of Annealing Duration On The Erosive Wear Behavior Of Polyphenylenesulphide Composites, *J Mater Sci*, 2010, **45**, 2381–2389.

Yow B. N., Ishiaku U. S., Mohd Ishak Z. A., Karger-Kocsis J., Fracture Behavior Of Rubber-Modified Injection Molded Poly(Butylene Terephthalate) With And Without Short Glass Fiber Reinforcement, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, **84**, 1233–1244.

Zhang K., Zhang G., Liu B., Wang X., Long S., Yang J., Effect Of Aminated Polyphenylene Sulfide On The Mechanical Properties of Short Carbon Fiber Reinforced Polyphenylene Sulfide Composites, *Composites Science and Technology*, 2014, **98**, 57-63.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Çetin B.**, Şahin A. E., Yılmaz T., Karlı N. G., Sınmazçelik T., Cürgül İ., Improvement the Toughness and Crack Propagation Resistance Properties of Poly(Phenylene Sulfide), *5th International Advances In Applied Physics and Materials Science Congress (APMAS'2015)*, Ölüdeniz, Türkiye, 16-19 Nisan 2015.

ÖZGEÇMİŞ

Mayıs 1989'da Bulgaristan'da doğdu. 2007 yılında Nilüfer Milli Piyango Anadolu Lisesi'nden mezun olarak, aynı sene Kocaeli Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümünde öğrenimine başlamıştır. 2012 yılında bu bölümden mezun olarak aynı sene içerisinde Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans programına başlamıştır. 2013-2014 yılları arasında Bursa BUTEK Firması'nda Makine Mühendisi olarak çalışmıştır. 2014 yılından beri Kocaeli Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümünde, Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.