

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**CAM ELYAF TAKVİYELİ POLYESTER KARMA MALZEMEDE ISIL  
YAŞLANMA ve ATMOSFERİN MEKANİK ÖZELLİKLERE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mak. Müh. Fahri Tolga ALPKÖKİN**

**78225**

**Anabilim Dalı: Makina Mühendisliği**

**Danışman: Prof. Dr. İsmail CÜRGÜL**

**TEMMUZ 1998**

**T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**78225**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**CAM ELYAF TAKVİYELİ POLYESTER KARMA MALZEMEDE İŞİL  
YAŞLANMA ve ATMOSFERİN MEKANİK ÖZELLİKLERE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

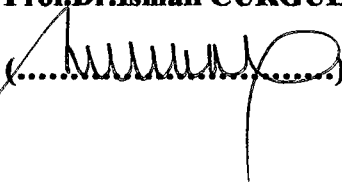
**Mak. Müh. Fahri Tolga ALPKÖKİN**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih  
Tezin Savunulduğu Tarih**

**:27 Mayıs 1998  
:19 Haziran 1998**


**Tez Danışmanı**

**Prof.Dr.İsmail CÜRGÜL**

(..........)

**Üye**

**Doç.Dr.Ahmet ÜNAL**

(..........)

**Üye**

**Yrd.Doç.Dr. Tamer SINMAZÇELİK**

(..........)

**TEMMUZ 1998**

# CAM ELYAF TAKVİYELİ POLYESTER KARMA MALZEMEDE ISIL YAŞLANMA ve ATMOSFERİN MEKANİK ÖZELLİKLERE ETKİSİ

**Fahri Tolga ALPKÖKİN**

**Anahtar kelimeler:** Karma malzeme, polyester, yaşlanma

**Özet:** İleri karma malzemeler yüksek dayanımlı takviye elemanları veya elyaflar ile yüksek performanslı matris malzemelerinden meydana gelmiştir. Matris malzeme elyaflara üniform yük dağılımını sağlar ve karma malzemeyi kırılmayı başlatan abrazyon ve çevresel korozyon gibi etkilere karşı korur. Bu çalışmada sürekli cam elyaf takviyeli termoset polyester karma malzemede çevresel etkilerin mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir.

# **AGING AND WEATHERING EFFECTS ON MECHANICAL PROPERTIES OF GLASS FIBER REINFORCED POLYESTER COMPOSITE MATERIAL**

**Fahri Tolga ALPKÖKİN**

**Keywords:** Composite material, polyester, aging

**Abstract:** Advanced composite materials consist of a high strength reinforcing agent or fiber combined with a high performance matrix resin. The matrix resin provides uniform load distribution to the fiber and protects or safeguards the composite surface against abrasion or environmental corrosion, either of which can initiate fracture. In this study, environmental effects on the mechanical behaviour of continuous glass fiber reinforced thermoset polyester composites are investigated.

## **ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR**

Cam elyaf takfiyeli polyester karma malzemeler gerek sahip oldukları özellikler, gerekse imalat kolaylıkları nedeniyle çok yaygın olarak tercih edilmektedirler.

Ülkemizde mono-blok eşya, gemi, sandalye, masa, mobilya ve makina ekipmanı olarak yaygın kullanılmakta ve istenilmektedir.

Plastik malzemelerin mikro yapı ile mekanik özellikleri arasındaki ilişki son derece büyüktür. Mikro yapıyı, dolayısıyla mekanik özellikleri yakından etkileyen ve malzemenin çalışma şartları içinde karşılaşacağı nemli ortamların, ısı etkisinin ve ultraviyole ışınımın etkilerini incelemek üzere bu çalışma hedeflenmiştir.

Bu çalışma çerçevesinde Türkiye’de plastik malzemelerin performansını incelenmesinde kullanılan sayılı cihazları, Kocaeli Üniversitesi, Plastik Malzemeler Araştırma ve Uygulama Biriminde (PLARUB) kullanma şansını veren ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Mak.Müh.Bora BOZDUMAN’a, Sayın Yrd.Doç.Dr Tamer SINMAZÇELİK’e ve tez danışmanım hocam Sayın Prof.Dr. İsmail CÜRGÜL’e teşekkürü bir borç bilirim, saygılarımı sunarım.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vii
TABLOLAR LİSTESİ.....	viii
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. ....	5
2.1. Tanımlar.....	5
2.2. Polimer Degradasyon Çeşitleri.....	6
2.3. Deformasyon Mekanizmaları.....	8
2.3.1 Tek Basamaklı Prosesler ve Zincir Reaksiyonları.....	8
2.3.2. Oto-oksidasyon.....	9
2.4. Polimer Degradasyonunun İncelenmesi.....	11
2.4.1. Moleküler Ebat Değişimleri.....	11
2.4.2. Polimer Degradasyonunda Uygulanan Analitik Teknikler.....	12
2.5. Termal Degradasyon.....	12
2.5.1. Giriş.....	12
2.5.2. Polimer Malzemenin Isı Dayanımını Değerlendirme Metodları.....	14
2.6. Termal Degradasyonda Deformasyon Mekanizmaları.....	15
2.7. Termal Bozunma ve Polimer Analizi.....	17
2.8. Termal Degradasyon ve Geri Kazanım (Recycling).....	17
2.9. Foto-degradasyon.....	19
2.9.1. Genel Notlar .....	19
2.9.2. Işığın Etki Mekanizması.....	23
2.9.3. Işık Kaynakları.....	26

2.9.4. Işığın Soğurulması ve Kuantum.....	27
2.10. Foto-oksidasyon.....	27
2.10.1. Oto-oksidatif Prosesler.....	27
2.10.2. Foto-koruyucular.....	28
<b>BÖLÜM 3.DENEYSEL MALZEME METOD ve STANDARTLARI.....</b>	<b>30</b>
3.1.Malzeme. ....	30
<b>BÖLÜM 4. DENEY SONUÇLARI.....</b>	<b>33</b>
<b>BÖLÜM 5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA .....</b>	<b>47</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>49</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>51</b>

## SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR

<b>a</b>	<b>:Çentik derinliği</b>
<b>dq / dt</b>	<b>:Isı transfer hızı</b>
<b>kT</b>	<b>:Termal enerji</b>
<b><math>\Delta t</math></b>	<b>:Referans malzeme ile numune arasındaki sıcaklık farkı</b>
<b>W</b>	<b>:Numune yüksekliği</b>
<b>CTP</b>	<b>:Cam takviyeli polyester.</b>
<b>DTA</b>	<b>:Differansiyel temel analiz.</b>
<b>DSC</b>	<b>:Differansiyel taramalı kalorimetri</b>
<b>E. e. V</b>	<b>:Kopma enerjisi</b>
<b>E.F. max</b>	<b>:Maksimum kuvvetin oluştuğu ana kadar absorbe edilen enerji</b>
<b>EMS</b>	<b>:Elektron darbesi</b>
<b>ESR</b>	<b>:Elektron spin rezonans</b>
<b>F. max</b>	<b>:Maksimum kuvvet</b>
<b>G</b>	<b>:Global ışınlama</b>
<b>IR</b>	<b>:Kızıl ötesi</b>
<b>MWD</b>	<b>:Moleküler ağırlık dağılımı</b>
<b>NMR</b>	<b>:Nükleer manyetik rezonans</b>
<b>TGA</b>	<b>:Termal gravi metre analizi</b>
<b>T. e. V</b>	<b>:Kopmanın gerçekleştiği süre</b>
<b>UV</b>	<b>:Ultraviyole</b>
<b>X. e. V</b>	<b>:Kopmanın gerçekleştiği andaki kopma uzaması</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Polyesterin kimyasal formülü.....	1
Şekil 3.1. Üç nokta eğme deney numunesi.....	32
Şekil 3.2. Çentik darbe deney numunesi.....	32
Şekil 4.1. CTP-Ref malzemenin üç nokta eğme deney sonucu.....	34
Şekil 4.2. CTP-Su malzemenin üç nokta eğme deney sonucu.....	34
Şekil 4.3. CTP-Uv malzemenin üç nokta eğme deney sonucu.....	35
Şekil 4.4. CTP-Isı malzemenin üç nokta eğme deney sonucu.....	35
Şekil 4.5. Üç nokta eğme deneyi sonucu malzemenin akma yükleri.....	36
Şekil 4.6. Üç nokta eğme deneyi sonucu malzemenin akma gerilimleri.....	36
Şekil 4.7. Üç nokta eğme deneyi sonucu malzemenin eğme modülü .....	37
Şekil 4.8. Üç nokta eğme deneyi sonucu malzemenin akma enerjileri .....	37
Şekil 4.9. Üç nokta eğme deneyi sonucu malzemenin kopma enerjisi .....	38
Şekil 4.10. Üç nokta eğme deneyi sonucu malzemenin akma enerjisi / kopma enerjisi. ....	38
Şekil 4.11. CTP-Ref malzemenin enstrümante edilmiş çentik darbe sonuçlar.....	41
Şekil 4.12. CTP-Su malzemenin enstrümante edilmiş çentik darbe sonuçlar .....	42
Şekil 4.13. CTP-Isı malzemenin enstrümante edilmiş çentik darbe sonuçlar .....	43
Şekil 4.14. CTP-Uv malzemenin enstrümante edilmiş çentik darbe sonuçlar.....	44
Şekil 4.15. Çentik darbe deneyi sonucu F max değerleri.....	45
Şekil 4.16. Çentik darbe deneyi sonucu E F max değerleri.....	45
Şekil 4.17. Çentik darbe deneyi sonucu E.e V değerleri.....	46
Şekil 4.18. Çentik darbe deneyi sonucu E F max / E.e Vdeğerleri.....	46

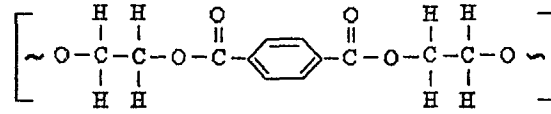
## TABLO DİZİNİ

Tablo 2.1. Lineer polimerlerin oksidatif ana- zincir kırılmasının serbest radikal mekanizması.....	9
Tablo 2.2. Bazı malzemelerin kalorifik degerleri.....	18
Tablo 2.3. Çeşitli polimerlerin maximum bozulmasına yol açan ışık dalga uzunlukları.....	24
Tablo 4.1. 50 gün süreyle iki defa damıtılmış suda bekletilen numunelerdeki ağırlık değişimleri.....	33
Tablo 4.2. Üç nokta eğme deneyi sonuçları.....	33
Tablo 4.3 CTP-Ref malzemenin enstrumante edilmiş çentik darbe deneyi sonuçları..	39
Tablo 4.4 CTP-Su malzemenin enstrumante edilmiş çentik darbe deneyi sonuçları..	39
Tablo 4.5 CTP-Uv malzemenin enstrumante edilmiş çentik darbe deneyi sonuçları..	40
Tablo 4.6 CTP-Isı malzemenin enstrumante edilmiş çentik darbe deneyi sonuçları..	40

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Polimer malzemeler günümüzde çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sahip oldukları özellikler bu malzemeleri son derece çekici hale getirmektedir. Mekanik özelliklerinin yanı sıra malzemelerin kimyasal özellikleri de bu malzemeleri özellikle bazı uygulamalar için kaçınılmaz hale getirmektedir.

Polyester matris malzeme belirli alkol ve asitlerin polimerizasyonundan meydana gelmiştir.



**Şekil 1.1.** Polyesterin Kimyasal Formülü

Karma malzeme matrisi olarak, özellikle cam elyaf takviye ile birlikte yaygın olarak kullanılır. Ester grubunun sertleşmesi ile oluşur. Ester polimerizasyonunda reaksiyon, dibazik ve distatik monomerlerin birleşmesi şeklindedir. Polyesterin sertleşme öncesinde viskozitesi düşüktür ve cam elyafını çok iyi ıslatır. Karma malzemelerde matris malzemesi olarak kullanılırlar. Polyester çevresel etkilere dayanıklı, kimyasal direnci yüksek ve oldukça ekonomik bir malzemedir. Pek çok solvante ve tuza dayanıklıdır. Yüksek boyutsal stabiliteye ve düşük nem absorbe etme özelliğine sahiptir. Kolay renklendirilebilir ve düşük basınç altında kalıplanabilir. Pişirme esnasında % 4 - 8 oranında kendini çeker. Tekne, otomobil ve uçak gövde malzemesi olarak kullanılmaktadır. (Baird 1976, Grandili 1981, Chawla 1987, Crawford 1987)

Cam elyaf takviyeli polyester matrisli karma malzemeler, bu teknolojinin uzun zamandır kullanılmakta olan malzemelerinden biridir. Cam elyafın ve matris malzemesi termoset veya termoplastik polyesterin üretim teknolojileri diğer elyaf ve matris malzemelerinin üretim teknolojilerine kıyasla daha kolaydır ve ekonomiktir (Pilato 1994, Collyer 1994, Aran 1990). Bu özellikle günümüzde kullanılmakta olan karmaşık molekül yapıtı, yüksek dayanım gerektiren ve zorlu servis şartları altında çalışan ileri

polimer kompozitlerle kıyaslandığında cam elyaf takviyeli termoset polyester reçineli polimer karma malzemenin, düşük sıcaklıklarda ve zorlu olmayan servis şartları altında kullanılması düşünülen, ekonomikliğı ile tercih edilen cazip bir malzeme haline getirmektedir (Pilato 1994). Bu malzeme ileri mühendislik uygulamalarından ziyade, polimer karma malzemenin üstünlükleri nedeniyle düşünüldüğü, daha çok ekonomikliğı ve üretim kolaylıkları nedeniyle tercih edildikleri bir malzemedir. Günümüzde bu malzemenin geliştirilmesi ve özelliklerinin iyileştirilmesi söz konusudur (Collyer 1994).

Avantajlarının yanı sıra polyesterin zayıf olduğu noktalar da söz konusudur. Özellikle sertleşme sırasında kendini çekme oranı yüksektir. Bu durum liflerin basma gerilmeleri altında burkulmasına neden olabilmektedir. Bu nedenle basma zorlanmaları altındaki dayanımları düşük olabilmekte ve düzgün yüzey elde etmek güç olabilmektedir. Özellikle alkali ve bazik ortamlarda korozyon dayanımı düşüktür. Bünyesine su alarak moleküler yapısı deforme olabilmektedir. (Mills 1993, Hertzberg 1996).

Polimer karma malzemelerin diğer konvansiyonel malzemelere kıyasla pek çok üstünlükleri bulunmaktadır. Özellikle atmosfere açık uygulamalarda metal malzemelere olan en büyük üstünlükleri, oksidasyona ve yapısal bozulmalara karşı dayanıklı olmasıdır. Dolayısıyla özellikle denizcilik uygulamaları ve güneş ışığına maruz dış atmosfer ve iklim koşulları altında çalışılması düşünülen yerlerde son derece tercih edilen bir malzemedir (Pilato 1994).

Fakat bu malzemelerin de atmosferik şartlar altında tam anlamıyla mükemmel ve kusursuz olduklarını düşünmek yanlış olur. Zira atmosferik etkilerin malzemenin mekanik özelliklerini etkiledikleri bilinmektedir. Dolayısıyla bu malzemelerin de kullanılırken mekanik özelliklerinde belirli şartlar altında azalmaların meydana geleceğı, moleküler yapılarında çeşitli bozulmaların söz konusu olacağı düşünülerek bilinçli hareket edilmesi gerekmektedir.

Özellikle bu malzemeler yaklaşık olarak 50 - 100 ° C arasındaki sıcaklıklardaki gerek sıvı, gerekse gaz akışkanlar ile temas halinde bulunmaktadır. Akışkan depolanan tankların imalinde termal yaşlanma söz konusu olabilmektedir.

Bu çalışmada amaçlardan biri özellikle sıcak akışkan ile sürekli temas halinde bulunan ve termal yaşlanma eğiliminde bulunan malzemenin mekanik özelliklerindeki değişimi incelemektir. Bilindiği gibi plastik malzemelerin mekanik özellikleri sıcaklık ile çok yakından etkilenmektedir. Termo - mekanik analizlerden hareketle şunu rahatlıkla söyleyebiliriz ki, bir plastik malzemenin her sıcaklıkta gösterdiği mekanik özellikler farklıdır.

Bunun nedeni malzemenin mikro yapısının sıcaklıkla olan ilişkisidir. Mikro yapı sıcaklıkla çok çabuk ve kolay değişebilmektedir. Bu sadece ileri plastik malzemelerde kısmen ortadan kaldırılmış bir problemdir. Polyester bu malzeme sınıfına girmeyen, daha konvansiyonel ve daha yaygın kullanılan bir malzemedir. Dolayısıyla ön görülen limitler içinde kullanılması gereği ortaya çıkmaktadır.

Yüksek sıcaklıklarda uzun süre çalışmak zorunda kalacak olan malzemenin mekanik özelliklerinin sabit kalacağını düşünerek yola çıkmak yanlış olacaktır. En azından malzemenin termal yaşlanmaya maruz kalacağını bilmesi ve ona göre hareket edilmesi, makul bir kullanım ömrünün tespit edilmesi gerekmektedir.

Bunun yanı sıra tez çalışmamızda ultraviyole ışınımın malzeme özelliklerine etkisi incelenmek istenmiştir. Atmosfere açık ortamlarda kullanılan malzemeler güneş ışığına maruz kalmaktadırlar. Güneş ışığı malzemelerin moleküler yapılarını etkileyen ultraviyole ışınımı yani kısa dalga boylu ışınımı bünyesinde bulundurmaktadır.

Bu ışınım monomerlerin bir araya gelmesiyle oluşan zincir şeklindeki polimerin bütünlüğünü, şeklini, formunu yakından etkilemektedir. Özellikle lineer zincirli polimer malzemelerde ultraviyole ışınımın sebep olduğu radikal oluşumu, zincirlerdeki kopmalar ve bu etki ile ortalama molekül ağırlıklarındaki değişimler, zincirlerdeki

dallanmalar ve dağılımdaki homojenliğin bozulması sonuç olarak malzemenin mekanik özelliklerini son derece kötü etkilemektedir.

Polyester malzeme kullanım yerleri itibarı ile hem yüksek sıcaklıklara uzun süre maruz kalan ortamlarda hemde güneş ışığına maruz kalan ortamlarda kullanılmaktadır. Böyle olunca malzemenin hangi sıcaklıklarda mekanik özelliklerdeki değişimlerin başladığı, ne gibi değişimlerin olduğu, bu sıcaklıklardaki kullanım süreleri boyunca mekanik özelliklerdeki değişimlerin nasıl geliştiğinin bilinmesi gerekmektedir.

Atmosferin etkilerinden yalıtılmış bir fırın atmosferinde malzemelerin literatürde de ön görülen sıcaklık değerlerinde ısı işlemler uygulanmıştır. Bu ısı işlemler malzemenin kristal erime sıcaklığı olan 161°C'nin altında gerçekleştirilmiştir. Özellikle kullanım sıcaklıklarına uygun sıcaklıklarda ısı işlemler gerçekleştirilmiştir. Mekanik özelliklerdeki değişimler incelenirken malzemenin gerek statik gerekse darbe özelliklerindeki değişimlerin takip edilmesi hedeflenmiş, bu nedenle çentik açılmış numunelerle üç nokta eğme deneyleri gerçekleştirilmiş, darbe davranışlarını tespit etmek için ise enstrumante edilmiş çentik darbe cihazı ile darbe deneyleri gerçekleştirilmiştir.

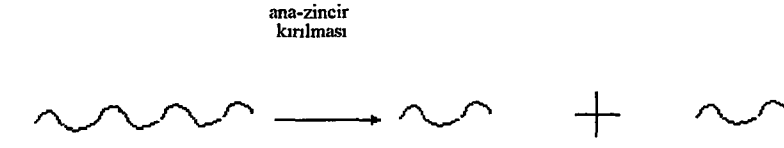
Aynı zamanda malzemeler denizcilik uygulamalarında son derece fazla miktarlarda uygulanmaktadır. Bu malzemeler termoset esaslı olduklarından bünyelerine su alma kabiliyetleri söz konusu olabilmektedir. Yapısına difüzyon ile su alan polyester malzemenin mekanik özelliklerinde son derece süratli değişimler meydana gelmekte ve moleküler yapıda kalıcı deformasyonlara yol açmaktadır.

Gerek üç nokta eğme gerekse enstrumante edilmiş çentik darbe deneyleri gerçekleştirilen malzemede olası bir çatlağın statik ve darbe şartları altında ilerlemesi halinde termal yaşlanmanın, ultraviyole ışınımının ve bünyesine su alması sonucu değişen mikroyapı ile ilişkili değişimlerin elastik ve plastik şekil değişimlerine etkileri ayrı ayrı incelenmeye çalışılmış, yaşlanmanın daha çok hangi bölgede etkin olduğunun sonuçları elde edilmeye çalışılmıştır.

## BÖLÜM 2.

### 2.1 Tanımlar

Sentetik makromoleküllerden oluşan malzemeler hususunda; polimer degradasyonu terimi; makromolekülün temelinde, bağ kırılmasını içeren kimyasal reaksiyonların neden olduğu fiziksel özellik değişimlerini ifade eder. Lineer polimerlerde, bu kimyasal reaksiyonlar moleküler ağırlıkta bir azalmaya yani zincir boyunun azalmasına yol açarlar.



Biopolimerleri de dikkate aldığımızda, polimer degradasyon tanımı, sadece kimyasal değil aynı zamanda fiziksel reaksiyonların neden olduğu, daha yüksek düzenlenmiş yapıların bozulmasını içeren fiziksel özellik değişimlerini kapsayacak şekilde genişler.

Her iki durumda da polimer degradasyon terimi, polimerik malzemelerin fonksiyonelliğindeki kötüleşmeyi ifade eder. Biopolimerlerde bu duruma “denaturasyon” denir.

Fiziksel özelliklerdeki değişimler; sadece polimer omurgasında bağ kırılmaları tarafından değil aynı zamanda yan-zincirlerde (side-chains) meydana gelen kimyasal reaksiyonlar nedeni ile meydana gelebilirler. Fakat, moleküller arası çapraz bağlar (intermolecular crosslinking) hariç, lineer polimerlerin “pendant” gruplarındaki reaksiyonlar, omurgadaki reaksiyonlara nazaran, fiziksel özellikleri daha küçük ölçüde etkilerler.

Moleküller arası çapraz bağlama – ayrı ayrı moleküller arasında yeni kimyasal bağların oluşumu – degradasyonun zıttı olarak düşünülebilir. Bu, moleküler boyutun

büyümesine ve daha yüksek dönüşümlerde karakterislik fiziksel özelliklere sahip bazı süperyapı tiplerinin oluşmasına neden olur.

“ Scission”, “ rupture”, “breakage”, “lesion” ifadeleri literatür de eşanlamli olarak bağ kırılmasını belirtir. Lesion terimi biyolojik makro molekülerdeki bağ kırılmasını ifade etmek için biyokimyacı ve biyologlar tarafından tercih edilir.

## 2.2.Polimer Degradasyon Çeşitleri

Polimer degradasyonu; temel olarak, makromoleküllerde kimyasal bağ kırılma reaksiyonları dolayısıyla meydana gelir. Farklı polimer degradasyon çeşitlerini birbirinden ayırt etmek için bu ifade tam bir anlam belirtmez. Bu geniş sahayı, degradasyonun başlama şekline göre sınıflara ayırmak yararlı olur; termal, mekanik, fotokimyasal, radyasyon kimyasal, biyolojik ve kimyasal indirgeme.

a-Kimyasal degradasyon: Polimer ile temas eden asit, baz, solvet, reaktif gazlar gibi kimyasalların neden olduğu prosesler kastedilmektedir. Bu gibi durumlarda, sadece yüksek sıcaklıklarda, önemli bir dönüşüm gözlenir. Çünkü bu proseslerin aktivasyon enerjileri yüksektir.

b-Termal degradasyon : Polimerin, yüksek sıcaklıklarda, her hangi bir bileşimin etkisi olmaksızın kimyasal değişim geçirmeye başladığı durumu ifade eder. Genelde, termal ve termokimyasal degradasyonu birbirinden ayırt etmek oldukça zordur. Çünkü polimerik malzemeler, nadiren kimyasal olarak saftır. Malzeme içindeki “impurite” veya katkılar, sıcaklık yeterince yüksek ise, polimerik matris ile reaksiyona girebilirler.

c-Biyolojik degradasyon: Mikrobik saldırı ile ilgili olduğu kadar kimyasal degradasyon ile de sıkıca ilişkilidir. Mikroorganizmalar, doğal ve sentetik polimerler ile reaksiyona girebilen çeşitli enzimler üretirler. Polimerin enzimatik saldırısı besin elde etmek için mikroorganizmalar tarafından başlatılan bir kimyasal prosesdir (Polimer bir karbon kaynağı görevini görür). Polimerlerin mikrobik saldırısı çok geniş bir sıcaklık arasında olur. 60 °C veya 70 °C lerde bu proses geçerli olabilmektedir.



d-Mekanik degradasyon: Mekanik olarak başlayan degradasyon, kesme kuvvetleri (shear forces)'nin etkisiyle oluşan makroskopik etkilerdir. Polimer kırılması plastik uygulamaların belirlenmesinde önemli rol oynar. Bunu yanında, polimerik malzemelerin gerilme kaynaklı prosesleri genellikle polimer ana-zincirlerindeki bağ kırılmaları ile birlikte olur. Örnek; sentezleyici blok (synthesizing block) ve graft-kopolymer'lerin neden olduğu mekanokimyasal polimerizasyon başlangıcı.

e-Foto degradasyon: Işık etkisi ile olan polimer degradasyonu, başka bir deyişle fotodegradasyonu, mor ötesi ve görülebilir ışık ile polimerlerin ışınlanması sonucu fiziksel ve kimyasal değişimlerin oluşmasıdır. Etkili olması için ışık iyice absorbe edilmelidir. Bu yüzden, makromoleküllerde chromophoric (absorbe edici ışık) gruplarının varlığı, fotokimyasal reaksiyonlar için ön şarttır. Genellikle, fotokimyasal yönden önemli kromofor (chromophore)'lar morötesi (UV) aralığında absorbe ederler (400 nm altındaki dalga boylarında ). Polimer fotodegradasyonunun önemi şuradadır: Güneş ışığı spektrumunun mor ötesi bölümü, değişik polimerik malzemeler tarafından absorbe edilebilir. Sonuçta oluşan kimyasal prosesler özellik bozulmalarına neden olabilir.

Yüksek enerji radyasyonu-elektromanyetik radyasyon (x ışınları, gama ışınları) veya parçacık radyasyonu ( $\alpha$  - ışınları, hızlı elektronlar, nötronlar, nükleer fisyon ürünleri)- absorbe prosesi kadar spesifik değildir. Çünkü moleküllerin tüm kısımları radyasyon ile etkileşebilir. Kimyasal ve fiziksel değişimlerin miktarı ve özelliği malzemenin bileşimine ve radyasyonun niteliğine bağlıdır.

Polimerik malzemelerin yüksek enerji radyasyon güdümlü değişimlerinden nükleer reaktörler gibi yüksek enerji radyasyon sahalarında yararlanır.

Yüksek enerji radyasyonunun absorbe edilmesi, serbest radikaller ve iyonlar gibi reaktif araçların oluşmasına neden olur. Bu nedenle, yüksek enerji radyasyonu, serbest radikal veya iyonik mekanizmalar vasıtasıyla kimyasal reaksiyonların başlaması için uygulanan bir metoddur. Farklı çeşitteki degradasyonlar arasındaki güçlü ilişkiler

vurgulanmaktadır. Aynı anda farklı tip degradasyonların birlikte oluşması yaygın bir durumdur. Tipik örnekler:

- a- Morötesi ışığı, oksijen ve zararlı atmosferik emisyonların eşzamanlı hareketlerini içeren çevresel prosesler.
- b- Isı, mekanik kuvvetler ve oksijenin eşzamanlı oluşma temeline dayanan prosesler sırasında termoplastik polimerlerin oksitleyici bozunumu.

### 2.3 Deformasyon Mekanizmaları (mekanizma, işleyiş biçimi yönünden)

#### 2.3.1 Tek basamaklı prosesler ve zincir reaksiyonları

Bu bölümde makromoleküllerin degradasyonu sırasında oluşan kimyasal reaksiyonların genel niteliklerinden bahsedilecektir. Daha önce görüldüğü gibi, kimyasal reaksiyonlar farklı tip başlama şekillerinden kaynaklanabilir.

Mekanizma olarak, serbest radikal reaksiyonları iyonik reaksiyonlardan ayrıdır. Fakat kinetik farklılıklar daha önemlidir. Bu yüzden degradasyon reaksiyonları tek basamaklı yada zincir reaksiyonları olarak sınıflandırılır.

Tek basamaklı reaksiyonlarda, reaksiyon hızı, başlama hızı ile doğru orantılıdır. Ketone polimerlerinde olduğu gibi, her bir absorbe edilen foton için bir ana-zincir bağının kırıldığı fotokimyasal reaksiyonlar vardır.

Zincir reaksiyonların karakteristik özelliği, bir kez başladıktan sonra kendiliğinden ilerleyip yayılmasıdır. Başka bir deyişle, başlatma reaksiyonları, sağlam moleküller ile kendiliğinden reaksiyonlara giren ürünler oluşturur. Sürekli başlatma altında, reaksiyon hızı ivmelenir. Yani, dönüşüm, reaksiyon zamanı ile artar. Bir fotokimyasal reaksiyon esnasında oksijen intikali ile ışınlama (irradiation) zamanı arasında ilişki sözkonusu. Uzayan reaksiyon zamanlarında, oto akselasyonu genellikle bir oto geciktirme evresini takip etmektedir. Bu evre, numunenin içindeki oksijen konsantrasyonunun tüketilmesi veya reaksiyon ürünlerinin ilerlemeyi engellemesi ile

oluşur. Zincir reaksiyonların önemi şuradan kaynaklanmaktadır: Kinetik zincir boyu – yani tek bir başlatma reaksiyonu ile başlayan, yayılma basamaklarının sayısı – genelde oldukça yüksektir.

Tek basamaklı prosesler, zincir reaksiyonlardan daha az önemlidir. Fakat, buna karşın, bazı düşük dönüşümler, fiziksel özelliklerde belirgin değişimlere neden olabilir. Örneğin ; ana-zincir kırılması veya çapraz bağ prosesleri, lineer polimerden oluşursa ki fiziksel özellikler ; ortalama moleküler ağırlığa çok bağlıdır.

### 2.3.2 Otooksidasyon

Serbest radikal mekanizmalarınca başlatılan otooksidasyonlara önem verilmelidir. Çünkü serbest radikaller bir çok başlatma reaksiyonları sonucu oluşurlar ve moleküler oksijen ile reaksiyona girerler. Bunun mekanizmasını detaylı ele almak uygun olacaktır.

**Tablo 2.1.** Lineer polimerlerin oksidatif ana-zincir kırılmasının serbest radikal mekanizması.

R $\cdot$  :Yüksek veya düşük moleküler ağırlık serbest radikal (Polimerin veya bir katkının bozunmasıyla oluşan).

PH :Makromolekül

R $\cdot$ +PH	-RH+P $\cdot$	başlama	(a)
P $\cdot$ +O <sub>2</sub>	-P-O-O $\cdot$		(b)
P-O-O $\cdot$ +PH	-P-O-O-H-P $\cdot$	gelişme	(c)
P $\cdot$ +P $\cdot$	-ürünler		(d)
R $\cdot$ +P $\cdot$	-ürünler		(e)
R $\cdot$ +P-O-O $\cdot$	-ürünler	sona erme	(f)
P $\cdot$ +P-O-O $\cdot$	-ürünler		(g)
2P-O-O $\cdot$	-2P-O $\cdot$ +O <sub>2</sub>		(h)

Komşu hidroperoxid grupların müteakip degradasyon proseslerinde (termolysis, photolysis ) parçalanmaları (decomposition), spesifik biyomoleküller mekanizmaları arttırır.

Sona erme (bitiş) reaksiyonlarını gözönüne aldığımızda, peroxy radikalleri içeren kombinasyon reaksiyonları polimer matrislerde, oda sıcaklığında , oldukça etkili meydana geldiği görülür.

Ana-zincir degradasyonunun; ışığın soğurulması (absorbsiyon), yüksek enerji radyasyonu veya kimyasal ajan (agent) ataklarıyla oluştuğu yerlerde benzer durumlar gerçekleşir.

Rastgele olmayan ana-zincir kırılması mekanik kuvvetlere maruz bırakılan lineer homopolimerlerde gözlenir; polimer zincirlerinin merkez kısımlarında, makromoleküllerin diğer kısımlarına göre, ana-zincir kırılmalarına daha fazla rastlanır (Eğer yüksek moleküler ağırlık ve inceltmiş çözelti gibi bazı şartlar gerçekleşirse).

Ayrıca, rastgele olmayan (non-random) prosesler, tekrarlayan birimler B'lerin küçük bilezikleri ile birleşen tekrarlayan birimler A'ların bloklarını kapsayan bazı blok copolimerler ile meydana gelebilirler.



atak siteleri

Enzimatik atak nadiren rastgele olarak gelişir. Normalde, atak oldukça özelliğlidir ve genellikle atak denilen makromolekülün uygunluğu ile belirlenir.

## 2.4. Polimer Degradasyonun İncelenmesi

### 2.4.1. Moleküler ebat değişimleri

Kimyasal değişimlerin incelenmesindeki farklı metodlara göre, moleküler ebat hesaplamaları üzerinde olan metodlar önemli rol oynarlar. Moleküller arası çapraz bağlama için, gerçekleşen bir proses, yan makroradikallerin oluştuğu durumlarda:

Lineer polimerlerin kenar gruplarında veya ana-zincirlerindeki kimyasal reaksiyonları kanıtlamak ve reaksiyon mekanizmalarını açığa çıkarmak için moleküler ağırlık hesaplamaları yapılır. Sentetik polimerler, farklı ebatta kimyasal olarak aynı tipte makromoleküller karışımını kapsadığı için moleküler ebat - veya moleküler ağırlık - dağılımı (Molecular weight distribution, MWD), bir polimeri karakterize eden önemli özelliklerdir. Genelde, MWD ana-zincir kırılması ve/veya çapraz bağlamaya göre değişir. Bu yüzden MWD değişimleri teorik açıdan bazı yazarlarca (Montzoll 1941, Scott 1958), özellikle çapraz bağlamanın olmadığı lineer polimerlerde rastgele ana-zincir kırılmasına göre ele alınmıştır.

MW<sub>s</sub> ve MWD<sub>s</sub> değişimlerini içeren bazı sonuçlar ve kırılma etkisinin belirlenmesindeki değerleri burada sunulacaktır. Bu bağlamda, MWD hesaplamaları ; jel nüfuzlu chromatograph (GPC)'nin yardımıyla yapılabilir.

### 2.4.2. Polimer degradasyonunda uygulanan analitik teknikler

Lineer çözülebilir polimerlerde degradasyonu incelemede etkili olan MW ve MWD hesaplama metodları hariç polimerlerde kimyasal değişimleri açıklamak için uygulanan klasik analitik metodlar fazla etkili değildir. Önemli eksiklik ; (düşük moleküler ağırlıklı bileşiklerle karşılaştırıldığında), reaksiyona giren ve girmeyen makromoleküllerin birbirinden ayrılması imkansızdır. Gaz halinde düşük moleküler ağırlıklı ürünler, degradasyon süreciyle meydana gelebilirler. Bu ürünler, kolayca polimer numunesinden ayrılabilirler, böylece nitelik ve nicelik olarak kolayca analiz edilebilir. Gerçekten, buharlaştırma analizi, özellikle termal, fotokimyasal ve

radyasyon-kimyasal degradasyonlarda sık sık uygulanmaktadır. Uçucu ürünleri biriktirme ve analiz etmek için özel teknikler geliştirilmiştir. Buharlaştırma analiz sistemleri bir vakum hattını içerir. Bu vakum hattı, farklı ürünleri bir araya toplamak için bir seri soğuk tutucu devre ve basınç saatlerini içerir. Ayrırma ve tanımlamak için, gaz kromatografi (chromatography) ve kütle spektrometri kullanılır.

Buharlaştırma analizi, pendant gruplarda bozulmaya yol açan kimyasal reaksiyonlar hakkında değerli bilgiler verir. Bu yüzden, bu teknik degradasyon mekanizmalarının aydınlanmasına yardımcı olur. Depolimerizasyonlar (unzipping) ve plasma (etching) gibi gaz ürün oluşumunun baskın olduğu kimyasal proseslerde, buharlaştırma analizi (volatilization) önemlidir.

Bulk (yığın, kütlü) polimerlerdeki kimyasal değişimler ile ilgili olduğu kadar, spektroskopik metodlar - kızılötesi (IR) ve mor ötesi (UV) absorpsiyon, spektroskopik - kromophoric grupların oluşumunu ve kaybolmasını incelemek için kullanılırlar. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) teknikleri yapısal değişimleri analiz etmede yardımcıdırlar. Reaktif ara mamullerin incelenmesine gelince ; serbest radikallerin araştırılmasına ve tanımlanmasına izin veren elektron spin rezonans (ESR)'a önem verilmelidir.

Degradasyonun bazı alanlarında önemli olan farklı analitik teknikler de vardır. Örneğin, diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı (scanning) kalorimetre (DSC). Bu teknikler, termal degradasyon çalışmalarında kullanılır.

## 2.5 Termal Degradasyon

### 2.5.1 Giriş

Düşük moleküler ağırlık organik moleküller (karbon , hidrojen , oksijen ve azot içeren) kadar organik makromoleküller de sadece belirli bir sıcaklık aralığında (genelde 100°C - 200°C, özel durumlarda birkaç yüz ° C daha fazla) kararlıdırlar.

Eğer sıcaklık 1000 °C veya daha yukarı çıkarılırsa, organik moleküller küçük parçalara (serbest radikaller, serbest iyonlar, H<sub>2</sub>, CO, vs) ayrılırlar.

Organik makromolekül içeren polimerler, bu yüzden, birçok inorganik malzemelerden (2000-3000 °C'ye dayanabilen bazı metaller ve silikatlar) ayrılırlar.

Organik maddelerin yüksek termal hassasiyetleri, kovalent bağlar ile bağlanan atomlardan oluşmaları nedeniyledir. Bu bağların direnci sınırlıdır. Tek bağların ayrılma enerjileri, normal enerji seviyesinde:150-400 kJ/mol, 25 °C' de (tipik değerler:O-O:174; C-H:320-420; C-C:260-400; C-O:330 kJ/mol) ortam sıcaklığında, termal enerjiler  $kT \approx 2.4$  kJ/mol ortalama değerine tekamül eder. Bu yüzden, bağ kırılmaları normal sıcaklıklarda, hatta birkaç yüz derece sıcaklıklarda gerçekleşmez. Fakat yoğunlaşmış (condensed) sistemlerde titreşim enerjisi (vibrational) oldukça hızlı şekilde bütün moleküllere ve bağlara dağılır. Yüksek titreşimsel uyarılan bağların oranı, sıcaklık artarken, artar ve bağ kırılması gerçekleşir.

Ayrışma enerjisini aşan yeterli enerjinin soğurulması (absorbsiyon) sadece 400-600 °C' den yüksek sıcaklıklarda olur. Kısa zincir hidrokarbonların termal çatlama bu yüksek sıcaklıklarda olur ve böylece çoğu polimerin bozulması beklenebilir. Bazı daha düşük sıcaklıklarda (120-300 °C ) bağ kırılmaları daha az gerçekleşir. Fakat, onlar, ortam sıcaklığına göre bu sıcaklıklarda daha hızlı gelişen kimyasal reaksiyonları (oksidasyon gibi...) başlatabilirler.

Sonuç olarak; ısı etkisi ile kimyasal bağların kırılmaları bağ ayrışma enerjilerinin aşılmasının sonucudur. Bu prosesler sadece yüksek sıcaklıklarda hızlı bir polimer degradasyonuna neden olurken, kimyasal reaksiyon hızına bağlı sıcaklıklar, önemli ve oldukça hızlı bozunmaya (decomposition) daha hafif şartlarda neden olurlar. İlgili kimyasal reaksiyonlar bu bağ kırılmaları ile başlatılabilirler.

Polimerlerin termal degradasyonu; termal direnç (ısıya dayanıklı) polimerlerin geliştirilmesinde ısıya dayanıksız polimerlerin stabilizasyonuna kadar geniş bir alandaki konuları kapsar. Dekompozisyon (ayrışma) prosedürleri, termolysis ve prolyz (ısı

etkisiyle ayrışım), polimer analizinde kullanılmaktadır. Hammadde kıtlığı çekilirse, polimer degradasyon, bazı durumlarda, acilen ihtiyaç duyulan kimyasalları üretmede kullanılabilir. Polimer hurdasının geri dönüşümü kadar, termal degradasyon zaten özel durumlarda uygulanır ve gelecekte hammadde fiyatlarının artacağı zaman, daha çekici olacaktır.

## 2.5.2 Polimer malzemenin ısı dayanımının değerlendirilmesi

Plastiklerin termal kararlılıklarını incelemek için farklı metodlar geliştirilmiştir. Bu metodlar, kimyasal değişimlerin araştırılması olduğu kadar fiziksel özelliklerin ölçülmesini de kapsar. Ayrıca, degradasyon hızını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak veya sabit sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ölçen metodlar vardır.

Fiziksel metodlar, morfolojik yapıdaki değişimler sonucu meydana gelen geçişleri ele alır (Kristalografik geçişler, ergime , ocak geçişi). Bu geçişler ; (transition) refraktif index , spesifik hacim, spesifik (özgül) ısı, ısı iletimi ve dielektrik sabiti vs... gibi sıcaklığa bağlı fiziksel özelliklerin ölçülmesi ile araştırılabilir. Bu özellikler sıcaklık grafiği, fazla veya az dikkat çeken kopmaları açıkça göstermektedir.

Plastiklerin ısı deformasyonu -amorf polimerlerin cam geçiş sıcaklığına ve kristal polimerlerin erime sıcaklığına bağlı olan genellikle belirli prosedürler ile hesaplanır. İkinci bahsedilen, verilen ebatta bir plastik çubuğun deformasyonu (burulması) na tekamül eden bir sıcaklık veya sıcaklık aralığının ölçülmesi temeline dayanır. Prosedürler, genelde VICAT sıcaklığının, MARTONS sıcaklığının veya ısı burulma sıcaklığının belirlenmesini içerir.

Bugünlerde, termal analiz; polimerlerin termal davranışlarını hassas olarak inceleyebilen ticari ekipmanın yardımıyla yapılmaktadır. En önemli teknikler, diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetridir (DSC).



DTA, bir numune ve etkisiz referans malzeme arasındaki sıcaklık farkının,  $\Delta T$ , sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği bir tekniktir.  $\Delta T$  değerleri, geçişin ekzotermik veya endotermik olmasına bağlı olarak pozitif veya negatiftir.

DSC, ısı transfer hızının ( $dq/dt$ ) zaman fonksiyonu olarak kaydedildiği bir tekniktir. Prosedür, DTA için kullanılan benzer. Nitelik olarak termal enerji akışını belirleme yeteneği bir takım uygulamalarda kullanılışlıdır (Örnek: oluşma ısısının, sıcaklığın fonksiyonu olarak spesifik ısının, kristalinite derecesinin hesaplanmasında).

Yüksek sıcaklıklarda oluşan kimyasal değişimler DSC ile özel durumlarda incelenir. Genellikle kullanılan teknikler şunlardır:

- a) Termogravimetri (ısı ağırlık ölçüm) analizi, (TGA); uçucu ürünlerin oluşmasından dolayı ağırlık kaybına bağlı olan sıcaklığın ölçülmesi prensibine dayanır. Sabit sıcaklıkta ağırlık kaybı; kapalı sistemdeki buhar basıncı değişimlerini kayıt ederek zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Degradasyon belirtileri, basınç değişimlerinin gözlemlenebilir olduğu sıcaklıkla tespit edilir.
- b) Termal buharlaştırma (volatilization ) analizi (TVA); UV ve IR spektroskopi, elemental analiz gibi metodlarla karakterize edilen gaz ürünlerinin tutularak toplanması prensibine dayanır .
- c) Uçucu olmayan (non-volatile) artıkların analizi ( moleküler ağırlık ve dağılımı hesaplamaları, IR ve UV analizleri v.s).

## 2.6. Termal Degradasyonda Deformasyon Mekanizması

Polimerlerin termal işlemlerinde meydana gelen kimyasal değişimler şu şekilde tanımlanır: Ana-zincirlerde ve yan zincirlerde kimyasal bağlar, moleküler ağırlık azalması ve düşük moleküler ağırlık gaz ürünleri oluşumu belirtileri göstererek, kırılırlar. Lineer polimerlerde, moleküllerarası çapraz bağlantı, moleküler ağırlığın artması ile olabilir. Üstelik, polyolefin tipi lineer polimerler, büyük miktarlarda

nonomer oluşturarak ayrırılar. Bu prosese “depolimerizasyon” denir. Kinetik görüşe göre depolimerizasyon bir zincir reaksiyon olarak gelişir.

Depolimerizasyon hızının sıcaklığa bağlılığı; başlangıç hızındaki artış ve artan sıcaklıkla kinetik zincir boyunun artışından kaynaklanır. Depolimerizasyon dışında, diğer prosesler de (radikal transfer reaksiyonları gibi) yüksek sıcaklıklarda zincir reaksiyonları olarak gelişirler.

Termal degradasyon mekanizmasına göre en önemli soru; başlangıç proseslerini tek basamaklı mı yoksa zincir reaksiyonları mı takip edecektir? Isı etkisiyle kimyasal bağların kırılmaları, fotolitik bağ kırılmalarına göre, fazla spesifik değildir.

Sıcaklık arttırılırsa, her cins bağ için kırılma olasılığı da artar. Fakat, bağ ayrılma enerjisi, farklılık gösterir. Bu nedenle, çoğu polimer, güçlü bağlara göre daha yüksek kırılma olasılığına sahip “zayıf bağlar” içerir. Eşit derecede kuvvetli aynı tekrarlanan birimlerden oluşan lineer polimerlerde, bağ kırılmaları zincirler boyunca ve tüm makromoleküllerde istatistiksel olarak dağılır. Bu gibi polimerlerde, bağ kırılması tamamen rastlantısal bir prosestir. Fakat, sentetik polimerlerin bileşimi moleküler formüle tamamen uymaz. İdeal olmayan polimerler - plastik üretiminde kullanılan - zayıf bağlantılar kaynağı olarak katışkılar içerirler. Ticari polietilen, çok az miktarda yapı grubunu ihtiva edebilir. Dolayısıyla yapıda kolay olan bağ kırılan yerlerini (site) görülmektedir.

Genellikle, buraya kadar konu edilen serbest radikal reaksiyonları, depolimerizasyon ile paralellik gösterir. Depolimerizasyon ortalama “zip” uzunluğu,  $z$ , karakterize edilir.  $z$ : başlangıç ve bitiş arasında oluşan ortalama monomer molekülü sayıdır. Zincir reaksiyon yönü, birkaç radikal transferi ve birçok depolimerizasyon prosesi (tek kinetik zincirde) kapsayabilir.

Eğer ortalama zip uzunluğu çok büyük ise (polimerizasyon ortalama derecesinden daha büyük) rastgele başlangıçlı, monomer oluşum hızı doğrusal olarak azalır. Ayrıca, polimerizasyon ortalama derecesi (artık polimerin), çok yüksek dönüşüm derecesinden

dolayı çok az düşer. Diğer taraftan küçük  $z$  değerlerinde, monomer oluşum hızı dönüşümden çok az etkilenir. Fakat artık polimerin polimerizasyon derecesi, çok düşük dönüşümlerde bile, aşırı azalır. Başlangıç, zincir sonlarında oluyorsa,  $z'$  nin depolimerizasyon hızına olan etkisi yukarıda tanımlanan rastgele başlangıcına benzer. Fakat polimerizasyon derecesi, artan dönüşümden çok az etkilenir.

## 2.7 Termal Bozunma ve Polimer Analizi

Kütle spektrometrik tekniklerin yardımıyla, termal bozunum (decomposition) sırasında oluşan gaz ürünlerini tanımlamak mümkün olmaktadır. Polistren'nin proliz'i sırasında oluşan uçucu bileşiklerin kütle spektrumu monomer, dimer ve trimer grafiklerinden takip edilebilmektedir.

Bu tip çalışmalar, polimerlerin termal davranışlarına odaklanmasına rağmen pyrolysis kütle spektrometri uygulamaları polimer analizlerinde önem kazanmaktadır.

Polimerlerin kimyasal yapısı düşünüldüğünde, bazı bilgiler elde edilebilir. Örneğin, H - H bağları ile ilgili. Ayrıca, kopolimerlerde dizi düzenlemeleri ve bileşimleri hakkında bilgi edinmek mümkündür.

Sonuç olarak, pyrolysis kütle spektrometri bilinmeyen polimer numunelerini analiz etmek için kullanılabilir (özellikle malzeme miktarının çok az olduğu biyomakromoleküllerde kullanılır).

## 2.8. Termal Degradasyon ve Geri Kazanım (Recycling)

Plastik hurda ve atıklar sadece ekolojik sebeplerden değil ayrıca ekonomik yönden dikkat çekmektedir. Petrol azaldıkça, plastik hurda ve atıkların birer hammadde veya enerji kaynağı olarak kullanılma olasılığı incelenmektedir. Plastiklerin geri kazanımı üzerine çalışılmakta ve endüstriyel ölçekte farklı metodlar geliştirilmektedir. Geri kazanım terimi (recycling), fabrikasyon sırasında hurdaya ayrılan veya daha önce kullanılmış plastiklerin tekrar kullanılması anlamına gelir. Örneğin, Almanya'da

çöplerin arasındaki plastiklerin oranı %5 civarındadır. Bu rakam, hemen hemen diğer ülkeler için de geçerlidir. 1974 yılında toplam plastik atık miktarı 1 milyon ton civarındadır. Bu miktarın sadece %5'i (yani 50,000 ton) geri kazanılmıştır. Geri kazanım oranının artışı önleyen ciddi engeller vardır. En ciddi problem, plastik atıkların diğer atıklardan ayrılmasıdır. Çünkü toplam çöpün küçük bir oranı plastiklerden oluşur. Diğer bir önemli problem, çoğu polimerlerin uyuşmazlığı ile ilgilidir. İki veya daha fazla polimer karışımları homojen sistemler oluşturmaz. Karışımlar, tek polimerlere göre daha fazla mekanik özellik azalmasına yol açar. Bu yüzden toplanan plastik malzemelerin, polimerlerin kimyasal tipine göre ayrılması zorunluluğu ortaya çıkar. Polyethylene maddeler, polistren veya polyvinylchloride'lerden ayrılmalıdır. Farklı kimyasal orjine sahip plastiklerin yani yoğunluk farkına dayanan batırma-yüzdürme işlemi (flotation) işlemine alınması önerilmektedir. Elle ayırma, mümkündür ve uygulanmaktadır. Bütün bu işlemler oldukça pahalıdır ve şu anda ekonomik değildir. Üstelik, plastik atıkların en büyük kısmı - plastiklerin atılmadan önce ayrılabilceği yerler olan - evlerden gelir. (Daha yüksek hammadde fiyatları gibi), durum tersine dönerse, bu işlemler mümkün olabilir.

Geri kazanım, sadece, bazı maddelerin fabrikasyon sırasında kolaylıkla toplanabilen aynı kimyasal bileşimli plastik hurdalar için ekonomik olur. Bu konuda, umut verici birkaç yöntem tarif edilecektir. Büyük miktarda plastik atıkların toplanabildiği fakat kimyasal bileşimine göre ayrımı zor veya imkansız olduğu durumlarda plastiklerden yararlanma olasılıkları mevcuttur.

Plastikler bir enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Tablo 2.2'de birkaç polimerin kalorifik değeri, ısıtma yağı ile karşılaştırılmıştır. Plastik atıkların yakılması, oldukça etkili olabilir ve atık yakma fabrikaların çalışması için gerekli yüksek sıcaklığı sağlayabilir.

Atıklardaki plastik karışımlarında yararlanmanın diğer yolları, pyrolysis prosesler ile ilişkindir. Bu proseste, polimerler, alt basamaklarda ayrılan bir dizi düşük moleküler ağırlıklı bileşiklere ayrılır. Ekonomik açıdan en önemli yönü ; bu proseslerin, kimyasal olarak homojen plastiklerin termal bozunumuna (decomposition) dayanmasıdır.

**Tablo 2.2** Bazı malzemelerin kalorifik değerleri

Malzeme	Kalorifik Değeri (kJ/kg)
Polystyrene	$4.6 \times 10^4$
Polyethylene	$4.6 \times 10^4$
Polyvinylchloride	$1.9 \times 10^4$
Isıtma Yağı	$4.4 \times 10^4$

Diğer plastıklere göre, sadece polymethylmethacrylate (PMMA), ısıdan dolayı, etkili şekilde depolimerize olur. PMMA sentezi için başlatma malzemesi (methylmethacrylate) oluşturur. Diğer durumlarda, monomer verimi oldukça düşüktür ve bozunum ürünlerinin bir karışımı meydana gelir. Ruhrchemie AG (65)'nin bir prosesine göre, polyethylene 400 °C'de pyrolysis (ısı çözünüm, ısı etkisiyle erime) olur. Mum, karbon siyahı ve olefin içeren düşük kaynamalı hidrokarbonlar oluşturur. Bu durumda, polyethylene hurdası, pyrolysis sıcaklığında tutulan erimiş hidrokarbon mumu içine ilave edilir.

Gaz ürünleri reaktör kabını ısıtmak için kullanılabilir. Böylece dışarıdan enerji almaksızın fabrikanın çalışması mümkün olur. Parçacık boyutu prosesi etkilemezken, kullanılmış lastiklerin bir ön parçalara ayırma işlemine gerek kalmadan pyrolyse olduğu farz edilir.

## 2.9. Foto-Degradasyon

### 2.9.1. Genel Notlar

Genel olarak polimerlerin normal şartlar altında karanlık bir ortamda depolanması halinde önemli özelliklerinin uzun süre değişmeden kaldığı buna karşın ışık tesiri halinde özelliklerinde bir takım değişikliklerin meydana geldiği bilinmektedir. Bu şekilde ışıksız bir ortamda depolanmış polietilenlerin, örneğin mekanik özellikleri 10 yıl sonra bile hiç bir değişikliğe uğramadığı halde doğal atmosferik koşullardaki güneş

radasyonları tesiri altında bir kaç ay sonunda belirgin bir şekilde kötüleştiği görülmüştür. Bunun nedeni yüksek enerjili ışınlarının makromoleküler zincirleri koparabilme ve böylece de başka maddelerle örneğin oksijen ile reaksiyonlar başlatabilme özelliğine sahip olmalarındandır. Greathouse ve Wessel kauçuğun oksidasyonunun böyle ilerlediğini ve 45°C 'deki ultraviyole (UV)-Işınlarının tesirinin karanlıktaki 70°C 'dekine göre üç kat daha hızlı olduğunu bulmuşlardır (von Meysenbug 1978).

Pek çok durumlarda ışık, polimerlerin karanlıkta depolanmaları sonucu ya hiç ya da sadece çok düşük hızlarda ilerleyen reaksiyonlar meydana gelmesine neden olur. Bu nedenle ışık ışınımı da termik enerji gibi makromoleküler malzemelerin kullanım değerlerini etkileyen en önemli faktörlerden bir tanesidir.

Doğada, evlerde veya işyerlerinde makromoleküler malzemeler ışık ışınımının tesirinin büyük bir kısmını güneşten almaktadırlar. Güneşin hem parçacık ışınımı hem de elektro-magnetik ışınımı yaptığını dalgaların karakterleri göstermektedir. Güneşten dünya yüzeyine ulaşan parçacık ışınımının makromoleküler malzemelere etkisi bu güne kadar yalnız başına incelenememiş olmakla birlikte buna çok az değer verilmektedir. Parçacık ışınımının dünya atmosferi dışındaki tesiri ise hiç bir şekilde gözden kaçırılmamalıdır. Güneşten yayılan dalga boyları çok geniş olup 0.7 nm. ile 1000 nm. arasındadır. Bu ışınımın sadece bir kısmı dünya yüzeyine ulaşabilmektedir çünkü büyük ölçüde dünya atmosferi tarafın-dan emilir. Dolayısıyla yeryüzüne düşen güneş ışığının %10 'dan azı UV, yaklaşık %50 'si ışık (görünebilir) ve yaklaşık %40 'ı Kızıl Ötesi (IR) ışınlardır (Meyer and Seitz 1949, von Meysenbug 1978, Schnabel 1981, Zieseniss 1993).

175 nm.'nin altındaki aşırı kısa dalgalar uzayın en üst tabakalarında yaklaşık 100 km. yükseklikte oksijen tarafından emilir. 175 nm. ile 290 nm. arasındaki dalgalar atmosferde bulunan ozon tarafından geçirilmez. Kiepenheuer ve Meyer, Oksijen- ve ozon emme bölgeleri arasında yaklaşık 210 nm. boyundaki dalgaları geçirebilme kabiliyetine sahip fakat çok az ışınım bırakmasından dolayı en hassas metotlar ile bile güçlükle ispatlanabilen bir boşluğun olduğunu tespit etmişlerdir.

Ozon, 1 atm. normal basınçta ve sıcaklıklarda bulunduğu durumlarda yaklaşık olarak 3 mm kalınlığında bir tabakadan oluşur. Ozon miktarı yıl boyunca değişiklik gösterir. Ozon genellikle 20 ila 30 km.lik bir yükseklikte bulunur. Yeryüzüne yakın ve uzak tabakalara doğru ozon miktarında bir azalma görülür. Atmosfer kalınlığından geçerek yeryüzüne ulaşan UV-Işınım enerjisinde çok büyük dalgalanmalar görülür. Coblentz, Stair, Götz ve Ladenburg 'un bildirdiğine göre güneş Zenit 'te durduğu anda, UV-Işınım gücü en büyük değerini alır.

Güneş radyasyonunun yeryüzüne ulaşması için geçmesi gereken hava uzunluğu Hava Miktarı (M) olarak tanımlanır ve güneş yüksekliği (h)  $90^\circ$  (Zenit) olduğu anda  $M=1$  kabul edilir. Farklı güneş yükseklikleri için  $M=1/\sinh$  eşitliği ile hava miktarı hesaplanabilir. Güneş spektrumunun UV-B (280 nm. ile 315 nm.) bölgesindeki farklı hava miktarına dolayısı ile güneş yüksekliğine karşı gelen spektral radyasyon gücü literatürde belirtilmiştir (Meyer and Seitz 1949, von Meysenbug 1978).

Radyasyon gücünün sadece güneş yüksekliğine değil aynı zamanda güneş radyasyonunun bize ulaşan kısa dalgalı sınırların Riemerschmid 'in belirttiği gibi hava miktarının artması ile uzun dalgalara kayması nedeni ile hava miktarına da bağlı olduğu görülmektedir. Götz, güneş radyasyonunun ispatlanabilmiş en kısa dalga boyunun kutup bölgesinde 286 nm. olarak bulunduğunu bildirmiştir.

Işınlardan ozon tarafından emilmesinin yanında atmosfer yolunda bir kısım ışınlar hava molekülleri veya kükürt parçacıkları tarafından dağıtılırlar. Bu olay esnasında ışınlama enerjisinde bir düşme meydana gelmez. Daha ziyade ışının ilerleme doğrultusunda bir sapma meydana gelir ve sonunda bunların bir kısmı gökyüzü radyasyonu olarak yeryüzüne ulaşırlar. Işık dağıtma olayı aynı zamanda dalga uzunluğuna bağlıdır ve özellikle UV bölgesinde büyük dağıtma meydana gelir. Bu nedenle ince bir sisleşme de gökyüzü ışınımından ileri gelen UV ışınlama gücü güneşten ileri gelen gücü doğrudan doğruya geçtiği görülür. Bu nedenle Linke'nin bildirdiğine göre doğada yapılan UV-deneylerinde sadece güneşten gelen UV-ışınlarını değil aynı zamanda her yönden gelen gökyüzü UV ışınlarının da hesaba katılarak dikkate alınması gerektiği ortaya çıkmaktadır.

Güneşten dolayı ileri gelen ışınlama gücü değerleri başka herhangi bir değer verilmemiş ise ışınlama yönüne dik yüzeye geldiği yönünde anlaşılmalıdır. Gökyüzü ışınlaması ise çoğunlukla yatay yüzeyden üretilen ışınlama gücü olarak tanımlanır. Global ışınlama adı altında güneşten ve gökyüzünden yatay düzleme bütün spektral alanlarındaki ışınlandırma enerjisi anlaşılır.

Global ışınlama (G) çok basit olarak güneş yüksekliğine (  $h = 25^\circ$  ile  $60^\circ$  arasında ) bağlıdır. (Meyer and Seitz 1949).

Çoğu ticari organik polimer, morötesi (UV) ışınlardan dolayı kimyasal reaksiyonlara girer. Çünkü onlar UV ışığını soğurabilen chromophoric gruplara sahiptir. Dünya atmosferine yayılan güneş ışığı spektrumu, UV ışığının bir kısmını ihtiva eder. Bu yüzden, organik polimerler, dış ortama maruz kaldıklarında, fotoreaksiyonlar oluşur. Genellikle, ticari polimerlerdeki fotoreaksiyonlar zararlıdır: kırılma ve renk değişimine neden olurlar. Polimerlerin geniş şekilde üretilmesinin birkaç on yıl önce başlamasından beri, plastik üreticilerin ilgisi fotodegradasyonu önlemeğe yönelik olmuştur. Özel öneme sahip fotolitik reaksiyonlar, UV ışını kaynaklı oksidatif zincir reaksiyonlarıdır.

Bozulma etkilerinden ayrı olarak, otodegradasyonun, faydalı yönleri de vardır. Örneğin; katı hal elektronik mikroyapıların üretilmesinde, koruyucu olarak rol alan bozunabilen polimerler kullanılmaktadır (entegre devreleri).

Diğer bir ilginç gelişme, tahmin edilebilir ömürlü polimerler ile ilgilidir. Bazı düşük moleküler ağırlıklı bileşikler; bozunum ürünlerinin polimer fotodegradasyonunu hızlandırmasına karşın, foto-inhibitör olarak hareket etme yeteneğine sahiptir.

Değişik dalga boylarında güçlü lazerlerin varlığı ve lazer kaynaklı kimyasal reaksiyonların laboratuarda incelenmesi dolayısıyla bir dizi yeni uygulama gelecekte gelişecektir.

Burada iki önemli yönü vurgulamak uygun olacaktır.



- İ) Işığın, organik bileşikler ile spesifik etkileşimi ve  
İİ) Polimerlerde fotokimyasal reaksiyonların rasgeleliği (randomness).

Aşağıda açıklanacağı gibi, ışık soğurulması (moleküllerde); belirli chromophoric grubun verilen enerjinin bir fotonu ile spesifik etkileşimi içerir. Soğurulma hareketi sırasında, molekülün geri kalanı etkilenmez. Eğer bir polimer zincirinin ışınımında belirli bir pozisyonda kırıldığı farz edilirse, bu olay; polimer omurgasındaki o yerde bir uygun chromophore'un sentetik olarak etkilenmesi ile gerçekleşebilir.

İkinci yön; ışık, chromophore'lar tarafından istatistiksel olarak soğurulur. Bildiğimiz; belirli bir fotonun, belirli bir chromophore tarafından soğurulma olasılığıdır. Bilemediğimiz ise; bunun ne zaman olacağıdır.

Işık soğuran homopolimer'e ilişkin olarak; tüm temel birimlerce bir fotonun soğurulması için eşit olasılık vardır. Işık soğurulmasından meydana gelen kimyasal reaksiyonlar, makromoleküllerdeki her hangi bir yerde başlayabilir.

Pratik öneminden dolayı, fotodegradasyon, birçok yönüyle yoğun olarak dünyanın birçok yerinde ve birçok basılı yayın ile incelenmektedir.

### 2.9.2. Işığın etki mekanizması

Bir polimer malzeme üzerine gelen ışınlar.

- kısmen üst yüzey tarafından yansıtılır,
- kısmen hacim içerisinde dağıtılır,
- kısmen ışınlamaya maruz bırakılan malzeme tarafından geçirilir veya
- ışınlamaya maruz bırakılan malzeme tarafından emilir.

Grotthus-Draper yasasına göre ışık ışınımının sadece emilen kısmı fotokimyasal değişime neden olur.

Polimer malzemelerde ışık yutma olayının olabildiği ve hangi durumlarda meydana geldiği etki eden ışığın spektral bileşimine ve ışınımına maruz bırakılan malzemenin kimyasal bileşimine bağlıdır. Örneğin karbonil grubunun (Ergöz vd 1980) ( $-C=O$ ) 187 nm. dalga boyundaki ve 280 nm. ve 320 nm. arasındaki bölgedeki ışınları yuttuğu bilinmektedir.

Benzer şekilde, (C-C) bağları 195 nm. ile 230 ve 250 nm. arasındaki, hidroksil grubunun ( $-OH$ ) 230 nm. vs. gibi dalga boylarındaki ışınları yuttuğu Blahnik ve Zánová bildirmektedir. Bu tarz makromoleküler gruplara sahip polimerlerde ışık, uygun dalga boyunda etki ettiği takdirde fotokimyasal reaksiyonlar meydana geleceği hesaba katılmalıdır (von Meysenbug 1978).

Ultraviyole ışınımının polimer içine nüfuziyet ölçümleri sonucu merkezde, aydınlatılmış yüzeyin yaklaşık yarısı kadar bir şiddet gösterdiği ve gelen ışınımın yaklaşık üçte birinin arka yüzeye ulaştığı tespit edilmiştir (Hawkins 1984).

Bileşimlerine bağlı olarak her malzeme için fotokimyasal reaksiyonlar başlatabilen belirli bir ışık dalga uzunluğu bölgesi vardır. Tablo 2.3, bazı polimerlerin maksimum bozulmasına yol açan ve deneysel olarak bulunmuş ışık dalga uzunluğu değerlerini göstermektedir (von Meysenbug 1978, Hawkins 1984).

**Tablo 2.3.** Çeşitli polimerlerin maksimum bozulmasına yol açan ışık dalga uzunlukları.

Polimer	Etkili ışık dalga uzunluğu (nm)
Poliester	315
Polistrol	318 ve 340
Polietilen	300
Polipropilen, termik bozulmaya karşı stabilize edilmemiş	370 (280)
Polivinil klorür	310 ve 370
Vinil klorür-Vinil asetat-Kopolimer	327 ve 364
Polivinil asetat	<280
Polikarbonat	280 den 305 ve 330 dan 360
Selüloz asetat bütiratu	295 den 298
Poliamid	250 den 310

Summer, Myrback, Kulkarni ve Bomar herbir polimer için bu etkili dalga uzunluğu değerlerinin sadece yaklaşım değerleri olarak mevzubahis olduğunu, çünkü farklı nedenlerden dolayı örneğin kalıntıların mevcudiyetinden, imalat şartları zorunlu değişiklikler sonucu ve katkı maddelerinin bileşimlerinden vb. sebeplerden değişebileceklerini bildirmişlerdir (von Meysenbug 1978).

Deney cihazında 253.7 nm dalga boyunda 324 lux şiddetinde ışığa 50 gün süre ile numuneler maruz bırakılmıştır.

Atmosfere, dolayısıyla güneş ışığına maruz kalan bölgelerde kullanılması, bu malzemelerin çevresel etkiler neticesi fiziksel ve kimyasal özelliklerinde bir değişim olması ihtimalini gündeme getirmektedir. Özellikle güneş ışınımının etkileri malzemeler üzerinde önemli olmaktadır. Zira güneşten oldukça geniş bir spektrumda gelen kısa ve uzun dalga boylarına sahip ışınım söz konusudur. Bunların arasında malzemeleri etkileyen ve sonuçta mekanik ve kimyasal performanslarının düşmesine neden olan ışık ise kısa dalga boylu UV ışınımıdır. Doğal yaşlanma veya atmosferin etkilerinin görülmesindeki en güvenilir yöntem elbette ki bu malzemeleri güneş ışığına maruz bırakmaktır. Fakat atmosferde birim alana gelen güneş ışığının içinde ne kadar UV ışınımının olduğu bilinmemektedir. Gelen ışığın miktarı da optik araçlar ile ölçülebilmektedir. Dolayısı ile malzemenin yapay olarak laboratuvar şartlarında UV ışınımına maruz bırakılarak ( belirli dalga boyu ve belirli şiddetlerde ) atmosferin etkisini laboratuvar şartlarında sağlamak mümkündür. Deneysel çalışmalar çerçevesinde güneşin etkisinden daha yüksek yoğunlukta UV ışınımı kullanılarak atmosferin malzeme özellikleri üzerine etkileri hızlandırılmıştır.

Kısa dalga boyuna sahip bu ışınımın malzeme içlerine girmesi özellikle polimer esaslı malzemelerde oldukça önemli etkiler yaratmaktadır. Polimer malzemelerin moleküler yapısını bozucu bir etki gösterdiğine literatürde çok yerde rastlanmaktadır. Polimer malzemenin en önemli özelliği monomerlerin çeşitli mekanizmalar neticesi birleşmeleri ve uzun polimer zincirlerini oluşturmasıdır. Bu zincirler ne kadar uzun olur ise polimer malzemenin "Ortalama polimerizasyon derecesinin" ve "Ortalama moleküler ağırlığı"nın o derece yüksek olduğu bilinmektedir. Zincirlerin kendi aralarında

katlanmaları (Folded chain) ve sferülitlerin kanatlarını (lamellerini) oluşturmaları ve bu lamellerin kalınlıkları zincirlerin boylarının uzun olması ile doğru orantılıdır. Literatürde yapılan çalışmalarda yapay yaşlandırma veya doğal yaşlandırma sonucu fiber malzemelerinin oksitlenmediği yapıları itibarıyla çevresel etkilere duyarlı olmadığı ve büyük bir kararlılık gösterdiği bilinmektedir. Polimer malzemenin kendisi ve polimer - fiber arasındaki transkristalin tabakanın özellikleri ise bu kısa dalga boylu ışınımın etkisi ile önemli değişimler gösterir. Malzemenin kısa dalga boylu ışığa maruz kalması polimer zincirlerinin kırılmasına, kopmasına neden olmaktadır. Polimer zincirindeki kopma ortalama polimerizasyon derecesinin ve ortalama moleküler ağırlığın azalmasına neden olmaktadır. Bu ise kendini malzeme içinde katlanmış zincir formasyonunun bozulması, ve sferülit lamellerinin incilmesi ve formasyonunun bozulması şeklinde göstermektedir. Kristalleşme disiplinlerindeki farklılığın moleküler seviyede yol açtığı farklılık kontak açısı ölçümleri ile ortaya konulmuştur. Sonuç olarak su verme işlemi takip eden ısı işlemler neticesi kuvvetli transkristalin tabaka teşkili ve kuvvetli fiber - matris ara yüzey bağlarının olduğu moleküler seviyede ortaya konulmuştur. UV ışınımı neticesi polimer matris molekül zincirindeki kopmanın atomlar seviyesindeki gösterimi ESCA analizleri ile yapılabilmektedir. C - C, C - O, C - H, gibi bağların herbirine ait atom bağ enerjileri bilinmektedir. UV neticesi bu atomik ölçüdeki değişim sonucu polimer zincirinde hangi noktalarda kırılma veya ayrılmaların meydana geldiği zincirin sürekliliğini sağlayan atomsal yapıdaki değişiklikler fark edilmektedir. Sonuç itibarıyla UV nin etkisinin ortaya konulmasında şu yol takip edilmiştir: ESCA analizleri ile polimer zincirindeki atom bağlarında meydana gelen değişimler atom bağ enerjilerindeki değişimler vasıtası ile izlenebilir.

### 2.9.3 Işık kaynakları

Polimerlerin pratik uygulamaları düşünüldüğünde, güneş en önemli ışık kaynağıdır. Dünya yüzeyine nüfuz eden güneş ışığının spektrumu 290 nm'den 3000 nm'ye kadar aralığa sahiptir. Spektral dağılım atmosferik şartlara ve enleme bağlıdır. Yeryüzündeki gün ışığının %10'dan biraz azı UV ışığı, yaklaşık %50'si görülebilir (visible) ışık ve %40'ı IR (kızılötesi) ışığıdır.

Laboratuvar ve endüstriyel ışınım için değişik lambalar mevcuttur. Genelde, cıva lambaları kullanılır. İki şiddet hatlı (184.9 ve 253.8 nm) düşük basınç lambaları, orta basınç lambaları fazla hatlı ve en şiddetlisi olan 366 nm lik lambalar.

Hazırlık amaçları için, en uygun yüksek basınç cıva lambalarıdır (yüksek emisyon şiddetlerinden dolayı). En sık kullanılan hatlar ; 254,265,313,366,436 ve 546 nm. Karbon ark ve Xenon ark lambaları genelde hızlandırılmış yaşlandırma (weathering) testleri için kullanılır.

Son zamanlarda güçlü lazerler ticari olarak meydana çıkmıştır. Lazerler, koherent ve monokromatic ışık yayarlar. Yüksek güçlü lazerler, pulse'li mod ta çalışırlar (bir çok durumda, ayarlanabilir pulse tekrarlama oranlı).

Yüksek güç lazerlerin tek pulse modunda çalışması mümkündür. Birkaç monosaniye süreli pulse'lar şu anda mümkündür ve özel teknikler ile monosaniyenin altında pulse'lar da elde edilebilir. Lazer flaş photolysis yardımı ile ; çok hızlı gelişen birçok fotokimyasal reaksiyonun mekanik ve kinetiğini incelemek mümkündür.

#### 2.9.4 Işık soğurulması ve kuantum

Işığın soğurulması, fotokimyasal reaksiyonların olması için ön koşuldur. C-C, C-H, O-H, C-Cl gibi bağlara sahip doymuş bileşikler ışığı  $\lambda$  sı nm mertebesinde soğururlar. Karbonil grupları ve C=C bağları  $\lambda=200$  nm'nin üzerinde soğururlar ve 200-300 nm arasında soğurma maksimumuna sahiptir. Önemli polimerlerin sadece birkaç tanesi solar radyasyonu (güneş ışınımı) soğurabilir. Fakat, çoğu ticari polimer güneş ışığını soğurabilen impuritiler içerirler. Çoğu durumda, polimerlerin kararsızlığı (kimyasal oluşumuna göre) solar radyasyona dayanmak zorundadır. Soğurulan bir fotonun, molekülde bir kimyasal değişime yol açma şansı; soğurma hareketini takip eden fotofiziksel proseslere bağlıdır.

## 2.10. Foto-oksidasyon

### 2.10.1 Oto-oksidatif prosesler.

Önceki kısımda görüldüğü gibi, oksijensiz ortamda kimyasal dönüşüm için kuantum ürünleri, çoğu durumda oldukça düşüktür. Oksijenin mevcut olması durumunda ise durum farklıdır. Genellikle, serbest radikaller fotolitik proseslerde geçici tür olarak meydana gelir. Bu yüzden photolysis oto-oksidatif serbest radikal zincir reaksiyonlarına neden olabilir.

Photolysis (bir oto-oksidasyonu başlatma cinsi) meydana gelen ürünler açısından diğer başlatma türlerine eşittir. Başlatmanın termoliz, mekanik gerilme, kimyasal atak'dan kaynaklanması ile fotoliz'den kaynaklanması arasında bir fark yoktur. Polimerlerin fotolitik oksidasyonunda ilginç olan bir olay; zincir gelişmesi ve ilerlemesi sırasında ilave chromophore'lar oluşur. Bu chromophore'lar uzayan ışımadan dolayı yeni zincir reaksiyonlarının başlamasına neden olurlar. Bu da polimerlerin hızlı bozunumu demektir.

### 2.10.2 Foto-koruyucular

Katı hal elektronik gereçlerin (entegre devreler gibi) üretilme teknolojileri, aşındırıcı (dağlayıcı) ajanların etkilerine dayanabilen uygun organik polimerlere bağlıdır. Başka bir deyişle, koruyucular (resist); alt tabakaları korumaya yarayan, mikroelektronik aletlerin yapımında kullanılan, organik malzemelerdir. Işımaya göre pozitif bir biçimde hareket eden koruyucular vardır. Bunlar çözünürlüklerinin artmasına yol açar. Negatif biçimde hareket eden koruyucular ise çözünmezliğe neden olur.

Fotokoruyucular, sadece korunmamış alandaki koruyucu malzemenin ışınlanmasına izin veren perdeler ile birlikte kullanılırlar. Pozitif koruyucu hareket; ışınlamadan dolayı ana-zincir kırılmasına uğrayan polimerler kullanarak gerçekleşir. Tersine, negatif koruyucu hareket, moleküller arası çapraz bağlanma üzerindedir.

Klasik pozitif fotokoruyucular, çözelti önleyicilerinin tahrip edilmesi temeline dayanan mekanizmalara göre çalışırlar. Tipik bir çözünmez kompozit sistemi (Bir novalac reçine ve bir o-quinone diazide türevi içeren) ışımadan dolayı çözünür olur. Bunun nedeni katkının fotokimyasal yeniden düzenlenmesinden dolayıdır. 200-300 nm dalga boylarındaki UV ışıklarıyla ışımandan dolayı ana-zincir kırılmasına uğrayan polimer sistemlerini kapsayan yeni gelişmeler için teşvik edici olmuştur.

Poly(olefin sulfone), genel yapının alternatifi olan kopolimerler, ilginç pozitif koruyucu özellikleri gösterirler. (Elektron koruyucuları olarak kullanıldıklarında) Sulfone grupların düşük soğurma bandından dolayı, alifatik polisulfon'lar fotokimyasal bakış açısından ilginç değildir. Fakat aromatik polisulfon'lar (Örnek poly(stynene sulfone) veya Poly (stynene-co-acenaphthylenesulfone) farklı bir durum oluştururlar. 250 ve 350 nm arasında soğurma piklerine ve yüksek hassasiyetlere sahiptirler.

## BÖLÜM 3. DENEYSEL MALZEME METOD ve STANDARTLAR.

### 3.1. Malzeme

Malzeme Şişe-cam, Cam Elyaf grubu tarafından üretilen ve Türkiye’ de oldukça geniş bir kullanım potansiyeli olan Cam Takviyeli Polyester ( CTP ) olarak bilinen karma malzemedir. Bu malzeme Türkiyede özellikle tek parça halinde üretilen tekne, sıvı depolama tankları, masa, sandalye ve diğer benzeri alanlarda ve makina aksamında kullanılmaktadır. Cam elyafın ağırlık oranı % 80 olup, polyester matris rastgele yönlendirilmiş sürekli elyaflar ile takviye edilmiştir. Anizotropik bir malzemedir. Malzemenin maksimum kullanım sıcaklığı 100 °C civarındadır. Polyesterin yoğunluğu 1.25 gr / cm<sup>3</sup> tür. Cam elyafın yoğunluğu 2.5 gr / cm<sup>3</sup> tür.

Standart üretim prosesi ile üretilmiş olan malzeme referans malzemesi olarak alınmıştır. ISO 178’ e göre üç nokta eğme, ISO 179’ a göre çentik darbe numuneleri hazırlanmıştır. Aynı gün aynı proses şartları ile üretilen yekpare bir plakadan tüm numuneler hazırlanmıştır. Dolayısı ile tüm numunelerin moleküler yapıları ve kompozisyonları itibarıyla özdeş olmaları sağlanmıştır. Malzemeler 4 gruba ayrılmıştır. 10 adet çentik darbe numunesi ve 5 adet üç nokta eğme numunesinden oluşan ilk grup malzemeye herhangi bir işlem uygulanmamıştır. Bu malzemelerin mekanik özellikleri diğer malzemeler ile kıyaslama yapılırken referans olarak alınmıştır.

İkinci grup malzeme içerisinde malzemeyi etkileyecek herhangi bir kimyasal ve fiziksel faktör bulunmayan 2 kez damıtılmış saf su içinde 50 gün bekletilmiştir. 50. günün sonunda yüzeyindeki sıvı tamamen kurutma kağıdı ile alınan numuneler 1 / 1000 gr hassasiyetli tartıda tartılmış, ağırlıklarında % 1.66 lık bir artış tespit edilmiştir.

Üçüncü grup malzeme kullanım sıcaklığının (100 °C) altında 90 °C ‘ de 4 saat süre ile ısıtılmasına maruz bırakılmıştır. Malzemenin moleküler mobilitelerini ani değişimlere uğratmamak için 2 °C / dk’ lık hızla yavaş ısıtılmış ve 0.5 °C / dk’lık soğutma hızları



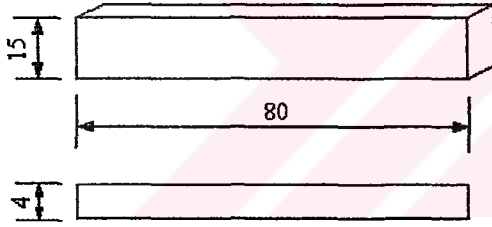
ile fırın içinde kapalı atmosfer şartları altında oda sıcaklığına yavaş soğumaları beklenmiştir.

Dördüncü grup malzeme laboratuvar şartları altında yapay ultraviole ışınımına maruz bırakılmışlardır. Bilindiği gibi UV ışınımı polimer esaslı malzemelerde sahip oldukları kısa dalga boylu enerjileri nedeniyle moleküler bağları koparmakta ve radikal oluşumlarına neden olmaktadır. Bu malzeme içerisinde meydana gelmiş olan termoset ağ yapılı morfolojiyi etkileyerek bozmaktadır. Sonuç olarak mekanik özelliklerde değişimlere neden olmaktadır. Bu malzeme grubu 60 gün süre ile 254 nm dalga boylu ve 324 lux şiddetinde UV ışınımına maruz bırakılmıştır. Burada atmosferde güneş ışığından daha yoğun bir ışınımına maruz bırakılarak hızlandırılmış bir yaşlanma düşünülmüştür.

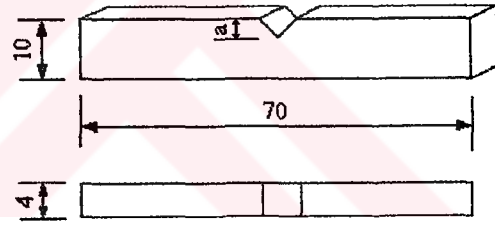
Malzemelerin mikro yapılarındaki değişimler mekanik özelliklerde değişimlere neden olmaktadır. Malzemenin statik haldeki dayanımlarını ve darbe şeklindeki yüklemeler altındaki değişimleri izlemek için üç nokta eğme deneyleri ile enstrumante edilmiş çentik darbe deneyleri gerçekleştirilmiştir. Malzemenin sünek veya gevrek olarak tanımlanabilmesi için mekanik zorlanmalar altında ne şekilde davrandıkları dikkate alınmaktadır. Bilindiği gibi malzemelerin statik zorlanmalar altında gösterdikleri mekanik özellikler ile dinamik şartlar altında gösterdikleri davranışlar arasında farklılıklar söz konusu olabilmektedir. Özellikle malzemeler statik şartlar altında sünek ve elastik iken dinamik ve gevrek kırılmayı teşvik edici şartlar altında farklı bir karakteristik sergileyebilmektedirler.

Üç nokta eğme deneyleri Instron 4411 model deney cihazında ISO 178 standartlarına uygun şekilde gerçekleştirilmiştir. Deneysel parametrelerin tümü cihazın yazılımı tarafından hesaplanmıştır. Özellikle modül hesaplamalarında numune tutuculardaki olası kaymanın bertaraf edilmesi için hesaplamalarda elastik bölgede (lineer bölgenin geçerli olduğu sınırlar içerisinde) istenen değerler arasında, belirlenen limitler içerisinde hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

Malzemenin darbe altındaki özelliklerinin belirlenmesinde Ceast-1997 marka enstrumante edilmiş çentik darbe cihazı kullanılmıştır. ISO 179 'a göre standart numuneler kullanılmıştır. W / a oranı 10 / 2 dir. Cihazın en önemli özelliği kullanılan elektronik gereçler yardımıyla çekicinin numuneye temasından itibaren milisaniye gibi kısa zaman aralıklarıyla kuvvetdeki, enerjideki, çekiç hızındaki ve deplasman miktarındaki değişimleri ölçebilmesidir. Bunun bize sağladığı en önemli avantaj konvansiyonel çentik darbe cihazlarıyla elde edemeyeceğimiz verilere ulaşabilmektir. Örneğin normal bir çentik darbe cihazı ile sadece toplam enerjideki değişimi izlemek söz konusudur. Oysa kırılmaya kadar harcanan enerji pek çok enerjinin bileşiminden ibarettir. Özellikle bu cihazın getirdiği en önemli özellik darbe esnasında elastik ve plastik bölgelerin ayrılmasıdır. Bu sayede özellikle malzemenin darbe altında absorbe ettiği enerjinin ne kadarının elastik ne kadar plastik bileşenden oluştuğunu tespit etmemize yardımcı olur. Mühendislik uygulamalarında elastik bölge tasarımcılar açısından önemli bir kriter olduğu için dikkate alınması gerekmektedir.



Şekil 3.1. Üç Nokta Eğme Deney Numunesi



Şekil 3.2. Çentik-Darbe Deney Numunesi

## BÖLÜM 4. DENEY SONUÇLARI

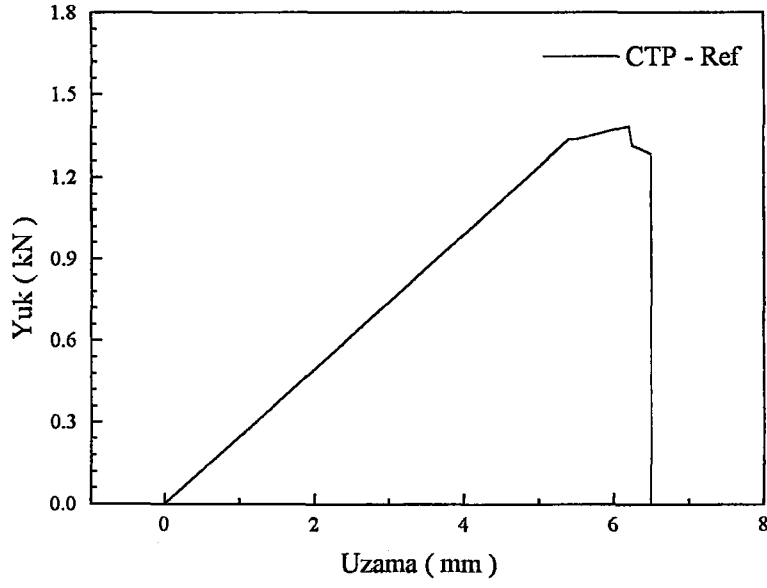
**Tablo 4.1.** 50 gün süreyle 2 kez damıtılmış suda bekletilen numunelerdeki ağırlık değişimleri.

Numune Numarası	İlk Ağırlık (gr)	50 Gün Son Ağırlık (gr)	Numune Numarası	İlk Ağırlık (gr)	50 Gün Son Ağırlık (gr)
1	8.96	9.06	6	8.46	8.53
2	8.62	8.72	7	8.69	8.79
3	8.82	8.90	8	8.64	5.58
4	8.72	8.80	9	7.83	7.96
5	8.47	8.57	10	8.65	8.74

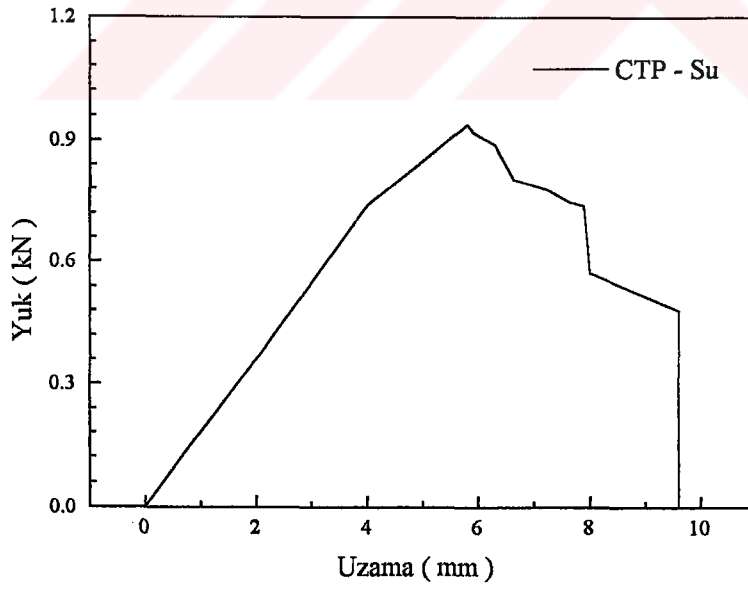
Deneysel çalışmaların yorumlanması ve ifade edilmesi esnasında kolaylık olsun diye herhangi bir işleme maruz bırakılmamış referans malzemeye “CTP- Ref”, 50 gün suda bekletilmiş malzemeye, “CTP-Su”, 60 gün süreyle ultraviyole ışınımına maruz bırakılmış malzemeye “CTP-Uv”, 90 °C de 4 saat süreyle ısı işlem uygulanmış malzemeye “CTP-Isı” kodlaması uygun görülmüştür.

**Tablo 4.2.** Üç Nokta Eğme Deneyi Sonuçları.

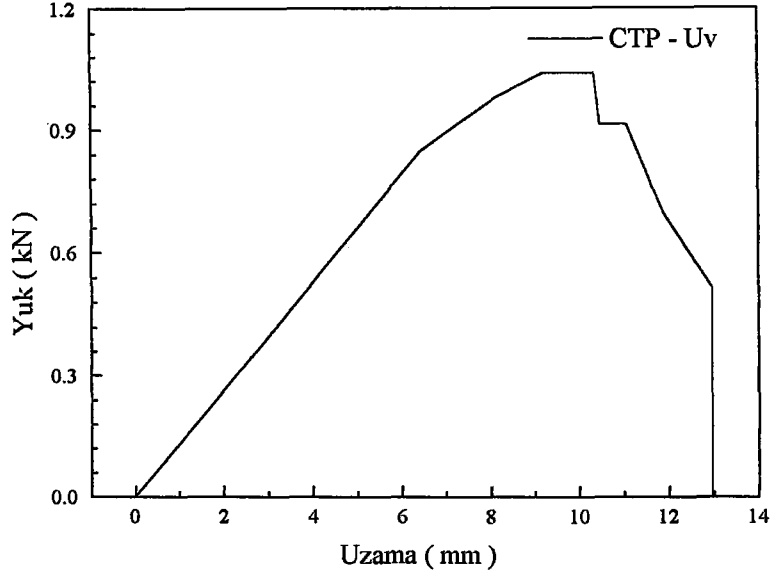
Malzeme Adı	Uzama Akma Nok. (mm)	Yük Akma Nok. (kN)	Gerilme Akma Nok. (Mpa)	Enerji Akma Nok. (J)	Enerji Kırılma Nok. (J)	Tokluk (Mpa)	Gerinim (mm/mm)	Modül (Mpa)
CTP-Ref	6.786	1.3202	564.28	4.488	4.709	1.322	0.0354	22270
CTP-Su	5.744	0.9181	376.68	2.843	5.265	1.406	0.0336	15226
CTP-Uv	7.333	1.0957	442.96	4.411	8.338	2.194	0.0322	14202
CTP-Isı	7.320	1.2890	536.93	4.997	9.196	2.492	0.0429	21602



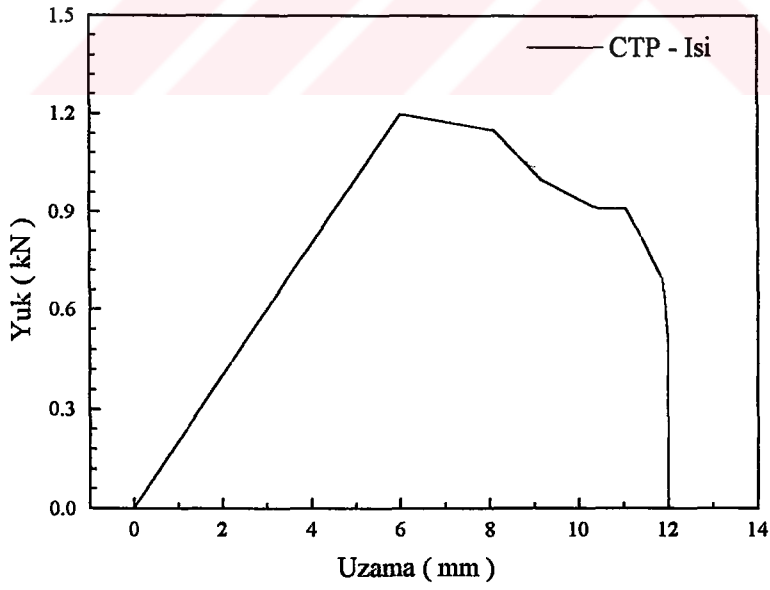
**Şekil 4.1.** CTP-Ref Malzemenin  
Üç Nokta Eğme Deneyi Sonucu



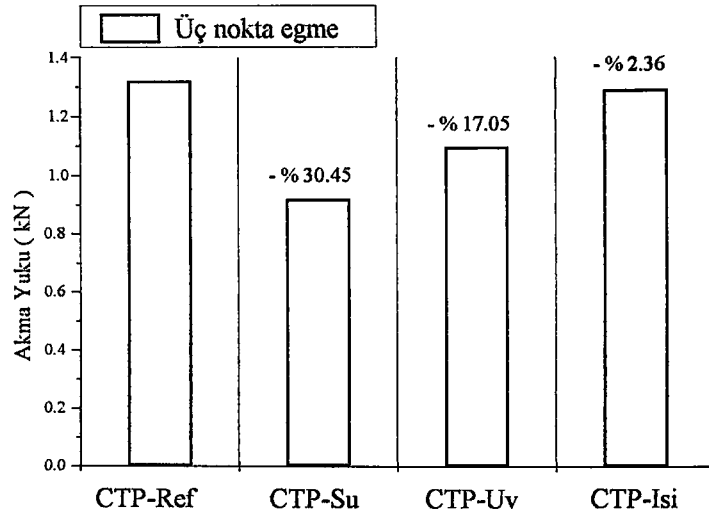
**Şekil 4.2.** CTP-Su Malzemenin  
Üç Nokta Eğme Deneyi Sonucu



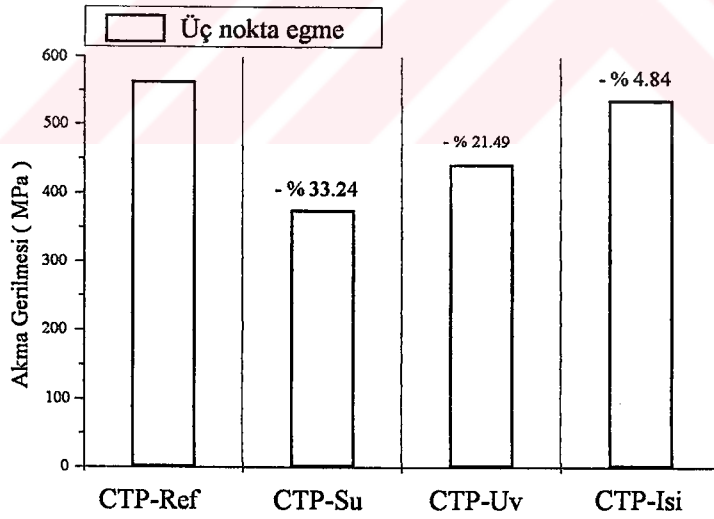
**Şekil 4.3. CTP-Uv Malzemenin  
Üç Nokta Eğme Deneyi Sonucu**



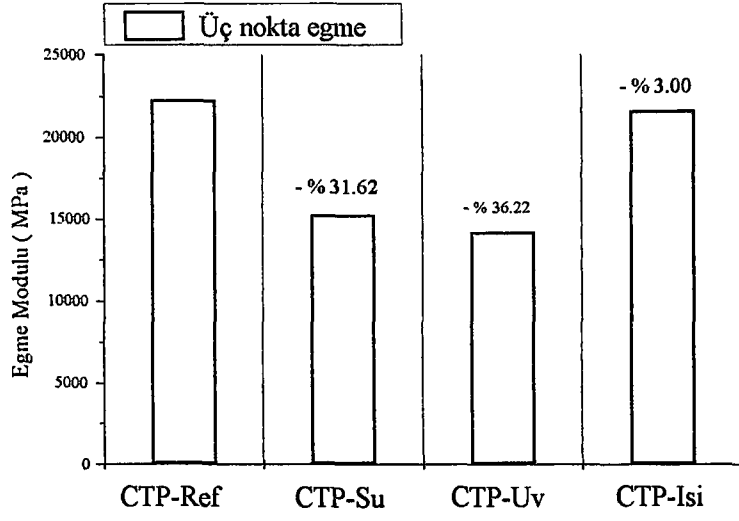
**Şekil 4.4. CTP-Isi Malzemenin  
Üç Nokta Eğme Deneyi Sonucu**



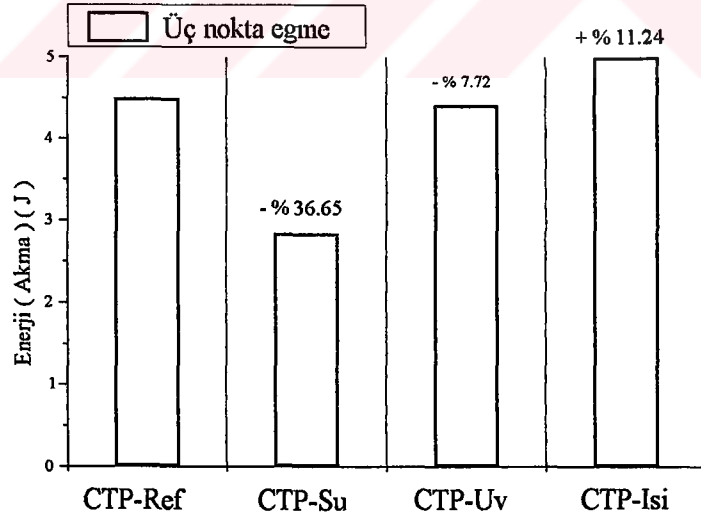
Şekil 4.5. Üç Nokta Eğme Deneyi Sonucu Malzemelerin Akma Yükları



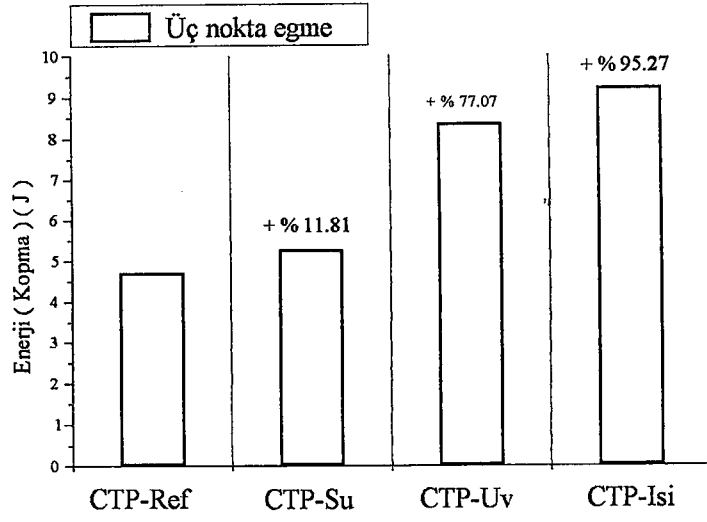
Şekil 4.6. Üç Nokta Eğme Deneyi Sonucu Malzemelerin Akma Gerilmeleri



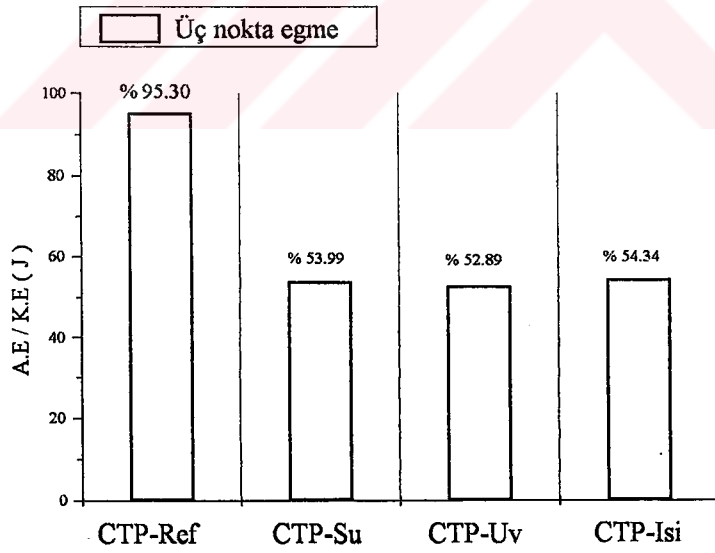
Şekil 4.7. Üç Nokta Eğme Deneyi Sonucu Malzemelerin Eğme Modülleri



Şekil 4.8. Üç Nokta Eğme Deneyi Sonucu Malzemelerin Akma Enerjileri



Şekil 4.9. Üç Nokta Eğme Deneyi Sonucu Malzemelerin Kopma Enerjileri.



Şekil 4.10. Üç Nokta Eğme Deneyi Sonucu Malzemelerin Akma enerjisi / Kopma Enerjileri



**Tablo 4.3. CTP-Ref Malzemenin Enstrumante Edilmiş Çentik-Darbe Deneyi Sonuçları**

CTP-Ref	F.Max (N)	E.FMax. (J)	E.e.v. (J)	X.e.v (m)	T.e.v (s)
1	1.709 E+03	2.692	5.847	7.00 E-03	3.048 E-03
2	1.929 E+03	3.019	7.504	7.68 E-03	11.208 E-03
3	2.135 E+03	2.710	7.465	7.42 E-03	10.256 E-03
4	1.900 E+03	2.924	7.502	7.83 E-03	8.480 E-03
5	1.771 E+03	2.770	6.620	9.85 E-03	5.288 E-03
6	1.873 E+03	2.169	6.265	-	12.080 E-03
7	1.885 E+03	3.348	7.318	4.45 E-03	7.736 E-03
8	1.797 E+03	2.129	7.462	7.77 E-03	10.344 E-03
9	1.695 E+03	1.601	7.375	11.06 E-03	10.312 E-03
Maksimum	2.135 E+03	3.348	7.504	11.06 E-03	12.080 E-03
Minimum	1.695 E+03	1.601	5.847	4.45 E-03	3.048 E-03
Ortalama	1.855 E+03	2.596	7.040	7.01 E-03	8.750 E-03

**Tablo 4.4. CTP-Su Malzemenin Enstrumante Edilmiş Çentik-Darbe Deneyi Sonuçları**

CTP-Su	F.Max (N)	E.FMax. (J)	E.e.v. (J)	X.e.v (m)	T.e.v (s)
1	1.637 E+03	1.867	7.505	8.42 E-03	10.088 E-03
2	1.964 E+03	2.768	5.820	5.73 E-03	2.264 E-03
3	1.684 E+03	2.269	7.083	3.86 E-03	12.288 E-03
4	1.681 E+03	1.892	6.836	5.58 E-03	2.392 E-03
5	1.609 E+03	2.187	7.506	10.06 E-03	11.520 E-03
6	1.729 E+03	2.391	7.327	6.37 E-03	13.448 E-03
7	1.665 E+03	2.951	7.462	9.15 E-03	7.440 E-03
8	1.814 E+03	1.956	7.455	8.77 E-03	6.616 E-03
9	1.757 E+03	1.953	5.586	4.80 E-03	1.784 E-03
10	1.847 E+03	1.990	5.052	4.15 E-03	1.480 E-03
Maksimum	1.964 E+03	2.951	7.506	10.06 E-03	13.448 E-03
Minimum	1.609 E+03	1.867	5.052	3.86 E-03	1.480 E-03
Ortalama	1.739 E+03	2.222	6.763	6.69 E-03	6.932 E-03

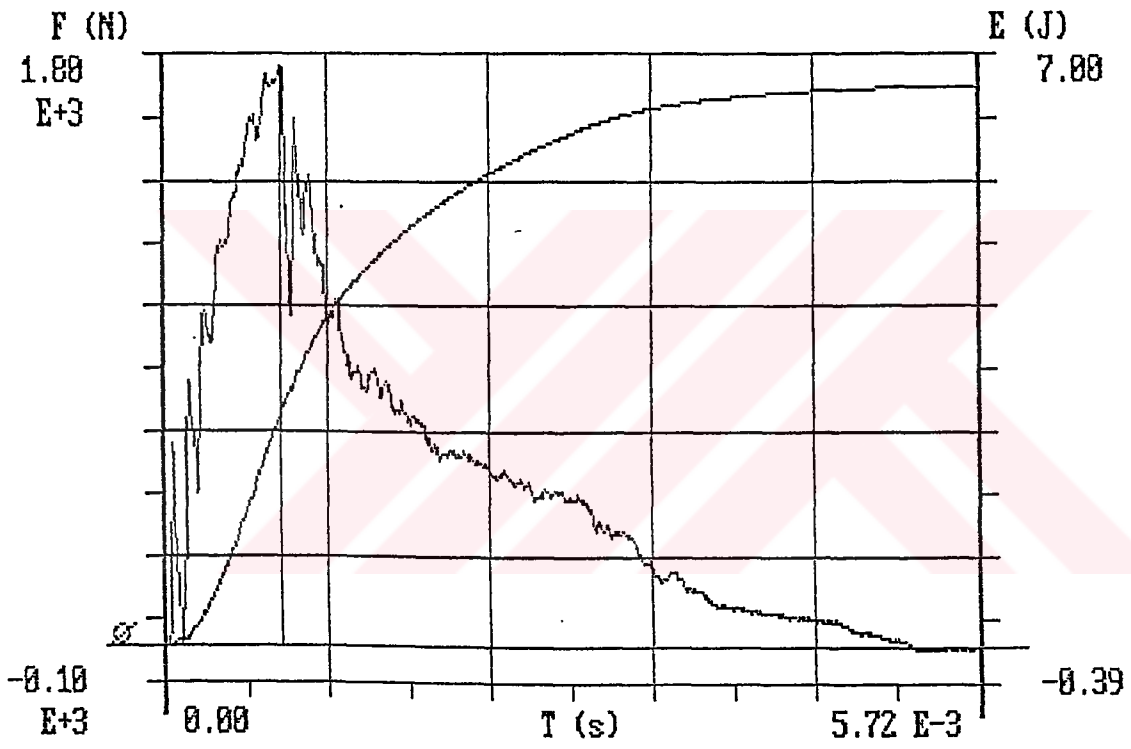
**Tablo 4 5. CTP-Uv Malzemenin Enstrumante Edilmiş Çentik-Darbe Deneyi Sonuçları**

CTP-Uv	F.Max (N)	E.FMax. (J)	E.e.v. (J)	X.e.v (m)	T.e.v (s)
1	2.090 E+03	2.622	7.169	2.96 E-03	12.672 E-03
2	1.923 E+03	2.493	7.498	9.15 E-03	10.056 E-03
3	1.934 E+03	2.029	6.599	-	12.704 E-03
4	1.931 E+03	2.088	7.503	7.41 E-03	10.264 E-03
5	2.000 E+03	2.499	6.423	-	11.720 E-03
6	2.122 E+03	2.990	7.432	4.87 E-03	10.832 E-03
7	1.903 E+03	2.082	6.644	-	11.800 E-03
8	1.898 E+03	2.825	7.326	5.61 E-03	7.648 E-03
9	1.900 E+03	2.697	7.478	10.01 E-03	10.760 E-03
10	1.898 E+03	2.906	6.191	4.98 E-03	1.984 E-03
Maksimum	2.122 E+03	2.990	7.503	10.01 E-03	12.704 E-03
Minimum	1.898 E+03	2.029	6.191	2.96 E-03	1.984 E-03
Ortalama	1.960 E+03	2.523	7.026	4.50 E-03	10.044 E-03

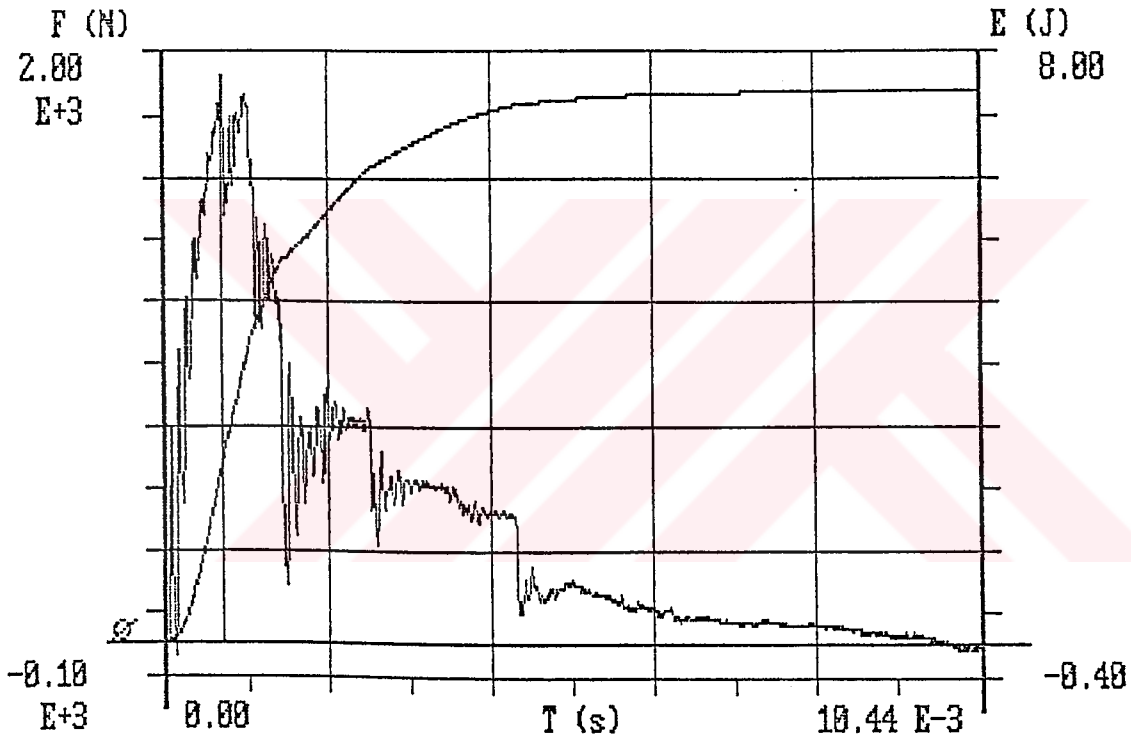
**Tablo 4.6. CTP-Isı Malzemenin Enstrumante Edilmiş Çentik-Darbe Deneyi Sonuçları**

CTP-Isı	F.Max (N)	E.FMax. (J)	E.e.v. (J)	X.e.v (m)	T.e.v (s)
1	1.891 E+03	2.356	7.504	8.75 E-03	11.648 E-03
2	1.952 E+03	2.601	5.442	-	13.416 E-03
3	1.763 E+03	1.802	7.506	8.38 E-03	8.640 E-03
4	1.958 E+03	3.047	7.506	8.53 E-03	11.392 E-03
5	2.048 E+03	2.691	7.506	8.07 E-03	11.136 E-03
6	1.925 E+03	2.926	7.099	3.76 E-03	9.864 E-03
7	2.009 E+03	3.301	7.463	9.97 E-03	9.752 E-03
8	2.081 E+03	2.883	7.480	6.84 E-03	11.896 E-03
9	2.110 E+03	2.540	6.962	5.94 E-03	2.752 E-03
10	1.913 E+03	3.025	7.401	10.30 E-03	9.920 E-03
Maksimum	2.110 E+03	3.301	7.506	10.30 E-03	13.416 E-03
Minimum	1.763 E+03	1.802	5.442	3.76 E-03	2.752 E-03
Ortalama	1.965 E+03	2.717	7.187	7.06 E-03	10.042 E-03

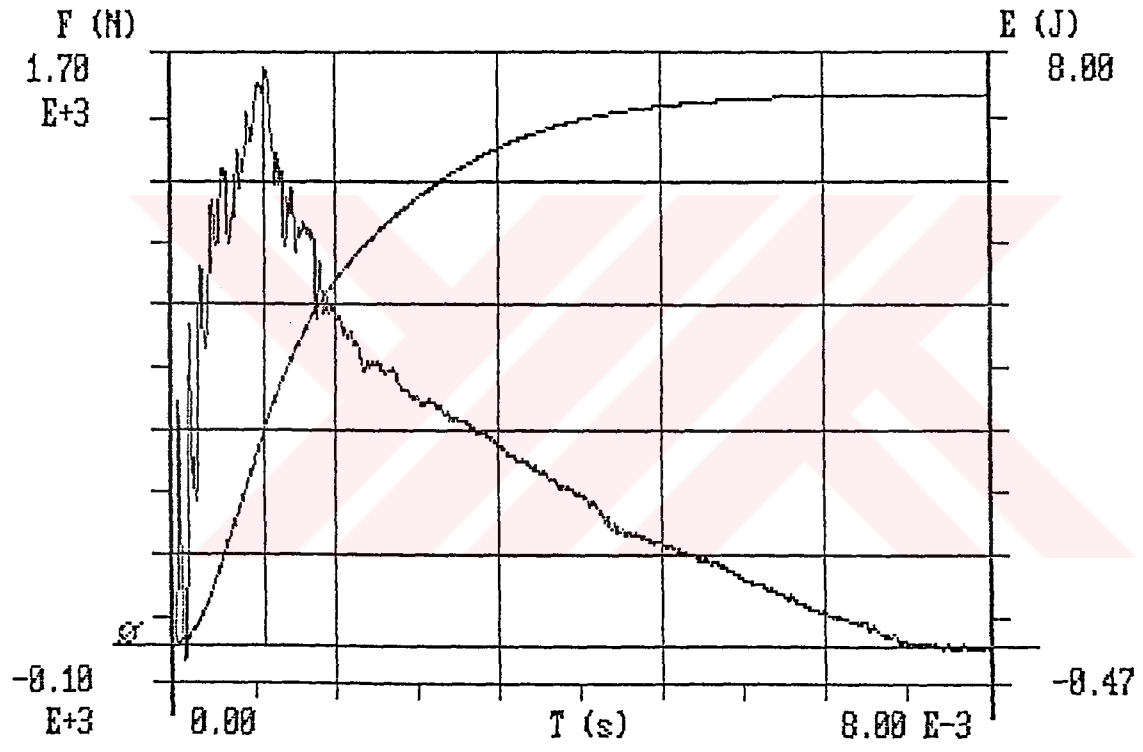
Enstrumante edilmiş çentik darbe deneyinde notasyonlar şu şekildedir. F.Max, deney esnasında çekicinin malzemeyle teması esnasında elde edilen maksimum kuvvetin değeridir. E.F.Max. kuvvetin maksimum olduğu süreye kadar malzemenin elastik olarak depoladığı enerji miktarıdır. E.e.V Kıırma işleminin tamamlandığı anda malzeme tarafından absorbe edilen toplam enerji. X.e.V. Numunenin kırılıncaya kadar deforme olduğu mesafe. T.e.V kırılmanın meydana geldiği süredir.



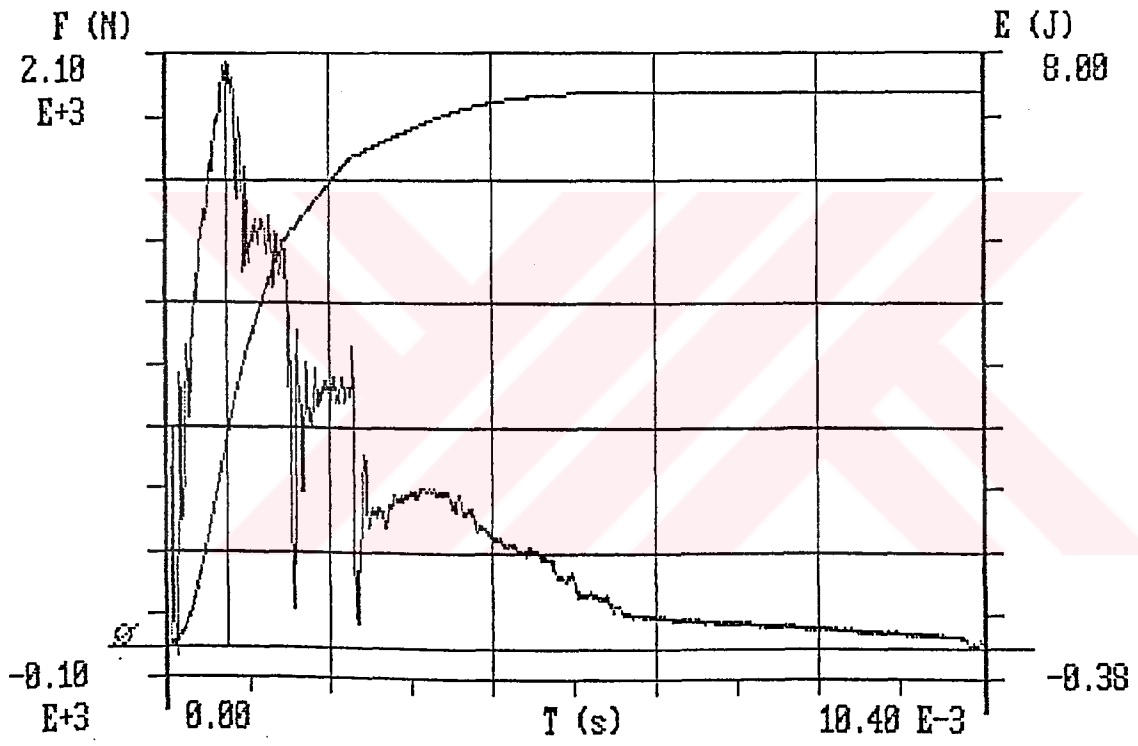
Şekil 4.11. CTP-Ref Malzemenin Enstrumante  
Edilmiş Çentik-Darbe Deneyi Sonuçları



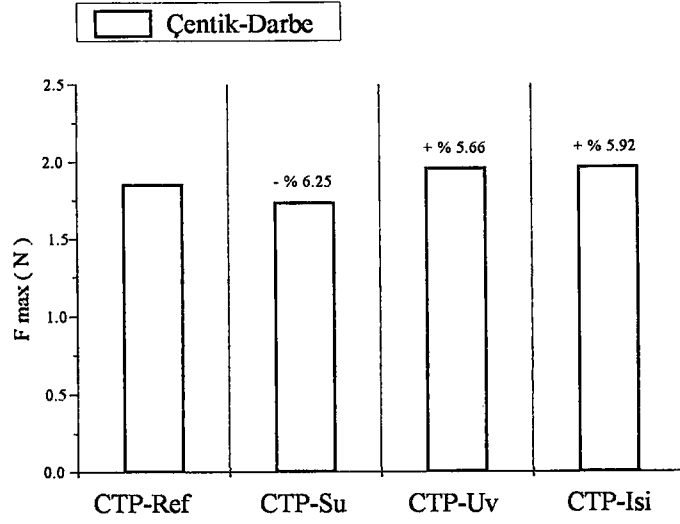
Şekil 4.12. CTP-Su Malzemenin Enstrumante Edilmiş Çentik-Darbe Deneyi Sonuçları



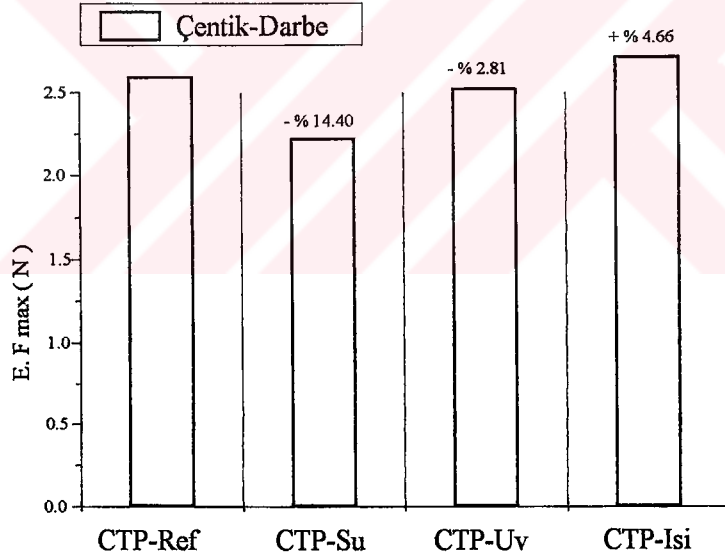
**Şekil 4.13.** CTP-Isı Malzemenin Enstrumante Edilmiş Çentik-Darbe Deneyi Sonuçları



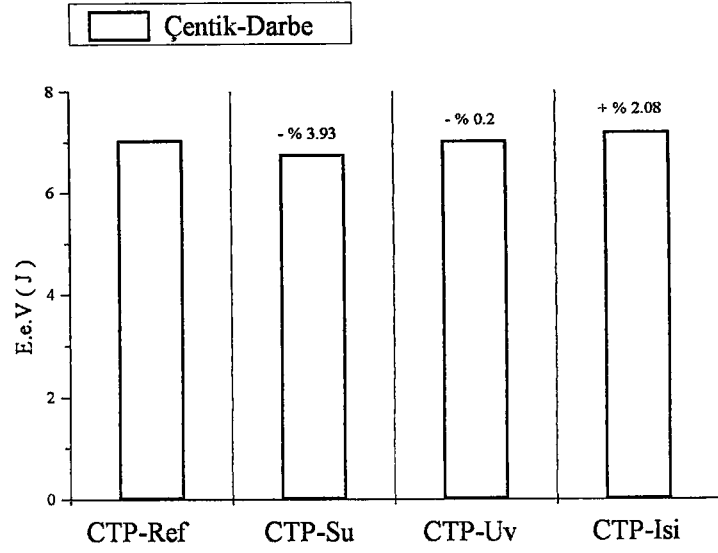
Şekil 4.14. CTP-UV Malzemenin Enstrumante Edilmiş Çentik-Darbe Deneyi Sonuçları



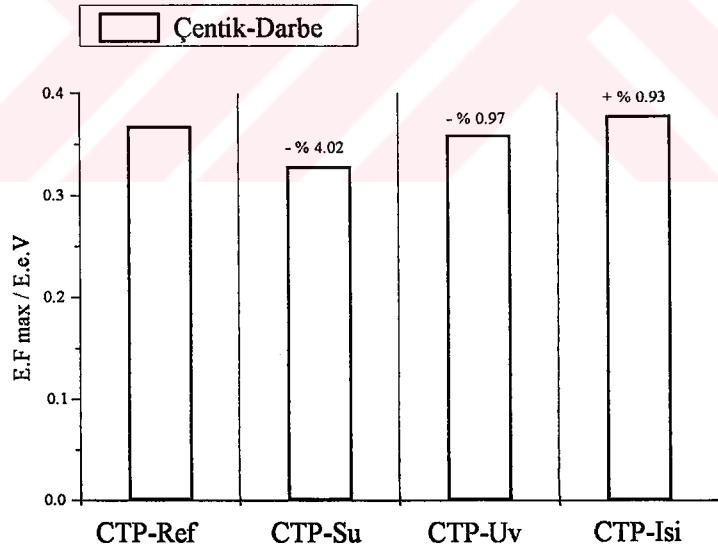
Şekil 4.15. Çentik-Darbe Deneyi Sonucu Malzemelerin F max. Değerleri



Şekil 4.16. Çentik-Darbe Deneyi Sonucu Malzemelerin E. F max. Değerleri



Şekil 4.17. Çentik-Darbe Deneyi Sonucu Malzemelerin E.e.V. Değerleri



Şekil 4.18. Çentik-Darbe Deneyi Sonucu Malzemelerin E. F max./ E.e.V. Değerleri



## BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Malzemenin çalışma esnasında içinde bulunduğu ortam, mikro yapısının değişmesine neden olmaktadır. Mikro yapıdaki değişim sonuç olarak malzemenin statik veya dinamik şartlar altındaki mekanik özelliklerini direkt olarak etkilemektedir. Bu özellikle üç nokta eğme deneyleri sonunda elastik enerjinin kopma enerjisine oranından anlaşılmaktadır. Özellikle malzemenin elastiklik özelliklerinin azalması mühendislik tasarımlarında istenmeyen bir unsurdur ve dikkate alınması gerekmektedir.

1- Suyun etkisi. Karma malzeme termoset esaslı polyester matris malzemeli olduğundan yapısına suyun difüzyon yolu ile geçmesi söz konusu olmaktadır. Bu malzemenin mekanik özellikleri açısından son derece sakıncalıdır. Malzemenin statik zorlanmalar esnasındaki performansına bakıldığında referans malzeme ve diğer malzemeler ile kıyaslandığında en kötü özelliklere sahip malzemedir. Özellikle elastik özelliklerinde % 30 - 33 lük azalmaların meydana geldiği görülmektedir. Aynı şekilde darbe özelliklerinde de % 3 ile % 14 arasında referans malzemeye kıyasla düşüşler gözlenmiştir. Üstelik 50 günlük süre malzemenin servis ömrü ile kıyaslandığında son derece kısa bir süredir. Bu deformasyon miktarının yapının suya tamamıyla doyacağı noktaya kadar artacağı ve kullanıldığı ortam sıcaklığının artması ile yapıya su alma miktarının artacağı dikkate alınmalıdır. Böyle bir ortamda bu malzeme ile çalışılmasının düşünüldüğü durumunda, tasarım esnasında ortalama % 35' lik bir performans düşüklüğünün meydana geleceğinin dikkate alınması gerekmektedir. Sonuç olarak termoset esaslı polimer matrisin yapısı gereği su absorbe etmeye elverişli olduğu ve yapıya alınan suyun mekanik özellikleri son derece yakından etkilediği gözlenmiştir.

2- UV ışınımının etkisi: UV ışınımına maruz kalan malzemelerde statik şartlar altındaki mekanik özelliklerde % 17 - 36 arasında performans düşüklüğü söz konusu olmaktadır. Referans malzeme ile kıyaslandığında akma gerilmesinde % 17 eğme modülünde ise % 36 oranında bir azalma meydana gelmiştir. Akma noktasına kadar

absorbe ettiği enerjide yaklaşık % 8 lik bir azalma söz konusu olmuştur. Darbe özelliklerinde ise statik özelliklerde olduğu kadar olmamakla beraber % 3 lere varan bir performans düşüklüğü olmakla beraber referans malzemeye yakın sayılabilecek bir performans sergilemektedirler.

3- Isıl işlemin etkisi: Isıl işleme maruz bırakılan malzemelerde gerek statik, gerekse dinamik mukavemet değerlerinde % 2-11 mertebesinde iyileşmelere rastlanmıştır. Modül ve akma gerilmesi değerlerinde sırasıyla % 3 ve % 4.84 lük bir düşüş olmakla birlikte akma enerjisinde % 11.24 lük bir artış meydana gelmiştir. Darbe özelliklerinde ise % 2 ile % 5.92 arasında referans malzemeye oranla iyileşmeler tespit edilmiştir. Bilindiği gibi polimer malzemelerde termal işlemlerde ısıtma ve soğutma hızları son derece önemlidir. Zira artan sıcaklıkla moleküllerin hareketlerinde bir artış söz konusu olmaktadır. Isıtma ve soğutma hızları morfolojide bir kaos yaratmayacak şekilde seçilmiştir. Isıl işlem yapılan bu sıcaklık malzemenin kullanım sıcaklığı limitinin 10 °C altındadır. Yapılan ısıl işlem malzemedeki yaşlanma etkisi yaratmayacak bir süredir. 4 saat süreyle 90 °C de malzeme izotermal ısıl işleme tutulmuştur. Bu esnada malzemenin imalattan kaynaklanan düzensiz ağ yapı oluşumu, dislokasyonlar, kalıntı termal gerilmeler gibi etkiler ortadan kalkmakta ve yapı düzenli bir hale gelmektedir. Bu mikroyapıdaki düzelme ve homojenizasyon sonucu mekanik özellikler ve darbe özellikleri yakından etkilenmiştir ve iyileşmiştir.

Kısaca suda bekletilen malzemenin mekanik özelliklerinde en dramatik düşüşler gözlenmiştir. UV ışınımına maruz kalan malzemenin özellikle statik özelliklerinde önemli düşüşler olduğu, darbe altındaki özelliklerinin referans malzemeye yakın olduğu görülmüştür. Isıl işleme maruz bırakılan malzemenin ise mikro yapılarındaki pozitif gelişmelere paralel olarak gerek statik gerekse darbe şeklindeki özelliklerinde iyileşmelere rastlanmıştır.

## KAYNAKLAR

1. BAİRDE R.J.,1976. Plastics , The Goodheart - Willcox co., Inc. USA,
2. GRANDİLİ, P.A., 1981.Technicians Handbook of Plastics, Litton Educational Publishing, Inc.,
3. CHAWLA, K.K., 1987. Composite Materials Science and Engineering, Springer - Verlag,
4. CRAWFORD, 1987. R.J., Plastics Engineering, Pergamon Press,
5. PİLATO,L, A, Michno M, J., 1994. Advanced Composite Materials, Springer - Verlag,
6. COLLYER,A,A., 1994. Rubber Toughened Engineerin Materials, Chapman & Hall,
7. ARAN,A,. 1990. Elyaf Takviyeli Karma Malzemeler, İTÜ yayınları No:1420, İstanbul
8. MİLLS,N.J., 1993. Microstructure & Engineering Applications Wiley & Sons ,
9. HERTZBERG, R.W., 1996. Deform.and Fracture Mech.. of Engineering Materials ,Wiley & Sons
10. GRASSİE, N.,1956. Cnemistry of High Polymer Degradation Processes, Butterworth, London
11. SCHULTZE, d.,1969. Differentialthermoanalyse, Verlag Chemie, Weinheim
12. SMOTHERS, W., J., and CHIANG, Y., 1958. Differential Thermal Analysis, Chemical Publ. Co., New York
13. TGL 17274, DIN 53460, VDE 0302/III.43, ASTMD 1525-85T
14. TGL 14071, DIN 53458, DIN 53462
15. ASTM-D 648-56, DIN 53461
16. MURPHY, C. B., 1978. Anal. Chem. 50,143 R
17. DERGE K. and SCHNEİDER, R., 1970. Chem. Zeit. 94, 703.
18. LEVY P. F., 1970. DuPont Instruments Reprint, RL-32

19. DOYLE C., 1960. WADD Techn. Report 60-283
20. McNEILL L. C., 1967., Eur. Polym. J. 3. 409.
21. GRASSIE N., 1972. M. T. P. International Review of Science, Butterworth, London.
22. LÜDERWAL L., 1978. Proc. 5<sup>th</sup> Europ. Symp. Polym. Spectroscopy, Cologne.  
HUMMEL D. O. 1979. Verlag Chemie, Weinheim-New York
23. HUMMEL D. O., SCHUDDEMAGE H. D. ve RUBENACKER K., 1974. Mass Spectroscopy'in D.O Hummel (ed.), Polymer Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim
24. SPETH. S., 1973. Chem.-Ing. Techn. 45, 526.



## ÖZGEÇMİŞ

1971 Yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta, lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1989 yılında girdiği Yıldız Üniversitesi Kocaeli Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölüm'ünden 1993 yılında mezun oldu. Ekim 1993'den bu yana Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makina Mühendisliği Anabilim Dalı'nda öğrenimini sürdürmektedir.

1993-1994 yılları arasında ısıtma havalandırma ile ilgili özel bir şirkette şantiye mühendisi olarak görev yaptı. 1994-1997 yılları arasında Koçtaş Ticaret A.Ş'de ısıtma ve havalandırma ile ilgili taahüt'den sorumlu mühendis olarak görev yaptı.

