

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇEVRESEL FAKTÖRLER VE SOĞUK ÇEKMENİN POLİSTİREN
MALZEMEDE MEKANİK VE ISIL ÖZELLİKLERE ETKİLERİ**

DOKTORA TEZİ

Mak.Y.Müh.Tülin ŞAHİN

Anabilim Dalı: Makina Mühendisliği

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Tamer SINMAZÇELİK

OCAK 2004

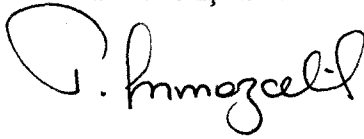
KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRESEL FAKTÖRLER VE SOĞUK ÇEKMENİN POLİSTİREN
MALZEMEDE MEKANİK VE ISIL ÖZELLİKLERE ETKİLERİ

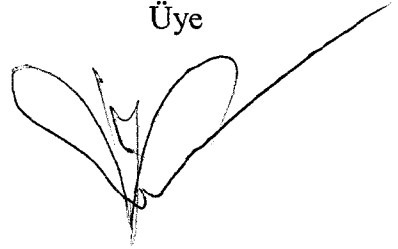
DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Tülin ŞAHİN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 31 Aralık 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 25 Şubat 2004

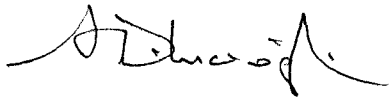
Yrd.Doç.Dr. Tamer SINMAZÇELİK
Tez Danışmanı



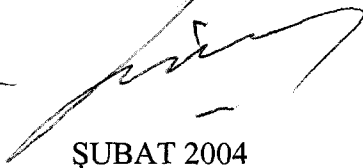
Prof. H. İbrahim UZMAN
Üye



Prof. Dr. Adnan DİKİCİOĞLU
Üye

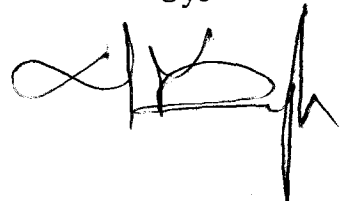


Prof. Dr. Nişan SÖNMEZ
Üye



ŞUBAT 2004

Prof. Dr. Paşa YAYLA
Üye



ÇEVRESEL FAKTÖRLER VE SOĞUK ÇEKMENİN POLİSTİREN MALZEMEDE MEKANİK VE ISIL ÖZELLİKLERE ETKİLERİ

Tülin ŞAHİN

Anahtar Kelimeler: Polistiren, soğuk çekme, termal yaşlanma, doğal yaşlanma, TMA, mekanik özellikler

Özet: Petkim tarafında üretilen kristalin polistiren (PS) ve yüksek darbe dirençli polistiren (YDDPS) malzemeler kullanılarak deneysel parametrelerin, doğal yaşlandırmanın, termal yaşlandırmanın, korozif sıvıların ve soğuk çekmenin mekanik ve termal özelliklere etkisi incelenmiştir.

İzmit'in sanayi bölgesi olması nedeniyle atmosferin hava kirliliği, partikül ve kimyasal maddeler içerdiği bilinmektedir. Oldukça saldırgan bir ortamda yapılan doğal yaşlandırma deneyleri sonunda malzemelerin özelliklerinin önemli miktarda değiştiği tespit edilmiştir.

Yüksek darbe dirençli polistiren (YDDPS), oda sıcaklığında yapılan soğuk çekme ile yönlendirilmiş ve mekanik özelliklerindeki değişimler deneysel parametrelerin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Ayrıca, soğuk çekilmiş malzemenin de doğal yaşlandırılması ile çekilmemiş malzemeye göre mekanik ve ısıl özelliklerinin ne derece değişim gösterdiği tespit edilmiştir.

Bu çalışmada ayrıca çeşitli çevresel ortamların polistiren malzemelerin mekanik ve ısıl özelliklerine etkileri de incelenmiştir.

**THE EFFECT OF ENVIRONMENTAL FACTORS AND COLD DRAWING
ON THE MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF
POLYSTYRENE**

Tülin ŞAHİN

Keywords: Polystyrene, cold drawing, thermal aging, natural aging, TMA, mechanical properties

Abstract: The effects of experimental parameters, natural weathering, thermal aging, corrosive fluids and cold drawing on the mechanical and thermal properties of the crystalline polystyrene (PS) and high impact polystyrene (HIPS) manufactured by Petkim are investigated.

It is well known that İzmit's air is highly polluted due to intense industrial establishments which contains unwanted particuls and chemicals.

The HIPS is oriented with cold drawing, and the changes in the mechanical properties are studied as a function of experimental parameters. In addition, the degree of change in the mechanical and thermal properties of the cold drawn HIPS subjected to natural weathering has been noted with respect to the virgin materials.

In this study, the effects of various environment conditions of the polystyrene materials on their mechanical and thermal properties are investigated.

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Modern toplumlarda polimerlerin çok geniş kullanım alanları vardır. Çok çeşitli tipteki polimerler, tıp, kimya, uzay ve havacılık, denizcilik, inşaat sektörleri gibi modern yaşamın çeşitli alanlarında kullanılmaktadır. Günlük yaşama her yönden giren polimer malzemeler sürekli olarak gelişmektedir.

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünde bulunan Plastik Malzemeler Araştırma Merkezin' de (PLASMAM) gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarım sırasında her türlü maddi ve manevi desteği sağlayan değerli hocam Prof. H.İbrahim UZMAN' a teşekkür ederim. Malzeme temininde kolaylık sağlayan PETKİM Araştırma Merkezi çalışanlarına da teşekkür ederim. Doktora tez çalışmam ve çalışma hayatımda benden desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. J. Levon ÇAPAN' a , çalışma arkadaşım Yrd.Doç. Dr. A.Armağan ARICI' a teşekkür ederim. Değerli eşim ve çalışma arkadaşım Yrd.Doç. Dr. Şenol ŞAHİN' e sabrı ve manevi desteği için teşekkür ederim.

Bana doktora tez çalışmalarım için sağladığı imkanlar ve bilimsel katkısından dolayı ve gösterdiği iyi niyet ve sabrı için danışmanım Yrd.Doç. Dr. Tamer SINMAZÇELİK' e sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xxii
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
1.1 Polistiren Malzemenin Tanımı ve Önemi.....	3
1.1.1 Kristalin Polistiren (PS).....	5
1.1.2 Yüksek Darbe Dirençli Polistiren (YDDPS).....	7
BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	9
2.1 Polistiren Malzemenin Mekanik ve Termal Özellikleri	9
2.1.1 Mekanik Özellikler	9
2.1.2 Termal Özellikler	12
2.2 Polimerlerde Yaşlanma	14
2.2.1 Polimerlerde Yaşlanma Mekanizmaları.....	14
2.2.1.1 Mekanik yaşlanma mekanizması	14
2.2.1.2 Fiziksel yaşlanma mekanizması	16
2.2.1.3 Kimyasal yaşlanma mekanizması	19
2.2.2 Polimerlerde Doğal Yaşlandırma.....	20
2.2.3 Polimerlerde Termal Yaşlandırma.....	24
2.3 Polimerlerin Kimyasal Bozulması.....	27
2.3.1. Çözücü (solvent) Etkisi.....	29
2.3.2 Tuz Çözeltileri	30
2.4 Soğuk Şekillendirme.....	31

2.4.1 Amorf polimerlerde moleküler yönelme (konformasyon).....	35
2.4.2 Moleküler yönelme (oryantasyon).....	36
2.5 Çalışmanın Amacı	42
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	43
3.1. Kullanılan Malzemeler	43
3.2. Deney Numunesi Üretimi	43
3.3. Deney Programı	45
3.3.1. Soğuk çekmenin etkisi	45
3.3.2 YYDPS ve PS'e deneysel parametrelerinin etkileri	46
3.3.3 Ön darbe ve ön eğmenin darbe ve eğme özelliklerine etkisi	47
3.3.4. YDDPS ve PS' e farklı çevresel ortamların etkisi	48
3.3.5 Termal yaşlandırmanın etkisi.....	49
3.3.6 Doğal yaşlandırmanın etkisi	50
3.4. Deney Makineleri ve Deney Donanımları.....	51
3.4.1. Çekme numunesi ve çekme deneyi.....	51
3.4.2. Üç nokta eğme numunesi ve üç nokta eğme deneyi	53
3.4.3. Charpy numunesi ve charpy deneyi.....	54
3.4.4 Termomekanik Analiz (TMA) Deneyi ve numunesi	57
3.4.5. Erime Akış İndeksi (MFI) Deneyi	60
3.4.6. Sertlik deneyi	62
3.4.6.1 Shore D metodu.....	62
3.4.6.2. Rockwell-R Sertlik metodu	62
BÖLÜM 4.DENEY SONUÇLARI.....	63
4.1 YDDPS ve Kristalin Polistirene Deneysel Parametrelerinin Etkileri.....	63
4.1.1 Farklı hızlarda yapılan çekme deney sonuçlarındaki değişiklikler..	63
4.1.2 Farklı çekiç düşme açılarında kırma yapılan çentik darbe deneyi ... sonuçları	66
4.1.3 YDDPS' nin çentik darbe deney sonuçlarına sıcaklığın etkisi	69
4.1.4 Farklı yüklerde yapılan TMA sonuçları.....	70
4.2. Soğuk Çekme ve Deneysel Parametrelere Etkisi.....	73
4.2.1 Soğuk çekme hızının mekanik ve termal özelliklere etkisi	73

4.2.1.1 Charpy çentik darbe deneyi sonuçları	73
4.2.1.2 Üç nokta eğme deneyi sonuçları	75
4.2.1.3 Sertlik deneyi sonuçları.....	78
4.2.1.4 TMA deneyi sonuçları.....	78
4.2.1.5 Erime akış indeks sonuçları	79
4.2.2 Soğuk çekme miktarının mekanik ve termal özelliklere etkisi	80
4.2.2.1 Charpy çentik darbe deneyi sonuçları	80
4.2.2.2 Üç nokta eğme deneyi sonuçları	82
4.2.2.3 Sertlik deneyi sonuçları.....	85
4.2.2.4 sYDDPS' nin çentik darbe deney sonuçlarına sıcaklığın etkisi	86
4.2.2.5 TMA deney sonuçları.....	87
4.2.2.6 Erime akış indeks sonuçları	90
4.3 YDDPS ve Aynı Miktarda Soğuk Çekilmiş YDDPS Malzemeye Eğme Hızının, Ön Darbe ve Miktarlarının Mekanik Özelliklere Etkisi	91
4.3.1 Eğme hızının mekanik özelliklere etkisi.....	91
4.3.2 Ön eğme miktarının mekanik özelliklere etkisi	95
4.3.3 Ön darbe ile YDDPS'in mekanik özelliklerindeki değişiklikler ...	101
4.3.3.1 Charpy deney sonuçları.....	101
4.3.3.2 Üç nokta eğme deneyi.....	103
4.4. YDDPS ve Kristal Polistirene Farklı Çevresel Ortamların Etkisi	108
4.4.1 Ağırlık ölçüm sonuçları	108
4.4.2 Çekme deney sonuçları.....	109
4.4.3 Charpy çentik darbe deney sonuçları	112
4.4.4 TMA deney sonuçları	122
4.5 Termal Yaşlandırmanın Etkisi.....	125
4.5.1 Çekme deneyi sonuçları.....	125
4.5.2 Charpy çentik darbe deney sonuçları	131
4.5.3 TMA deney sonuçları	132
4.6 Doğal Yaşlandırmanın Etkisi.....	137
4.6.1 YDDPS ve kristalin polistiren malzemeye doğal yaşlandırmanın etkisi	138

4.6.1.1 Çekme deneyi sonuçları	138
4.6.1.2 Charpy çentik darbe deneyi sonuçları	140
4.6.1.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	144
4.6.1.4 Sertlik deneyi ölçümleri	147
4.6.1.5 TMA deneyi sonuçları.....	148
4.6.1.6 Erime akış indeksi sonuçları	150
4.6.2 Soğuk çekilmiş YDDPS' e doğal yaşlandırmanın etkisi	151
4.6.2.1 Çekme deneyi sonuçları	151
4.6.2.2 Charpy çentik darbe deneyi sonuçları	153
4.6.2.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	155
4.6.2.3 Üç nokta eğme deneyi sonuçları	157
4.6.2.4 Sertlik deneyi ölçümleri	159
4.6.2.5 TMA deneyi sonuçları.....	159
4.6.2.6 Erime akış indeksi sonuçları	162
BÖLÜM 5 . SONUÇLAR ve ÖNERİLER	163
KAYNAKLAR	168
ÖZGEÇMİŞ	175

SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR

E	: Elastisite modülü
ϕ_c	: Charpy geometri düzeltme faktörü
f	: Hermans yönlenme fonksiyonu
ϕ	: Yönlendirme açısı
β	: Hacim genleşme oranı
σ_{ak}	: Akma gerilmesi
ϵ_{ak}	: Akma uzaması
ΔH	: Gevşeme entalpisinde
σ_K	: Kopma gerilmesi
ϵ_K	: Kopma uzaması
Δn	: Kırılma kırılma
A_0	: Başlangıç kesitinin alanı
b	: Malzemenin genişliği
C_v	: Charpy çentik darbe direnci
h	: Malzemenin kalınlığı
L_0	: Başlangıç boyu
t	: Zaman
t_{dl}	: Gün ışığı zamanı
T_y	: Yaşlandırma sıcaklığı
t_y	: Yaşlandırma zamanı
W	: Enerji
ν	: Poisson oranı

aPS	:Ataktik polistiren
AKM	: Askıda katı madde
ASTM	: American Society of Mechanical Engineers
BOİ	: Biyolojik oksijen ihtiyacı
BR	: Butadien kauçuk
dITMA	: Dinamik yük altında yapılan TMA deneyi
DrTMA	: TMA eğrisinin türevi
E.F _{maks}	: Çatlak başlatma enerjisi
MFI	: Erime Akış İndeksi
E _{iler}	: Çatlak ilerletme enerjisi
E _{maks}	: Maksimum enerji
ESC	: Çevresel gerilme çatlama
F _{maks}	: Maksimum kuvvet
K1	: Kaplıca suyu
PC	: Bisfenol-A polikarbonat
PS	: Kristalin Polistiren
S1	: Deniz suyu
S3	: Saf su
S4	: Sodyumhipoklorik asit
S5	: Nitrik asit
S6	: İspirto
S7	: Kükürtlü kaplıca suyu
SBR	: Stiren ve butadien kauçuk kopolimer
TMA	: Termomekanik analiz
TN	: Toplam azot
TP	:Toplam fosfor
X _{maks}	: Kırılıncaya kadar olan değişim
YDDPS	: Yüksek darbe dirençli polistirenler
sYDDPS	: Soğuk çekilmiş yüksek darbe dirençli polistiren

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Başlıca malzeme gruplarının dünyadaki tüketim miktarları	2
Şekil 1.2 Dünya polimer malzeme tüketimi ile ilgili varsayım	3
Şekil 1.3 Polistiren Zincir yapısı	4
Şekil 1.4 Stereo düzenli polimerler. (A) İzotaktik (B) Sindiotaktik (C) Ataktik	5
Şekil 1.5 Bölgelere göre polistireni tüketimi	6
Şekil 1.6 Yıllara göre polistiren tüketimi	6
Şekil 1.7 Yüksek darbe dirençli polistirenin (YDDPS) mikro yapısı	8
Şekil 2.1 Amorf bir polimerin farklı sıcaklıklardaki kuvvet-uzama diyagramları	9
Şekil 2.2 Kristalin PS ve YDDPS için çekme deformasyon mekanizması	10
Şekil 2.3 Çizgisel çatlaklar ve çatlak formu	16
Şekil 2.4 Çözülme ve plastikleşme mekanizmasının şematik gösterimi	30
Şekil 2.5 Soğuk şekillendirme yapılmış bir polimerin gerilme uzama diyagramı	31
Şekil 2.6 Şematik olarak sünek bir malzemede boyun verme olayı	32
Şekil 2.7 Dört karbon atomlu idealleştirilmiş zincirde serbest dönme	35
Şekil 2.8 Moleküler konformasyon karakterizasyonu : (a) Maksimum değer (b) Minimum değer (c) $0 < r < L$ arasında muhtemel bir değer	36
Şekil 2.9 Donmuş yönlendirmenin oluşumu	37
Şekil 2.10 CD molekülünün AB bölümünün z eksenine ϕ açısı ile yönlendirilmesi	39
Şekil 3.1 Çalışmada kullanılan numunelerin elde edildiği enjeksiyon kalıbında numune yerleşimi. a) Çekme deney numunesi, b) Çentik darbe numunesi	44
Şekil 3.2. Deney numunesine uygulanan ön eğme ve ön darbenin şematik Gösterimi	47
Şekil 3.3. Çekme numunesi	51

Şekil.3.4 Instron 4411 çekme makinesinde deney malzemeleri için elde edilen tipik bir gerilme-birim uzama diyagramı.....	52
Şekil 3.5 Üç nokta eğme numunesi.....	53
Şekil 3.6 Charpy numunesi	54
Şekil 3.7 Charpy deneyinde YDDPS ve PS için elde edilen tipik bir kuvvet-zaman diyagramı	55
Şekil 3.8 Charpy deneyinde elde edilen tipik bir kuvvet-zaman diyagramı	56
Şekil 3.9 TMA-50 Shimadzu	58
Şekil 3.10 YDDPS'in expansion modunda TMA ve DrTMA (derivative) eğrisi ...	59
Şekil 3.11 Kristalin polistirenin expansion modunda TMA ve DrTMA (türev) Eğrisi.....	59
Şekil 3.12 YDDPS'in penetrasyon modunda TMA ve DrTMA (türev) eğrisi	60
Şekil 3.13 Kristalin polistirenin penetrasyon modunda TMA ve DrTMA (türev) Eğrisi.....	60
Şekil 3.14 Erime akış İndeksi test cihazının şematik gösterimi	62
Şekil 3.15. Shore D sertlik ölçüm noktaları	62
Şekil 4.1. Çekme hızına bağlı akma uzamasının değişimi.....	63
Şekil 4.2. Çekme hızına bağlı kopma gerilmesinin değişimi.....	64
Şekil 4.3. Çekme hızına bağlı akma gerilmesinin değişimi	64
Şekil 4.4. Çekme hızına bağlı % kopma uzamasının değişimi	65
Şekil 4.5. Kırılma açısına bağlı darbe enerjilerin değişimi.....	65
Şekil 4.6. YDDPS için kırma açısına bağlı enstrümante edilmiş çentik darbe sonuçları.....	66
Şekil 4.7. YDDPS için farklı kırma açılarında maksimum kuvvetin değişimi	67
Şekil 4.8. Kristalin polistiren için farklı kırma açılarında kırılma enerjileri değişimi.....	67
Şekil 4.9. Kristalin polistiren için kırma açısına bağlı enstrümante edilmiş çentik darbe değerlerinin değişimi	68

Şekil 4.10. Kristalin polistiren için farklı kırma açılarında zamana bağlı maksimum kuvvetin değişimi.....	68
Şekil 4.11. YDDPS için farklı sıcaklıklarda enstrümente edilmiş çentik darbe deney değerlerindeki değişimler.....	69
Şekil 4.12. YDDPS malzeme için sıcaklığa bağlı kırılma enerjilerindeki değişim .	69
Şekil 4.13. PS ve YDDPS için genleşme modunda farklı yüklerde T_g ' nin değişimi	70
Şekil 4.14. Kristalin polistiren ve YDDPS için TMA penetrasyon modu ile farklı yüklerde T_g ' nin değişimi.....	71
Şekil 4.15. YDDPS malzeme için farklı yüklerde TMA eğrileri.....	71
Şekil 4.16. Kristalin polistiren malzeme için farklı yüklerde TMA eğrileri.....	72
Şekil 4.17. Çekme hızına bağlı kırılma enerjisinin, çatlak başlatma enerjisinin ve çatlak ilerletme enerjisinin değişimi	73
Şekil 4.18. Çekme hızına bağlı kuvvet zaman eğrisi	74
Şekil 4.19. Çekme hızına bağlı maksimum kuvvetin değişimi.....	75
Şekil 4.20. Çekme hızına bağlı maksimum enerjinin değişimi.....	75
Şekil 4.21. Çekme hızına bağlı akma ve kırılma enerjilerinin değişimi	76
Şekil 4.22. Çekme hızına bağlı akma uzaması ve akma gerilmesinin değişimi	76
Şekil 4.23. Çekme hızını eğme modülüne etkisi.....	77
Şekil 4.24. Çekme hızına bağlı akma kuvvetinin değişimi	77
Şekil 4.25. Çekme hızına bağlı serlik değerlerindeki değişim.....	78
Şekil 4.26. Farklı hızlarda soğuk çekilmiş YDDPS malzemenin genleşme miktarının sıcaklığa bağlı değişimi.....	79
Şekil 4.27. Çekme hızına bağlı erime akış indeks değerlerinin değişimi	79
Şekil 4.28 Farklı miktarda soğuk çekme yapılmış YDDPS malzemenin kırılma enerjilerindeki değişimler	80
Şekil 4.29 Farklı soğuk çekme miktarlarının kuvvet zaman eğrileri	80
Şekil 4.30. Farklı çekme miktarlarının maksimum kuvvette etkisi	81
Şekil 4.31. Çekme miktarının maksimum enerjiye etkisi	81

Şekil 4.32. Farklı soğuk çekme miktarlarında kuvvet ve üç nokta eğme deformasyon miktarı arasındaki ilişki.....	82
Şekil 4.33 Farklı soğuk çekme miktarın için akma ve kırılma enerjilerindeki Değişim	83
Şekil 4.34 Soğuk çekme miktarının akma gerilmesi ve akma uzamasına etkisi.....	83
Şekil 4.35. Elastik bölgenin eğiminin ve modül değerlerinin soğuk çekme miktarına bağlı değişimi.....	84
Şekil 4.36. Akma kuvvetinin soğuk çekme miktarına bağlı değişimi.....	84
Şekil 4.37 Çekme numunesi üzerindeki sertlik ölçüm noktaları.....	85
Şekil 4.38 Farklı miktarlarda soğuk çekilmiş YDDPS malzemenin sertlik dağılımı	85
Şekil 4.39. Soğuk çekme miktarına bağlı sertlik değerlerindeki değişimler.....	86
Şekil 4.40. sYDDPS malzemenin sıcaklığa bağlı kırılma enerjilerinin değişimi	87
Şekil 4.41. sYDDPS malzemenin sıcaklığa bağlı maksimum enerji ve maksimum kuvvet değerlerinin değişimi.....	87
Şekil 4.42. sYDDPS ve YDDPS malzemelerin sıcaklığa bağlı TMA penetrasyon modu	88
Şekil 4.43. sYDDPS malzemenin TMA penetrasyon modu ile T_g 'deki değişim	88
Şekil 4.44. sYDDPS ve YDDPS malzemelerin sıcaklığa bağlı TMA genişleme modu	89
Şekil 4.45. sYDDPS malzemenin çekme miktarına bağlı olarak TMA genişleme modu ile T_g ve lineer termal genişleme katsayısındaki değişim.....	90
Şekil 4.46. Soğuk çekme miktarına bağlı erime akış indeks değerlerinin değişimi	90
Şekil 4.47. YDDPS malzemede üç nokta eğme hızına bağlı enerjilerin değişimi...	91
Şekil 4. 48. YDDPS malzemede üç nokta eğme hızına bağlı akma uzaması ve akma gerilmesinin değişimi	92
Şekil 4.49. YDDPS malzemede üç nokta eğme hızına bağlı elastik bölgenin eğimindeki değişimi.....	92

Şekil 4.50. YDDPS malzemede üç nokta eğme hızına bağlı modül değerlerinin değişimi.....	93
Şekil 4.51. sYDDPS malzemede üç nokta eğme hızına bağlı enerjilerin değişimi .	93
Şekil 4.52. sYDDPS malzemede üç nokta eğme hızına bağlı akma uzaması ve akma gerilmesinin değişimi.....	94
Şekil 4.53. sYDDPS malzeme için üç nokta eğme hızına bağlı elastik bölgenin eğimindeki değişimi.....	94
Şekil 4.54. sYDDPS malzemede üç nokta eğme hızına bağlı modül değerlerinin değişimi.....	95
Şekil 4.55. YDDPS malzemenin ön eğme miktarına bağlı kırılma, akma ve plastik enerjilerinin değişimi	97
Şekil 4.56. YDDPS malzeme için ön eğme miktarına bağlı akma uzaması ve akma gerilmesinin değişimi.....	97
Şekil 4.57. YDDPS malzeme için ön eğme miktarına bağlı elastik bölge eğiminin değişimi.....	98
Şekil 4.58. YDDPS malzeme için ön eğme miktarına bağlı modül değerlerinin değişimi.....	98
Şekil 4.59. sYDDPS malzemenin ön eğme miktarına bağlı kırılma, akma ve plastik enerjilerinin değişimi	99
Şekil 4.60. sYDDPS malzeme için ön eğme miktarına bağlı akma uzaması ve akma gerilmesinin değişimi.....	100
Şekil 4.61. sYDDPS malzeme için ön eğme miktarına bağlı elastik bölge eğiminin değişimi.....	100
Şekil 4.62. sYDDPS malzeme için ön eğme miktarına bağlı modül değerlerinin değişimi.....	101
Şekil 4.63. Ön darbedeki kuvvet zaman eğrileri	103
Şekil 4.64. Darbe açısına bağlı kuvvetin değişimi.....	103
Şekil 4.65. Darbe açısına bağlı çatlak başlatma ve ilerletme enerjilerinin değişimi	104
Şekil 4.66. Ön darbeli YDDPS malzemenin zaman kuvvet eğrileri	104
Şekil 4.67. Ön darbe açısına bağlı kırılma, akma ve akmadan sonraki plastik enerjilerdeki değişim.....	105

Şekil 4.68. Ön darbe açısına bağlı akma uzaması ve akma gerilmesindeki değişimler.....	106
Şekil 4.69. Ön darbe açısına bağlı modül değerlerindeki değişimler	106
Şekil 4.70. Ön darbe açısına bağlı elastik bölgenin eğim değerlerindeki değişimler.....	107
Şekil 4.71. YDDPS malzemenin çözücü ortamlarda zamana bağlı ağırlık kaybı..	108
Şekil 4.72. Kristalin polistiren malzemenin çözücü ortamlarda zamana bağlı ağırlık kaybı.....	109
Şekil 4.73. YDDPS malzemenin zamana bağlı olarak korozif ortamların kopma uzamasına etkisi	109
Şekil 4.74. YDDPS malzemenin zamana bağlı olarak korozif ortamların kopma gerilmesine etkisi	110
Şekil 4.75. YDDPS malzemenin zamana bağlı korozif ortamların akma uzamasına etkisi.....	110
Şekil 4.76. YDDPS malzemenin zamana bağlı korozif ortamların akma gerilmesine etkisi.....	111
Şekil 4.77. Kristalin polistirenin zamana bağlı akma uzaması ve kopma uzamasına etkisi.....	112
Şekil 4.78. Kristalin polistirenin zamana bağlı akma gerilmesi ve kopma gerilmesine etkisi.....	112
Şekil 4.79. Deniz suyuna maruz kalan YDDPS malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi	113
Şekil 4.80. Saf suya maruz kalan YDDPS malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi	113
Şekil 4.81. Sodyumhipoklorit asitte maruz kalan YDDPS malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi	114
Şekil 4.82. Nitrik asitte maruz kalan YDDPS malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi	114
Şekil 4.83. İspirtoya maruz kalan YDDPS malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi	115
Şekil 4.84. Kükürtlü suya maruz kalan YDDPS malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi.....	115

Şekil 4.85. Kükürtlü kaplıca suyuna maruz kalan YDDPS malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi	116
Şekil 4.86. 1440 saat korozyon süresince YDDPS malzemenin maksimum kırılma enerjilerindeki değişimi	116
Şekil 4.87. 1440 saat korozyon süresince YDDPS malzemenin maksimum kırılma enerjilerindeki değişimi	117
Şekil 4.88. 1440 saat korozyon süresince YDDPS malzemenin maksimum kuvvetteki değişimi.....	117
Şekil 4.89. Deniz suyuna maruz kalan kristalin polistiren malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi	118
Şekil 4.90. Saf suya maruz kalan kristalin polistiren malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi	118
Şekil 4.91. Sodyumhipoklorit asitte maruz kalan kristalin polistiren malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi	119
Şekil 4.92. Nitrik asitte maruz kalan kristalin polistiren malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi	119
Şekil 4.93. İspirtoya maruz kalan kristalin polistiren malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi	120
Şekil 4.94. Kükürtlü suya maruz kalan kristalin polistiren malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi	120
Şekil 4.95. Kükürtlü kaplıca suyuna maruz kalan kristalin polistiren malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi	121
Şekil 4.96. 1440 saat korozyon süresince kristalin polistiren malzemenin maksimum kuvvetteki değişimi.....	121
Şekil 4.97. 1440 saat korozyon süresince kristalin polistiren malzemenin kırılma enerjisindeki değişim	122
Şekil 4.98. 1440 saat korozyon süresince kristalin polistiren malzemenin maksimum kuvvetteki değişimi.....	124
Şekil 4.99. Korozif ortamların zamana bağlı olarak YDDPS malzemenin T_g etkisi	123
Şekil 4.100. Korozif ortamların zamana bağlı olarak PS malzemenin T_g etkisi.....	123
Şekil 4.101. Korozif ortamların zamana bağlı olarak YDDPS malzemenin T_g etkisi	124

Şekil 4.102. Korozif ortamların zamana bağlı olarak PS malzemenin T_g etkisi....	124
Şekil 4.103 Yaşlandırma sıcaklığına bağlı 15 dk için çekme deneyi sonuçlarının Değişimi.....	125
Şekil 4.104. YDDPS malzemenin yaşlandırma zamanına ve sıcaklığına bağlı akma uzamasının değişimi.....	126
Şekil 4.105. YDDPS malzemenin yaşlandırma zamanına ve sıcaklığına bağlı kopma uzamasının değişimi.....	127
Şekil 4.106. YDDPS malzemenin yaşlandırma zamanına ve sıcaklığına bağlı akma gerilmesinin değişimi.....	127
Şekil 4.107. YDDPS malzemenin yaşlandırma zamanına ve sıcaklığına bağlı kopma uzamasının değişimi.....	128
Şekil 4.108. 36 saat yaşlandırma zamanında YDDPS için yaşlandırma sıcaklığının akma uzaması, kopma uzaması, akma gerilmesi ve kopma gerilmesine etkisi.....	128
Şekil 4.109. 15 dk yaşlandırma zamanında kristalin polistiren için yaşlandırma sıcaklığının akma uzaması, kopma uzaması, akma gerilmesi ve kopma gerilmesine etkisi	129
Şekil 4.110. 12 saat yaşlandırma zamanında kristalin polistiren için yaşlandırma sıcaklığının akma uzaması, kopma uzaması, akma gerilmesi ve kopma gerilmesine etkisi	129
Şekil 4.111. 24 saat yaşlandırma zamanında kristalin polistiren için yaşlandırma sıcaklığının akma uzaması, kopma uzaması, akma gerilmesi ve kopma gerilmesine etkisi	130
Şekil 4.112. 36 saat yaşlandırma zamanında kristalin polistiren için yaşlandırma sıcaklığının akma uzaması, kopma uzaması, akma gerilmesi ve kopma gerilmesine etkisi	130
Şekil 4. 113. YDDPS malzemenin yaşlandırma sıcaklığa bağlı kırılma enerjileri	131
Şekil 4.114. Kristalin polistirenin yaşlandırma sıcaklığa bağlı kırılma enerjileri..	131
Şekil 4.115. Maksimum kuvvetinin yaşlandırma sıcaklığına ve zamanına bağlı değişimi.....	132
Şekil 4.116. YDDPS malzemenin yaşlandırma zamanına bağlı TMA genişleme modu ile cam geçiş sıcaklığının değişimi	133
Şekil 4.117. Kristalin polistiren malzemenin TMA genişleme modu ile yaşlandırma zamanına bağlı cam geçiş sıcaklığının değişimi.....	133

Şekil 4.118. YDDPS ve Kristalin polistirenin TMA genişleme modu eğrileri.....	134
Şekil 4.119. YDDPS malzemenin yaşlandırma zamanına bağlı TMA penetrasyon modu ile cam geçiş sıcaklığının değişimi	134
Şekil 4.120. YDDPS malzemenin yaşlandırma sıcaklığına bağlı TMA genişleme modu ile cam geçiş sıcaklığının değişimi	135
Şekil 4.121. YDDPS ve kristalin polistirenin TMA penetrasyon eğrileri.....	136
Şekil 4.122 Kristalin polistirenin TMA penetrasyon eğrisi	136
Şekil 4.123. Nisan 2002-Mart 2003 tarihleri arasında güneş enerjisinden absorbe edilen enerji.....	137
Şekil 4.124. Mart 2003-Aralık 2003 tarihleri arasında güneş enerjisinden absorbe edilen enerji.....	137
Şekil 4.125. 2002 ve2003 yıllarına ait günlük ortalama nem oranı	1138
Şekil 4.126. Nisan 2002 ve Aralık 2003' e ait günlük ortalama sıcaklık değerleri	138
Şekil 4.127. YDDPS malzemenin zamana bağlı gerilme ve uzama değerlerinin değişimi.....	139
Şekil 4.128. Kristalin polistirenin zamana bağlı gerilme ve uzama değerlerinin değişimi.....	139
Şekil 4.129. Doğal yaşlandırmanın YDDPS malzemenin maksimum kuvvet ve enerjilerindeki değişim.....	140
Şekil 4.130. Doğal yaşlandırılmanın YDDPS malzemenin kırılma enerjilerine etkisi.....	140
Şekil 4.131. Doğal yaşlandırılmış YDDPS malzemenin akma enerjisi ve kırılma enerjilerindeki değişim.....	141
Şekil 4.132. Doğal yaşlandırılmış YDDPS malzemenin kuvvet zaman eğrileri....	142
Şekil 4.133. Doğal yaşlandırmanın kristalin polistiren malzemenin maksimum kuvvet ve enerjilerindeki değişim.....	142
Şekil 4.134. Doğal yaşlandırılmanın YDDPS malzemenin kırılma enerjilerine Etkisi	143
Şekil 4.135. Doğal yaşlandırılmış kristalin polistirenin akma enerjisi ve kırılma enerjilerindeki değişim.....	143

Şekil 4.136. . Doğal yaşlandırılmış kristalin polistirenin kuvvet zaman eğrileri ...	144
Şekil 4.137. Doğal yaşlandırılma yapılmamış YDDPS malzemeye ait SEM fotoğrafı (x1000)	145
Şekil 4.138. 12 ay doğal yaşlandırılmış YDDPS malzemeye ait SEM fotoğrafı (x750)	145
Şekil 4.139. 12 ay doğal yaşlandırılmış YDDPS malzemeye ait SEM fotoğrafı (x3300)	146
Şekil 4.140. 12 ay doğal yaşlandırılmış YDDPS malzemeye ait SEM fotoğrafı (x14000)	146
Şekil 4.141. 12 ay doğal yaşlandırılmış YDDPS malzemeye ait SEM fotoğrafı (x1300)	147
Şekil 4.142. Doğal yaşlandırmanın sertlik değerlerine etkisi	148
Şekil 4.143. YDDPS malzemenin genişleme modunda T_g ve lineer termal genişleme katsayısının doğal yaşlandırma ile değişimi	149
Şekil 4.144. Kristalin polistirenin genişleme modunda T_g ve lineer termal genişleme katsayısının doğal yaşlandırma ile değişimi	149
Şekil 4.145. YDDPS' in penetrasyon modunda T_g ' nin doğal yaşlandırma ile değişimi	150
Şekil 4.146. Kristalin polistirenin penetrasyon modunda T_g doğal yaşlandırma ile Değişimi	150
Şekil 4.147. Doğal yaşlandırma zamanına bağlı MFI' in değişimi	151
Şekil 4.148. Doğal yaşlandırma zamanına bağlı gerilme ve uzama değerlerinin değişimi	152
Şekil 4.149. Doğal yaşlandırma zamanına bağlı σ - ϵ eğrileri	152
Şekil 4.150. Doğal yaşlandırmanın kırılma enerjisi ve akma gerilmesine etkisi ...	153
Şekil 4.151. Doğal yaşlandırmanın sYDDPS malzemenin kırılma enerjilerine etkisi	153
Şekil 4.152. YDDPS ve sYDDPS malzemeler için doğal yaşlandırmanın kırılma enerjilerine etkileri	154
Şekil 4.153. Doğal yaşlandırmanın maksimum kırılma kuvvet ve enerjiye etkisi.	154

Şekil 4.154. 6168 saat doğal yaşlandırılmış soğuk çekilmiş YDDPS malzemeye ait SEM (x800).....	155
Şekil 4.155. 6168 saat doğal yaşlandırılmış soğuk çekilmiş YDDPS malzemeye ait SEM(x2500).....	156
Şekil 4.156. 6168 saat doğal yaşlandırılmış soğuk çekilmiş YDDPS malzemeye ait SEM(x14000).....	156
Şekil 4.157. 6168 saat doğal yaşlandırılmış soğuk çekilmiş YDDPS malzemeye ait SEM(x16000).....	157
Şekil 4.158. Doğal yaşlandırmanın kırılma enerjisine etkisi	157
Şekil 4.159. Doğal yaşlandırmanın akma gerilme ve uzama değerlerine etkisi	158
Şekil 4.160. Doğal yaşlandırmanın eğme modülüne ve elastik bölgenin eğimine etkisi.....	158
Şekil 4.161. sYDDPS malzemenin sertlik değerlerine doğal yaşlandırmanın etkisi.....	159
Şekil 4.162. Doğal yaşlandırılmış sYDDPS malzemenin penetrasyon modunda TMA eğrisi.....	160
Şekil 4.163. Doğal yaşlandırmanın penetrasyon modundaki T_g 'e etkisi	160
Şekil 4.164. Doğal yaşlandırılmış sYDDPS malzemenin genişleme modunda TMA eğrisi.....	161
Şekil 4.165. Doğal yaşlandırmanın genişleme modundaki T_g ve lineer termal genişleme katsayısına etkisi.....	161
Şekil 4.166. sYDDPS malzemenin MFI değerlerine doğal yaşlandırmanın etkisi..	162

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1 Dünyanın en büyük 10 polistiren üreticisi ve ticari isimleri.....	4
Tablo 2.1 Mekanik etkiler, yaşlanma mekanizması ve reaksiyonları	15
Tablo 2.2 Fiziksel etkiler, yaşlanma mekanizması ve reaksiyonları	17
Tablo 2.3 Kimyasal etkiler, yaşlanma mekanizması ve reaksiyonları	20
Tablo 2.4 Doğal yaşlandırılmış polimerlerde yaygın hasar sebepleri.....	21
Tablo 2.5 Çeşitli polimerlerin maksimum bozulmasına yol açan ışık dalga Uzunlukları	22
Tablo 2.6 Polimerlerin farklı tiplerdeki kimyasal bozulmalarına genel örnekler	27
Tablo 3.1 Kristalin (K-500) ve antişok (A 825-E) polistirene ait fiziksel ve mekanik Özellikler.....	43
Tablo 3.2 Deney numunesi üretiminde kullanılan soğutma suyu sıcaklıkları	44
Tablo 3.3 Codim S.A. DK 135/75 model enjeksiyon makinesinin teknik özellikleri	44
Tablo 3.4 Çekme yapılmış YDDPS (sYDDPS)'e üç nokta eğme deneyinde uygulanan eğme hızları.....	45
Tablo 3.5 Kristalin polistiren ve YDDPS' e uygulanan kırılma açıları	46
Tablo 3.6 YDDPS ve kristalin polistiren için farklı yüklerde genleşme ve penetrasyon modunda TMA deneyi.....	47
Tablo 3.7 YDDPS için ön darbe davranışını tespit etmekte kullanılan ön darbe açıları ve son kırma açı değerleri.....	47
Tablo 3.8 YDDPS için ön darbe davranışlarını tespit etmekte kullanılan ön darbe açıları ve eğme hızı	48
Tablo3.9 YDDPS için numune sayısı, ön eğme miktarı, ön eğme hızı ve son eğme Hızı.....	48
Tablo3.10. sYDDPS' in için ön eğme hızı, ön eğme miktarları, son eğme hızı	48
Tablo 3.11. İzmit Körfez' ine verilen ortalama evsel ve endüstriyel yükler	49

Tablo 3.12 Termal yaşlandırma sıcaklık ve zaman aralıkları	49
Tablo 3.13 Kocaeli ili için 2002-2003 yılına ait meteorolojik parametreler.....	50
Tablo 3.14 Charpy deneyinde deney programı ayarları.....	55
Tablo 3.15 TMA deney ayarları.....	57
Tablo 4.1 Yüke bağlı camsı geçiş sıcaklığı ve lineer termal genleşme katsayısı değerleri	70
Tablo 4.2. Çekme miktarına bağlı T_g ' nin değişimi.....	89
Tablo 4.3. YDDPS ve sYDDPS malzemeler için farklı eğme hızına bağlı üç nokta eğme sonuçları.....	95
Tablo 4.4 YDDPS malzemenin ön eğme ve son eğme sonuçları ($v = 10$ mm/dk) ..	96
Tablo 4.5. sYDDPS malzemenin ön eğme ve son eğme sonuçları	99
Tablo 4.6. Ön darbe uygulanmış YDDPS malzemenin charpy darbe deney sonuçları	102
Tablo 4.7 Ön darbe sonrası üç nokta eğme deney sonuçları.....	107

BÖLÜM 1.GİRİŞ

1800 öncesi yıllardan beri doğal polimerler kullanılmaktadır (STRONG 2000). 1920'li yılların sonlarında sentetik polimerlerin zincir yapısı Herman Staudinger tarafından keşfedildi. En küçük birimi monomer olan uzun karbon atom zincirli, yüksek molekül ağırlıklı bileşikler polimer olarak adlandırıldı (MENGES 1998, MARŞOĞLU 1992, AKKURT 1991, KESKİN 1989, MARŞOĞLU 1986, STRONG 2000, CRAWFORD 1987, TAŞKIRAN 1998). Son yıllarda yeni katalizörler geliştirilerek polimerlerin kapasiteleri daha da geliştirildi. Polimer molekülünün yapısı ve büyüklüğü o polimerin özelliklerini belirler. Polimerler inorganik ve organik olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Organik polimerler yapılarında başta karbon atomu olmak üzere, Hidrojen, Oksijen, Azot, Halojen atomlarını içerirler. İnorganik maddelerden oluşan polimerlerin bağ enerjileri genellikle organiklerden yüksektir (TAŞKIRAN 1998)

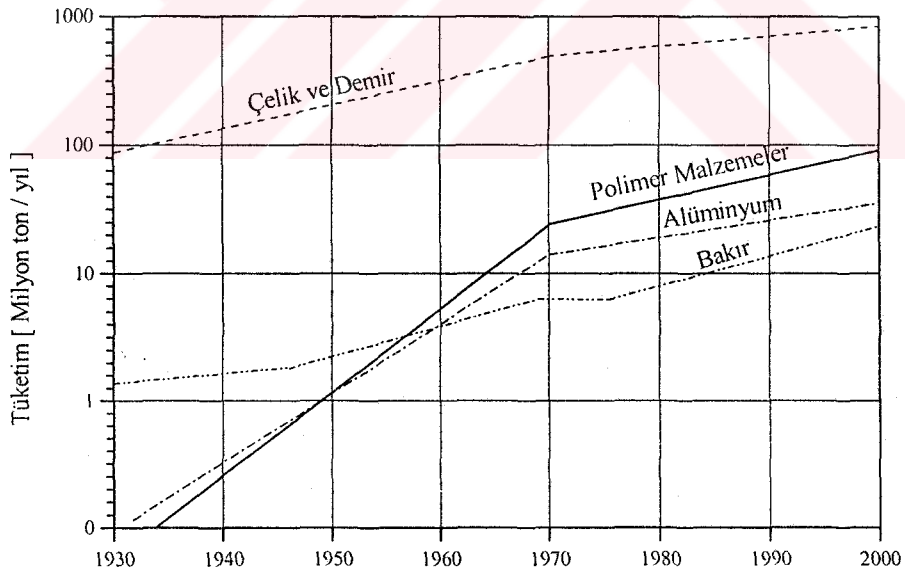
Modern toplumlarda polimerlerin çok geniş kullanım alanları vardır. Çok çeşitli tipteki polimerler, tıp, kimya, uzay ve havacılık, denizcilik, inşaat sektörleri gibi modern yaşamın çeşitli alanlarında kullanılmaktadır. Dayanıklılık, hafiflik, emniyetlilik, şekillendirilebilirlik, düşük spesifik ağırlıkları, kimyasal dayanıklılıkları ve iyi dielektrik özellikleri, maliyet, geri dönüşüm gibi bir çok konuya özgün çözümler getirir (PETKİM, ŞAHİN 2002, STRONG 2000).

Polimer malzemelerin özellikleri, makro moleküler çekim kuvvetlerinin anizotropisi ve mekanik özelliklerinin büyük ölçüde sıcaklığa ve zamana bağlı olması sebebiyle, konvansiyonel malzemelerden ayrılırlar (GRONLE 1980). Bu nedenle polimer modifikasyonu ile yeni polimer malzemelerin geliştirilmesi sağlanmıştır. Bu geliştirme, hem moleküler seviyede kimyasal hem de moleküler üstü seviyede fiziksel olarak yapılmaktadır. Sentez (polimerizasyon, ko-polimerizasyon), termo-kimyasal, mekano-kimyasal ve kimyasal ışın yöntemleri ile kimyasal modifikasyon,

polimer elementlerinin karıştırılması; dolgu, renklendirici ve kuvvetlendiricilerin ilave edilmesi ve şekil verme parametrelerinin varyasyonu ile da fiziksel modifikasyon gerçekleştirilmektedir (ŞAHİN 2002).

Hammadde olarak petrol ve petrol ürünleri ile doğal gazdan elde edilen monomerler polimer malzeme üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Ancak, karbon (C) verebilen her türlü maddeden, taş kömürü ve linyit kömürünün yanında, ağaç ve bitkilerden, kireç taşından (CaCO_2) ve son olarak da havadaki karbondioksitten (CO_2) polimer malzemeler üretmek için uygun teknolojiler bulunmuş ve hazırlanmıştır. Bu nedenle hammaddesinin tükenme riski oldukça azaltılan polimer malzemeler son derece stratejik malzemelerdir (Menges 1998, YAŞAR 2001, ŞAHİN 2002).

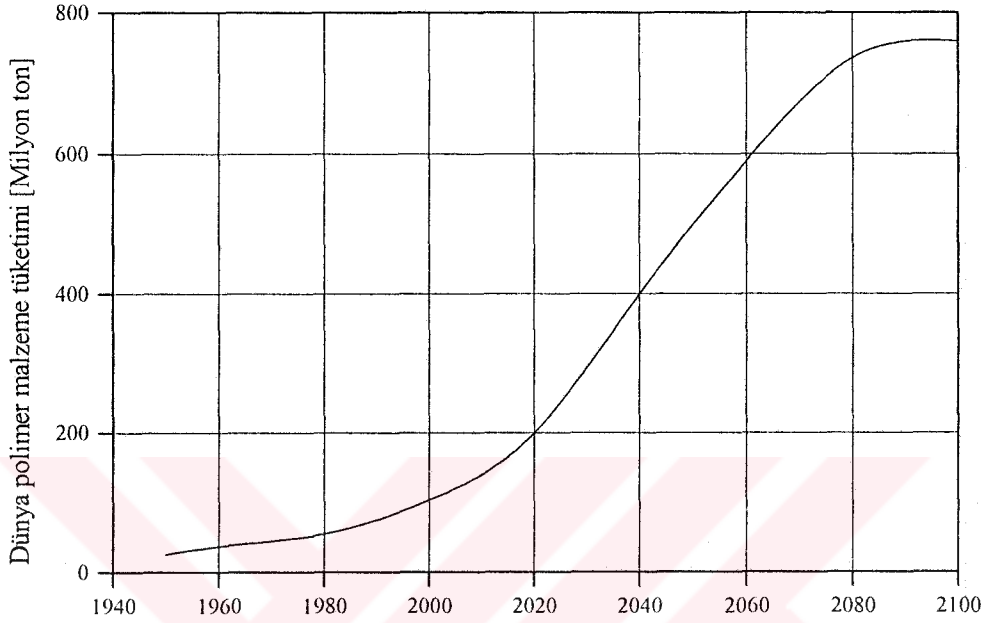
Ağaç ve metaller gibi malzemelere kıyasla daha yeni malzeme olan polimer malzemeler Şekil 1.1 de görüldüğü gibi giderek artan miktarlarda tüketilmektedirler (MENGES 1998).



Şekil 1.1. Başlıca malzeme gruplarının dünyadaki tüketim miktarları (MENGES 1998)

Yüzyılımızın malzemesi olan polimer malzemeler üzerinde gelişmiş ülkelerde yoğun araştırmalar yapılmış, gerek üretim gerekse tüketim hız ve stratejilerine bağlı olarak

gelişmiştir. Dünya nüfus artışına bağlı olarak polimer malzeme tüketiminin gerçekteki gelişimi varsayım Şekil 1.2' de ifade edilmiştir. Polimer malzeme tüketiminin gelecekte özellikle gelişmekte olan ülkelerde gerçekleşeceği anlaşılmaktadır (MENGES 1998).



Şekil 1.2. Dünya polimer malzeme tüketimi ile ilgili varsayım (MENGES 1998)

1.1. Polistiren Malzemenin Tanımı ve Önemi

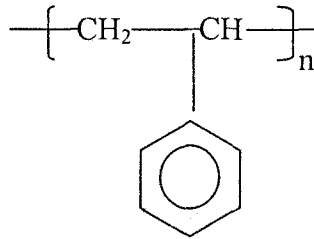
Yaygın olarak kullanılan termoplastiklerden kristalin polistiren Ticari boyutta Dow firması tarafından 1938 yılında üretilmiştir. Daha sonraları kauçuk katkılı polistiren geliştirilmiştir (MCKETTA ve CUNNINGHAM 1992). Son yıllarda geliştirilen teknolojiler ile bir çok firma tarafından üretim gerçekleştirilmektedir. Tablo 1.1 de dünyanın en büyük polistiren üreticileri ve ticari isimleri verilmektedir.

Stiren monomer bir benzen halkası ve üç hidrojeni birleştiren çift bağlı karbon – karbon bağına sahiptir. Bu monomer ek polimerizasyon mekanizmaları ile polimerize edilir. PS in tekrarlanan biriminin gösterimi Şekil 1.3 deki gibidir (STRONG 2000). Polistiren zinciri 750 ile 1300 monomer biriminden meydana gelir (EZBEŞİR et al 1999).

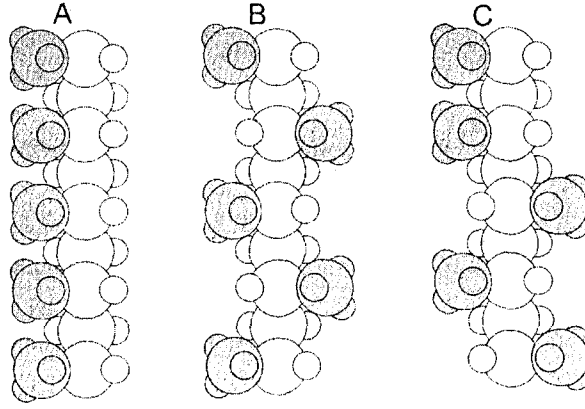
Tablo 1.1. Dünyanın en büyük 10 polistiren üreticisi ve ticari isimleri (EZBEŞİR et al 1999)

Firma	Ticari İsimleri
Dow Chemical	Styron
BASF	Polystyrol
Hunstman	PS
Nova Chemicals	Novacar
Elf Atochem	Lacgrene, Gedex
Fina	Fina
Chi Mei	Polyrex PS
Chevron	Chevron
Huls/Styrenix	Vestyron
EniChem	Edistir

Benzen asılı (pendent) gruplarının boyutları diğer asılı gruplardan (hidrojen, CH₃, veya Cl) çok daha büyüktür ve benzen halkası karışımlar için polimer zincirin hareket kabiliyetini azaltır. Bu karakteristikler kristalleşmeyi önler. Bu yüzden polistiren %100 amorfudur (ataktik). Serbest radikal polimerleşme ile üretilir. Son zamanlarda Ziegler-Natta katalizörleri ile kristalin (sindiotaktik) yapıda polimerler de üretilmektedir. Eğer pendel gruplarla zincirler aynı tarafta ise polimer izotaktiktir. Eğer pendel gruplar zincirlerin öteki tarafında ise polimer sindiotaktiktir. Eğer pendel gruplar zincirin her iki tarafında düzensiz olarak bulunuyorsa polimer ataktiktir. İzotaktik, sindiotaktik ve ataktik polistirenin zincir yapıları Şekil 1.4'de görülmektedir (EZBEŞİR et al 1999,ODIAN 1991)



Şekil 1.3 Polistiren Zincir yapısı (ODIAN 1991, STRONG 2000)

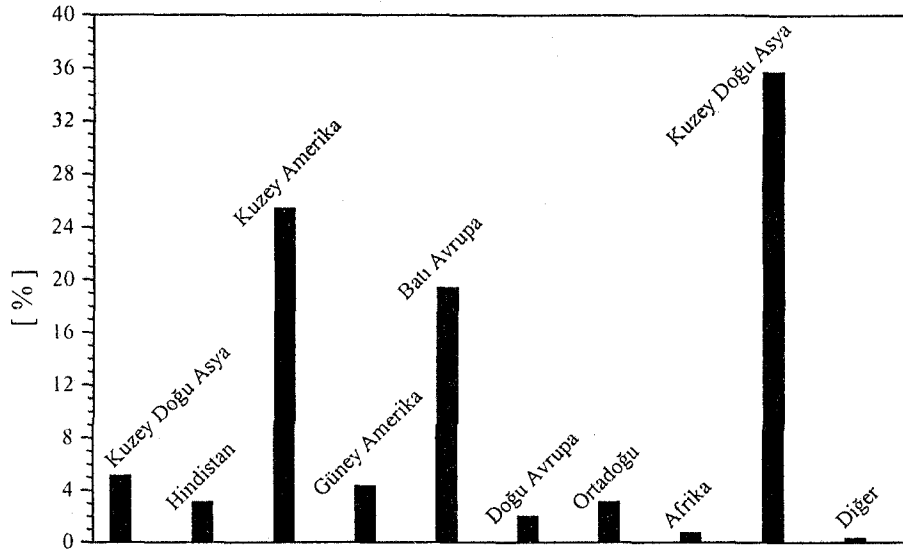


Şekil 1.4 Stereo düzenli polimerler. (A) İzotaktik, (B) Sindiotaktik, (C) Ataktik. (Büyük küreler karbon atomunu, küçük küreler hidrojen atomunu temsil etmektedir.) (McCRUM et al 1997)

Polistireni diğer thermoplastiklerden avantajlı duruma geçiren amorf yapısıdır. Kristal yapıda olmadığından camsı halden eriyik hale geçerken az enerji harcar. Kristalleşme enerjisinin olmaması, hızlı ısıtılıp soğutulmasını, dolayısıyla hızlı kalıplanma avantajı sağlar. Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde viskoelastik eriyik şeklinde ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama metotları ile düşük enerji kullanılarak, bozulmadan kolayca kalıplanabilir (EZBEŞİR et al 1999)

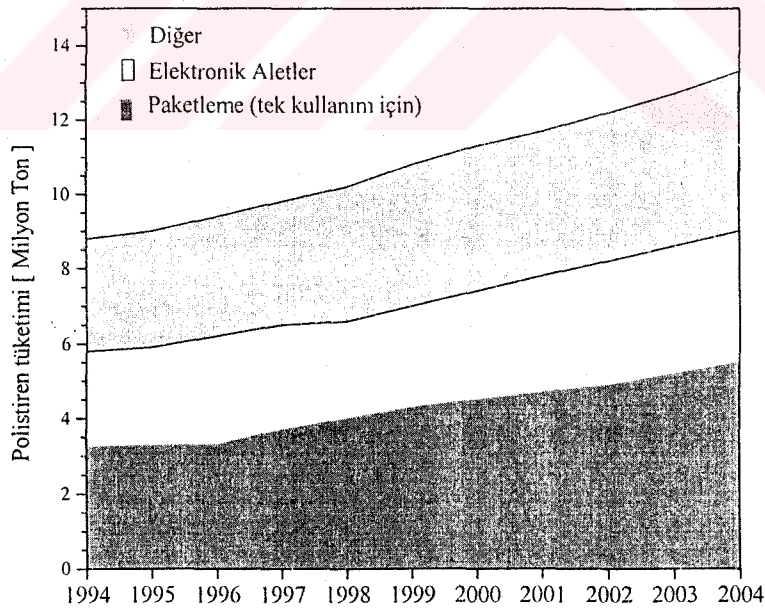
Polistirenin dielektrik sabiti 20 °C – 80 °C aralığında sıcaklıktan bağımsız olarak sabit kalır. Polistirenin ısı iletkenliği diğer polimerlerle kıyaslandığında çok düşüktür. Polistirenin ısıl genleşmesi veya büzülmesi metallere göre çok daha fazladır. Polistirenin kullanım ömrünün belirlenmesinde, atmosfer, su , kimyasal maddeler, zaman ve sıcaklık gibi etkilerin ayrı ayrı ve birlikte etkisi önemlidir. Polistiren metallere kıyasla kimyasal ve çevresel etkilere karşı belirli alanlarda daha dayanıklıdır (EZBEŞİR et al 1999).

Polistiren tüketimi Şekil 1.5' de görüldüğü gibi Kuzeydoğu Asya ve Kuzey Amerika'da en yüksektir. Özellikle gelişmiş ülkelerde, çeşitli ticari uygulamalarında polistirenin en büyük kullanımı ambalaj sektörüdür (Şekil 1.6).



Şekil 1.5 Bölgelere göre polistireni tüketimi (RHODEN 2000)

Polistirenin dünya pazarındaki büyümesi neticesi 2006 yılında dünyadaki tüketimi 15,5 milyon tona ulaşacaktır. Gelecek yıllarda pazardaki bu hareketlilik Afrika pazarından kaynaklanarak hızlanacaktır (WILLIAMS 2002).



Şekil 1.6 Yıllara göre polistiren tüketimi (RHODEN 2000)

1.1.1 Kristalin Polistiren (PS)

Homopolimer stiren (PS) oda sıcaklığında düşük darbe tokluğu ve gevrek kırılma göstermektedir (YOKOUCHI et al 1983). PS belirli bir parlaklık ve berraklığa sahiptir ve önemli kırılmalar olmaksızın yapısından ışığın geçmesine izin verir. Berrak cins polistiren “ kristalin polistiren “olarak ifade edilir. Kristal PS terimi görünüşünden ve kristal yapıda olmamasından dolayı ifade edilir. Özellikle, tüm ticari üretilmiş polistirenler ataktiktir ve serbest radikal polimerizasyon ile üretilir.

Polistirenin ticari başarısı saydamlıktan, renksizlik, kolay fabrikasyon, ısı dayanıklılık, düşük spesifik ağırlık, yüksek spesifik modül, mükemmel elektrik özellikleri ve düşük maliyetten kaynaklanmaktadır. Genel amaçlı polistiren reçineler ambalajlama, bir kullanımlık tıbbi ürünler, oyuncaklar, bardak, çatal- bıçak, teyp kaseti ve elektronik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (MARK et al 1985).

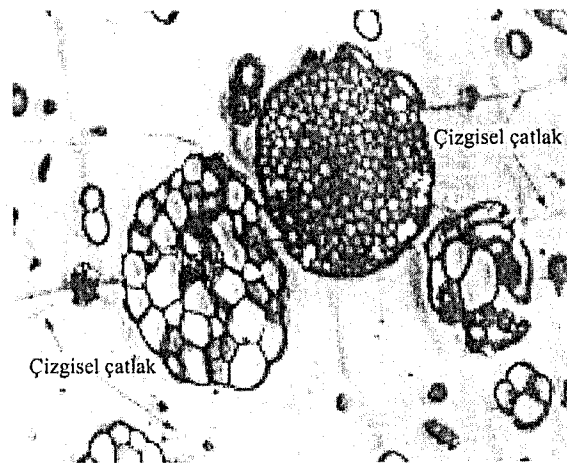
Kristalleşme ısısının olmaması proses esnasında önemli bir avantajdır, hızlı ısıtma ve soğutma oranları hızlı çevrim zamanı anlamındadır. Camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üstünde, polistiren az veya hiç bozulmadan enjeksiyon kalıplama teknikleri veya ekstruder tarafından kolayca şekillendirilebilen viskoelastik sıvıdır. Polipropilen ve polietilen gibi kristalin termoplastiklerden çok daha az kalıp büzülmesine sahip olması polistirenin amorf yapısının sonucudur. Yüksek şekillendirme oranı ve minimum ıskarta ile tüm bu özellikler polistireni diğer termoplastiklerden daha avantajlı yapar (BAĞDA 1976).

1.1.2. Yüksek darbe dirençli polistiren (YDDPS)

Kristalin polistirene darbe tokluğunu artırmak için elastomerler (kauçuklar) gerekli polimerizasyon işlemleri kullanılarak yüksek darbe dirençli polistirenler (YDDPS) elde edilir. Bu işlem için en yaygın kullanılan stiren ve butadien kauçuk kopolimer (SBR) ve butadien kauçuk (BR) kullanılır. Kauçuk modifikasyonu polistiren için yeni bir pazar ortaya çıkarmıştır (STRONG 2000, McCRUM 1997).

Kauçuk tanecik büyüklüğü, tanecik dağılımı ve tanecik yapısı, yüksek darbe dirençli polistirenin özelliklerini belirleyen önemli parametrelerdir. Yüksek darbe dirençli polistirenin darbe direnci, kauçuk fazın hacminin artması ile orantılı olarak artmaktadır. Genellikle yüksek darbe dirençli polistirende kauçuk tanecik büyüklüğünün 1-10 µm olması istenmektedir (TAŞKIRAN 1998).

YDDPS in darbe tokluğu kauçuk katkısı olmayan polimerlerden yedi kez daha büyüktür. Kırılgan malzemelerin tersine tok malzemeler hasara uğramadan önce daha büyük bir enerji absorbe ederler. Tokluk mekanizmaları araştırmaları için YDDPS genelde uygun bir malzeme olmuştur. Kristalin PS akma davranışı göstermeden kırılan bir malzemedir. PS' de çizgisel çatlaklar (craze) kırılmadan önce meydana gelir ve büyüklüğü sınırlıdır. Bunun tersi olarak, YDDPS' teki kauçuk parçacıkları numunenin başından sonuna kadar büyük çizgisel çatlak formunun gelişmesine yardımcı olur. Absorbe edilen enerjinin etkisi olarak, her hangi bir hasar sonra çatlağın üretilmesine neden olunur ve kırılma daha yüksek bir % uzamada gerçekleşir. Bu sayede malzeme tokluğu önemli oranda artar. (COLLYER 1994 ve SCHNEIDER et al 1997). Kavitasyon sebebiyle çizgisel çatlak oluşan numunelerde testler esnasında önemli gerilme beyazlaşması (stress whitening) davranışı gösterir. Fakat çekme dayanımı, sertlik ve yumuşama sıcaklığı daha düşüktür. Kauçuk takviyesi % uzama, süneklik, ve çevresel gerime çatlama direncini gibi diğer fiziksel özellikleri de arttırmaya neden olur (STRONG 2000).



Şekil 1.7 Yüksek darbe dirençli polistirenin (YDDPS) mikro yapısı

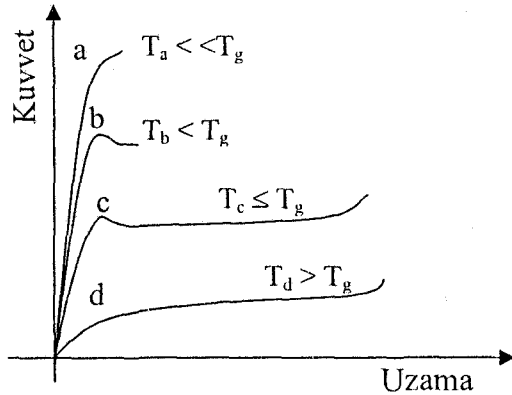
BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1 Polistiren Malzemenin Mekanik ve Termal Özellikleri

2.1.1 Mekanik özellikler

Polistirenin mekanik özellikleri üretimdeki parametrelere bağlıdır. Polimerin mekanik özelliklerinde molekül ağırlığına, dallanma derecesine, moleküllerin bağlanma şekline ve molekülün izotaktik, sindiotaktik ve ataktik gibi stereo düzenine bağlı olarak farklılıklar görülmektedir. Polistirenin eriyik halde şekillendirilmesi sırasında moleküller, akış yönüne doğru yönelme eğilimi göstermektedirler (EZBEŞİR et al 1999).

Amorf polimerler, camsı geçiş sıcaklığından (T_g) düşük sıcaklıklarda cam, T_g ile erime sıcaklığı (T_m) arasındaki sıcaklıklarda lastik ve T_m 'nden yüksek sıcaklıklarda ise viskoz-sıvı halde bulunmaktadır. Buna bağlı olarak ve Şekil 2.1'de gösterildiği üzere bir amorf polimer farklı sıcaklıklarda farklı mekanik davranışlar gösterebilmektedir.

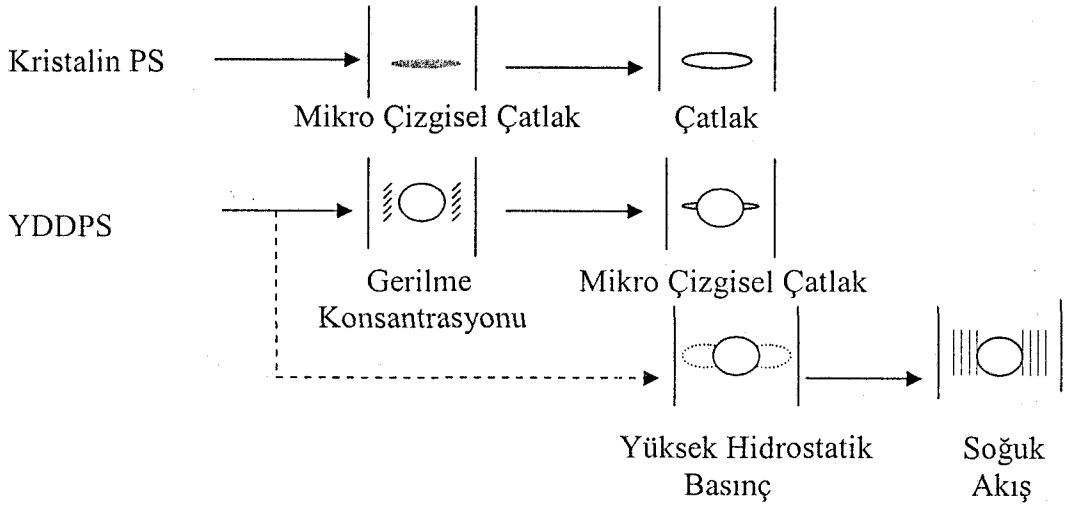


Şekil 2.1. Amorf bir polimerin farklı sıcaklıklardaki kuvvet-uzama diyagramları

Şekil 2.1'den amorf polimerin camsı geçiş sıcaklığından çok düşük sıcaklıklarda ($T_a \ll T_g$) gevrek bir davranış gösterdiği kopmanın oldukça küçük şekil değiştirmelerde

meydana gelmesinden anlaşılmaktadır. Camı geçiş sıcaklığına yakın ama düşük sıcaklıklarda ($T_b < T_g$) sünek malzemelerdeki gibi kopmadan önce akma meydana gelmektedir. Sıcaklık camı geçiş sıcaklığına doğru yükseldikçe ($T_c \leq T_g$) akma bölgesi artarak amorf polimer tam bir sünek malzeme davranışı göstermektedir. Camı geçiş sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda ($T_d > T_g$) ise kopma anına kadar çok büyük şekil değiştirmeler meydana geldiğinden amorf polimerin davranışı lastik malzemeye benzemektedir.

Yokouchi 'in (1983) yaptığı çalışmada, polistiren ile poli(sitiren/akronitril), yüksek darbe dirençli polistiren (YDDPS) ve poly(akronitril /butadiene/stiren) malzemelerin çekme ve darbe özelliklerini karşılaştırmıştır. YDDPS' deki kauçuk parçacıklarının dağılımı sertliği kısmen düşürmesinin yanında mikro çizgisel çatlaklar (mikrocrazes) sonucu yeni bir deformasyon mekanizması da oluşmaktadır. Çekme sonucu oluşan kopma mekanizması Şekil 2.2'de verilmiştir. Kristalin PS' de başlangıçta deformasyonla büyüyen mikro çizgisel çatlaklar oluşmakta ve sonunda büyük mikro çatlaklar (mikrocracks) sonucu gevrek kırılma gerçekleşmektedir. YDDPS'de ise, kauçuk fazı ve camı matrisin sınır bölgelerinde çok fazla sayıda mikro çizgisel çatlak oluşur ve buna bağlı olarak da beyazlaşma (whitening) olayı meydana gelmektedir.



Şekil 2.2. Kristalin PS ve YDDPS için çekme deformasyon mekanizması (YOKOUCHI 1983)

Çatlak (crack) herhangi bir gerilmeye, çizgisel çatlak (craze) ise sadece çekmeye zorlanan polimerlerde meydana gelmektedir. Çizgisel çatlak oluşumu malzeme biliminde genellikle cam ve seramik gibi pürüzsüz ince üst yüzey çatlaklar için kullanılmıştır. Ancak çizgisel çatlak, termoplastik malzemelerde çatlak kenarları bir liflenmiş malzeme ile birbirleri ile bağlantılı bulduklarından ve belirli sınırlarda yük iletebildiklerinden, termoplastiklerde çatlakları ifade etmemektedir. Çizgisel çatlak olayı, bir taraftan kırılma için bir ön basamak olarak kabul edilebilirken, diğer taraftan da aynı zamanda hatırı sayılır enerjiler taşıyan, bölgesel gevşeme mekanizmaları olarak görülebilmektedir (FISCHER1988)

Vu-Khanh (1998) yaptığı çalışmada, YDDPS'in kırılma davranışını darbe hızı ve geniş bir sıcaklık aralığı için araştırmıştır. Çeşitli farklı uzama oranı ve sıcaklıklarda kırılma performansının tahmin edilmesine çalışmıştır. -100°C ile +100°C sıcaklıklar arasında yapılan deneylerde, kırılmalardan sünekliğe geçiş enerji aktivasyonu tarafından kontrol edilmiştir. Geçiş bölgesindeki kırılma enerjisinde bir pikin meydana geldiği görülmüştür. Bu olay, polimer makro moleküllerinin genişlemesinden kaynaklanmaktadır.

Schneider et al (1997) yaptıkları çalışmada, gevrek polimerlere doğal kauçuk katkısının hem morfolojik yapıya hem de mekanik özelliklere etkisini ve toklaştırılmış polimerlerin tokluk mekanizmalarını incelemiştir. Hazırlanan farklı dağılım ve büyüklükteki doğal kauçuk ile PS karışımlarının tokluk mekanizmalarındaki değişimleri izod darbe testi ile mekanik, TEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) ile de morfolojik özellikler yönünden araştırmışlardır. Karışımdaki kauçuk miktarının artmasıyla izod darbe direncinin arttığı ve kırılma yüzeylerinde gerilme beyazlaşması (stress whitening) olayı gözlenmiştir.

Polimerlerin bozulmalarında termal, mekanik, ultrasonik, hidrolitik, kimyasal, biyolojik ve radyasyon olmak üzere en önemli yedi proses bulunmaktadır. Bu özelliklerin değişimi fiziksel, mekanik ve kimyasal olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Fiziksel bozunuma moleküler ağırlıktaki değişim, mekanik bozunuma çekme dayanımı, kopma uzaması, darbe direnci dayanımı, yüzey erozyonunun değişimi ve

kimyasal bozunuma da kimyasal yapının değişimi örnek olarak verilebilir (ALLEN et al 1992).

2.1.2 Termal özellikler

Termal analiz sistemleri, fiziksel ve mekaniksel özellikleri sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak ölçmektedir.. Termal analiz yöntemleri kullanarak malzemenin farklı sıcaklıklardaki ısı dengesi belirlenebilmekte, lineer termal genişleme katsayısı ölçülebilmekte, ısı kapasitesi tahmin edilebilmekte ve polimer malzemenin ısı bozulması tanımlanabilmektedir. Diferansiyel Tarama Kalorimetre (DSC) cihazı malzemenin ısı akısını, Thermogravimetrik Analiz (TGA) cihazı malzemenin ağırlık değişim miktarını ve oranını ve Dinamik Mekanik Analiz (DMA) cihazı da dinamik olarak malzemenin mekanik özelliklerindeki değişimleri sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak ölçen termal analiz yöntemlerine örnek verilebilir (POLLOCK and HAMMICHE 2001).

Bir tersinir ısı genişlemede (termal expansion) malzeme ısıtıldığında genişir ve tekrar soğutulduğunda da ilk boyutlarına geri döner ve sıcaklıkla boyut değişimi malzemenin termal genişleme katsayısı olarak adlandırılır. Eğer, numune ısıtılma sonucu yumuşarsa ve yumuşayan malzeme üzerine mekanik bir yük uygulanırsa, malzeme akar ve sürünür. Bu deformasyon sürekli ve numune soğutulduğunda eski boyutlarına geri dönemeyecektir. Bu olay TMA' de gerçekleştirilerek ve boyut değişimi ölçülür (PRICE 2001, ANASYS).

Doğal ve sentetik malzemelerin viskoelastik davranışları, ısı yaşlanma esnasında değişmektedir. Atmosferik şartların katı polimerlerin termal özelliklerine etkileri, DSC (Differential Scanning Calorimetry) ve TG (Thermogravity) deneyleri ile tespit edilebilirken, sonucunda termal etkiler hakkında bilgi alınırken mekanik özelliklere etkileri ise zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak TMA (Thermal Mechanical Analysis) deneyi ile belirlenebilmektedir. Mekanik özelliklerin belirlenmesinde konvansiyonel olarak kullanılan tek eksenli çekme (gerilme-uzama diyagramı) veya eğme deneylerinde büyük numuneler kullanırken,. TMA deneyinde ise küçük boyutlu numuneler kullanılması incelemede bir avantajını sağlamaktadır. Bu

deneyde düşük kalınlıklı ve film numunelere dalma (penetrasyon), genişleme (expansion), uzama (elongation) ve eğme (flexure) gibi farklı modlar uygulanmaktadır. Seçilen ölçme moduna bağlı olarak numunede hem expansitivite (dilatometre), ile viskoz akış (penetrometry), hem de elastik davranış araştırılabilmektedir. Kullanılan TMA problemleri ile malzemenin lineer termal genişleme katsayısı, camı geçiş sıcaklığı (T_g), yumuşama sıcaklığı (T_s), erime sıcaklığı (T_m), sürünme ve elastisite modülleri hesaplanabilmektedir (WIEDEMANN et al 1991)

Wiedemann ve arkadaşları (1991), termal yaşlandırma esnasında pilot seçilen malzemelerin elastik karakterizasyonunu TMA deneyi ile tespit etmişlerdir. Penetrasyon modunda elde ettikleri eğrilerden yumuşama sıcaklığı ile camı geçiş sıcaklığı arasında 10°C fark bulunduğunu ve probun yüksek penetrasyon hızlarında viskoz akışta farklılıklar olduğunu belirtmişlerdir.

TMA deneyi polimerlerin sıvı durumdaki yumuşama sıcaklıkları hakkında direkt bilgi veren bir tekniktir. Ayrıca, gevşeme gözlenmesinden sorumlu olan moleküler hareketlilik ve polimerin erime prosesi hakkında TMA deneyleri bilgi vermektedir. Keinath ve Bayer'de (1981) yaptığı çalışmada, penetrasyon modunda yaptığı TMA deneylerinde, farklı moleküler ağırlıkları polistiren malzemeler için T_g ve T_g' 'nin üzerindeki akış sıcaklığı ve sıvıdan sıvıya geçiş sıcaklığı hakkında araştırmalar yapmıştır. Çalışmanın sonucunda moleküler ağırlık arttıkça T_g' 'nin de arttığı tespit edilmiştir.

Zhou ve Lucas'ın (1999) yaptıkları çalışmada, hidrotermal çevreye maruz bırakılan farklı üç epoksi malzemesinin camı geçiş sıcaklıklarındaki (T_g) değişimi incelemişlerdir . Malzemelerin farklı sıcaklıklardaki sulara daldırılmasıyla yapılan TMA ve DSC deneylerinden; T_g' deki değişimin yalnızca epoksi reçinesinin absorbe ettiği su içeriğine bağlı olmadığı, T_g' 'nin malzemenin hidrotermal hikayesine de bağlı olduğu belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan epoksi malzemelerin yüksek T_g değerlerinden uzun daldırma zamanları ile yüksek sıcaklıklara maruz kalmanın etken olduğu, ayrıca su ve reçinenin etkileşim karakteristiklerinin de T_g 'yi oldukça etkilediği sonucuna varmışlardır.

2.2 Polimerlerde Yaşlanma

2.2.1 Polimerlerde yaşlanma mekanizmaları

Yaşlanma, katı polimerlerde farklı etkiler sonucu iç yapıların aşamalı olarak değişimini ifade etmektedir. Bu nedenle, yaşlanmanın anlamı malzemenin yapısının değişimi sonucu ürün özelliklerinin değişimidir. Ürün özellikleri, kullanım süresini ve dolayısıyla da malzemenin ömrünü belirlemektedir (BONTEN and BERRLICH 2001).

Yaşlanma mekanizmaları üç ana gruba ayrılır.

- ✓ Mekanik yaşlanma mekanizması
- ✓ Fiziksel yaşlanma mekanizması
- ✓ Kimyasal yaşlanma mekanizması

Mekanik yaşlanma ile diğer iki yaşlanma mekanizması arasındaki fark polimerin etkilenme şekline bağlıdır. Mekanik yaşlanma mekanizması kuvvet gibi mekanik tesirlerden etkilenirken, fiziksel ve kimyasal yaşlanma mekanizmaları çevresel faktörlerden etkilenmektedir. Yaşlanmanın malzemelerin moleküler yapılarına etkileri, fiziksel ve kimyasal yaşlanma mekanizmaları arasındaki fark ile tanımlanmaktadır. Fiziksel yaşlanma mekanizması kimyasal yaşlanma mekanizmasına zıt olarak tersinirdir.

Daima iki veya daha fazla yaşlanma mekanizması eşzamanlı olarak meydana geldiğinden pratikte yaşlanma mekanizmalarını birbirlerinden ayırmak zor olmaktadır. Laboratuvar koşullarında dahi tek bir yaşlanma mekanizmasını izole etmek mümkün olmamaktadır. Bunun yanında yaşlanma mekanizmalarını daha iyi anlayabilmek için her bir mekanizma ayrı ayrı düşünülerek incelenmelidir.

2.2.1.1 Mekanik yaşlanma mekanizması:

Yaşlanma mekanizmalarının tümü polimerlerin viskoelastik davranışlarından etkilenmektedir. Mekanik yaşlanma mekanizmasını meydana getiren etkileri, statik

yük etkisi, dinamik yük etkisi ve sürtünme etkisi olmak üzere üçe ayırmak mümkündür. Tablo 2.1, mekanik etkiler sonucu polimer malzemenin yaşlanma mekanizmalarını ve etkilerini göstermektedir.

Tablo 2.1. Mekanik etkiler, yaşlanma mekanizması ve reaksiyonları (BONTEN and BERLICH 2001)

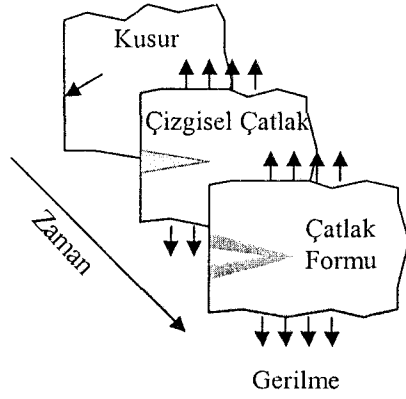
Etki	Mekanizmalar	Reaksiyon
Statik yük	Sürünme	Artan uzama
	Gevşeme	Azalan gerilme
Dinamik yük	Yorulma	Artan sıcaklık
		Kırılma
Sürtünme	Aşınma	Aşınmış parçacıklar

Polimerlerde statik yükten ileri gelen mekanik yaşlanma mekanizması sürünme ve gevşeme olmak üzere iki şekilde oluşmaktadır. Polimere etkileyen yük ve deformasyon şekline bağlı olarak malzemenin verdiği reaksiyon da değişir. Statik gerilme reaksiyonu geciktirme veya sürünme olarak adlandırılırken, statik deformasyon ise gevşeme olarak isimlendirilir.

Yükleme koşulları altında polimer malzemenin reaksiyonu polimerin makro moleküler yapısı ile açıklanmaktadır. Termoplastikler, ikincil valans kuvvetleri (moleküller arası kuvvetler) tarafından zayıf bağlanan bir çok makro moleküller içermektedir. Yüksek gerilim altında moleküller birbirlerinin içine doğru süzülürler.

Yüksek yüklerde çatlakların ortaya çıkması, polimer parçalarının kırılmasına neden olmaktadır. Çatlakların başlamasından ve ilerlemesinden önce, polimerlerde bir çok çizgisel çatlaklar meydana gelmektedir. Meydana gelen bu çizgisel çatlaklar kırılmanın ilk hali olarak görülür. Makro moleküllerdeki bu alanda çizgisel çatlakların yapıları ortaya çıkar ve gerilme meydana gelir. Gergin alanlar aşırı yüklenir ve çizgisel çatlaklar büyürken bazı molekül bağlarının kopmasına sebep olur. Çizgisel çatlaklar ve/veya çatlakların başladığı noktalarda, malzemede çoğunlukla çok küçük kusurlar vardır. Hasar mekanizmasındaki farklı adımlar Şekil 2.3' de gösterilmektedir. Çizgisel çatlaklar ve çatlakların ortaya çıkması statik yük etkisiyle gerçekleşmektedir. Bazı uzama limitine kadar çok uzun zaman periyotlarında bile çizgisel çatlaklar ve çatlaklar ortaya çıkmadığı gözlenmiştir. İyi

bir dizayn için bu uzama limitleri bilinmelidir. Sürünme esnasında yüklenen polimerin boyu kırılma veya hasar meydana gelene dek dereceli olarak artacaktır. Bu olaya genellikle sürünme yırtılması veya bazen de statik yorulma denir.



Şekil 2.3. Çizgisel çatlaklar ve çatlak formu (BONTEN and BERLICH 2001)

Dinamik yükten ileri gelen mekanik yaşlanma mekanizması yorulma olarak adlandırılmaktadır. Test edilen deney numunelerine dinamik yükleme yapıldığı durumlarda tepkime mekanizmaları çok karmaşık olmaktadır.

Yüksek dinamik yükleme malzeme morfolojisinin değişmesine sebep olur. Statik yüktekinе benzer şekilde ilk olarak sürünme meydana gelir. Dinamik yüklemedeki en önemli parametre enerji absorpsiyonudur. Polimer malzemelerde, ortaya çıkarılan yüksek enerji miktarı ısıya dönüşür. Bunun sonucu malzeme ısınır ve yumuşama meydana gelir.

2.2.1.2 Fiziksel yaşlanma mekanizması:

Tüm fiziksel yaşlanma mekanizmaları çatlama meydana gelmediği sürece tersinirdir. Bu, diğer yaşlanma mekanizmalarıyla arasındaki temel farktır. Fiziksel yaşlanma mekanizmalarının tepkimeleri sadece moleküler düzeyde, polimer malzemenin yapısında ve moleküller arası kuvvet veya ikincil valans kuvvetlerinde etkilidir. Tablo 2.2'de, fiziksel yaşlanma mekanizmalarının farklı etkileri ve reaksiyonları gösterilmektedir.

Fiziksel yaşlanma mekanizmalarında en önemli etkilerden biri de ısı enerjisidir. Termoplastiklerin fiziksel yaşlanma mekanizmalarını sıcaklıkla kontrol etmek mümkündür. Temelde makro moleküllerin hareketliliği ısı enerjisi ile sağlanır. Yüksek hareketlilik polimer malzemenin yapısını etkiler. Örneğin, malzemenin kristal yapısını ve moleküllerin yönelmesini değiştirir.

Tablo 2.2. Fiziksel etkiler, yaşlanma mekanizması ve reaksiyonları (BONTEN and BERRLICH 2001)

Etki	Mekanizma	Reaksiyon
Sıcaklık (Isı Enerjisi)	Makro moleküllerdeki yüksek hareketlilik	Uzama
		Kristal yapıdaki değişim
		Yönelmedeki değişim
Malzemenin içinde bulunduğu ortam	Şişme / Bozulma	Moleküller arası kuvvetlerin azalması
	Yüzey enerjisinin azalması	Çevresel gerilme çatlaması

Polimer malzemenin bulunduğu ortamdaki fiziksel hareketlilik sadece ikincil valans kuvvetlerinden etkilenir. Bu durumda, ortamdaki moleküller makro moleküllere doğru yayılır ve polimer molekülleri arasındaki fark artar. Polimer malzemelere şişme ve yumuşama olarak etki eder. Makro moleküller arasına sıkışan ortam molekülleri malzemenin mekanik davranışlarını etkiler. Yumuşamış bir polimerde, eğer ortam molekülleri yayılır ve makro moleküller arasında uzaklık artarsa, moleküller arasındaki kuvvetlerde azalır.

Bir çözeltinin içinde polimerin çözünebilirliği δ parametresi ile ifade edilir. Eğer polimer ve çözeltinin çözünebilirlik parametreleri $|\delta_1 - \delta_2| < 1$ (kal/cm^3)^{1/2} (Thumb kuralı) ifadesini sağlarsa, polimerde çözülme meydana gelmektedir. Örneğin çözünebilirlik parametresi 10 (kal/cm^3)^{1/2} olan asetonun çözünebilirlik parametresi 9.1 (kal/cm^3)^{1/2} olan polistireni çözecektir. Bu yüzden aseton çözünebilirlik parametresi 7.9 (kal/cm^3)^{1/2} olan polietilen kaplarda depolanır.

Fiziksel yaşlanmanın derecesi artmasıyla malzeme ömrü oldukça kısalmış ve ağırlıklı olarak gevrek kırılma gerçekleşir. Bu aynı zamanda sürünme, yorulma ve çevresel gerilme çatlaması performansı içinde geçerlidir. Bu zayıflamanın ana sebebi

yaşlanma ile birlikte çizgisel çatlak oluşma eğiliminin artması ve sonucunda tokluğun azalmasıdır (ARNOLD 1995).

Fiziksel yaşlanma etkileri göz ardı edilirse polimerik malzemenin yorulma dayanımını tahmin etmek mümkün olmaz. Polimerik malzemenin uzun periyotta dayanımının kestirilebilmesi için fiziksel yaşlanmanın asla gözden kaçırılmaması gerekmektedir. Zamanla birlikte deformasyon şeklinde de büyük değişikliklere sebep olan bir prosestir ve bir malzemenin karakterizasyonunda kullanılan kısa periyotlu testler ile malzemenin uzun zamanlı performansını anlamak mümkün değildir. Fiziksel yaşlanma süreci uzadıkça polimerin sürünme davranışlarında bulunma eğilimi de artacaktır (ARNOLD 1995).

Fiziksel yaşlanma amorf polimerler için oldukça önemlidir. Fiziksel yaşlanma yarı kristalli polimerlerin amorf bölgelerinde meydana geldiğinden herhangi bir polimerik malzemede göz ardı edilmemelidir. Büyük serbest hacim içeren tüm amorf malzemeler camsı duruma geçiş sıcaklığının (T_g) altında dengesiz haldedirler. T_g 'nin üzerinde su verme, moleküler zincirleri tekrar ayarlamaya ve denge değerlerine doğru yoğunluğun oldukça artmasına sebep olmaktadır. Yoğunluğun artmasına moleküler hareketliliğin azalması sebep olurken, terside dayanımın ve akma gerilmesinin artmasına ve tokluğun azalmasına sebep olmaktadır (STRUIK 1978).

Genel bir düşünce olarak yaşlanma polimerde gevrekliğe sebep olmaktadır. Kırılma olayı üç farklı bileşenle açıklanmaktadır: çatlak başlangıcı, çatlak ilerlemesi ve kırılma. Akma gerilmesi ve elastik modül artarken tokluğun azalması sebebiyle de yaşlanma sonucu çatlak kolaylaşacaktır.

Küçük uzama miktarlarına bağlı camsı polimerlerin mekanik özellikleri üzerinde sıcaklık ve nem gibi parametrelerin yanında yaşlanma süresi de önemlidir. Struik (1978) yaptığı çalışmada, PS'ye yapısal olarak benzeyen PVC ile yaptığı sürünme deneylerinde yaşlanma süresinin artışı ile mekanik özelliklerin düştüğünü tespit etmiştir.

Zhao ve Fan (2001) yaptığı çalışmada; ataktik polistirenin (aPS) amorf halinin fiziksel yaşlanma mekanizması ile soğutma ortamının önemini araştırmıştır. Numunelere uygulanan hızlı su verme işlemi sonucu “serbest amorf bölge (free amorphous region)” ile “Sınırlandırılmış amorf bölge (constrained amorphous region)” olarak isimlendirilebilen iki farklı karakterde çift amorf bölgenin varlığını tespit etmiştir. Amorf polimerlerde T_g 'nin altındaki sıcaklıklarda fiziksel yaşlanma, toplam zamanın bir fonksiyonu olarak değişen özgül hacim, entalpi ve entropi gibi özellikleri ifade etmektedir. Fiziksel yaşlanmanın polimerin camsı geçiş sıcaklığını etkilediği kanıtlanmıştır. T_g 'nin altındaki sıcaklıklarda numunelere fiziksel yaşlanma yapıldığı zaman DSC' de (Diferansiyel taramalı kalorimetre) çift endotermik pik elde edilmiştir. Fiziksel yaşlanma süresinin artmasıyla endotermik pikin sıcaklığının ve yoğunluğunun arttığı tespit edilmiştir.

2.2.1.3 Kimyasal yaşlanma mekanizması

Kimyasal yaşlanma mekanizması daima malzemenin kimyasal yapısına etki etmektedir. Moleküler zincirlerin kopmasıyla sonuçlanan kimyasal yaşlanma mekanizması tersinir bir mekanizma değildir.

Moleküler yapının bozulmasına sebep olan en önemli faktörlerden biri sıcaklıktır. Moleküler yapıdaki kovalent bağların zayıflamasına, zincirin bozulmasına ve zincirin kopmasına neden olan yüksek sıcaklık bazı polimerlerde de moleküler yapının depolimerizasyonuna sebep olabilmektedir. Bunun yanında, ısı enerjisi diğer yaşlandırma mekanizmalarını da hızlandırmaktadır.

Tüm polimerler servis ömrü boyunca oksijene maruz kalırlar ve polimer malzemelerde oksijen yayılması makro moleküler zincirleri etkilemektedir. Moleküler yapıdaki bozulma, oksijenden dolayı çok hızlı gerçekleştiğinden polimer üretiminde bu nedenden ötürü stabilizan ve antioksidanlar kullanılmaktadır.

Polimer malzemenin maruz kaldığı ışık veya radyasyon miktarı oksidasyonla artacaktır. Polimerlerdeki bazı zincir grupları bazı spesifik ışık dalga boylarına çok hassastır. Farklı zincir grupları farklı yoğunluklardaki farklı dalga boylarını absorbe

etmektedirler. Işıktaki radyasyonun UV (ultraviöle) dalga boyu kritiktir. Bu yüzden direkt güneş ışığı için üretilen plastiğe gerekli stabilizanlar konulmalıdır.

Tablo 2.3. Kimyasal etkiler, yaşlanma mekanizması ve reaksiyonları (BONTEN and BERLICH 2001)

Etki	Mekanizma	Reaksiyon
Sıcaklık (Isı enerjisi)	Isı- Yaşlanma	Zincir bozulması
		Depolarizasyon
Oksijen	Oksidasyon	Zincir üretme
		Zincir dallanması
		Zincir ayrışması
		Depolarizasyon
Elektro magnetik radyasyon (ışık)	Enerji Absorbsiyonu	Çapraz bağlanma
		Zincir bozulması
Malzemenin içinde bulunduğu ortam	Kimyasal reaksiyon	Zincir bozulması
		Çapraz bağlanma
Su	Hidroliz	Zincir bozulması

Eğer bir kimyasal, kimyasal direnci zayıf bir polimer ile temasta olursa polimerin moleküler zincirlerinde kopma meydana gelmektedir. Ham madde üreticileri, polimerin kimyasal dirençlerini de göz önüne almaktadırlar. Eğer zayıf dirençli bir polimer, kimyasalda hem çözelir hem de şişerse kombine bir etki göstermiş olur. Bunun yanında kimyasal reaksiyonlar bazı polimerler için su ile temasta olduğunda da meydana gelmektedir.

2.2.2 Polimerlerde doğal yaşlanma

Doğal yaşlanma mekanizması, fiziksel yaşlanma mekanizması ve kimyasal yaşlanma mekanizmalarının tamamını içermektedir. Bir çok durumda polimer ürünler doğal yaşlanma koşullarına maruz kalırlar. Genel bir görüş olarak, doğal yaşlanmada sıcaklık (fiziksel / kimyasal), su / ortam (fiziksel / kimyasal), ışık (kimyasal), oksijen (kimyasal) ve sürtünme (mekanik) etkilerinin hepsi birlikte meydana gelmektedir. Sıcaklık, su, ışık, ve oksijenin etkilerinin doğal yaşlanmada sonuçları açıktır. Polimer üzerine yağın yağmur ile asit, toz, duman, hidrokarbonlar vs. gibi hava kirliliğinin getirdiği etkiler de polimerde hasara sebep olmaktadır. Uzun periyotlu yağmurlar

polimer yüzeyini aşındırmaktadır (BONTEN and BERLICH 2001). Doğal yaşlandırılmış polimerlerde yaygın hasar sebepleri Tablo 2.4’de verilmiştir.

Tablo 2.4. Doğal yaşlandırılmış polimerlerde yaygın hasar sebepleri

Önceden ortaya çıkan faktörler	Ham madde	Zayıf malzeme seçimi / Renklendiriciler Yüksek seviyede artık katalizör Yanlış moleküler ağırlık Geri dönüşüm reçineleri ile birleştirme
	Kimyasal formülü	Yetersiz ve zayıf stabilizan Düşük çözülebilirlik (leaching) Aşırı buharlaşma / Katkı maddelerinin etkileşimleri
	Üretim	Kötü üretim koşulları / Şiddetli ısı Artık kalıplama gerilimi / Dizayn problemleri
Çevresel yaşlanma	Güneş ışığı	UV bozulma / Isı ve termal oksidasyon
	Yağmur/ çiy	Hidroliz Delaminasyon
	Diğer	Çevresel kirlilik / Termal çevrim Rüzgarın eroziv aşındırması
Katkısız servis kullanımı	Fiziksel gerilme	Sürünme / Aşırı yük Uzama / Darbe Mekanik kayma / Aşınma
	Kimyasallar	Agrasive temizleyici kullanımı Kimyasal döküntü / Boyama Çözücü hidrokarbonlar
	Yüzey	Katalitik metal yüzeyler Yüksek termal expansion

Çevresel koşullara maruz bırakılan polimerin bozulmasına kimyasal ve fiziksel ataklar sebep olmaktadır. Güneş ışığının UV bileşeni ile ısı büyük rol oynayarak polimerlerde zincir kopmasına yol açarlar. Bu sonuç, fiziksel özelliklerin bozulmasına sebep olmaktadır (CRAWFORD 1987, SINGH et al 2002).

Doğal yaşlanma çevresel faktörlerin tek başına veya beraber etkilerini içerir (ısı, ışık, iyonlaşma radyasyonu, oksijen, ozon, nem, yağmur, rüzgar, toz, bakteri ve kimyasal kirlilik gibi). Yaygın hava kirlilikleri olan sülfürik asit (sanayi kaynaklı), hidrokarbonlar, nitrojen, oksitler bozulmada etkin rol oynamaktadır (MARK et al 1985). Coğrafi parametreler (enlem, boylam, dağ, deniz, çöl gibi), mevsimler, çevresel ve atmosferik koşullar da önemlidir (SINGH et al 2002, HAWKINS 1984).

Dış ortama maruz bırakılan polimerin bozulmasındaki en büyük etken kısa dalga boylu ultraviyole miktarıdır. Bu yüzden, gökyüzündeki radyasyon ve güneş

ışığındaki ultraviyole miktarındaki değişiklikler dizayn faktörlerinde ve yaşlandırma testlerinde önemlidir. Güneş radyasyon ölçümleri, toplam güneş radyasyonundaki spektral oran radiometer tarafından ölçülür, bu cihaz pyranometer olarak da ifade edilir (MARK et al 1985).

Güneş ışığının görünür ve ultraviyole bileşenlerinin yaşlandırmada önemli bir faktör olduğunun bulunması ile ticari polimerlerin fotodegradasyonuna (bozulma) önemli bir ilgi duyulmuştur. Güneş ışık dalga boyunun 300-400 nm' lık kısmı güneş ultravioleti diye adlandırılır ve güneşin toplam radyasyonun %6'sını içerir. Bu ışınlar polimerler için güneş ışığının en zararlı kısmıdır (YALÇIN ve SEVİNÇ 1992). Bu değer polimer malzemenin bağlarının kopması için yeterli miktardır (SINGH et al 2002).

Bileşimlerine bağlı olarak her malzeme için fotokimyasal reaksiyonlar başlatabilen belirli bir ışık dalga boyu bulunmaktadır. Tablo 2.5, bazı polimerlerin maksimum bozulmasına yol açan ışık dalga boyu değerlerini göstermektedir (BRINKMANN ve REGEL 1995, DE WERGIFOSSE 1995, ŞAHİN 1996).

Tablo 2.5. Çeşitli polimerlerin maksimum bozulmasına yol açan ışık dalga uzunlukları (von MEYSENBUG 1978, HAWKINS 1984)

Polimer	Etkili ışık dalga boyu [nm]
Polietilen	315
Polivinilinklorür	310-370
Polistiren	318-340
Polipropilen (Stabilize edilmemiş)	370 (280)

Görünen radyasyon ve yakın kızıl ötesi radyasyondan çabuk etkilenen renklendirilmiş polimer malzemelerde, yükselen sıcaklıkla kimyasal reaksiyonlar hızlanmaktadır. Güneş radyasyonu ile sinerjik olarak hareket eden diğer faktörler yaşlandırma proseslerinde etkilidir (MARK 1985).

Tüm enlemlerde, güneş yüksekliği ve güneş enerjisi öğle güneşinde yükselir. Açık atmosferde güneş ışığı hem absorbe edilerek hem de kırılıp dağılarak hafiflemektedir. Direkt güneş radyasyonu atmosferik gazlar (temelde O₃, CO₂ ve su buharı) ve kirlilik tarafından absorbe edilmektedir. Rayleigh yayılması olarak ifade

edilen azot, oksijen, karbondioksit, argon ve su buharı gibi küçük moleküller tarafından aralıklı dağıtmak dalga boyunun azaltılması ile artmaktadır. Güneş ışığının dağılması sonucunda, güneş radyasyonunda yayılan bileşimler toplam radyasyonun büyük bir oranının göstermekte, özellikle gökyüzünden yer yüzüne gelen güneş radyasyonunun çok fazla olduğu yerlerde, 90° yükseklikte ki güneş ile gökyüzünden yayılan radyasyon sebebiyle 325 nm de toplam radyasyon % 50'dir. Ultraviyole radyasyonunun yayılma oranı güneş yüksekliğinin ve dalga boyunun azalması ile artmakta ve sisli ve bulutlu ışıkta da azalmaktadır.

Bozulma reaksiyonu sonucu olarak polimer mekanik, reolojik, ısıl ve renk özelliklerini kaybeder, gevrekleşir ve yaşlanmadan dolayı polimerin servis ömrü sınırlanır (SINGH et al 2002). Polimerlerin, güneş ışığına maruz kalmayacak şekilde depolanması halinde, raf ömrünün daha uzun olabileceği bilinmektedir. Bu gibi testler kalite kontrol ve malzeme sertifikasyonu içinde kullanılmaktadır. Dış ortama maruz bırakılan testlere oranla laboratuarda yapılan testler arasında farklılık olacağı açıktır (MARK et al 1985).

Yalçın ve Sevinç (1992) yaptıkları çalışmada, farklı molekül ağırlıklarda hazırlanan polistiren örneklerin ultraviyole radyasyonu ile fotodegradasyonunu araştırılmışlardır. Film şeklinde hazırlanmış polistiren malzemeler belirli sürelerde ultraviyole radyasyonuna maruz bırakılmışlardır. Moleküler ağırlığın tayini ile değişimler tespit edilmiş ve ışığa maruz kalma süresi artıkça moleküler ağırlığın azaldığı tespit edilmiştir.

Andrady ve Pegram (1991) yaptıkları çalışmada, doğal yaşlandırmaya ve deniz suyuna maruz bırakılan polistiren köpüklerde meydana gelen bozulmayı çekme testleri, viskozite ve sararma ölçümleri ile tespit etmişlerdir. 12 ay süre ile deniz suyuna ve açık havaya maruz bırakılan polimer malzemenin renginde hemen sararmanın başladığını tespit etmişlerdir. Doğal yaşlandırmaya maruz bırakılan malzemenin çekme dayanımlarının deniz suyunda yaşlanmaya maruz bırakıldandan daha hızlı şekilde düştüğü tespit edilmiştir. Viskozitede önemli bir düşüş gözlenmiştir. Malzeme kalınlığının hem deniz suyuna bırakılan hem de doğal yaşlandırılan malzemelerde zamanla azaldığı gözlenmiştir.

Singh et al (2002) yaptıkları çalışmada, YDDPS için doğal yaşlandırma ile suni yaşlandırmayı kıyaslamışlardır. Suni ve doğal yaşlandırma esnasında polimerlerdeki bozulmanın yapısal ve moleküler karakteristikleri ile ilgili olduğu görülmüştür. Bozulma reaksiyonunun yüzeyden başlayarak hacmin içine doğru ilerlediği SEM çalışmaları ile tespit edilmiştir. Polimerin kısa ömür tayinlerinde, suni yaşlandırmanın doğal yaşlandırmadan daha hızlı etkilediği tespit edilmiştir. Nisan ile Ağustos ayları arasında 180 günde yapılan doğal yaşlandırma sonrasında çekme dayanımında % 50 sapma olduğu belirlenmiştir.

Qayyum ve White (1987) yaptıkları çalışmada, farklı polimerleri üç yıl süreyle Suudi Arabistan'da doğal yaşlanmaya tabii tutmuşlardır. Mekanik özellikler çekme testi ile incelenmiş ve kristalin polimerlerdeki yüzey kırılmaları SEM ile tespit edilmiştir. Doğal yaşlandırma sonucu SEM ile yapılan incelemelerde gevrek kırılmanın meydana geldiği ve kırılğan yüzey formasyonunun elde edildiği ortaya çıkmıştır.

2.2.3 Polimerlerde termal yaşlanma

Polistireni diğer termoplastiklerden avantajlı hale getiren özelliği, onun amorf yapısıdır. Kristal yapıda olmadığından camısı halden eriyik hale geçerken daha az enerji harcanır. Kristalizasyon enerjisinin olmaması da, hızlı ısıtılıp hızlı soğutulmasını sağlamaktadır (EZBEŞİR et al 1999). Termal yaşlanma olayı, fiziksel yaşlanma mekanizması ile mekanik yaşlanma mekanizmasını içermektedir (BONTEN and BERLICH 2001).

Polimerlerde termal yaşlandırma, belirli bir zamanda belirli bir sıcaklığa getirilen ve bu sıcaklıkta bir süre tutulan ve daha sonra belirli bir zamanda soğutulan plastiğin ikincil prosesi olarak tanımlanmıştır. Termal yaşlanmanın ilk sebebi gerilme ve uzamada artmadaki yer değiştirme veya azalmayı, ve boyutsal değişmezliği, hataların göz ardı edilmesi veya azalmasını ve fiziksel özelliklerde iyileştirmeyi içerir (Struik 1978, MARK et al 1985).

Polimerlerde bir çok sebepten dolayı ısı işlem önemli olmaktadır. İmalat esnasında uygun üretim koşulları kullanılırsa ısı işlem gerekmez. Örneğin, kalıplama

parçaları çok fazla gerilirse, malzemenin maksimum boyut değişmezliği ve ısıl direnci gerektiği zaman veya belirli özellikler arttırıldığı zaman ısıl yaşlandırma yapmak gerekir (MARK et al 1985)

Düşük sıcaklıklardaki ısı etkisi uzun zaman periyotlarında polimerlere uygulandığı taktirde daha az risklidir. Düşük zaman periyotlarında uygulanan yüksek sıcaklıklardaki ısı etkisi bozulmaya sebep olabilmektedir . Eğer polimer termal dengesine ulaşırsa bozulmaya başlayabilmektedir. Bu etki termal yaşlanma veya basit yaşlanma olarak adlandırılmaktadır (MARK et al 1985).

Fırında yaşlandırma, polimerin oksitlenme dengesini değerlendirmede kullanılan en yaygın ve en eski termal yaşlandırma yöntemidir. Polimer malzemenin fırında yaşlandırma sırasında karşılaştığı şartlar, işletme sırasında karşılaştıklarına oldukça benzerdir. Fırında yaşlandırma termostatlı hava sirkülasyonlu fırın içerisinde polimerin erime noktasının altında gerçekleştirilir. Fırında yaşlandırma süreci boyunca polimerde renk kaybı, çarpılma, burulma veya eğilme esnasında görülen çatlama, ağırlık değişimi gibi pek çok özellik değişir (SCHEIRS 2000).

Chow (1993) yaptığı çalışmada, camsı polimerlerde tek eksenli sıkıştırma ile gerilim-uzama ilişkisi, akma uzaması, akma gerilmesi, elastiklik modülü değişimlerini fiziksel yaşlanmanın bir fonksiyonu olarak göstermiştir. Amorf polimerlerde zamana bağlı olarak ısıl işlemler ve su verilmiş polimerlerin gerilim-uzama davranışlarını tespit etmiştir. Polistirenin mekanik özellikleri ısıl işlem parametrelerine, ısıl işlem sıcaklığına ve % uzama oranına bağlı olarak hesaplanmıştır. Hem elastiklik modülü hem de akma gerilmesi yaşlandırma ile artarken, akma uzaması giderek azalır. Yaşlandırma devam ettikçe, polimerler daha kırılabilir olur. Fiziksel mekanizmadaki değişim amorf polimerin yaşlanma zaman skalasına bağlıdır. Camsı geçiş sıcaklık bölgesi, elastiklik modülü, fiziksel yaşlandırmanın etkisi ve akma gerilmesi kritik yaşlanma zamanından sonra azalır. Kritik zaman ısıl işlem sıcaklığının fonksiyonudur.

Arnold (1995) yaptığı çalışmada, polistiren malzemenin sürünme dayanım ömrü, yorulma ömrü, çevresel gerilme çatlama gibi özelliklerini incelemiştir. Cam

plakalar arasına koyduğu 2 mm kalınlığındaki polistiren malzemeye, 105 °C'da 2 saat süresince ısıtılmış ve numuneler oda sıcaklığında soğutulmuş ve 1 saatten 60 güne kadar ön teste tabi tutulmuştur. Uzun fiziksel yaşlanma ile polistirende hasarın çok kolay meydana geldiğini tespit etmiştir.

Hourston et al (1996) yaptıkları çalışmada, polistirenin fiziksel yaşlanması, modüle edilmiş diferansiyel taramalı kalorimetre (mDSC) ile incelenmiştir. Karakteristik bir ısıtılmış işlem sıcaklığı değerinde gevşeme entalpisinin maksimum bir değere ulaştığı sonucunu ortaya çıkarmışlardır. 65°C sıcaklığın altında ısıtılmış yapıldığında, başka bir gevşeme piki bulunmuştur. Isıtılmış işlem sıcaklığı değiştirilerek bu gevşeme pikinin pozisyonunun 54°C ile 64°C sıcaklıkları arasında meydana geldiği tespit edilmiştir. Isıtılmış kapasite eğrilerindeki bu geçiş, camı geçişte omuz verme olayıdır. Artan ısıtılmış işlem sıcaklığı ile PS'in camı duruma geçiş sıcaklığının yavaşça arttığı gözlenmiştir. Gerçekten fiziksel yaşlanma prosesi bir gevşeme olayıdır. Isıtılmış işlem esnasında gevşeme entalpisinde (ΔH) bir artma görülmüş ve ΔH yaşlanma zamanının lineer bir fonksiyonu olarak ifade edilmiştir. 180 günlük periyotta yapılan deneyler sonucunda, yaşlanma sıcaklığı arttıkça T_g de çok az bir değişim gözlenmiştir. Yapılan çalışmalardan fiziksel yaşlanma oranının maksimum olduğu durumlarda karakteristik bir ısıtılmış işlem sıcaklığının mevcut olduğu tespit edilmiştir (HOURSTON. et al 1996).

Genel olarak, fiziksel yaşlanma çatlak ilerlemesi ve çatlak oluşum zamanını arttırmaktadır. Düşük gerilmelerde yaşlanma çok az etkilidir. Yaşlanmayla PS'in çatlak oluşum zamanının azaldığı görülür. Gusler ve McKenna (1997) yaptıkları çalışmada, çatlak başlatma sıcaklığı ve fiziksel yaşlanmanın yapıya etkisi Sternstein, Argon ve Kambour modelleri ile incelenmiştir. Çift eksenli deneyler sonucunda, 60°C sıcaklıkta için yaşlanma zamanı ve sıcaklığın artışıyla polistiren malzemenin çatlak başlatma geriliminin azaldığı ve 22 °C sıcaklıkta ise arttığı sonucuna varılmıştır. Tek eksenli deneyler için yaşlanma zamanı arttıkça çatlak başlatma eğilimi azalmaktadır.

Trifonova et al (1990)'da yaptıkları çalışmada, düşük yoğunluklu polietilen, yüksek yoğunluklu polietilen ve darbe dirençli polistirenin raf ömrünü ısıtılmış yaşlanmaya bağlı olarak araştırmışlardır. Sıcaklık - zaman superpozisyonunda kullanılan metotla, üç

polimerin depolama ömrü ve karakteristiklerinin değişimi gerçek depolama koşullarında tespit edilmiştir. Darbe dayanımı karakteristik değer alınarak, farklı sıcaklarda ve zamanlarda bekletilen bu üç malzeme için depolama koşulları üç yıl olarak belirlenmiştir.

2.3 Polimerlerin Kimyasal Bozulması

Polimerin kimyasal bozulması oksitlenme, çözülme veya moleküler bozulma yolu ile olmaktadır. Bu olay farklı ortamlarda çeşitli nedenlerden dolayı meydana gelebilir. Örneğin, asit, yakıt ve yağ gibi otomobillerde kullanılabilen akışkanlar, otomobil parçaları ile istemeden de olsa temas edebilir ve bu parçalarda hasarlara neden olabilmektedir.

Polimer malzemelerin kimyasal bozulmalarına, plastik sıhhi tesisat borularının veya depolama tanklarının bakımı sırasında kullanılan güçlü dezenfektan sıvılar tarafından bozulmaları, elastomerik contaların organik sıvılarla temas ederek kabarmaları, polyester elemanların nemli ortamlarda hidroliz nedeniyle hasarlanmaları, kauçuk parçaların aminli ortamlarda gevrekleşmeleri ve mikro organizmaların salgıladıkları kimyasalların bozucu etkileri gibi farklı alanlardaki etkileşimler örnek verilebilir (FRIED 2003). Ayrıca, polimerlerin kimyasal bozulmaları asit ve baz etkilerini de içermektedir. Birçok polimerin belirli kimyasal ajanlar tarafından bozulmaya duyarlı oldukları da (Tablo 2.6) göz ardı edilmemelidir. Polimerlerin kimyasal bozulmasına en önemli örnek polimerlerin oksidatif bozulmasıdır (ATEŞ 2002)

Tablo 2.6. Polimerlerin farklı tiplerdeki kimyasal bozulmalarına genel örnekler (SCHEIRS 2000)

Kimyasal Bozulma Tipi	Örnek 1	Örnek 2	Örnek 3
Çözülme	PVC/aseton	Naylon/TCE	PC/metilen klorid
Plastikleşme	PVC/fdalat (phthalate)	Naylon/su	PC/THF
Kimyasal degradasyon	-	Naylon/HCl	PC/aminler

Güçlü kimyasallar oksidasyon, nitrasyon, klorizasyon, hidroliz gibi prosesler ile polimeri geri dönüşü mümkün olmayacak bir şekilde bozabilmektedir. Bu prosesler, polimerlerde zincir kırılmasına ve çapraz bağlanmaya neden olmaktadır. PET ve PC

gibi ester grupları içeren polimerler su, glikol, aminler ve bunlara benzer özellikteki çeşitli kimyasal ajanlar tarafından bozulmaya oldukça duyarlıdır ve polimerde sırasıyla hidroliz, glikoliz ve aminoliz reaksiyonlarına yol açmaktadırlar. Bu kimyasalları içeren ortamlara maruz bırakılan polimerlerde hasar meydana gelebilmektedir.

Polimerlerde çevresel gerilme çatlama (ESC) yaygın bir hasardır ve meydana gelen hasarlar yüzeydeki çatlaklardır. Sadece dış kuvvetlerle ESC meydana gelmez aynı zamanda artık gerilmelerden meydana gelen iç gerilmelerle de meydana gelir. Özel kimyasallar için yüksek artık gerilmeye maruz bırakılan polimer ürünlerinde birkaç saniye içinde ESC meydana gelebilir. Düşük artık gerilmede ısıl işlem görmüş polimer üründe ESC görülmemektedir (BONTEN.and BERLICH 2001).

PS' de çözücü ile meydana gelen çizgisel çatlaklar önemli bir olaydır. YDDPS malzemelerde kauçuk partikülleri ile PS fazı arasındaki bölge çözücünden dolayı çizgisel çatlak oluşumu için riskli bölgedir. Bu çizgisel çatlaklara karşı polistirenin direnci çevresel gerilme çatlak direnci (ESCR) olarak ifade edilmektedir. Gıda ürünlerinin paketlenmesinde kullanılan PS' de yüksek ESCR tercih edilmektedir. (MCKETTA ve CUNNINGHAM 1992).

Polimerlerin kimyasal bozulmaları kimyasal ajanların konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklığı gibi birçok faktöre bağlı olduğu kadar polimerin kimyasal yapısına ve morfolojisine de o derece bağlıdır. Bu sebeptendir ki çok çeşitli kimyasal maddelerin bulunması nedeniyle polimer üreticileri ürünlerini farklı kimyasal ajanlarla (örneğin elektronik temizleme sıvıları, yağ çözücü ajanlar, yeni tip otomobil yakıtları ve temizleyicileri) temas ettirerek değerlendirme yapma ihtiyacı duymaktadırlar.

Kimyasal bozulma için, gevrekleşme (moleküler ağırlık kaybını gösterir), yüzey çatlakları, yüzeyde oyuk izleri, kabarma, çarpılma, renk solması, boşluklar (seçici bozulma nedeniyle), fiber/partikül takviyesinin çıkması, elastomerin sertleşmesi (çapraz bağ yoğunluğunun artması) anahtar göstergelerdir.

Polimerlerin hidrolitik bozulması, güçlü oksitleyici sıvılar tarafından kimyasal bozulması, çözülme, tuz çözeltileri kimyasal bozulma tiplerine örnek verilebilmektedir.

Polimerik malzemelerin hidrolizi kaynayan su, buhar, yoğunlaşma çevrimleri gibi sulu ortamlara ve yakıcı veya asidik çözeltilere maruz kaldığında meydana gelmektedir (FRIED 2003). Poliesterler, polikarbonatlar, polyarilatlar ve polyethermidler gibi polimerlerin tümü tekrarlanan birimlerinde hidroliz edilebilir bağlarla birleşmiş gruplar içermektedir. Dolayısıyla, neme ve yüksek sıcaklığa maruz kaldıklarında moleküler ağırlıklarında şiddetli bir düşme eğilimi baş gösterir ve sonuç olarak da ilgili özelliklerini kaybedebilmektedirler (ATEŞ 2002).

2.3.1. Çözücü (solvent) etkisi

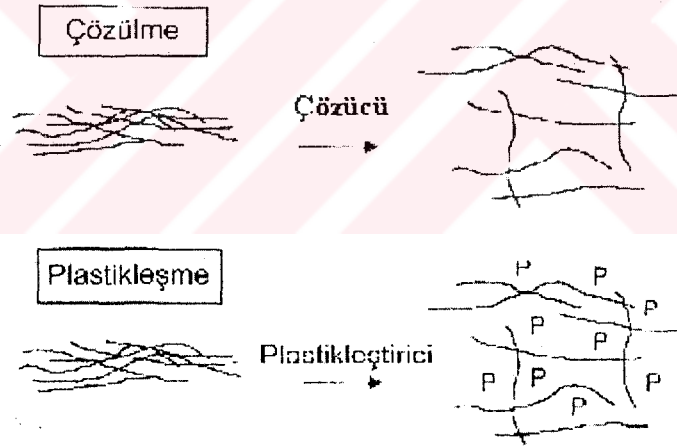
Polimerler kimyasal ve çevresel etkilere karşı metallere nazaran daha dayanıklı olabilmektedir. Ayrıca, asit ve bazlardan metallere kıyasla daha az etkilenmektedirler (EZBEŞİR et al 1999). Polimerler, yüksek molekül ağırlıklarına sahip olduklarından dolayı genellikle zor çözünürler. Bununla beraber, her plastiğin belirli bir çözücüsü vardır. Polimerlerin bu çözücülerin etkisi altında çözülmesi yavaş olmakla beraber şekil ve boyutlarında değişiklikler meydana gelmektedir (AKKURT 1991).

Kimyasal ajanın mükemmel bir çözücü olduğu durumda, emme (absorpsiyon) ve yumuşama (plastikleşme) meydana gelmektedir. Yumuşama, boyut genleşmesi, çarpılma, mukavemet ve rijitliğin azalması ile camsı duruma geçiş sıcaklığının azalması gibi etkiler meydana getirmektedir.

Çözücü etkisi kısmi bozulma veya şişmeye neden olsa bile bağlar kopmayabilmektedir. Çözücü atağına karşı en duyarlı polimer belki de PS ve onun karışımlarıdır. Polimerin işlenme tekniğinden kaynaklanan yüzey farklılıkları, dış yüzey çatlakları, iç gerilmeler sonucu oluşan çatlaklar PS malzemesinin direncini olumsuz etkileyen faktörlerdir.

Amorf polimerlerde çözücü moleküllerin, polimerin boş hacimlerine doğru kolaylıkla yayılabileceklerinden dolayı duyarlıdır. Çözücü molekülleri, polimer içerisindeki bölgesel hareketlere yardımcı olmakta ve T_g genellikle düşmektedir. Daha fazla çözücü, polimere yayındığında polimer zincirleri arasındaki moleküller arası kuvvetler azalır ve bu olay kimyasal reaksiyonların yer almadığı ve moleküler ağırlığın korunduğu fiziksel kabarma etkisidir (Şekil 2.4). Kristalinite nedeniyle polimerin boş hacimleri azaldığında çözücü atağına direncin arttığı görülmektedir. Polimer, çözücülerden çıkarılıp kurumasına izin verildiğinde ise orijinal boyutlarına geri dönmektedir (SCHEIRS 2000).

Bu olayda kabarma tersinir olarak bilinmekte ve tamamen kimyasal bozulma olmasa bile yine de eleman hasarına katkıda bulunabilmektedir. Örneğin, plastikleştirici içeren polimerler çözücü tarafından çözüldüğünde ürünün özelliklerinin değişmesine neden olabilmektedir. Ayrıca, naylon ve epoksi reçinelerinin plastikleşmesine neden olan su, eğme modülünün azalmasına neden olmaktadır.



Şekil 2.4. Çözülme ve plastikleşme mekanizmasının şematik gösterimi (SCHEIRS 2000)

2.3.2 Tuz çözeltileri

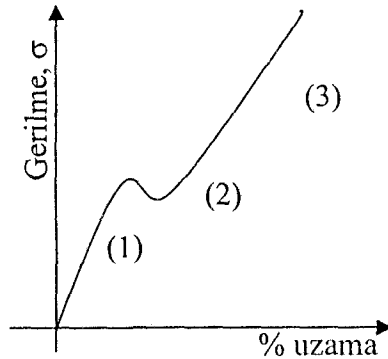
Poliamidlerde tuz çözeltilerinin etkileri kimyasal bozulmaya güzel bir örnektir. Tuzlu su çözeltisine maruz bırakılan Naylon 6'da polimerin plastikleştiği gözlenmiştir. Numuneler tuz çözeltisine daldırılıp sonra kurutulduğunda aşırı gevrekleşme gözlenmiştir. Tuzun bu bozucu etkisinin, tuz iyonları ve su moleküllerinin naylon 6'daki hidrojen bağları ile etkileşmesine bağlı olduğu ileri sürülmüştür. Tuz

varlığının molekülleri rijitleştirdiği açıktır ve sonunda zinciri kırarak polimerin tokluğunu azaltır. Bu tür etkiler sodyum klorür, kalsiyum klorür, lityum klorür ve çinko klorür tuzları ile olmaktadır. Özellikle çinko klorürde polimer kurutulduktan sonra ağırlığında % 4,7 ila % 4,9'luk bir artış gözlemlenmiştir (SCHEIRS 2000).

AL-SMADİ et al (2000) yaptıkları çalışmada, polistirenin mekanik özellikleri ve basmadaki akma enerjisinin, farklı sıcaklık ve uzama oranlarındaki deniz suyunda yaşlandırma etkisi çalışılmıştır. 5 ile 60 gün periyotları arasında yaşlandırma yapılmıştır. Akma enerjisi, elastiklik modülü, akma gerilmesi ve akma uzaması yaşlandırma zamanının fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Akma enerjisi sıcaklığın lineer fonksiyonu olarak bulunmuştur ve polistirenin mekanik özellikleri sıcaklık ve uzama oranına bağlı olarak değişim göstermiştir. Amman / Ürdün bölgesindeki deniz suyunda yaşlandırma sonucu PS malzemenin mekanik özelliklerinde ve akma enerjisinde fark edilir bir değişim gözlenmemiştir.

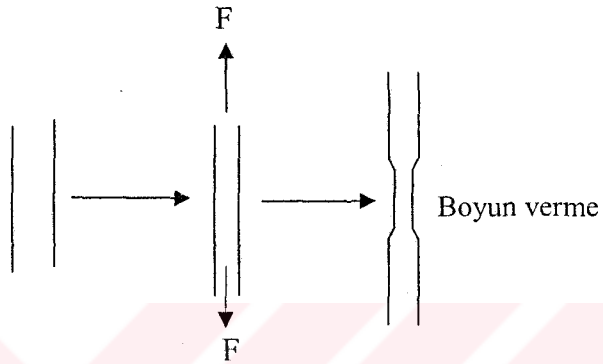
2.4 Soğuk Şekillendirme

Soğuk şekil verme işlemi termoplastik malzemelerde moleküler yönlenmenin derecesini belirleyen önemli bir olaydır. Soğuk şekillendirme, çekme suretiyle bir numunenin yatay kesit alanının azaltılmasıdır. Plastik deformasyon bu noktada yoğunlaşır ve buna boyun verme denir. Soğuk şekillendirme işlemi Şekil 2.5'teki gerilme uzama diyagramı ile açıklanabilir. Bu eğri üç bölge ile tanımlanabilir: 1. bölgede %uzama gerilmeye karşı lineerdir, 2. bölgede gerilme azalır, 3. bölgede ise daha yüksek bir gerilmenin olduğu sertleşme uzaması meydana gelir (IRC).



Şekil 2.5. Soğuk şekillendirme yapılmış bir polimerin gerilme uzama diyagramı

Gerilmenin aşırı yoğun olduğu bir noktada boyun verme (Şekil 2.6) meydana gelebilir. Hem yavaşça küçülen yatay kesit alanından dolayı hem de hacimdeki bir noktada daha düşük uygulanan yükten dolayı meydana gelen akmanın sonucunda özelliklerde bölgesel olarak değişimler vardır. Başlangıcı takiben modülün düşük olduğu bu bölgede deformasyon devam eder. Soğuk çekme limiti sıcaklığa bağlıdır. Doğal çekme oranına ulaşıldığı zaman gerçek rijitlilik artar, deformasyon dengelenir ve boyun verme bu bölgenin dışına hareket eder.



Şekil 2.6. Şematik olarak sünek bir malzemede boyun verme olayı

Camsı geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta veya erime sıcaklığının altında, soğuk şekil verme olayı hem amorf hem de yarı kristalli polimerlere uygulanabilir. Soğuk şekil verme amorf polimerlerde uzun zincir moleküllerinin tekrar düzenlenmesi olarak da ifade edilir. Yarı kristalli polimerlerin morfolojik değişimleri soğuk şekil verme neticesi çok karmaşık hale gelir.

Genellikle malzemeye artan yük uygulanarak çekme testi yapılır. Bu metot, polimerlere özel sebeplere ihtiyaç duyulduğunda uygulanır. Çünkü, yükün uygulanması ile malzeme uzaması arasındaki gecikmeden dolayı malzeme sürünür. Bu yüzden, gecikme uniform değilse malzemede lineer olmayan aşırı düzensizlik gözlenir (CRAWFORD 1987).

Shelby and Wilkes (1998) yaptıkları çalışmada, hem sıcak hem de soğuk çekmede polimer zincirlerin düzenlenmesinden dolayı entropik gerilme ortaya çıktığını saptamışlardır. Bununla birlikte, soğuk çekmede daha büyük sıkıştırılabilirlik yüzünden daha büyük bir kısmın hacim genişmesi beklenir (daha düşük Poisson oranı). Biçimleri bozulmuş Van der Waals bağlarının şekil değişimi (çarpılma)

sebebiyle camsı gerilmelerin sonucu olarak soğuk çekilmiş numunelerde daha yüksek bir iç gerilme mevcuttur. Şekil değiştirme veya çarpılma gerilimi polimerin değişen davranışlarından sorumludur. Soğuk çekilmiş numuneler T_g 'nin altındaki bir sıcaklıkta genellikle beklenen bir büzülme ($> \%10$) gösterir.

Soğuk şekillendirme ile yönlendirmede fiziksel yaşlanmanın da etkisi vardır. Önceki çalışmalar da göze alınarak moleküler yönelmenin fiziksel yaşlanmayı nasıl etkilediği belirsizdir. Yaşlanma prosesiyle soğuk çekmedeki artış ile büyük iç camsı gerilmelerin azaldığı açıktır (SHELBY and WILKES 1998).

Kırılmadaki plastik deformasyonda kauçuğun tokluğu pozitif etkiler ve darbe tokluğunun artmasına da sebep olur. Camsı polimerlerde çatlak başlatma ve ilerletme ile çizgisel çatlak arasında bir ilişki vardır. PS gibi kırılğan polimerlerde, sünek polimerlere göre çizgisel çatlak oluşma eğilimi daha baskındır. Düşük uygulama gerilmelerinde sadece çizgisel çatlaklar başlar ve çizgisel çatlakların büyümesi ile kauçuk parçacıkları ilk prematüre kırılmaya karşıda kararlılık sağlamaktadır (NIELSEN and LANDEL 1994, KINLOCH and YOUNG 1985).

Camsı matristeki kauçuk parçaların dağılımı tokluk mekanizmaları için önemlidir. Bu tokluk mekanizmaları kauçuk parçacıkları tarafından enerji absorpsiyonu, kauçuk ara yüzey arasındaki ayrılma, matrisin çizgisel çatlakları, çizgisel çatlakların birleşimi, kauçuk parçacıklarında kırılma, kauçuk partikülün kırılması, kırılmayı saptırma, çatlak uçundaki plastik alan, kauçuk parçacıkların gerilmesi ve yırtılmasını içerir. Kauçuk hacim olarak eşdeğer olan polistiren matristen daha fazla enerji absorbe eder. Darbede absorbe edilen enerji miktarı kauçuk parçacıklarını koparmak için gereken işe ve camsı matrisin kırılması için gereken toplam enerjiye katkıda bulunur. (COLLYER 1994, KINLOCH and YOUNG 1985).

Yokouchi et al (1982) yaptıkları çalışmada, soğuk çekilmiş PS ve YDDPS'in çekme davranışlarını geniş bir çekme hızı ($1.7 \times 10^{-4} \div 13.1$ m/s) için sistematik olarak çalışmışlardır. Hem PS hem de YDDPS için çekme oranının artması ile kırılğanlık ve çekme özellikleri arasında bağlantı kurulmuştur. Özellikle çekilerek şekil değişimine

uğramış ve çekilmemiş YDDPS'in kopma gerilmesi ve kopma enerjisindeki değişim tokluk mekanizmalarıyla belirlenmiştir.

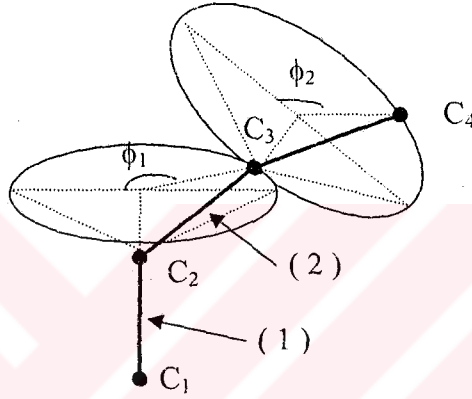
Tokluk mekanizmaların kauçuk parçacıkları için gerilme konsantrasyonu faktörleri ile ilişkisi, kauçuk ve matris bileşenlerinin poisson (ν) oranı farkının yükselmesi ile hidrostatik basınç etkisi ve adyabatik deformasyondan dolayı ısı üretimi etkisi incelenmiştir (YOKOUCHI 1982). Bu mekanizmalar dikkate alınarak 105°C'de çeşitli uzama oranlarında PS ve YDDPS çekilerek yoğunluğun, kırılğanlığın ve kopma uzamasının çekme hızına bağlı olarak düştüğü ve maksimum yükün arttığı tespit edilmiştir.

Govaert et al (2001) yaptıkları çalışmada genel amaçlı polistirenin mekanik şartlanma ile geçici olarak tokluğunu araştırmışlardır. Deneyler servo-hidrolik sıkıştırma test cihazı (MTS) ile oda sıcaklığında yapılmıştır. Çubuk şeklindeki test numuneleri iki silindir arasından geçirilerek kalınlığı %32 azaltılmıştır. Fiziksel yaşlanma prosesini araştırmak için mekanik şartlandırmadan 10 dk sonra deneyler yapılmıştır. Haddeleme ile mekanik şekillendirme sonucu genleme yumuşaması değerlerinde ciddi düşüşler meydana gelmektedir ve bu haddeleme yönünde çok sünek bir malzeme oluşumuna sebep olmaktadır. İlerleyen fiziksel yaşlanma esnasında mekanik ön şartlanmanın etkisinin sadece geçici olduğu tespit edilmiştir. Haddelmeden yaklaşık 30 dk. sonra yapılan çekme testinde, PS tekrar gevrek kırılma göstermektedir. Mekanik ön şartlandırma ile PS'in toklaştırılmasında izlenecek yol, sanayide genellikle göz ardı edilmektedir. Amorf polimerlerde bölgesel meydana gelen gerçek uzama yumuşaması anahtar rol oynamaktadır.

Camsı duruma geçiş sıcaklığı (T_g) polimerin mikro yapıdaki özelliklerini belirlemek için en önemli parametrelerden biridir (TRANTINA and NİMMER 1994). Penetrasyon ve genleşme modundaki deneylerinin sonuçlarına göre soğuk şekillendirmenin malzemenin T_g ' nı önemli derecede etkilediği belirlenmiştir. Bu sonuç malzemenin moleküler yönlenmesi için önemli bir kanıttır.

2.4.1 Amorf polimerlerde moleküler yönlenme (konformasyon)

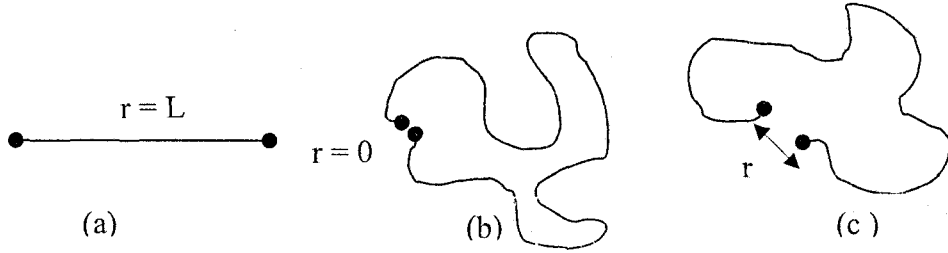
Kristalin polimerlerin amorf bölgelerindeki moleküler konformasyon tanımı belirsizdir. Belirsizliğin iki sebebinden birincisi, amorf konformasyonları belirlemek için uygulanan fiziksel tekniklerin kesin olmaması, ikincisi, ise; istatistiksel metotların kristaller arası zorlanmış kısa boylu moleküller için uygulanamıyor olmasıdır. Tamamıyla amorf pozisyonda olan uzun makro moleküller için durum oldukça farklıdır (McCRUM et al, 1997)



Şekil 2.7. Dört karbon atomlu idealleştirilmiş zincirde serbest dönme

Tek bir makro molekül düşünülürse, örneğin düzlemsel zikzak polietilen (PE), tamamıyla gererek yönlendirilir. Amorf halde (cam, kauçuk veya sıvı) veya molekülün sıvı çözeltilisinde rasgele konformasyon olduğu varsayılır. n karbon atomlu (Şekil 2.7) bir lineer zincirde C_1 , C_2 , C_3 ve C_4 olan ilk dört karbon atomu düşünölsün. Valans açısı her bir bağ için aynıdır. Kısmi yönlendirmede sabit bağ (1)'e diktir denir. C_3 karbon atomunun yönlenme bağı (2)'e bağlıdır ve rasgele zincir açısı ϕ_1 olarak belirlenir ve bu açının değeri radyan cinsinden 0 ile 2π arasında değişebilir. C_4 atomunun pozisyonu hem ϕ_2 hem de ϕ_1 açısına bağlıdır. Böylece makro moleküldeki en son C_n karbon atomunun pozisyonu ϕ_{n-2} açısına bağlıdır ve her biri için değeri 0 ile 2π arasındadır. n değeri için kullanılan oran 1000 ile 100 000 arasındadır. Rasgele makro molekül konformasyon sayısı anlaşılmaz büyüklükte olur, n' in üstel fonksiyonu olarak artar.

Moleküler konformasyonun karakterizasyonu veya tanımı olarak kullanılan moleküllerin başlangıç ucu ile son ucu arasındaki uzaklık “r” olarak sembolize edilir. Eğer molekül lineer durumunda ise dış hat uzunluğu (L), r’ ye eşit olmaktadır (Şekil 2.8.a). Diğer bir uzama iki ucun birleşmesi ile çoğu büzülme konformasyonu Şekil 2.8.b deki gibidir ve burada $r = 0$ dır. Bu iki durumun olma olasılığı düşüktür. Genelde şekil 2.8.c deki durum görülür. Amaç ortalama r değerini elde etmektir.



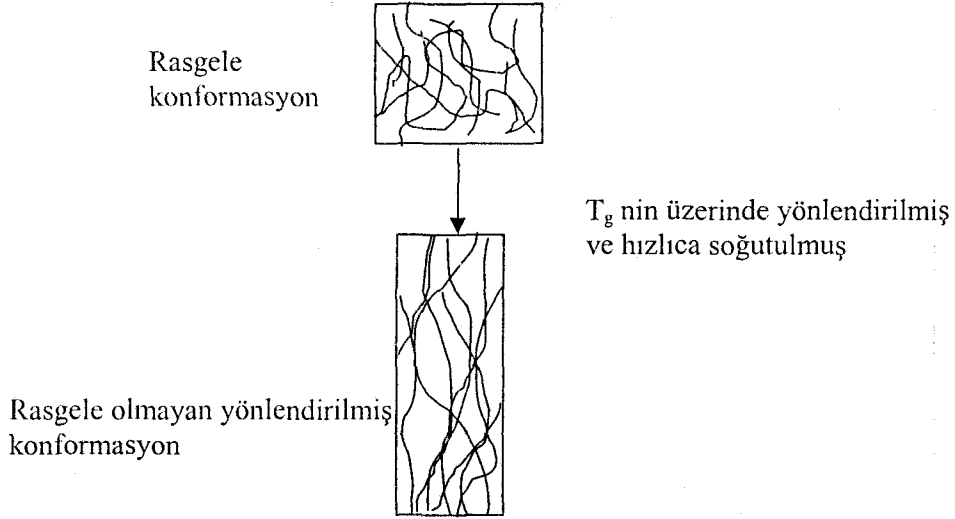
Şekil.2.8. Moleküler konformasyon karakterizasyonu : (a) Maksimum değer (b) Minimum değer (c) $0 < r < L$ arasında muhtemel bir değer

2.4.2 Moleküler yönlenme (oryantasyon)

Uzun zincirli moleküllerin bir özelliği de uygulanan gerilmeye zincirlerinin tekrar düzenlenebilmesidir. Eğer bir polimer gerilirse, moleküller gerilmeye dik yönde kendi kendilerine düzene girmeye eğilimlidirler ve bu olay yönlendirme olarak tanımlanır. Moleküler yönlendirme mekanik özelliklerde belirleyici bir faktördür. Fiberlerin ve filmlerin üretiminde veya kalıplama prosesindeki istenmeyen sonuçları gidermek için kullanılabilir (CRAWFORD 1987).

Moleküler yönlenme hem katı fazda hem de sıvı fazda gerçekleşebilmektedir. Sıvı fazdaki polimerlerde yapılan yönlenmeyi kontrol etmek zor ve ekonomik açıdan da uygun olmadığından, genelde polimer malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirmek için istenen yönlenmenin plastik deformasyon ile katı fazda gerçekleşmesi tercih edilmektedir. Katı fazda gerçekleştirilen yönlenmeyle çubuk, iplik, boru, levha gibi malzemeler yönlendirilerek mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi mümkün olmaktadır. Yönlenme sonucunda elde edilen sertlik ve mukavemet artışının derecesi yaklaşık olarak deformasyonun derecesine dolayısıyla da molekül sel zincirlerin yönlenme miktarına bağlıdır. Uzama kuvvetinin yönüne bağlı olarak polimer zincirlerinin düzene girme derecesi uygulanan gerilmenin bir fonksiyonudur. Eğer yönlendirme istenildiği gibi yapılabilirse, büyük tokluk ve

dayanım değerleri elde edilir. Amorf polistiren için yönlendirme, camsı geçiş sıcaklığının üzerinde yapıldığında gerçekleşir.



şekil 2.9. Donmuş yönlenmenin oluşumu (ULAş 1992)

Sıvı fazda uzun moleküller rasgele konformasyonun ardından tekrar kıvrılmak için zaman bulamadan hızlı bir soğumaya tabi tutulursa katı polimerler donmuş (frozen orientation) moleküler yönlendirmede kalırlar. Amorf bir polimer de bu durum kabaca şekil 2. 9'daki gibi görülmektedir. Camsı geçiş sıcaklığına doğru ısıtılan yönlenmiş amorf polimer lastiksi haline geri döner. Rasgele konformasyona geri dönen hareketli moleküller yönlenmelerini kaybederler ve polimerlerin eski orijinal boyutlarına döner. Yönlendirilmiş kristalin polimerlerde tekrar ısıtılarak benzer ısıl bzlmeler meydana gelebilir.

Amorf yapıya sahip polimerlerin çoğunda çekme zorlanmalarının etkisi altında, molekül zincirleri çekme yönünde bir yönlenme göstermektedir. Yönlenme özelliğine sahip amorf yapılar yüksek mukavemet özelliklerine sahiptir. Kristalin yapının oluşması molekül zincirleri arasındaki kuvvetlere ve stereo düzene bağlıdır. Soğutma yoluyla eriyik durumdan katı duruma geçildiğinde lineer zincirler birbirlerine daha çok yaklaşabilirler ve dolayısıyla kristalin bir düzen oluşturabilirler. Bu nedenle lineer molekül zincirine sahip polimerler oldukça büyük bir kristalleşme kabiliyeti gösteririler. Dallanmış zincirler birbirlerine çok yaklaşamazlar ve dolayısıyla kolay bir şekilde kristalin hal alamazlar; bunlar genellikle amorf yapı oluştururlar (AKKURT 1991, ULAş 1992).

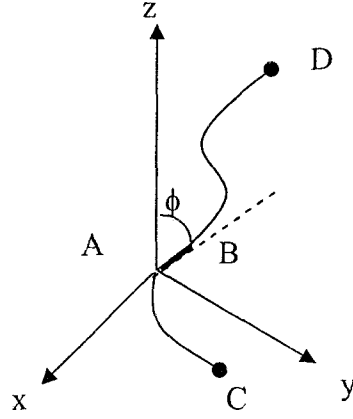
Moleküler yönlenme, kalıplama esnasında gerçekleştirilmesinin dışında mekanik çekme ile de üretilebilir. Çekme gerilmesi ile yönlenme, yönlenmiş çubuk ve ipliklerin elde edilmesinde kullanılan metotlardan birisi olup işlemin esas malzemenin çekilmek suretiyle belli bir miktarda plastik deformasyona uğratılmasıyla mukavemet özelliklerinin artırılmasıdır. Çekme işleminin erime sıcaklığına çok yakın sıcaklıklarda veya çok düşük sıcaklıklarda yapılması uygun değildir. Çok düşük sıcaklıklarda yüksek çekme gerilmelerine gerek duyulmaktadır. Bununla beraber ergime sıcaklığına yakın sıcaklıklarda yapılan çekmelerde molekül zincirinin çekme esnasında ve sonrasında yüksek sıcaklıktan dolayı oldukça oynak olması kopma olmadan yüksek deformasyon derecelerine ulaşmasını mümkün kılmasına rağmen bu akma şeklindeki çekme ile malzeme özellikleri katı fazla karşılaştırıldığında fazla bir şekilde değişmez. Bunun sebebi molekül zincirlerinin deformasyon esnasında ve sonrasında yüksek sıcaklıktan dolayı bir hareket serbestliğine sahip olmalarıdır. Dolayısı ile zorlama istenen anlamda molekül zincirleri hizaya getiremez. Yönlenme için gerekli deformasyonun ergime sıcaklığının oldukça altındaki bir sıcaklıkta yapılması gerekmektedir (ULAŞ 1992). Polietilen (PE), polikarbonat (PC) ve polipropilen (PP) içeren bir çok polimer oda sıcaklığında çekilebilir ve bu sayede gerilme ve rijitliğin artmasına sebep olur. Genelde, çekme ile yönlendirme sentetik fiberlerin özelliklerini artırmak için kullanılmaktadır (SCHEIRS 2000).

Yönlenme polimer malzeme üzerinde tek yönlü olarak gerçekleştirilebildiği gibi iki yönlü olarak da gerçekleştirilebilir. İki eksenli yönlenme iki yönde mukavemet artışı verirken genelde tek eksenli yönlenme göre belli bir yönlenme yönü esas alındığında mukavemette bir düşmeye neden olur. Dolayısıyla yönlenme elde edilirken malzemenin çalışma durumu göz önünde bulundurulmalı ve yönlenme buna göre oluşturulmalıdır (ULAŞ 1992).

Tercihli yönlendirilmiş molekülün derecesini ölçmek gerekir. Yönlenme derecesi yapılandırılan moleküllerin basit rijit birimlerinin ortalamasıyla elde edilir. Şekli 2.10 incelersek; CD molekülündeki AB segmenti burada referans eksenini olan z' e ϕ açısı ile eğimlidir. Yönlenme $\overline{\cos^2\phi}$ (numunedeki moleküllerin tüm parçalarının ortalama değeri) terimi ile ifade edilmektedir. Yönlenme faktörü olarak bilinen f

denklem 2.1 deki gibi ifade edilir. z yönüne paralel tek yönlü yönlendirmede $f = 1$ ve rastgele yönlendirmede $f = 0$ dır.

$$f = \frac{1}{2} \left(\overline{3\cos^2 \phi} - 1 \right) \quad (2.1)$$



Şekil 2.10. CD molekülünün AB bölümünün z eksenine ϕ açısı ile yönlendirilmesi

Moleküler yönlendirmenin gerçekteki önemi anizotropik polimerlerin yönlendirilmesidir. Eğer biz skaler özelliklere ulaşmak istiyorsak, test yönüne bağlı fiziksel tüm özellikleri tahmin etmeliyiz.

Örneğin, moleküller z aksisine paralel tercihli olarak düzene getirildikten sonra düz polarize edilmiş ışık y yönünde polimerden geçirilir. Farklı ışın indeksleri (göstergeleri) z aksisine dik (n_{\perp}) ve paralel (n_{\parallel}) düz bir hatta polarize edilerek elde edilir. Bir çok polimerde $n_{\parallel} > n_{\perp}$ dir. Denklem 2.2 deki Δn farkı kırılma farkı olarak ifade edilir.

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (2.2)$$

Δn ve f ' in birbiri ile bağlantılı olduğu tahmin edilebilir. Denklem 2.3 den anlaşılacağı gibi Δn ve f arasında gerçekte lineer bir ilişkinin olmasından dolayı f nin artması ile de kırılma farkı artacaktır.

$$\Delta n = \Delta n^0 f \quad (2.3)$$

Polimer görülebilir ışıktaki saydam olduğu için, kırılma pratikte moleküler yönelme derecesini ölçmede oldukça kullanılır. Polimer kalıplardan elde edilen üstün özellikler için genelde minimize edilmiş yönelme istenmektedir ve bu minimize edilmiş kırılma anlamındadır.

Shelby and Wilkes (1998) yaptıkları çalışmada, amorf camsi polimerlerde fiziksel yaşlanmanın moleküler yönelme oranına etkisinin olup olmadığını incelemiştir. Ataktik polistiren (aPS) ve bisfenol-A polikarbonat (PC) numuneler belirli oranlarda çekilmiş ve daha sonra yönelmenin camsi halde dondurulması için su verme işlemi gerçekleştirilmiştir. Fiziksel yaşlanma oranı, dilatometre ve çekme sürünme ölçümleri ile yönelmenin bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Hacim genişleme oranı (β) çekilmiş numuneler için %50 daha fazla olmuştur. Başlangıç serbest hacmi, zamanın artmasıyla azalmıştır. Yoğunluk ölçümlerinden; çekilmeyle yoğunluk artışının moleküler hareketliliğin azalmasına yol açtığı ortaya çıkmıştır. PS için yoğunluk ile f (Hermans yönelme fonksiyonu) serbest hacimde aynı şekilde azaldığı görülmüştür. PS in yüksek derecede dağılımı, numune hazırlanırken meydana gelen kırılma mikro çatlakların katkısıyla meydana geldiği düşünülmüştür. Büzülme sonuçlarından, toplam büzülme %1 olarak tespit edilmiştir. Büzülme, yönelmiş numunelerde moleküler hareketliliğin bir ölçütüdür. Her iki çekilmiş polimer için yoğunluktaki artış serbest hacimdeki azalma anlamındadır

YAN et al (1999) yaptığı çalışmada ataktik polistiren gibi tamamen amorf polimer olan sindiotaktik polistiren ile tek yönlü yönlendirmenin mekanik özelliklere etkisini T_g ' ye yakın sıcaklıklar için incelemiştir. Orijinal çekme yönüne bağlı kalınarak çeşitli açılarda kesilen çekme test numuneleri ile mekanik özellikler incelenmiştir. Sıcak çekme ile kristalleşme ve moleküler oryantasyon aynı zamanda olmuştur. Yönlendirme prosesi çekme yönünde artan gerilme ve modülü göstermektedir. Daha sonra yönelme yapılmış tek yönlü blok kopolimer için Arridge tarafından önerilen mekanik model uygulanıp karşılaştırılmıştır.

YOKOUCHI et al (1980) yaptığı çalışmada, hem düşük (0,00017 m/s ile 0,029 m/s) hem de yüksek deformasyon hızlarında PS ile YDDPS kıyaslanmış ve YDDPS' in mekanik dengesinin daha iyi olduğunu tespit etmiştir. Bunun sebebi, kauçuk

parçacıklarının dağılımından kaynaklanan iki mekanizmanın (farklı zamanlarda) mevcut olmasıdır: 1) Düşük hızda, çok fazla sayıda mikro çizgisel çatlak meydana gelir. 2) Yüksek hızda, kauçuklar sertleşerek yönlendirilir (oryante) ve PS matrisin soğuk çekme sıcaklığının yükselmesi kauçuk fazın beklenmedik uzamasına yardımcı olur.

Çekme hızı arttıkça maksimum gerilme, maksimum kuvvet, kopma gerilmesi ve kopma uzamasının arttığı görülmüştür. Belli hızdan sonra moleküler akıcılığın bir sınırının var olduğu belirtilmekte ve bunun mikro çatlakların başlamasına neden olduğu bilinmektedir. YDDPS ve PS için elastisite modülünün aşağıdaki faktörlerden etkilendiğini ortaya konulmuştur : 1) PS matrisinin moleküler akıcılığı 2) Gerilmeyle PS' in yük taşıyan matrisinin yatay kesit alanının azaldığı ve kauçuk konsantrasyonu 3) Mikro çizgisel çatlak (craze) veya mikro çatlağın (crack) aynı PS matrisinde büyümesi.

Deformasyon hızı ile maksimum çekme dayanımının artışı polimerik malzemelerde gözlenir. Düşük hız bölgesinde maksimum yük hem PS hem de YDDPS için düşük oranda artarken PS için 5-7 m/s den sonra ve YDDPS için 8 m/s den sonra hızla artmaktadır. Bu fark, YDDPS teki kauçuk katkısından ileri gelmektedir. Maksimum kuvvet ile uzama oranı arasındaki ilişki, mikro çizgisel çatlaklar iki kauçuk partikül sınırında büyümesi ile açıklanabilir ve büyüme sınırlıdır. Deformasyon esnasındaki kauçuğun viskoelastitesi ve matris ile parçacıklar arasındaki yapışma kuvveti YDDPS için maksimum yükün artmasının sebebidir.

Kopma uzaması 1m/s gibi düşük hızda PS için yavaş yavaş azalırken YDDPS için daha yüksek uzama oranı görülmüştür. 7-10 m/s' den sonra kopma uzamasının arttığı görülmüştür. Uzama oranının artışıyla, beyazlaşma (whitening) yoğunluğu azalır ve çizgiler düz olmayan şekilde dağılır. Sadece kırılmanın olduğu bir çizgi üzerinde yüksek uzama oranı (1 m/s daha fazla) beyazlaşma bantlarını (whitening band) engeller. 10 m/s' den yüksek hızlarda beyazlaşma daha yoğun olmaktadır. Beyazlaşma, kauçuk ve PS ara yüzeyindeki çizgisel çatlakların oluşumu ile gelişir. Çalışmada, YDDPS' teki çizgisel çatlaklar TEM ile tespit edilmiştir (YOKOUCHI 1980).

2.5 Çalışmanın Amacı

Polistiren eski bir malzeme olmasına rağmen hala popülerliğini koruması ve deneysel çalışmalarda sağladığı kolaylıklardan dolayı kullanılmıştır.

Literatürde, dünyadaki bir çok bölge için çevresel etkilerin polistiren üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada, çevresel etkilerin incelenmesi için seçilen İzmit'in sanayi bölgesinde olduğu göz önüne alınarak doğal yaşlandırmanın mekanik özelliklere etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Ayrıca mekanik özelliklerdeki değişimleri analiz etmek amacıyla termomekanik analiz (TMA) deneyleri ve erime akış indeksi (melt flow index) deneyleri yapılarak termal, morfolojik ve reometrik özelliklerdeki değişikliklerde tespit edilmeye çalışılmıştır.

Yüksek darbe dirençli polistiren (YDDPS), oda sıcaklığında yapılan soğuk çekme ile yönlendirilmiş ve mekanik özelliklerindeki değişimler deneysel parametrelerin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Ayrıca, yönlendirilmiş malzemenin de doğal yaşlandırılması ile yönlendirilmemiş malzemeye göre mekanik ve ısı özelliklerinin ne derece değişim gösterdiği tespit edilmeye çalışılmıştır.

Bu çalışmalarda ayrıca çeşitli solvent (çözücü), asit ve baz ortamlarının polistiren malzemelerin mekanik ve ısı özelliklerine etkileri de incelenmiştir.

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Kullanılan Malzemeler

Polistiren, antişok, kristal ve köpük olmak üzere üç şekilde üretilmektedir. Yapılan bu çalışmada, PETKİM firması tarafından granül halde üretilen ve ticari ismi Petren olan iki çeşit polistiren malzeme kullanılmıştır. TS 5341 standartlarına uygun olarak üretilen kristalin polistirenin ticari kodu K-500 ve antişok polistirenin kodu ise A-825' tir. Sanayide ve literatürde, kristalin ve antişok polistiren için sırasıyla "Genel amaçlı polistiren (PS)" ve "Yüksek darbe dirençli polistiren (YDDPS)" terimleri kullanılmaktadır. PS ve YDDPS için Petkim tarafından verilen bazı fiziksel ve mekanik özellikler Tablo 3.1 de verilmiştir.

Tablo 3.1 Kristalin (K-500) ve antişok (A 825-E) polistirene ait fiziksel ve mekanik özellikler (PETKİM)

	A 825-E	K-500	Standart	
Fiziksel Özellikler	Erime akış indeksi (g/10 dk) (200 °C, 5 kg,)	2-5	10-14	ASTM D-1238
	Vicat yumuşama sıcaklığı (°C)	90	90	ASTM D-1525
	Isı ile bükme sıcaklığı (°C)	80	80	ASTM D-648
	Camsı geçiş sıcaklığı (°C)	90	100	
Mekanik Özellikler	Akma gerilmesi (daN/cm ²)	190	-	ASTM D-638
	Kopma gerilmesi (daN /cm ²)	220	320	ASTM D-638
	Kopma uzaması (%)	40-70	-	ASTM D-638
	Eğme dayanımı (daN /cm ²)	400	570	ASTM D-790
	Eğme modülü (daN /cm ²)	1.7x10 ⁴	-	ASTM D-790
	İzod darbe dayanımı (daN /cm/cm)	8	1-2	ASTM D-256
Stiren saflığı % 99.4 - %99.5 ve A 825-E için kauçuk miktarı % 5,8				

3.2. Deney Numunesi Üretimi

Granül haldeki YDDPS ve PS malzemelerden deneylere ait standart test numuneleri, Tablo 3.2' de belirtilen bölge sıcaklığı değerleri kullanılarak enjeksiyonla kalıplama yöntemiyle Petkim' de üretilmiştir. Numuneler, üretildikten sonra uygun boyutlardaki poşetlere yerleştirilmiş ve konfor şartlarını iletebilen, ışık geçirmeyen

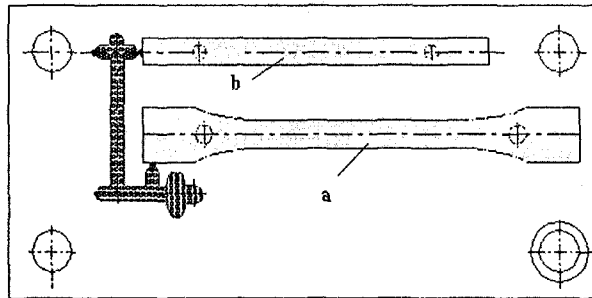
bir metal dolapta depolanmıştır. Deney numunelerinin üretildiği Codim S.A. marka DK 135/75 model enjeksiyon makinasının model teknik özellikleri Tablo 3.3' de verilmiştir. Deney kalıbı ise Şekil 3.1' de görülmektedir.

Tablo 3.2. Deney numunesi üretiminde kullanılan soğutma suyu sıcaklıkları

K-500	1. Bölge	2. Bölge	3. Bölge
Sıcaklık [°C]	200	200	195
A-825 E	1. Bölge	2. Bölge	3. Bölge
Sıcaklık [°C]	210	205	200

Tablo 3.3. Codim S.A. DK 135/75 model enjeksiyon makinesinin teknik özellikleri (PETKİM)

Enjeksiyon Ünitesi	Birim Sistemi	Boyutları		
Vida çapı	mm	24	28	32
Vida stroku	mm		80	
Vida kesit	cm ²	4.52	6.15	8.04
Vida maksimum rotasyon hızı	devir/dak		600	
Malzeme üzerindeki basınç	kg/cm ²	2100	1526	1169
Enjeksiyonla yapılabilecek teorik hacim	cm ³	36.2	49.2	64.3
Enjekte edilebilecek pratik hacim r 0.85	cm ³	30.8	41.8	54.7
Maksimum enjekte edilebilecek kütle	g	32.6	44.3	57.9
Isıtma bölgesi	bölge	3+1		
Kurutucu hazne hacmi	dm ³	28		
Saatteki plastikasyon miktarı	kg	20 ÷ 35		
Maksimum kilitleme kuvveti	tonf	25		
Kabul edilebilen alın yüzeyi	cm ²	85		
Ayarlanabilen maksimum açıklık kursu	mm	220		
Kolonlar arası mesafe HxV	mm	205x205		
Max-min takım kalınlığı	mm	210-110		
Plato boyutları HxV	mm	330x330		
Nominal motor gücü	kW	11		
Isıtma gücü	kW	4.4		
Toplam güç	kW	15.4		
Ortalama güç	kW	7.7		



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan numunelerin elde edildiği enjeksiyon kalıbında numune yerleşimi. a) Çekme deney numunesi, b) Çentik darbe numunesi

3.3. Deney Programı

3.3.1. Soğuk çekmenin etkisi

YDDPS oda sıcaklığındaki laboratuvar koşullarında malzemeye Instron 4411 çekme cihazı kullanılarak uygulanan mekanik tek yönlü çekme ile sağlanan soğuk çekmenin, mekanik ve termal özelliklere etkisi araştırılmıştır. Soğuk çekme, %16'lık uzama miktarına denk gelen $25 \text{ [mm]} \pm 0.1$ değerinde cihaz üzerindeki uzama miktarını gösteren panel gözlemlenilerek durdurulmuştur.

Soğuk çekmeler 1,2,5,10,15 ve 20 [mm/dk] gibi farklı çekme hızları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda, 1 [mm/dk] çekme hızı uygulanarak % 4,6,11 ve 16 uzama miktarlarında soğuk çekme yapılmıştır. Farklı çekme hızları ile aynı % uzama miktarına sahip numuneler ile aynı çekme hızında farklı % uzama miktarlarına sahip numunelerin mekanik özelliklerindeki değişim üç nokta eğme, charpy çentik darbe ve sertlik deneyleri uygulanarak incelenmiştir. Termal özelliklerdeki değişim ise TMA ve erime akış indeksi deneyleri ile incelenmiştir.

%16'lık uzama gerçekleştirilmiş YDDPS için üç nokta eğme deneyinde uygulanan test hızları (Tablo 3.4) değiştirilerek akma uzaması [mm], elastik bölgenin eğimi [N/mm], eğme modül [MPa], akma enerjisi [J], kırılma enerjisi [J], akma gerilmesi [MPa], plastik enerji [J] değerlerindeki değişimler incelenmiştir.

Tablo 3.4 Soğuk çekme yapılmış YDDPS (sYDDPS)'e üç nokta eğme deneyinde uygulanan eğme hızları

Üç nokta eğme hızı [mm/dk]	1	5	10	25	50	75	100
Numune sayısı	5	5	5	5	5	5	5

Sıcaklığın darbe özelliklerine olan etkisi 1 [mm/dk] hızla % 16 uzama miktarında sYDDPS malzemedeki farklı sıcaklıklarda (-50, -25, 0, 25, 50 ve 75 °C) yapılan charpy çentik darbe deneyi ile incelenmiş ve maksimum kuvvet F_{maks} [N], maksimum enerji E_{maks} [J], kırılmaya kadar olan yer değişim X_{maks} [mm], çatlak başlatma enerjisi $E.F_{maks}$ [J] ve çatlak ilerletme enerji E_{iler} [J] değerlerindeki değişimler ortaya çıkarılmıştır.

3.3.2 YDDPS ve PS'e deneysel parametrelerinin etkileri

Bölüm 3.2' ye göre üretilen YDDPS ve kristalin polistiren malzemeye farklı hızlarda çekme deneyleri uygulanarak akma uzaması [mm] ve [%], akma gerilmesi [N/mm²], kopma uzaması [%], kopma gerilmesi [N/mm²] ve elastisite modülündeki [N/mm²] değişimler tespit edilmiştir. Çekme hızı olarak 1, 5, 20, 30, 50 ve 100 [mm/dk] kullanılmıştır.

Aynı malzemelerde, farklı çekiç açılarında enstrumante edilmiş çentik darbe deneyleri gerçekleştirilerek maksimum kuvvet F_{maks} [N], maksimum enerji E_{maks} [J], kırılıncaya kadar olan değişim X_{maks} [mm], çatlak başlatma enerjisi $E.F_{maks}$ [J] ve çatlak ilerletme enerjilerinde E_{iler} [J] değerlerindeki değişimler tespit edilmiştir. Her iki malzeme için uygulanan çekiç açıları Tablo 3.5' de verilmiştir.

Tablo 3.5 Kristalin polistiren ve YDDPS' e uygulanan kırılma açıları

YDDPS için kırılma açıları [°]	35	40	45	60	75	90
PS için kırılma açıları [°]	10	15	20	30	60	

YDDPS malzemeye farklı hızlarda üç nokta eğme deneyleri uygulanarak akma uzaması [mm], elastik bölgenin eğimi [N/mm], eğme modülü [Mpa], akma enerjisi (akmaya kadar) [J], kırılma enerjisi [J], akma gerilmesi [Mpa], plastik enerji [J] değerlerindeki değişimler tespit edilmiştir. Eğme hızı olarak 1, 5, 10, 25, 50, 75 ve 100 [mm/dk] kullanılmıştır.

YDDPS malzemedede, sıcaklığın maksimum kuvvet F_{maks} [N], maksimum enerji E_{maks} [J], X_{maks} [mm], çatlak başlatma enerjisi $E.F_{maks}$ [J] ve çatlak ilerletme enerji E_{iler} [J] gibi darbe özelliklerine olan etkisi -50, -25, 0, 25, 50 ve 75 [°C] sıcaklıklarda yapılan deneyler ile tespit edilmiştir.

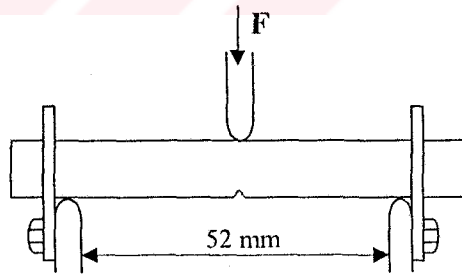
YDDPS ve kristalin polistiren malzemeye, genişleme (expansion) ve penetrasyon modunda yapılan farklı yüklerde yapılan TMA deneyleri sonucu malzemelerin camı geçiş sıcaklığı [°C] ve termal genişleme katsayısı [1/K veya μm] değerlerinde değişim incelenmiştir. Tablo 3.6' da deneylerde uygulanan yükler verilmiştir.

Tablo 3.6 YDDPS ve kristalin polistiren için farklı yüklerde genleşme ve penetrasyon modunda TMA deneyi

Genleşme yükü [g]	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1	
Penetrasyon yükü [g]	10	16	18	20	30	40	50

3.3.3 Ön darbe ve ön eğmenin darbe ve eğme özelliklerine etkisi

Malzemeye ön darbe ve ön eğme ile elasto-plastik deformasyon sağlanarak YDDPS ve sYDDPS malzeme için mekanik özelliklerde meydana gelen değişiklikler hem üç nokta eğme deneyleriyle hem de charpy çentik darbe deneyleri ile araştırılmıştır. Ön darbe yapılmış malzemeye hem charpy çentik darbe deneyine hem de üç nokta eğme deneyine tabii tutulmuştur. Ön eğme çentikli numuneye statik olarak yatay kesit alanına dik olarak çentiksiz tarafından uygulanmıştır. Ön darbe ise belirlenen farklı açılar için çentik darbe cihazının çekiciyle numunenin çentiksiz tarafından bir kez temas etmesi ile sağlanmıştır. Hem ön eğme hem de ön darbenin uygulanması şematik olarak Şekil 3.2’de gösterilmektedir. YDDPS için Tablo 3.7, Tablo 3.8 ve Tablo 3.9’deki ön darbe açıları, ön eğme hızı, son kırma açısı ve son eğme açılarında deneyler yapılmıştır. sYDDPS için de Tablo 3.10’ da ki ön eğme hızı ve miktarlarında deneyler yapılmıştır.



Şekil 3.2. Deney numunesine uygulanan ön eğme ve ön darbenin şematik gösterimi (önden)

Tablo 3.7. YDDPS için ön darbe davranışını tespit etmekte kullanılan ön darbe açıları ve son kırma açısı değerleri.

Ön darbe açısı [°]	0	5	10	13	15	16	17	18	19	20
Son kırma açısı [°]	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35

Tablo 3.8. YDDPS için ön darbe davranışlarını tespit etmekte kullanılan ön darbe açıları ve eğme hızı

Ön darbe açısı [°]	0	5	10	13	15	16	17	18	19	20
Eğme hızı [mm/dk]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

Tablo3.9. YDDPS için numune sayısı, ön eğme miktarı, ön eğme hızı ve son eğme hızı

Ön eğme miktarı [mm]	0,25	0,5	0,75	1,25	1,75	2,25	2,75
Ön eğme hızı [mm/dk]	10	10	10	10	10	10	10
Son eğme hızı [mm/dk]	10	10	10	10	10	10	10

Tablo3.10. sYDDPS'in için ön eğme hızı, ön eğme miktarları, son eğme hızı

Ön eğme miktarı [mm]	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Ön eğme hızı [mm/dk]	10	10	10	10	10	10
Son eğme hızı [mm/dk]	10	10	10	10	10	10

3.3.4. YDDPS ve PS' e farklı çevresel ortamların etkisi

ASTM D534 (1995) ve ASTM D570 standartlarına uygun olarak seçilen korozif ortamların YDDPS ve kristalin polistirenin mekanik özelliklerine etkileri Charpy çentik darbe deneyi ve çekme deneyi ile, termal özelliklerine etkileri ise termomekanik analiz (TMA) yöntemi ile tespit edilmiştir.

Korozif ortam olarak İzmit Körfez' inden temin edilen deniz suyu, saf su, ağırlıkça % 20 derişiklikte sodyumhipoklorik asit, ağırlıkça % 20 derişiklikte nitrik asit, % 100 ispirto, iki farklı sıcaklıktaki kaplıca suyu belirlenmiş ve bu ortamlarda numuneler en fazla 1140 saat bekletilmiştir. Belirli zaman aralıklarında korozif ortamdan çıkarılan numunelerin deneyleri 48 saat sonra 23 °C sıcaklıkta ve % 50 ± 10 bağıl nem içeren laboratuvar koşullarında yapılmıştır.

Kaplıca suyu, kaynak sıcaklığı 30 °C olan ve % 10.98 milival HCO₃, %20.09 SO₂, % 1.09 milival Klor içeren magnezyum ve kalsiyumca zengin Zonguldak Kokaksu Kükürtlü kaplıcalarından temin edilmiştir (Maden Tetkik ve Arama). Numuneler kaplıca ortamında korozyona uğratıldığı gibi ayrıca 3 litrelik cam kavanozlarda oda sıcaklığındaki kaplıca suyunda da bekletilmiştir.

Korozif ortamda bekletilen farklı üç boydaki üçer adet numune, 6, 12, 24, 168, 720, 1140 saat periyodlarında korozif ortamdan çıkarılmış ve zamana bağlı ağırlık kaybı ve boyut değişimi tespit edilmiştir. Numunelerin ağırlıkları, laboratuvar koşullarında 0.0001 gr hassaslıktaki SCALTEC SBC 31 hassas terazisi ile ölçülmüştür.

Deniz suyunun etkisi İzmit Körfezi Sanayi bölgesinde incelenmiştir. İzmit Körfezine yağmur sularıyla ve derelerle gelen evsel ve endüstriyel atıkların miktarları Tablo 3.11’ de verilmiştir. İzmit Körfezi’ nde mevcut kirleticiler içinde en önemli parametre olan Poliaromatik hidrokarbon miktarı sınır değerlerin üzerinde olduğu Tüfekçi ve Morkoç (2001) tarafından hazırlanan raporda belirtilmiştir.

Tablo 3.11. İzmit Körfez’ ine verilen ortalama evsel ve endüstriyel yükler (TÜFEKÇİ ve MORKOÇ 2001)

	Evsel ve endüstriyel	Evsel	Endüstriyel
BOİ (Biyolojik oksijen ihtiyacı) [ton/gün]	289	99	190
AKM (Askıda katı madde) [ton/gün]	198	107	91
TN(Toplam azot) [ton/gün]	116	14	102
TP(Toplam fosfor) [ton/gün]	5.7	3.6	2.1

3.3.5 Termal yaşlandırmanın etkisi

Termal yaşlandırma fırın ortamında yapılmıştır. Fırında yaşlandırma deneyleri farklı zaman aralıkları ve sıcaklıklar için Tablo 3.12’ deki gibi yapılmıştır. Termal yaşlandırmanın etkilerini tespit etmek için çekme deneyi, charpy çentik darbe ve TMA deneyleri ile yapılmıştır.

Tablo 3.12 Termal yaşlandırma sıcaklık ve zaman aralıkları

Zaman	Sıcaklık [°C]						
15 [dk]	23	30	40	50	60	70	80
12 [sa]	23	30	-	50	60	-	80
24 [sa]	23	30		50	60	-	80
36 [sa]	23	30	-	50	60	-	80

3.3.6 Doğal yaşlandırmanın etkisi

Doğal yaşlandırma ortamı olarak sanayi atıkların etkisini de görebilmek için İzmit Sanayi bölgesindeki Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği öğretim elemanlarına ait 40 45 05 N / 29 54 94 E koordinatlarındaki çalışma ofis binasının çatısı kullanılmıştır. 1 Nisan 2002 –31 Mart 2003 tarihleri arasında YDDPS ve kristalin polistiren malzemeler ASTM D 4364 (1984) ve ASTM D 1435 (1985) standartlarına göre dik olarak çelik bir konstrüksiyon ile 360, 720, 1140, 2880, 4320, 6480, 8640 saat doğal yaşlandırma ortamına bırakılmıştır. Doğal yaşlandırma yapılan bölge için 2002-2003 yıllarına ait meteorolojik parametreler Tablo 3.13 de verilmektedir.

Tablo 3.13 Kocaeli ili için 2002-2003 yılına ait meteorolojik parametreler

2002												
	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık
A.O.S.				11.7	17.2	22.7	26.2	23.6	20.9	16.7	12.1	6.4
Max.S.				18.2	22.1	27.4	30.3	30.8	25.7	22.2	20.6	15.8
Min.S.				6.4	13.8	17.2	23.1	20.4	16.5	11.1	3.6	0
A.T.Y.				71.1	57	41.7	100.4	95.4	72.9	53.7	40.9	70
Nem				78.6	74.3	73.6	75.9	80.3	77.4	79.2	69.5	68.4
G.S.				4.4	8.3	8.9	9	7.8	6.2	4.9	4.29	2.3
G.I.Ş				25.8	440.79	468.32	442.89	375.69	299.58	218.21	161.07	110.42
2003												
2003	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık
A.O.S.	8.6	3.1	4.9	10.4	19.2	22.9	24.5	25.1	19.2	16.8	11	
Max.S.	16.4	14.6	11.1	19.8	23.2	28	30	28.9	26	27.2	21.4	
Min.S.	2.2	-1	-0.5	3.1	14.4	18.8	19.6	21.9	14.5	5.8	5.4	
A.T.Y.	81.4	158	58	67.5	8.1	3.8	39.1	0.8	65.4	117.2	93.4	
Nem	80.3	83.7	76.8	80	71.5	61.1	66.6	66.8	76.4	71.1	80.5	
G.S.	1.5	1.5	3.9	4.5	8.7	11.1	9.9	9.8	10.8	4.5	3.5	
G.I.Ş	89.43	136.09	250.23	285.80	446.88	507.81	437.98	424.36	268.35	206.69	126.28	

A.O.S.: Aylık ortalama sıcaklık [°C], Max.S.: Maksimum sıcaklık [°C], Min.S.: Minimum sıcaklık [°C], ATY: Aylık toplam yağış [Kg/m²], Nem [%], G.S.: Güneş süresi [saat/dk], G.I.Ş.: Güneş ışın şiddetinin aylık ortalama değeri: [cal/cm²]

1 mm/ dk hızla % 16 çekilmiş YDDPS malzeme yukarıda belirtilen aynı şartlar altında Sanayi/İzmit bölgesinde 31 Mart 2003-26 Aralık 2003 tarihleri arasında doğal yaşlandırılmış ve yapılan doğal yaşlandırmanın etkileri 720, 1140, 2880, 4320, 6480

saat yaşlandırma periyodlarında çatıdan alınarak üç nokta eğme, charpy çentik darbe, çekme ve sertlik deneyleriyle mekanik özelliklerdeki değişiklikler ve TMA ve MFI deneyleri ile de termal özelliklerdeki değişimler elde edilmiştir.

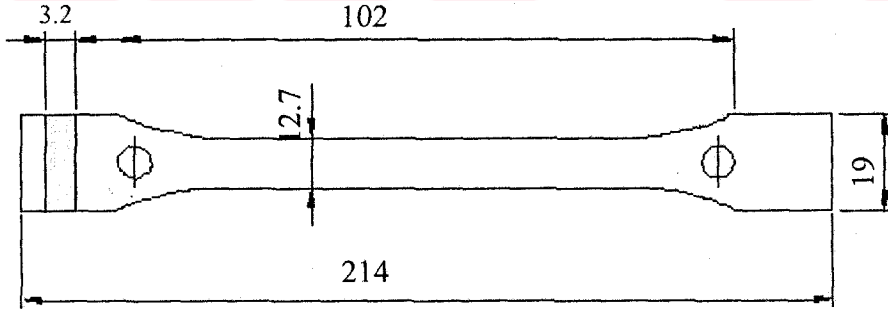
3.4. Deney Makineleri ve Deney Donanımları

Gerek mekanik gerekse termal özelliklerin belirlenmesinde kullanılan deneyler için Brown (1981) tarafından yapılan çalışmada belirtilen standartlar kullanılarak uygun numune ve deney şartları belirlenmiştir.

Her bir deneyden elde edilen değerler, TS 2629 (1977) numaralı standart göz önünde bulundurularak, Chauvenet Kriterine (HOLMAN 1994) göre istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve ortalama değerleri kullanılarak karşılaştırmalı diyagramları çizilmiştir.

3.4.1. Çekme numunesi ve çekme deneyi

Çekme deneylerinde, enjeksiyon kalıplama ile üretilmiş ve ASTM D638 standardında verilen ve Şekil 3.3' de görülen çekme numuneler kullanılmıştır.



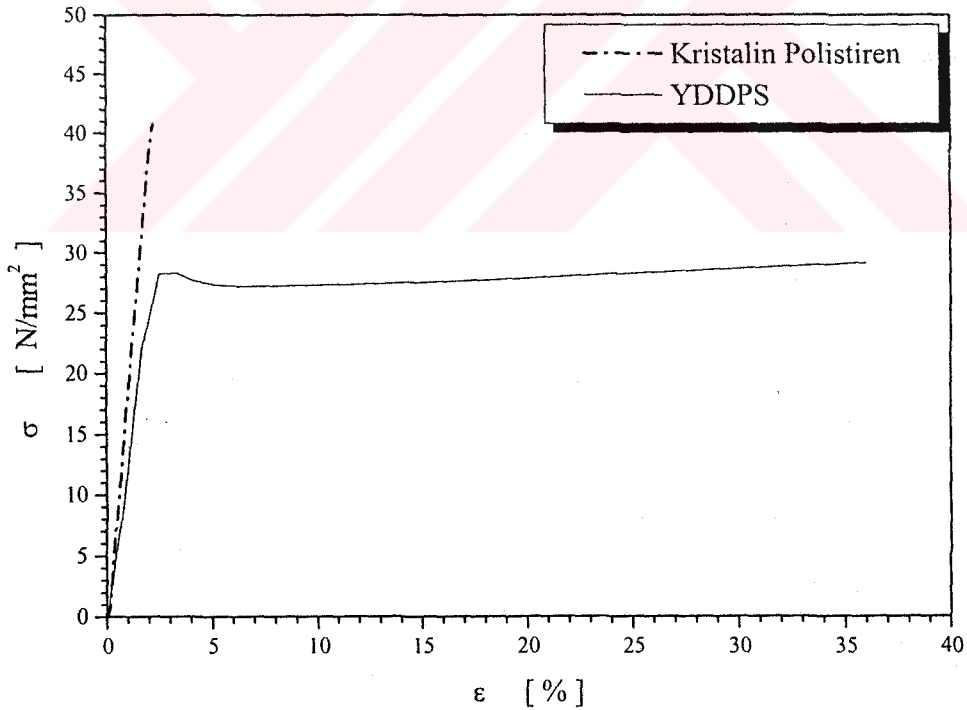
Şekil 3.3. Çekme numunesi

Numunenin çekme cihazına bağlanması sırasında, numunede enjeksiyon girişinin bulunduğu kısım sabit çene tarafında olacak şekilde yerleştirilmiştir.

Çekme deneyi, polimerlerin tek eksenli ve sabit bir hızda çekme zorlanmasında özel çekme numunesinin kopmasına kadar ki gerilme-uzama davranışının incelenmesine

(Schmiedel 1992) ve bu sayede incelenen malzemenin Hooke doğrusunun artmasıyla elastisite modülü (E), akma gerilmesi (σ_{AK}), akma uzaması (ϵ_{AK}), kopma uzaması (ϵ_K) ve kopma gerilmesi (σ_K) gibi farklı tanım değerlerinin elde edilmesi için uygulanır. Dolayısıyla, bir malzemenin karakteristik değerlerine ulaşılabilmesi için çekme numunesinin kuvvet-uzama diyagramının yada numune başlangıç kesitinin (A_0) ve başlangıç boyunun (L_0) normlaştırılarak gerilme-uzama diyagramının kaydedilmesi gerekmektedir.

Çekme deneyleri, TS 1398-1 (1997) ve ASTM D 638 (1986) standartları dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Standartlarda tanımlanan çekme eğrilerine göre, kristalin polistiren kırılğan malzeme tipinde, YDDPS ise akma noktası gösteren tok malzeme tipindedir (Şekil 3.4). Malzemeye ait karakteristik büyüklükler belirlenirken uygulanan çekme hızı üretici verileri de dikkate alınarak, YDDPS için $V = 50$ [mm/dk] ve kristalin polistiren için $V = 5$ [mm/dk] seçilmiştir.



Şekil.3.4 Instron 4411 çekme makinesinde deney malzemeleri için elde edilen tipik bir gerilme-birim uzama diyagramı

Sistem kodu 4411 H 4240 ve kapasitesi 5 kN olan Instron çekme makinesi, mekanik tahrikli olup düşey hareketi, her iki yanında bulunan vidalı sütunlar sayesinde gerçekleştirmektedir. Kuvvet ve uzunluk değişimlerini elektronik olarak algılayan

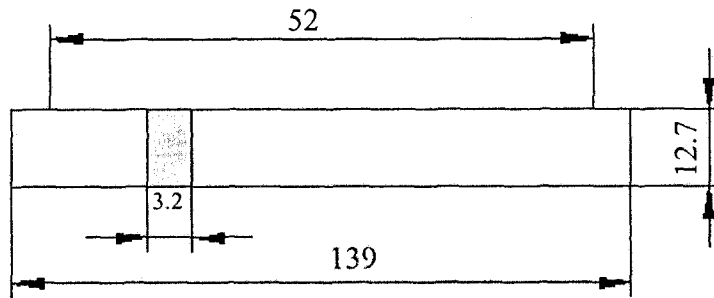
cihazın, bir kablo ve soket vasıtasıyla, bilgisayarla irtibatı sağlanmıştır. Bilgisayar hafızasında bulunan Seri IX Otomatik Malzeme Testleri Sistemi 'nin (Series IX Automated Materials Testing System) 5.34.00 versiyonlu programı ile bilgisayar klavyesinden kumanda edilen cihaz, test süresince kuvvette ve uzunlukta meydana gelen değişimleri saniyede 2 değer algılayarak hafızasına kaydetmektedir.

Test programından akma uzaması (ϵ_{Ak}) [mm], birim uzama [%], akma gerilmesi (σ_{Ak}) [N/mm²], kopma uzaması (ϵ_K) [%], kopma gerilmesi σ_K [N/mm²] ve elastisite modülü (E) [N/mm²] hesaplanmıştır.

3.4.2. Üç nokta eğme numunesi ve üç nokta eğme deneyi

Üç nokta eğme deneyleri Instron 4411 makinesi kullanılarak yapılmıştır. Bilgisayar hafızasında bulunan Seri IX Otomatik Malzeme Testleri Sistemi 'nin (Series IX Automated Materials Testing System) 5.34.00 versiyonlu programı ile bilgisayar klavyesinden kumanda edilen cihaz, test süresince kuvvette ve sehim miktarında meydana gelen değişimleri saniyede 20 değer algılayarak hafızasına kaydetmektedir. Üç nokta eğme deneyinde akma uzaması (ϵ_{Ak}) [mm], elastik bölgenin eğimi [N/mm], modul (E) [N/mm²], akma enerjisi (akmaya kadar) [J], kırılma enerjisi [J], akma gerilmesi (σ_{Ak}) [N/mm²] ve plastik enerji [J] değerleri bulunur.

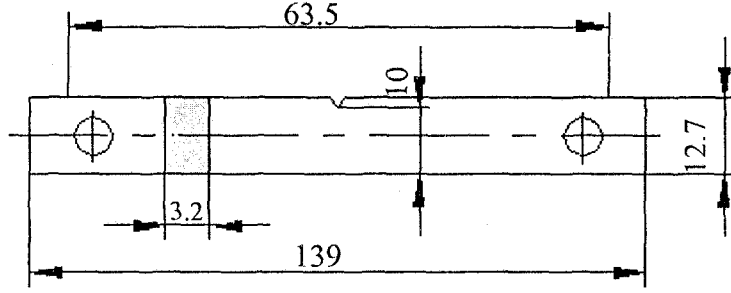
Üç nokta eğme numuneleri, çekme numunesinin orta kısmından, 1,2x12,7x84 mm boyutlarında olacak şekilde kesilerek hazırlanmıştır (Şekil 3.5). Üç nokta eğme deneyinde ASTM D 648 ve TS 985(1988) standartlarına göre hazırlanan numune için 52 mm mesnetler arasındaki mesafe (span), 50.8 mm/dk eğme hızı parametreleri kullanılmıştır.



Şekil 3.5 Üç nokta eğme numunesi

3.4.3. Charpy numunesi ve charpy deneyi

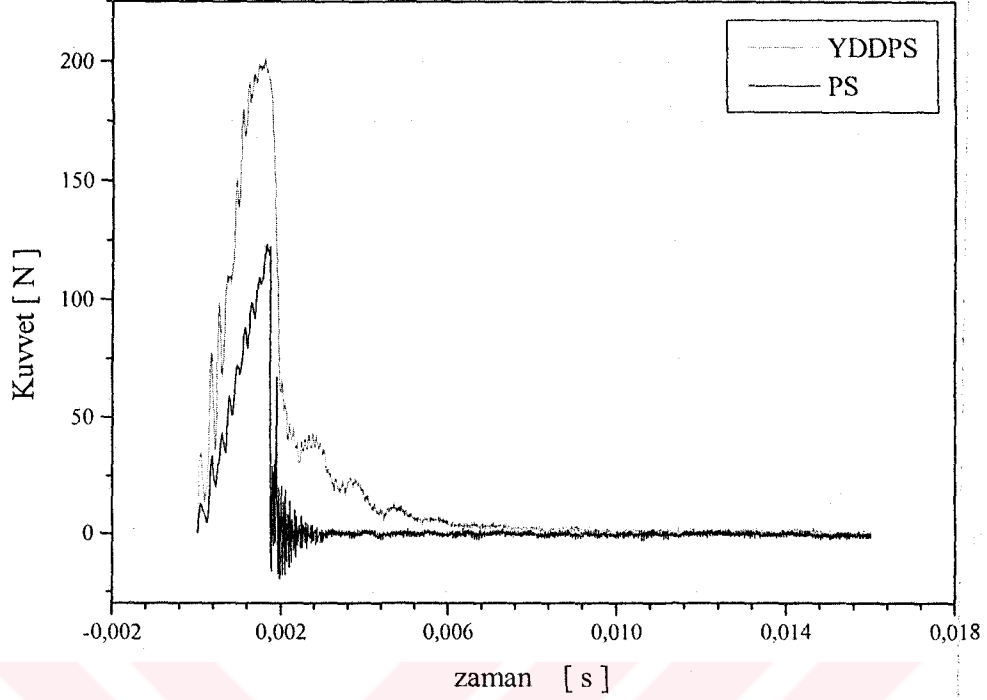
Polimer malzemelerin çentik darbe mukavemeti hakkında değerlendirme yapmak için uygulanan Charpy deneyinde kullanılan numune, TS 1004 (1994) veya ASTM D 256 (1992) standartları göz önüne alınarak hazırlanmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Charpy numunesi

Laboratuar ortamı $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $\% 50 \pm 10$ bağıl neme sahiptir. Daha önceden farklı açılarda yapılan çentik darbe deneyleri sonucu kırma açısı, YDDPS malzeme için 35° ve kristalin polistiren malzeme için 10° olarak belirlenmiştir. Mesnetler arası mesafe 63.5 mm ' dir. Her iki malzemenin kırılma davranışını gösteren kuvvet-zaman eğrisi Şekil 3.7'de verilmiştir.

Sistem kodu 6545/000 olan CEAST Charpy test cihazında, sarkaca bağlı çekicinin hareketi elektromanyetik sistemle sağlanmaktadır. 7.5 J 'luk çekicinin ucuna yerleştirilmiş bir gerinim ölçer (strain gauge) vasıtasıyla kuvvet değişimleri zamana bağlı bir şekilde elektronik olarak algılanır. Gerinim ölçer, bir kablo ve soket vasıtasıyla, bilgisayarla irtibatı sağlanmıştır. D.A.S. 2000 (Data Acquisition System) programı, gerinim ölçerinin $16\text{ }\mu\text{s}$ toplam test süresi boyunca her $8\text{ }\mu\text{s}$ mikro saniyede (μs) kuvvette meydana gelen değişimleri kaydeder. $16\text{ }\mu\text{s}$ 'de kaydedilen 2000 adet değer yardımıyla kuvvet Newton (N), enerji Joule (J), yol metre (m) ve zaman saniye (s) olmak üzere, kuvvet ve enerjinin zaman ve yola bağlı olarak diyagramları her bir test için elde edilmiştir. YDDPS ve PS'e uygulanan Charpy deneyi program ayarları Tablo 3.14'de verilmiştir.



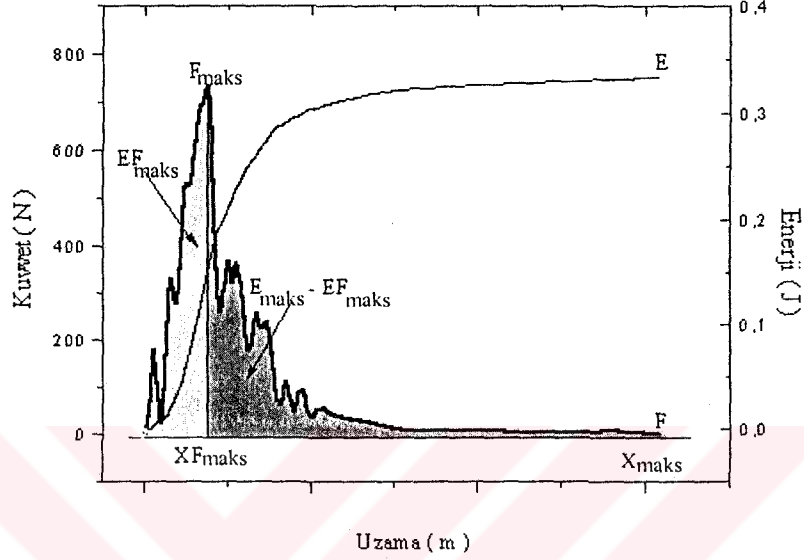
Şekil 3.7. Charpy deneyinde YDDPS ve PS için elde edilen tipik bir kuvvet-zaman diyagramı

Tablo 3.14 Charpy deneyinde deney programı ayarları

	YDDPS	PS
Algılanan değer sayısı	2000	2000
Test süresi	16 ms	16 ms
Değer algılama aralığı	8 μ s	8 μ s
Çekiç uzunluğu	0.327 m	0.327 m
Çekiç kütlesi	1.254 kg	1.254 kg
Çekiç düşme açısı	35°	10°
Numuneye çarpma hızı	1.08 m/s	0.31 m/s
Çarpma enerjisi	0.735 J	0.06 J

Kuvvetin en yüksek değerine ulaştığı nokta F_{maks} olarak isimlendirilmekte ve deney örneği üzerinde ilk çatlak oluşma kuvvetini ifade etmektedir. $X_{F_{maks}}$ da, bu noktaya kadar olan yer değişim miktarını vermektedir. Deney örneğinin kırılmasına kadar absorbe ettiği toplam enerji E_{maks} olarak isimlendirilir ve $X_{F_{maks}}$ da, bu noktaya kadar olan yer değişim miktarını vermektedir. Deney örneğinin toplam kırılma enerjisi E_{maks} iki ayrı bölgeye ayrılmaktadır. İlk bölge F_{maks} değerine kadar deney örneğinin absorbe ettiği enerji miktarı olan $E.F_{maks}$, yani çatlak başlangıç bölümüdür. Bu bölge, akma kuvvetinin çatlak oluşum kuvvetine yani F_{maks} 'a denk geldiği kabulünden dolayı, aynı zamanda elastik şekil değişiminin olduğu bölge olarak da

düşünülmektedir. İkinci bölge ise, oluşan çatlakın ilerleme bölgesidir. Bu bölgedeki enerji değeri, $E_{maks} - E.F_{maks}$ enerji farkından elde edilir ve çatlak oluşuktan sonra kırılıncaya kadar absorbe edilen, plastik şekil değişimi için harcanan enerjiyi verir. Kullanılan bu ifadeler Şekil 3.8 da şematik olarak gösterilmektedir (ARICI 2001, SINMAZÇELİK et al 2001).



Şekil 3.8. Charpy deneyinde elde edilen tipik bir kuvvet-zaman diyagramı

Charpy deneyleri ile elde edilen kuvvet -zaman (t)- ve kuvvet -deformasyon diyagramlarından maksimum kuvvet F_{maks} [N], kırılma enerjisi E_{maks} [J], kırılmadaki yer değişimi X_{maks} [mm], çatlak başlatma enerjisi $E.F_{maks}$ [J] ve çatlak ilerletme enerjilerinde $E_{iler}=E_{maks}-E.F_{maks}$ [J] gibi malzeme büyüklükleri belirlenerek değerlendirmeler yapılmıştır. Her bir deneyden elde edilen enerji E_{maks} değerleri Denklem 3.1'de yerine konarak malzemelerin [kJ/m^2] cinsinden Charpy Çentik darbe mukavemeti (C_v) hesaplanmıştır.

$$C_v = \frac{W}{h \cdot b \cdot \phi_c} \quad (3.1)$$

Burada;

C_v	: Charpy Çentik darbe Mukavemeti [kJ/m^2]	h	: Malzemenin kalınlığı [m]
W	: Enerji [J]	b	: Malzemenin genişliği [m]
		ϕ_c	: Charpy geometri düzeltme faktörü

Charpy geometri düzeltme faktörü (ϕ_c), çentik numunesi geometrisine bağlı olarak Williams (1987) ve Kinloch and Young (1985) tarafından önerilen düzeltme katsayısıdır.

3.4.4 Termomekanik analiz (TMA) deneyi ve numunesi

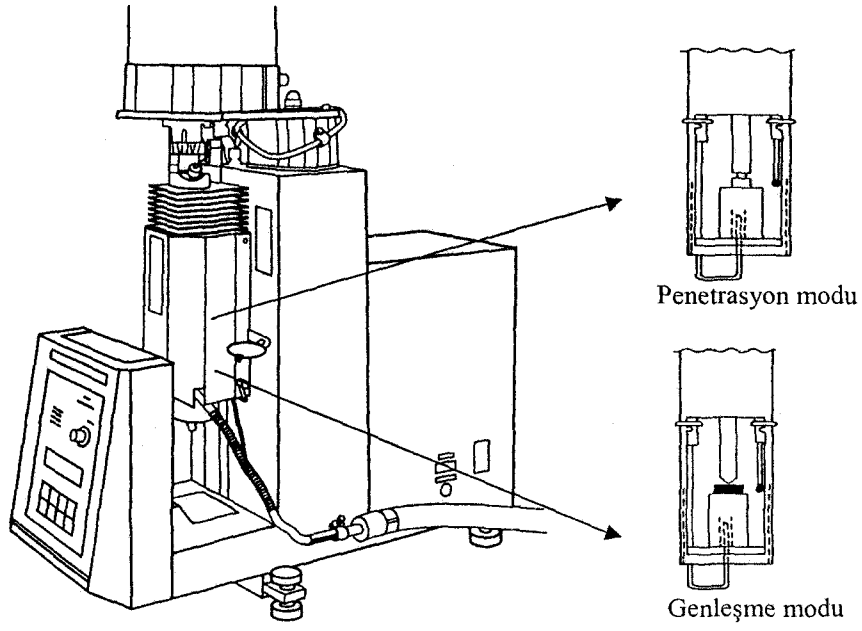
Doğal ve sentetik malzemelerin viskoelastik davranışları ısıyla yaşlandırma esnasında değişir. TMA, mekanik özellikleri zaman ve sıcaklığın fonksiyonuna bağlı belirleyen bir metottür. Seçilen ölçme modlarına göre termal genişleme, viskoz akış ve elastik davranışlar araştırılabilir (WIEDEMANN et al 1991). Statik yük altında yapılan deneyler TMA olarak ve dinamik yük altında yapılan deneyler ise dTMA olarak adlandırılır (HAINES 1995).

TMA' da genişleme (expansion), tek yönlü çekme (elongation), penetrasyon problemleri veya deformasyon modları vardır. Termoplastikler, elastomerler, kompozit malzemeler ve ağaç gibi bir çok malzemenin film, katı ve viskoz sıvı halleri için bu TMA modlarıyla çalışmak mümkündür (WENDLANDT 1974, GROENEWOUD 2001). Aşağıda Şekil 3.8'de TMA cihazının yandan ve TMA problemlerinin önden görüntüleri verilmiştir (SHIMADZU).

TMA ile, ASTM D 1545, ASTM E 1363 standartlarına göre camı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, yumuşama sıcaklığı, lineer termal genişleme katsayısı ve genişleme parametreleri elde edilebilir. Tablo 3.15' de TMA deney ayarları verilmiştir.

Tablo 3.15 TMA deney ayarları

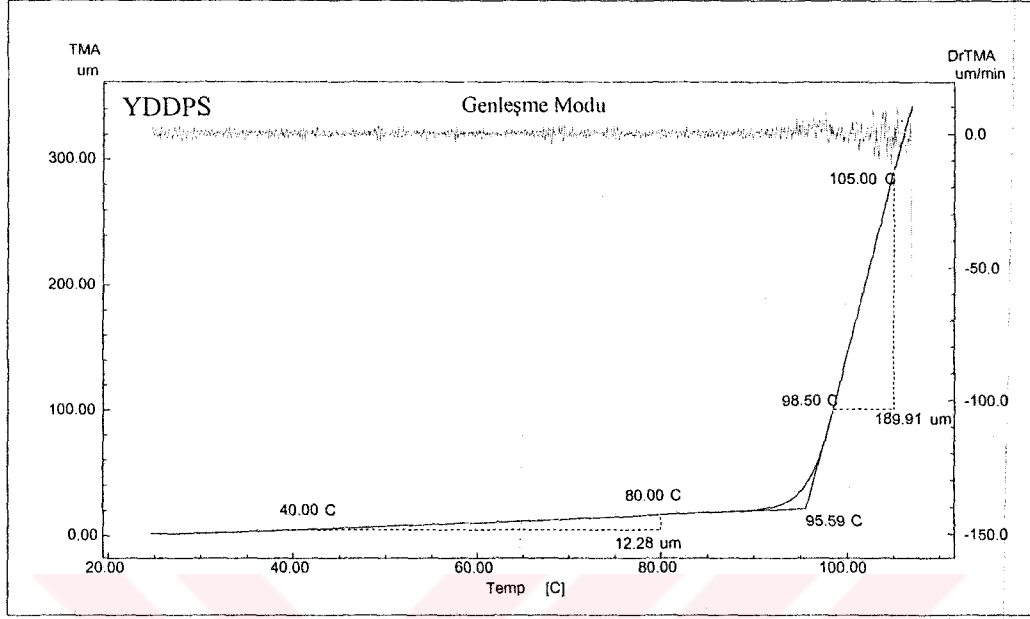
Sıcaklık aralığı	Oda sıcaklığından 120 °C kadar
Ölçme aralığı	Probun hareket miktarı: 2500 µm;Yük : 0.5 g ve 30 g
Numune yükü	500 g (max)
Deney süresi	0 ÷ 99 dakika
Sıcaklık programı	99 adım (maks)
Ölçme modu	Genişleme, Penetrasyon
Soğutma sistemi	Hava



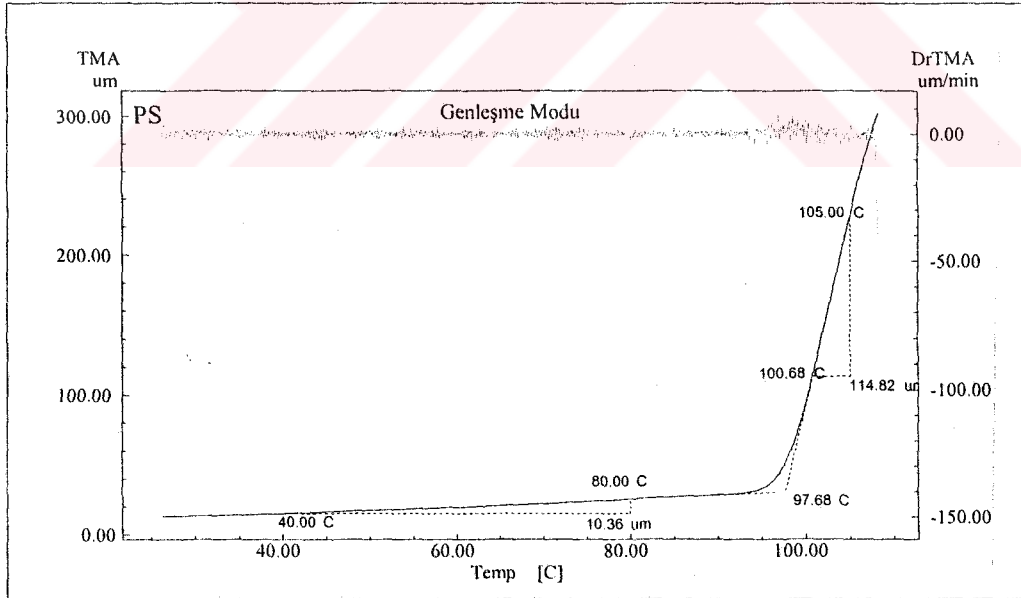
Şekil 3.9. TMA-50 Shimadzu

Bu çalışmada TMA-50 Shimadzu marka termomekanik analiz cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz ile penetrasyon ve genleşme olmak üzere iki modda deneyler yapılmıştır. Penetrasyon modunda $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızı ve 50 gr yük uygulanmıştır. Expansion modunda ise $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızı ve 0.5 gr yük uygulanmıştır. Her iki malzeme için $6\times 6\times 3.2\text{ mm}$ boyutlarındaki numuneler kullanılmıştır. Şekil 3.9’ de YDDPS ve kristalin polistiren için tipik penetrasyon ve genleşme eğrileri verilmiştir. Bu eğrilerin analizleri TA-60WS termal analiz paket programı kullanılarak yapılmıştır.

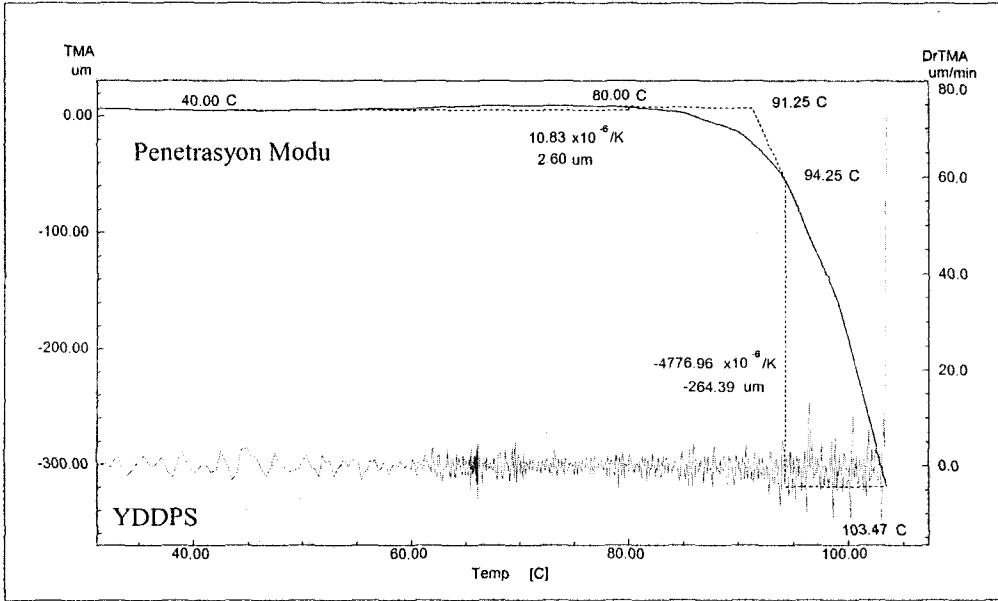
Şekil 3.10 - 3.13’de YDDPS ve PS için genleşme ve penetrasyon probu ile yapılan TMA deney sonuçları verilmiştir. Bu eğrilerde camı geçiş sıcaklığı $T_g\text{ }[^{\circ}\text{C}]$, herhangi bir sıcaklık veya sıcaklık aralığında lineer termal genleşme katsayısı $[\mu\text{m}]$ ve $[1/\text{K}]$ cinsinden elde edilebilmektedir. Eğer TMA eğrisi belirgin bir T_g vermiyorsa eğrinin türevi ($DrTMA$) alınarak da aynı değerler elde edilebilir (HATAKEYAMA and QUINN 1994).



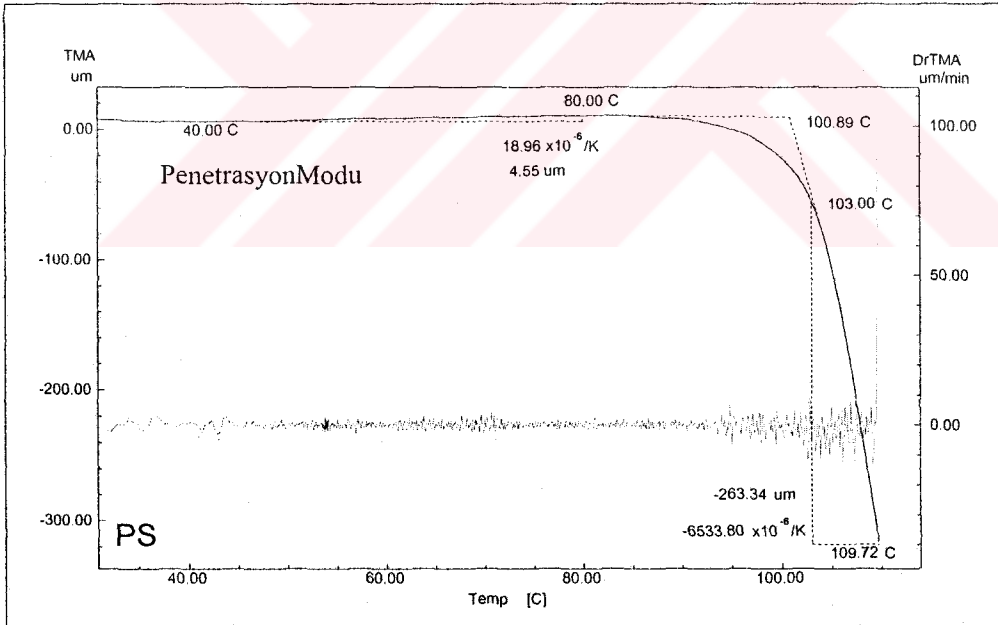
Şekil 3.10. YDDPS'in expansion modunda TMA ve DrTMA (derivative) eğrisi



Şekil 3.11. Kristalin polistirenin expansion modunda TMA ve DrTMA (türev) eğrisi



Şekil 3.12. YDDPS'in penetrasyon modunda TMA ve DrTMA (türev) eğrisi



Şekil 3.13. Kristalin polistirenin penetrasyon modunda TMA ve DrTMA (türev) eğrisi

3.4.5. Erime akış indeksi (MFI) deneyi

Bu deney, özellikle plastik hammaddesi üreten ve işleyen firmaların, üretimlerinin aynı kalitede olmasını kontrol edebilmeleri açısından çok yararlıdır ve plastiğin

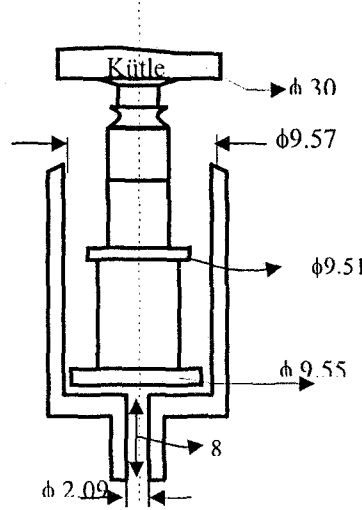
erimiş haldeki viskozitesi ölçülmektedir. MFI deneyi, polimerin bozulma tipini (zincir kopması, çapraz bağlama gibi) ve bozulmanın genişlemesini karakterize etmek için kullanılan basit ama uygun bir metoddur. MFI polimerin moleküler ağırlığının tersi ile ilişkilidir ve erimiş polimerin akış karakteristiklerini gösterir. Genel bir kural olarak, akmaya direnci daha fazla olan plastiğin (küçük MFI) molekül ağırlığı; direnci daha küçük olana göre (yüksek MFI) daha fazladır (ŞAVAŞCI et al 2002).

Liang and Ness (1997) ve (1999), polistiren ve yüksek darbe dirençli polistirenin kullanım alanı geniş polimer malzeme olduklarını düşünerek akış özellikleri hakkında araştırmalar yapmışlardır. Ekstruderlerdeki akış özelliklerini tanımlamak için hem rijit polimer özelliğindeki polistiren hem de kauçuk gibi esnek polimer özelliğindeki darbe dirençli polistiren kullanılmışlardır.

Ekstruderlerde polimerin akış davranışları, hem dış faktörler olan basınç, akış oranı, sıcaklık ve kanal geometrisi (giriş açısı, daralma oranı, uzunluk çap oranı, seçilen kanalın şekli) gibi dış faktörler hem de iç faktörlerden olan moleküler zincir yapısı, moleküler ağırlık, moleküler ağırlık dağılımı ve malzemenin formülünden etkilenir. Mikroeolojik görüş olarak akış, moleküller birbiri içerisine kaydığı zaman meydana gelir ve kolay akış moleküler zincirlerin hareketlerine bağlıdır (LIANG and NESS 1999).

MFI , ASTM D1238 standart uygulamasına göre bir kılcal kanallı erime viskometresi kullanılarak ölçülür. MFI Şekil 3.14'de şematik olarak gösterilmiştir. Zwick marka 4105 model erime akış indeks deney cihazı kullanılmıştır. Hem kristalin hem de YDDPS için deneyler 200 [°C] ve 2.16 [kg] yükte gerçekleştirilmiştir. 20 [mm] ön ısıtma batma derinliği, 116 [mm] malzeme alma mesafesinden sonra belirli aralıklarla üç adet numune 240 [s] bekleme süresi içinde alınmıştır ve değerler [g/10dk] olarak ifade edilmiştir.

Polimerin MFI' in azalması, çapraz bağların belirtisidir ve genellikle gama radyasyon sonuçları veya ekstrüzyon gibi erime prosesleri esnasında gözlenir. Moleküler ağırlığın azalmasına sebep zincir kopması, MFI' nin artması ile ilişkilidir.



Şekil 3.14. Erime akış test cihazının şematik gösterimi

3.4.6. Sertlik deneyleri

3.4.6.1 Shore D metodu

Shore D metodu kullanılarak sertlik ölçümü yapılmıştır. Bu yöntemde, belirli şartlarda maddeye bastırılan belirli bir ucun batma miktarı ölçülür. Sertlik batma miktarı ile ters orantılıdır ve maddenin elastiklik modülü ile viskoelastik özelliklerine bağlıdır. Değişik tip durometre ile elde edilen sonuçlarla diğer sertlik ölçme cihazıyla elde edilen sonuçlar arasında direkt bir bağıntı kurulamaz.



Şekil 3.15. Shore D sertlik ölçüm noktaları

TS 1181 (1999) ve ASTM D 1706 numaralı standart göz önünde tutularak gerçekleştirilen sertlik deneyleri, Zwick 3100 marka Tip D sertlik (Shore D) ölçen durometre ile gerçekleştirilmiştir. Homojen bir sertlik ölçümü elde etmek için, Shore D sertlik değerleri çentik darbe numunesinin Şekil 3.15' de gösterilen noktalarından, hep aynı geniş yüzeyinden ve bu yüzeyin tam ortasından okunmuştur.

3.4.6.2. Rockwell-R sertlik metodu

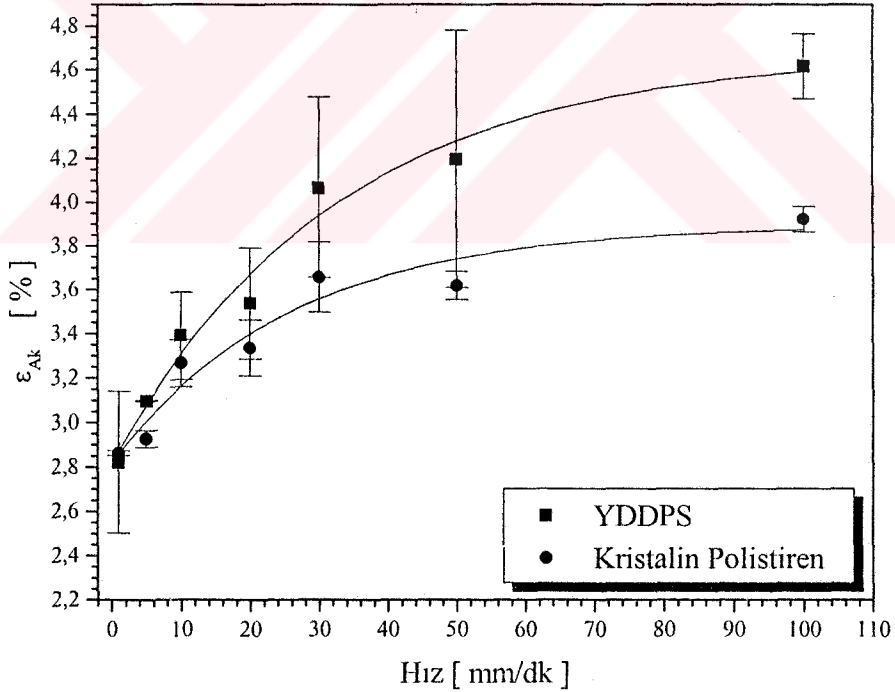
Rockwell-R sertliklerinin ölçümünde Brooks marka universal sertlik ölçme makinesi kullanılarak ASTM D785 standardına göre skala seçilerek 12,7 mm (½ inch) çapında çelik bilye ve 10 kg ön yük, 50 kg ana yük, toplamda 60 kg yük uygulanmıştır.

BÖLÜM 4.DENEY SONUÇLARI

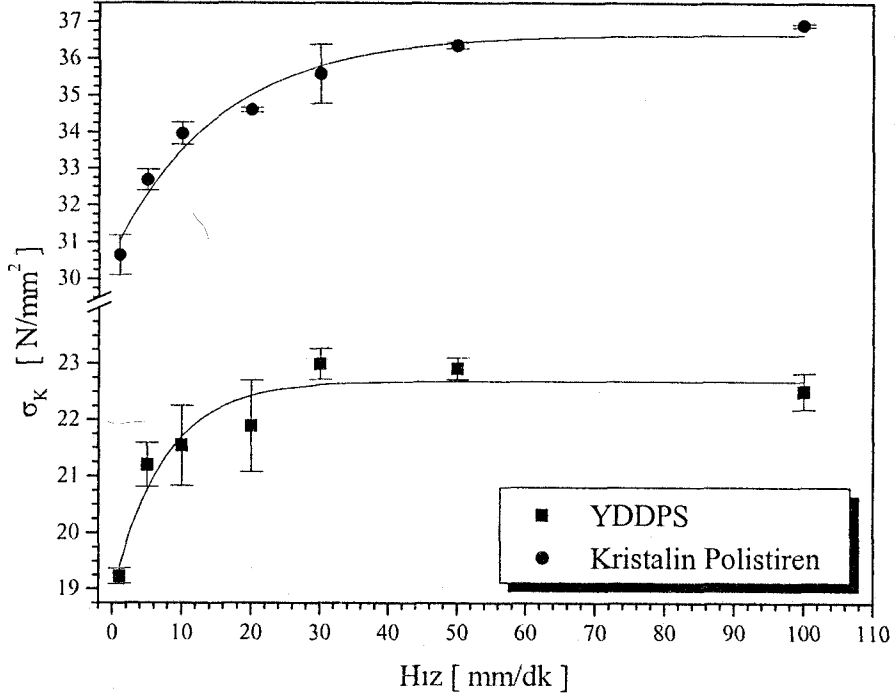
4.1 YDDPS ve Kristalin Polistirene Deneysel Parametrelerinin Etkileri

4.1.1 Farklı hızlarda yapılan çekme deney sonuçlarındaki değişiklikler

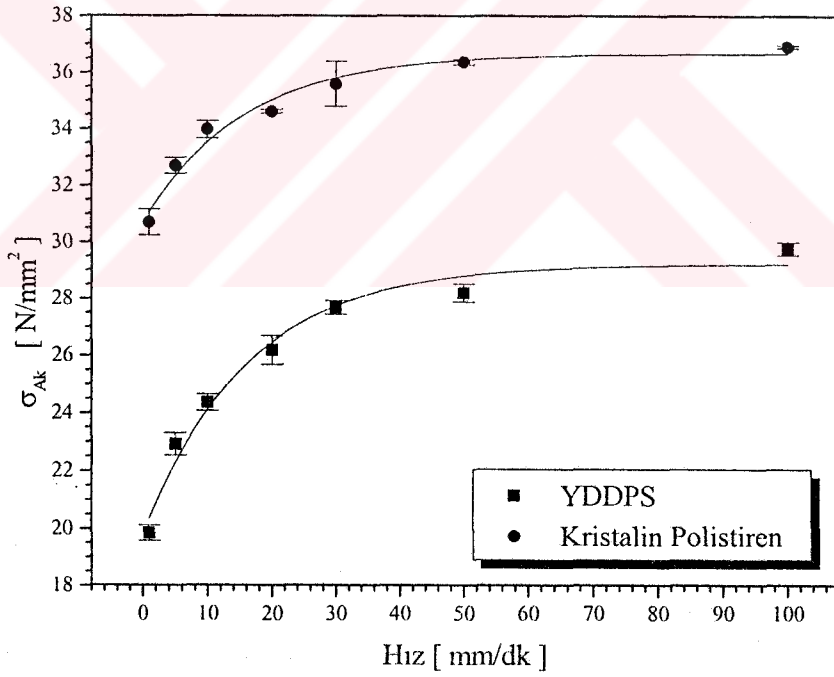
Şekil 4.1' de görüldüğü üzere çekme hızı artışıyla % akma uzama her iki malzemede de artmıştır. Çekme hızı 1 mm/dk için her iki malzemenin % akma uzama değerleri yaklaşık eşit iken, çekme hızının artmasıyla aradaki fark YDDPS lehine %26.5 artmaktadır.



Şekil 4.1. Çekme hızına bağlı akma uzamasının değişimi

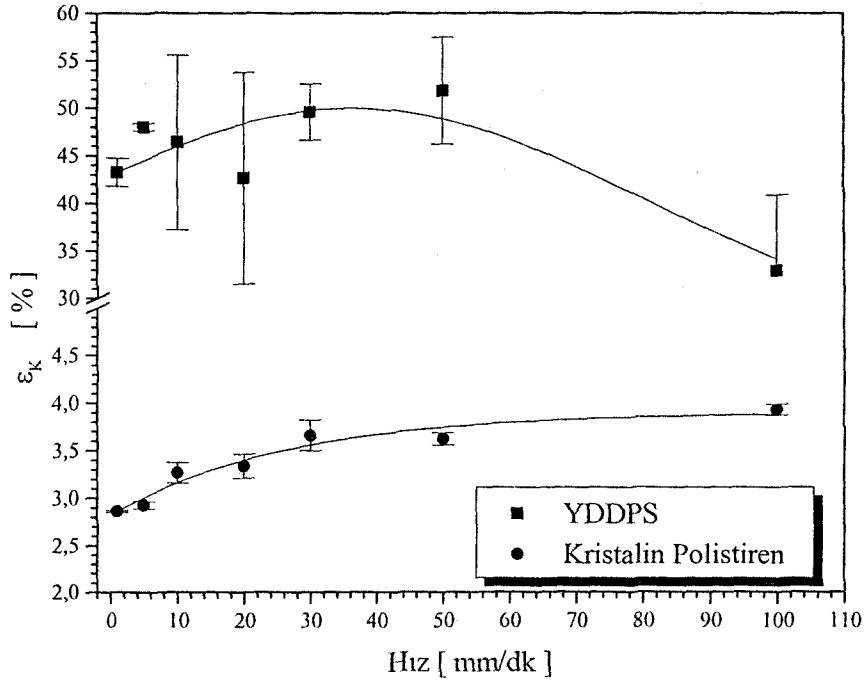


Şekil 4.2. Çekme hızına bağlı kopma gerilmesinin değişimi



Şekil 4.3. Çekme hızına bağlı akma gerilmesinin değişimi

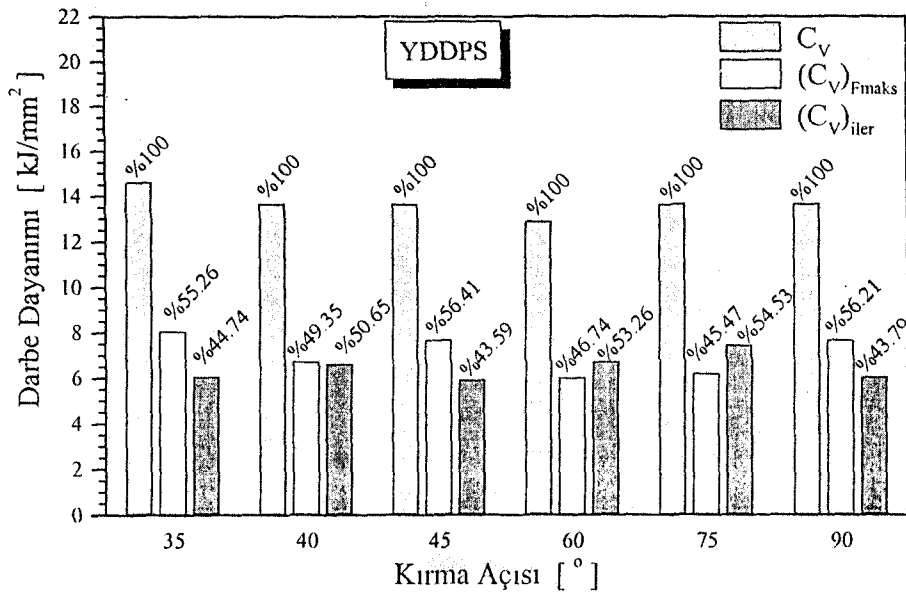
Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 de görüldüğü gibi akma gerilmesi ve kopma gerilmesi her iki malzeme için 50 mm/dk çekme hızına kadar artış göstermektedir. Ancak, daha yüksek çekme hızları için değişim görülmemiştir. Kristalin polistiren tüm çekme hızları için YDDPS ye göre daha yüksek değerlere sahiptir.



Şekil 4.4. Çekme hızına bağlı % kopma uzamasının değişimi

% kopma uzamaları incelendiğinde şekil 4.4' de gösterildiği şekilde YDDPS' nin daha yüksek kauçuk katkısından dolayı daha yüksek değerler sahip olduğu görülmüştür.

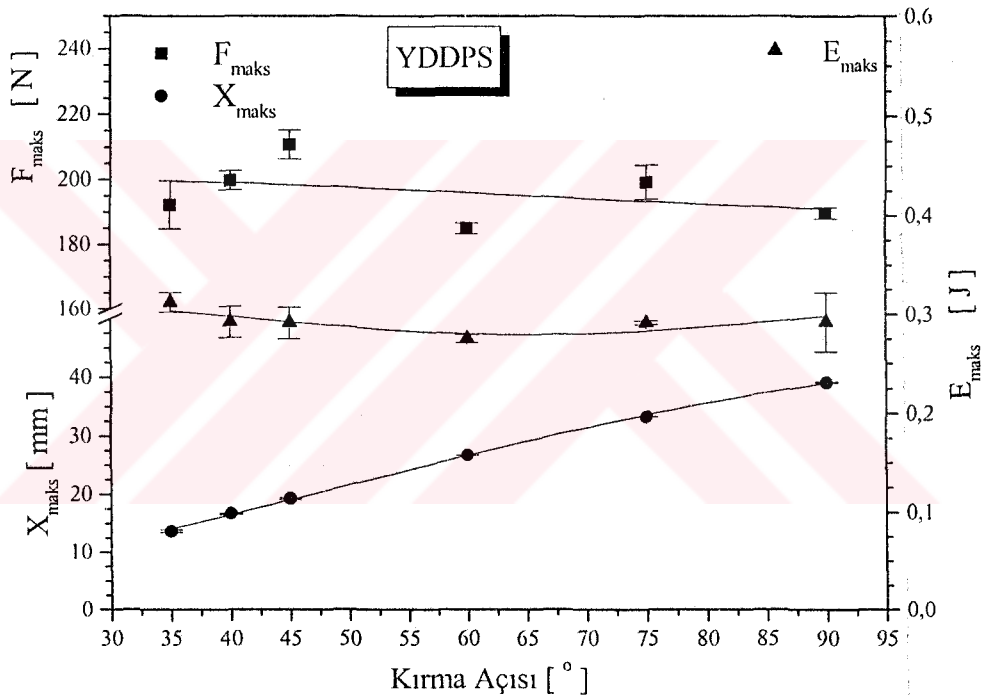
4.1.2 Farklı çekiç düşme açılarında kırma yapılan çentik darbe deneyi sonuçları



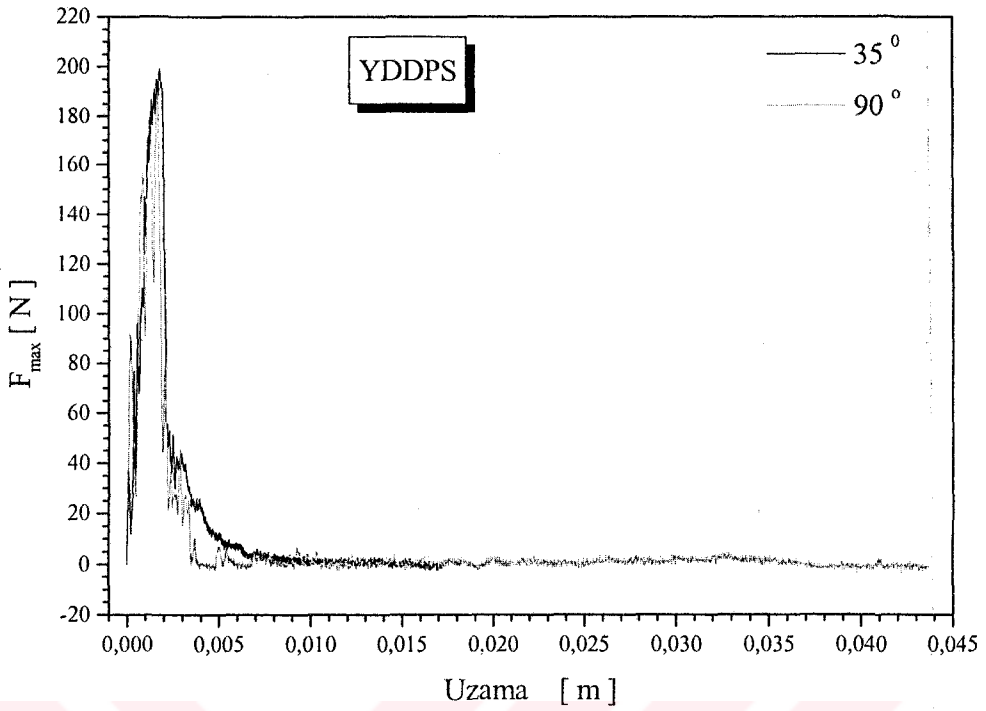
Şekil 4.5. Kırılma açısına bağlı darbe enerjilerinin değişimi

Kırma açısının artışıyla beraber darbe enerjilerinin çok az düşüş gösterdiği Şekil 4.5' de görülmüştür. Enstrümante edilmiş çentik darbe deneyinin avantajı ile enerjilerin ayrıntılı incelenmesi sonucu çatlak başlatma enerjisinin ve çatlak ilerletme enerjisinde dikkate değer bir değişim olmadığı görülmüştür.

Şekil 4.6' de çatlak başlatma kuvvetinin kırılma açısının artışı ile azaldığı görülmektedir. Aynı grafikte kırılma açısına bağlı maksimum enerjide bir değişiklik tespit edilememiştir. Kopmaya kadar olan şekil değişimi (X_{maks}) miktarında artış olduğu görülmüştür.

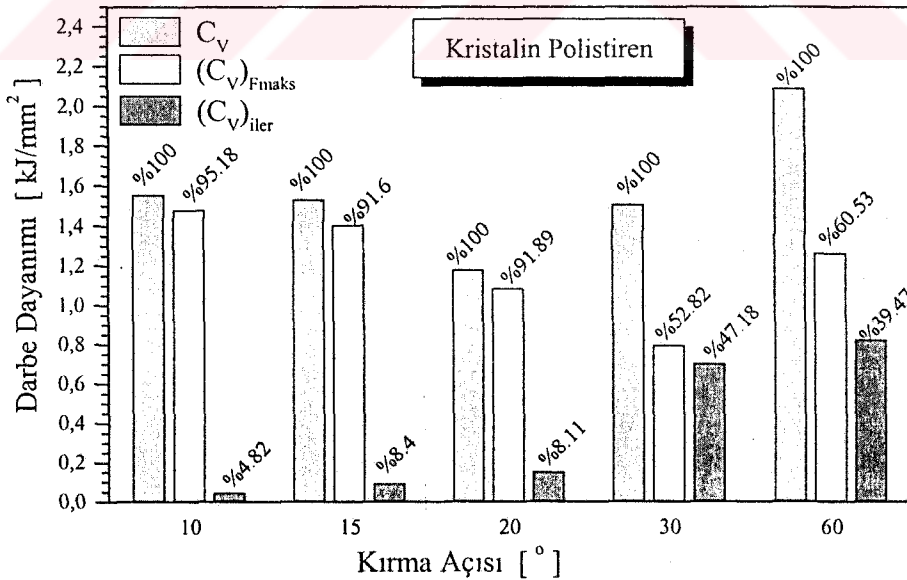


Şekil 4.6. YDDPS için kırılma açısına bağlı enstrümante edilmiş çentik darbe sonuçları

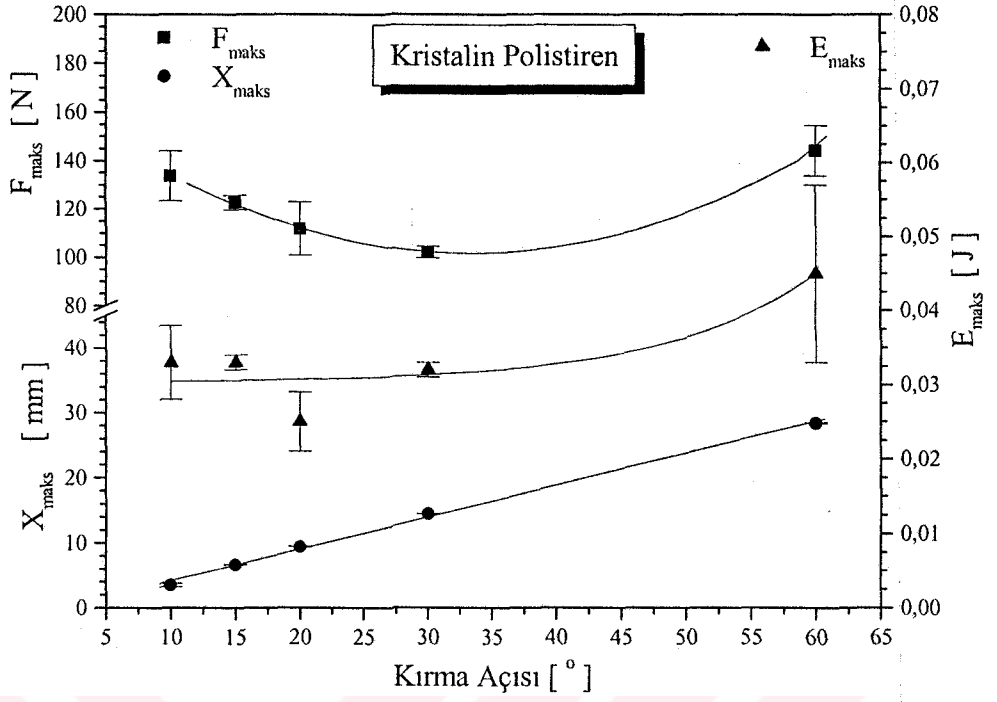


Şekil 4.7. YDDPS için farklı kırma açılarında maksimum kuvvetin değişimi

90° yüksek kırılma açıları için F_{maks} ' a kadar yüksek genlikli titreşim olduğu Şekil 4.7'de görülmektedir. Bu titreşimler doğru değerlerin elde edilmesini olumsuz etkilemektedir.

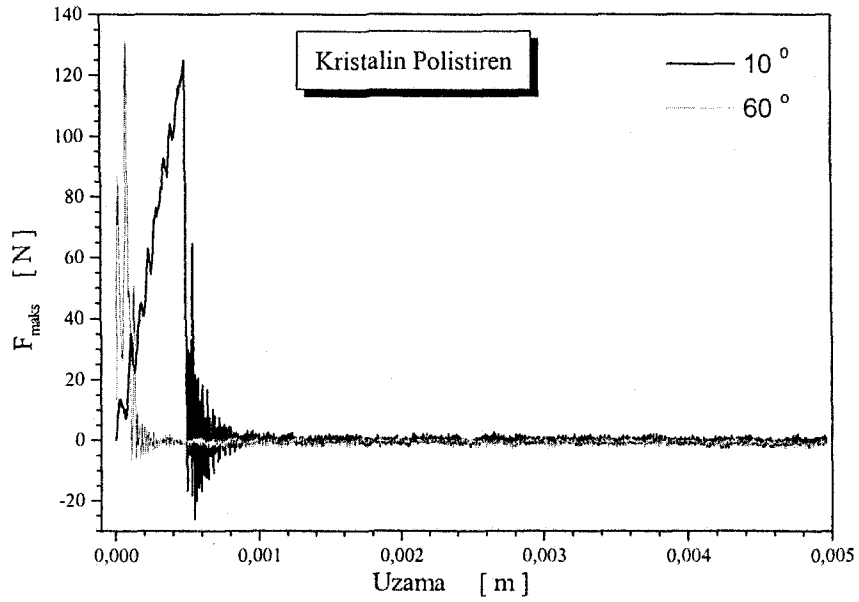


Şekil 4.8 Kristalin polistiren için farklı kırma açılarında kırılma enerjileri değişimi



Şekil 4.9. Kristalin polistiren için kırma açısına bağlı enstrümente edilmiş çentik darbe değerlerinin değişimi

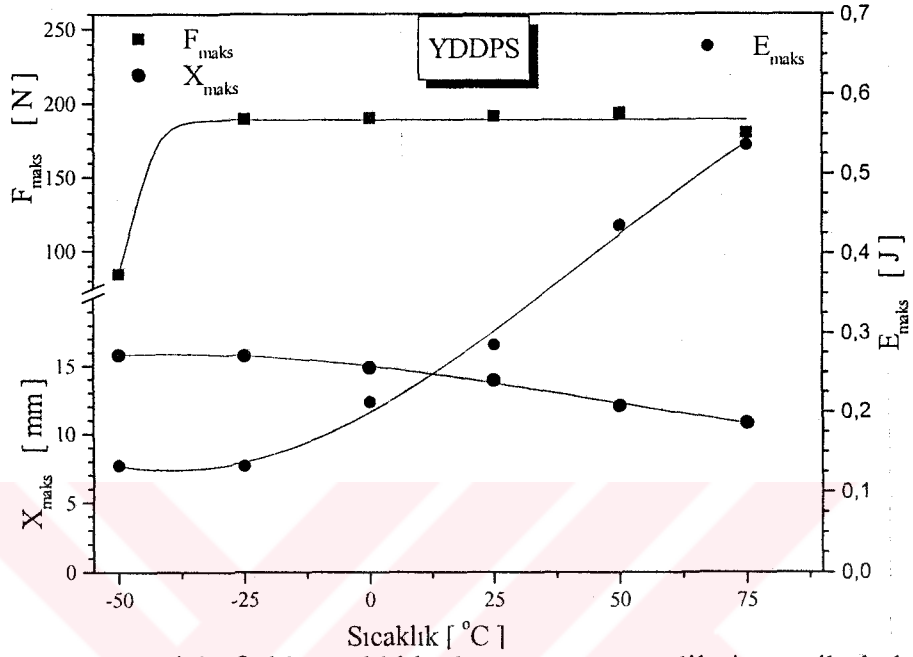
Kristalin polistiren malzeme için kırma açısının artmasıyla çatlak başlatma enerjisi %55.7 azalma ve bununla beraber çatlak ilerletme enerjisi %34.65 artış göstermektedir. Toplam kırılma enerjisinde de 30 dereceye kadar azalma bu değerden sonra ise artış görülmüştür (Şekil 4.8).



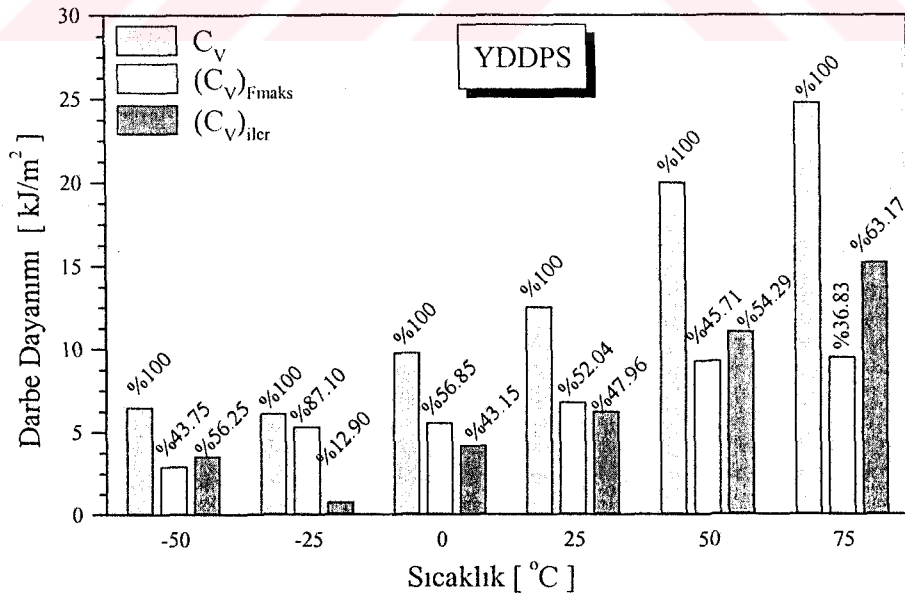
Şekil 4.10. Kristalin polistiren için farklı kırma açılarında zamana bağlı maksimum kuvvetin değişimi

4.1.3 YDDPS' nin çentik darbe deney sonuçlarına sıcaklığın etkisi

Şekil 4.11'de tüm sıcaklık değerleri için çatlak başlatma kuvveti -25°C den sonra değişim göstermemektedir.



Şekil 4.11. YDDPS için farklı sıcaklıklarda enstrümante edilmiş çentik darbe deney değerlerindeki değişimler

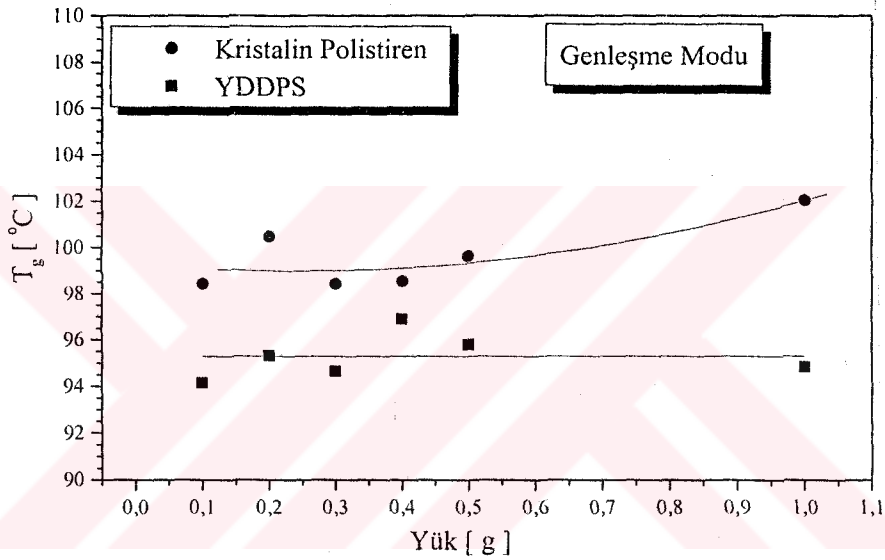


Şekil 4.12. YDDPS malzeme için sıcaklığa bağlı kırılma enerjilerindeki değişim

Şekil 4.12’de YDDPS malzeme için sıcaklığın artması ile kırılma enerjisinde artış gözlenmektedir. Enerjinin ayrıntılı incelenmesinden sıcaklık artışının çatlak başlatma enerjisini ve çatlak ilerletme enerjisinin önemli miktarlarda arttığı görülmektedir.

4.1.4 Farklı yüklerde yapılan TMA sonuçları

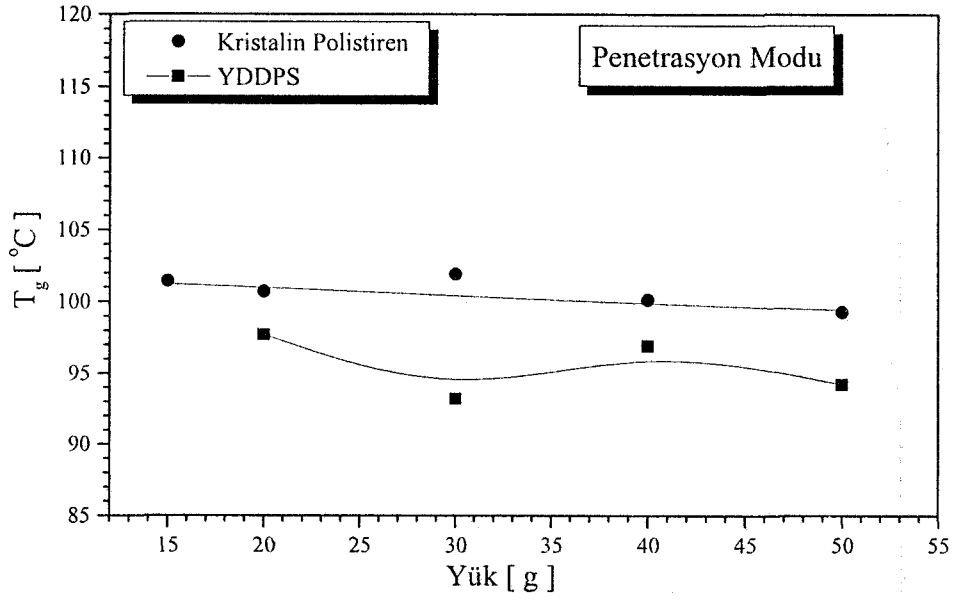
Şekil 4.13’ de farklı yüklerde genişleme modu ile yapılan TMA çalışması sonunda T_g ’deki değişim kristalin polistiren için 3.6 °C artış gösterirken, YDDPS malzeme için T_g ’de artış kaydedilmiştir.



Şekil 4.13. PS ve YDDPS için genişleme modunda farklı yüklerde T_g 'nin değişimi

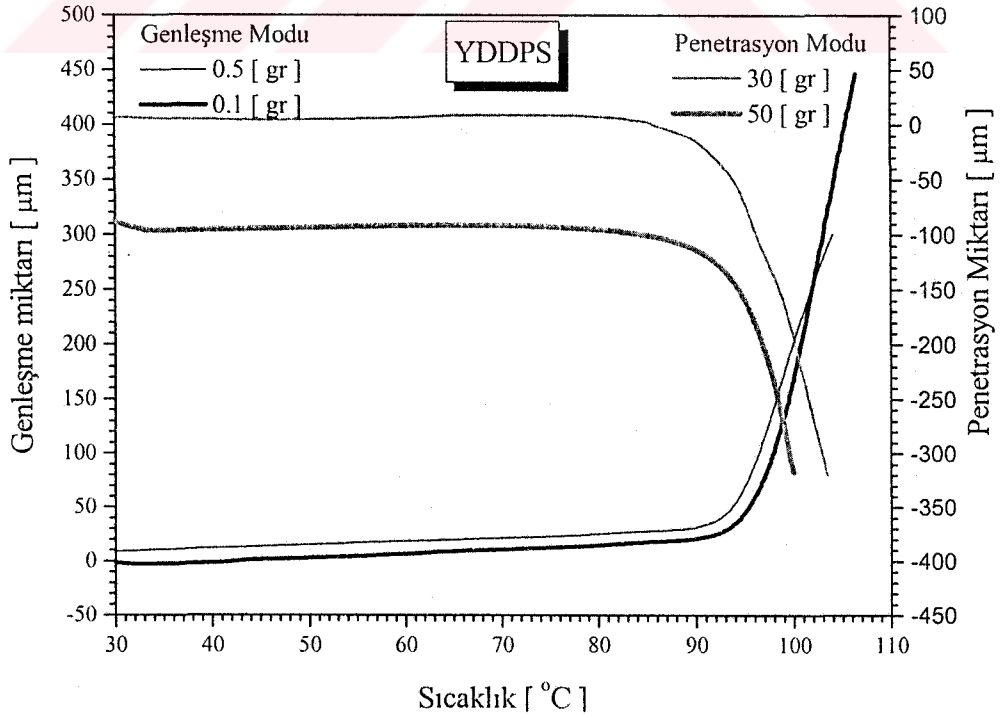
Tablo.4.1 Yüke bağlı camı geçiş sıcaklığı ve lineer termal genişleme katsayısı değerleri

		Yük (g)	T_g (°C)	Lineer Termal Genişleme Katsayısı
Genişleme Modu	YDDPS	0.1	94.15	2369.49×10^{-6} . 1/K
		0.5	95.79	2797.72×10^{-6} . 1/K
	PS	0.1	98.43	1209.77×10^{-6} . 1/K
		0.5	99.64	1459.15×10^{-6} . 1/K
Penetrasyon Modu	YDDPS	30	97.53	-2236.36×10^{-6} . 1/K
		50	94.21	-2632.97×10^{-6} . 1/K
	PS	30	100.38	-693.91×10^{-6} . 1/K
		50	99.27	-4514.94×10^{-6} . 1/K



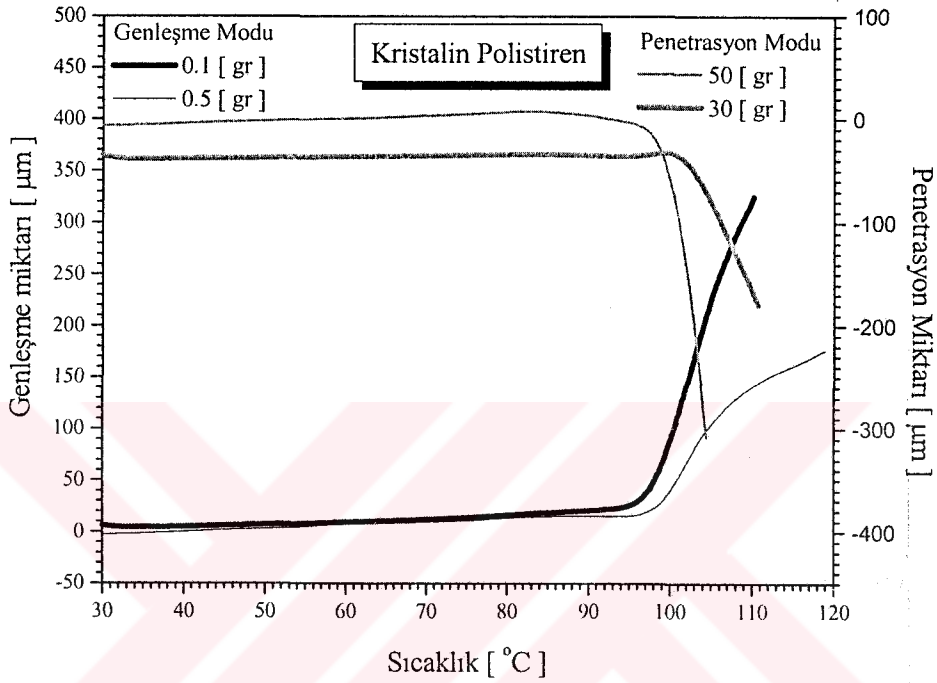
Şekil 4.14. Kristalin polistiren ve YDDPS için TMA penetrasyon modu ile farklı yüklerde T_g 'nin değişimi

Şekil 4.14'de her iki malzeme için TMA penetrasyon modu sonuçları verilmektedir. Artan yük ile kristalin polistiren malzemede T_g 'de çok az bir azalma meydana gelmektedir. Bu azalma artan yük miktarına bağlıdır. YDDPS malzemede de penetrasyon yüküne bağlı olarak T_g 'de azalma tespit edilmiştir..



Şekil 4.15. YDDPS malzeme için farklı yüklerde TMA eğrileri

Şekil 4.15 ve 4.16' de YDDPS ve PS için TMA penetrasyon ve genişleme moduna ait eğrileri verilmektedir. PS ve YDDPS malzemede genişleme modunda düşük yüklerde lineer termal genişleme katsayısı yüksek yüklere göre daha azdır. Her iki malzemenin penetrasyon modundaki lineer termal genişleme katsayısı da yük miktarı arttıkça azalmaktadır.



Şekil 4.16. Kristalin polistiren malzeme için farklı yüklerde TMA eğrileri

4.2. Soğuk Çekme ve Deneysel Parametrelere Etkisi

Kristalin Polistirende yaklaşık %0.02 (%) uzamada kırılmadan önce sadece birkaç çizgisel çatlak oluşmaktadır. Ön kırılmaya (premature fracture) karşı dayanıklılık sağlayan, kauçuk parçacıkları düşük gerilmelerde çatlak başlatmaz, aynı zamanda uzar ve çatlama matrislerde de deforme olur. Kauçukların performansları için hem fonksiyonel olarak hem de kırılma polimerleri toklaştırma kabiliyetleri vardır.

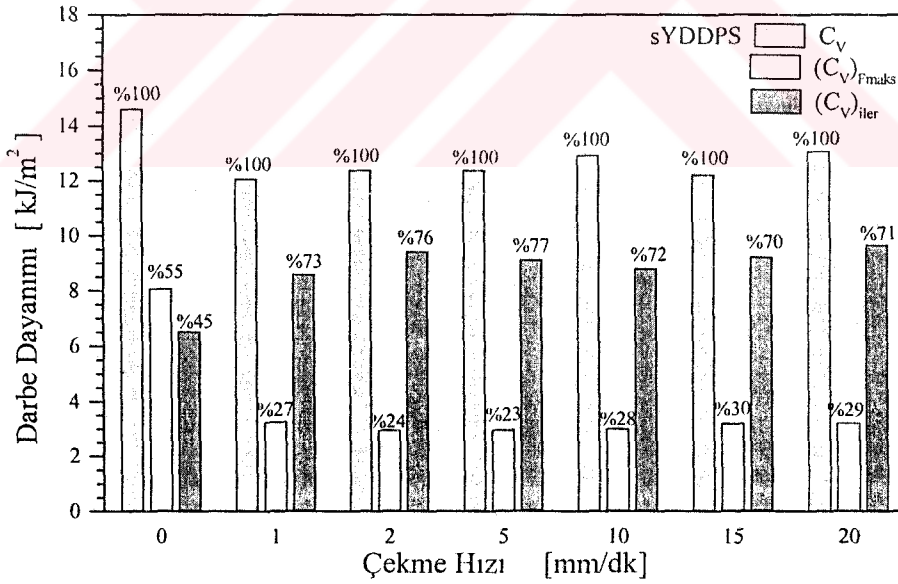
Bölüm 3.3.1' de belirtilen deney şartları ve programına göre YDDPS malzemeye mekanik çekme ile sağlanan yönlendirmenin mekanik ve termal özelliklere etkisi araştırılmıştır. YDDPS için çekme test numunesinin farklı çekme hızları ve çekme miktarları için boyun verme bölgesini incelenmiştir. Test esnasında meydana gelen gerilme beyazlaşması (stress whitening) ve kayda değer bir sıcaklık artışı da gözlenmiştir.

4.2.1 Soğuk çekme hızının mekanik ve termal özelliklere etkisi

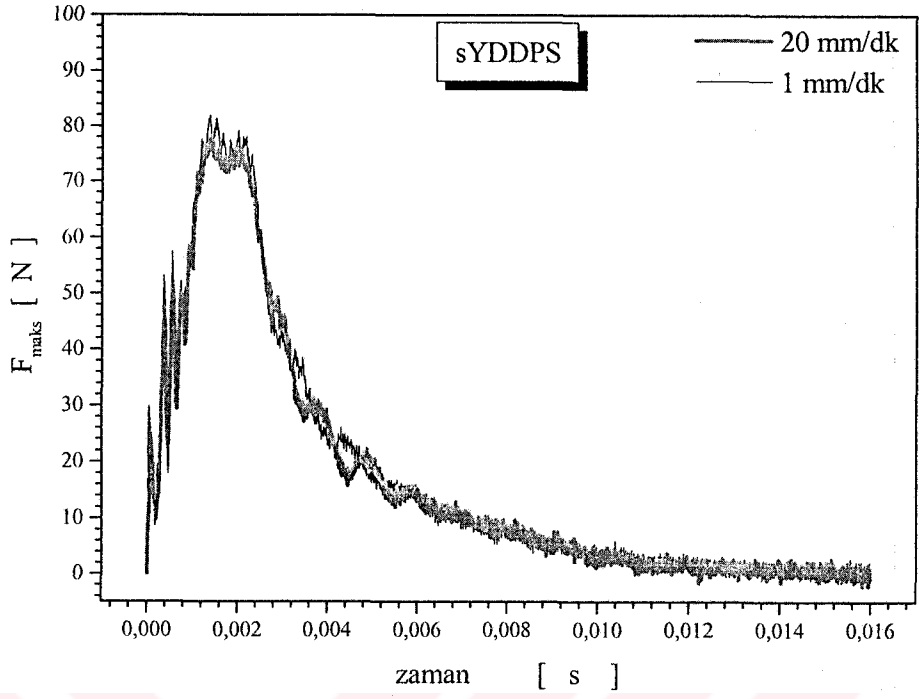
4.2.1.1 Charpy çentik darbe deney sonuçları

YDDPS malzemede farklı çekme hızı kullanılmasının malzemenin kırılma enerjilerindeki değişiklikler Şekil 4.17' de gösterilmiştir. Enstrümanle çentik darbe cihazıyla ayrıntılı olarak kırılma enerjisi incelenmiş ve çekme hızının çatlak başlatma ve çatlak ilerletme enerjilerinde kayda değer bir değişikliğe sebep olmadığı anlaşılmıştır. Fakat YDDPS malzemeyi çekme yapmak çekilmemiş malzemeye göre kırılma enerjisinde ortalama % 15 bir düşüşe sebep olmaktadır. sYDDPS (soğuk çekilmiş yüksek darbe dirençli polistiren) malzemede, çatlak başlatma enerjisinde % 60.35 azalma ve bunun yanı sıra çatlak ilerletme enerjisi %25.65 artış meydana gelmektedir.

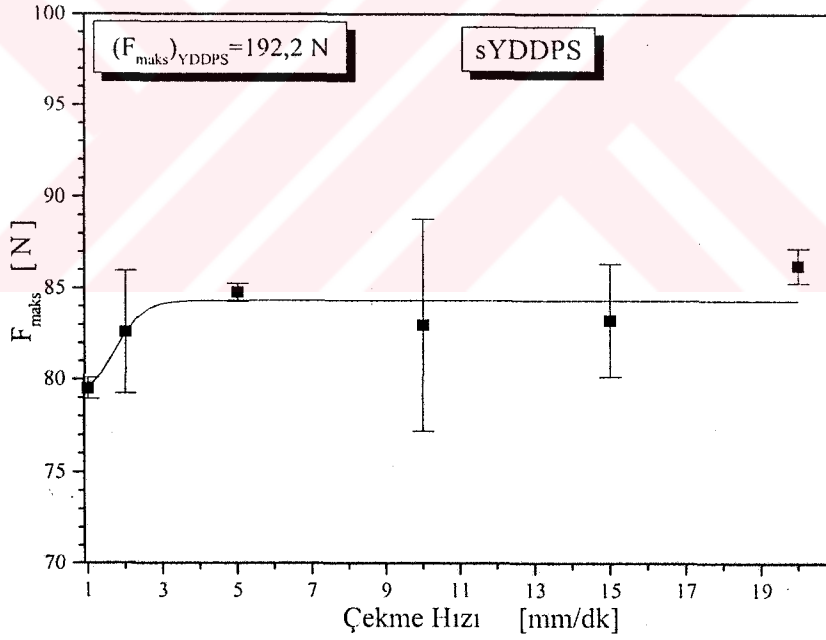
Şekil 4.18' da 1 mm/dk hızla ve 20 mm/dk hızla çekilmiş malzemelerin F_{maks} eğrilerinde dikkate değer bir değişiklik olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.17. Çekme hızına bağlı kırılma enerjisinin, çatlak başlatma enerjisinin ve çatlak ilerletme enerjisinin değişimi

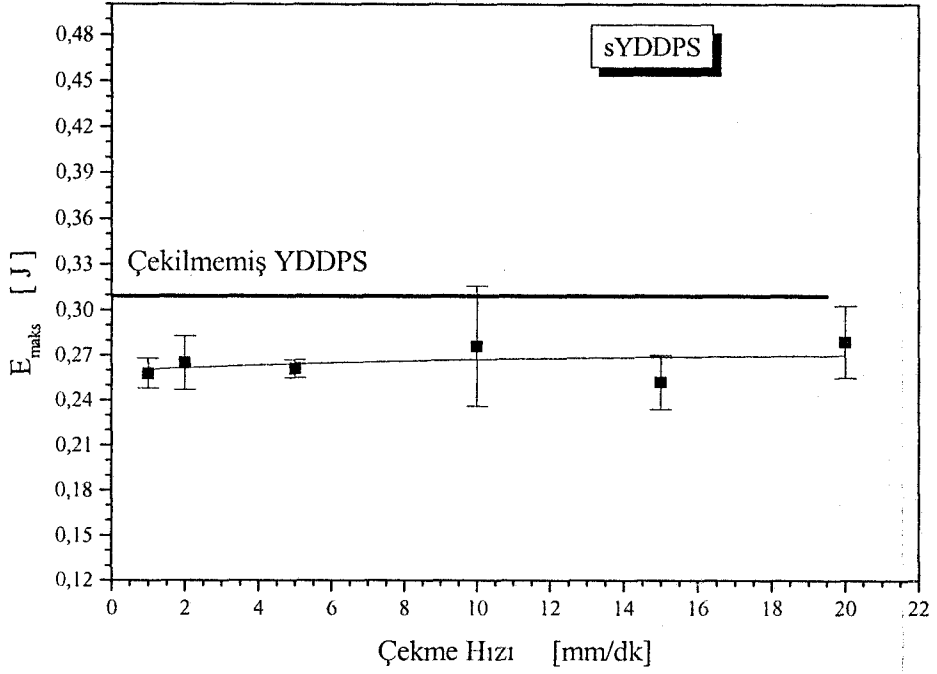


Şekil 4.18. Çekme hızına bağlı kuvvet zaman eğrisi



Şekil 4.19. Çekme hızına bağlı maksimum kuvvetin değişimi

Şekil 4.19' da farklı hızlarda ve eşit % 16 uzama miktarı için soğuk çekme yapılan YDDPS malzemenin kırılması için gerekli olan maksimum kuvvetin çekilmemiş malzemeye göre daha düşük olduğu görülmektedir. 5mm/dk çekme hızına kadar maksimum kuvvet artarken, bu çekme hızından sonraki hızlar maksimum kuvveti önemli derecede etkilememektedir.



Şekil 4.20. Çekme hızına bağlı maksimum enerjinin değişimi

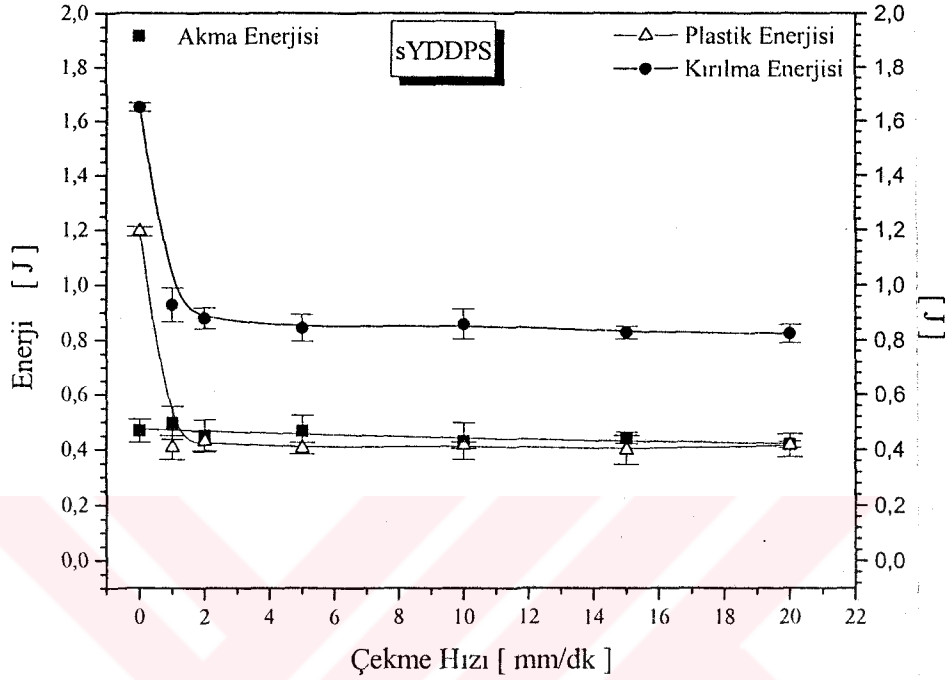
Şekil 4.20' de çekme yapılmamış YDDPS malzemenin çekme yapılmış malzemeye göre daha yüksek maksimum enerjiye sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca çekme hızı arttıkça malzemenin kırılma enerjisinde %7.5 artış meydana geldiği tespit edilmiştir.

4.2.1.2 Üç nokta eğme deneyi sonuçları

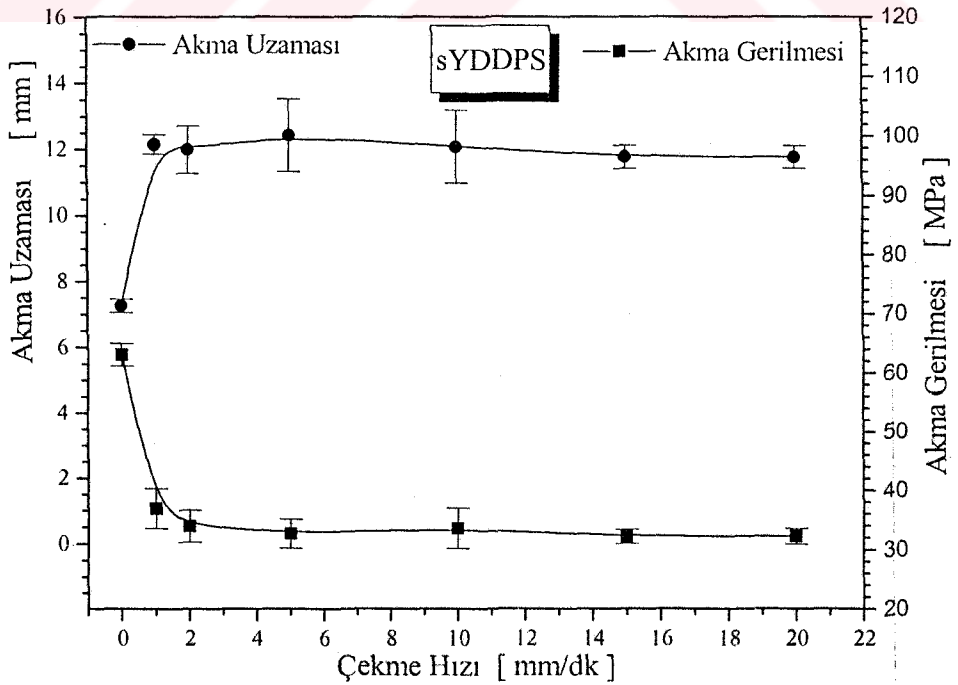
Şekil 4.21' de 1 mm/dk hızla çekme yapılan YDDPS malzemenin akma enerjisini çekilmemiş YDDPS malzemeye göre % 5,6 artırmıştır. Fakat çekme hızının artması ile akma enerjisinde azalma meydana gelmiştir. 1 mm/dk hızla çekilmiş malzemenin kırılma enerjisinin çekilmemiş malzemeye göre %43.79 daha azalmıştır. Çekme hızı arttıkça kırılma enerjisinin azaldığı tespit edilmiştir.

Şekil 4.22 ' de 1 mm/dk hızla çekilmiş YDDPS malzemenin akma gerilmesi değerlerinde çekilmemiş malzemeye göre %41.44 azalma tespit edilmiştir. 1 mm/dk hızla çekilmiş malzeme 20mm/dk hızla çekilmiş malzemeye göre %12.85 daha az akma gerilmesine sahiptir. Akma gerilmesinin tersine akma uzama değerleri artmaktadır. 1 mm/dk hızla çekilmiş YDDPS malzemenin akma uzaması çekilmemiş

malzemeye göre % 40.44 daha yüksektir. Fakat artan çekme hızıyla akma uzamasında çok az miktarda azalma kaydedilmiştir.

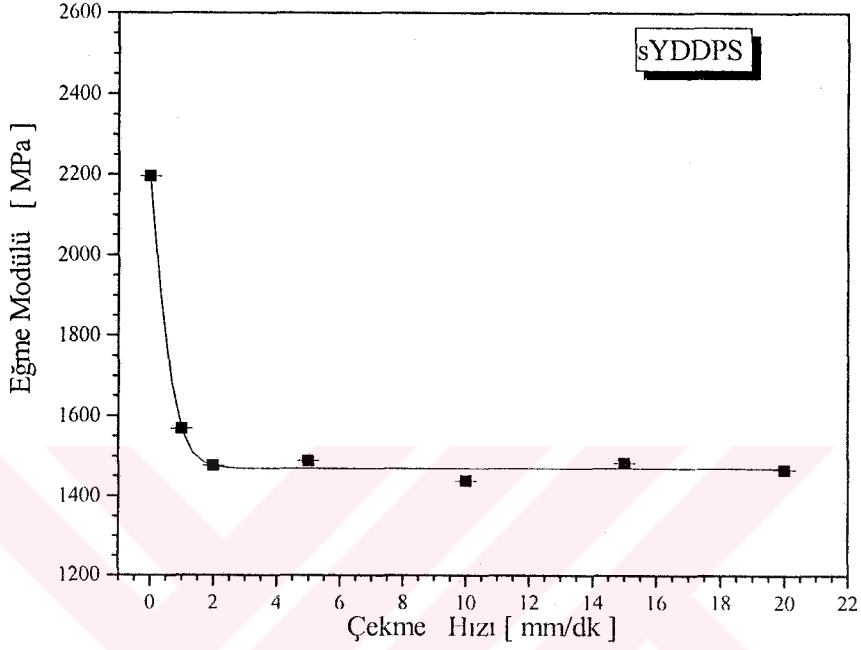


Şekil 4.21. Çekme hızına bağlı akma ve kırılma enerjilerinin değişimi

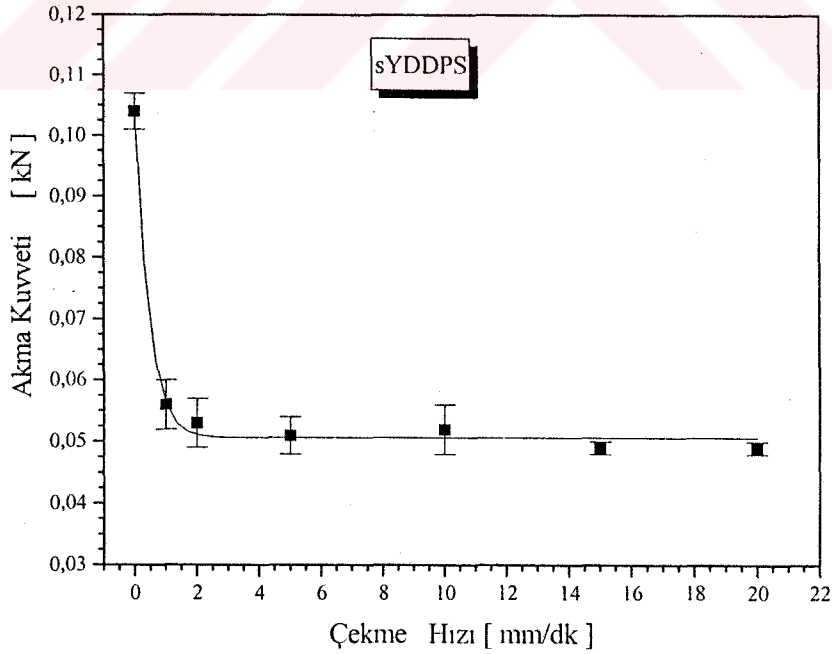


Şekil 4.22. Çekme hızına bağlı akma uzaması ve akma gerilmesinin değişimi

Şekil 4.23' de sYDDPS malzemenin YDDPS malzemeye göre eğme modülü değerlerinin önemli miktarda azaldığı görülmektedir. Düşük hızlarda çekme yapılmış malzemenin yüksek hızlarda çekme yapılmış malzemelere göre daha düşük eğme modül değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir.



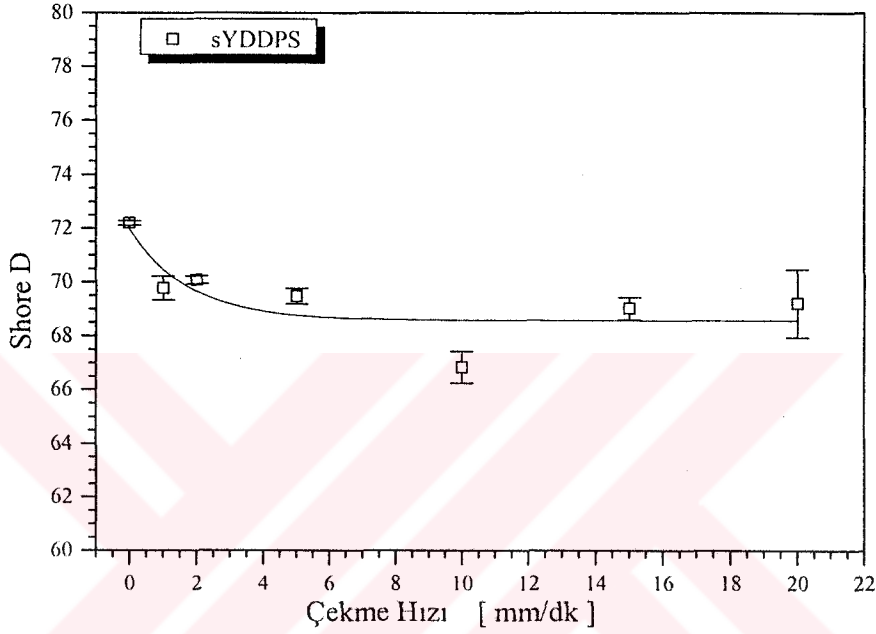
Şekil 4.23. Çekme hızını eğme modülüne etkisi



Şekil 4.24. Çekme hızına bağlı akma kuvvetinin değişimi

Çekilmiş malzemenin akma kuvveti çekilmemiş malzemelere göre daha düşük değerlere sahip olduğu Şekil 4.24' da görülmektedir. Yine düşük hızlarda çekilmiş malzemenin akma kuvveti yüksek hızlarda çekilmiş malzemeye göre daha yüksektir.

4.2.1.3 Sertlik deneyi sonuçları

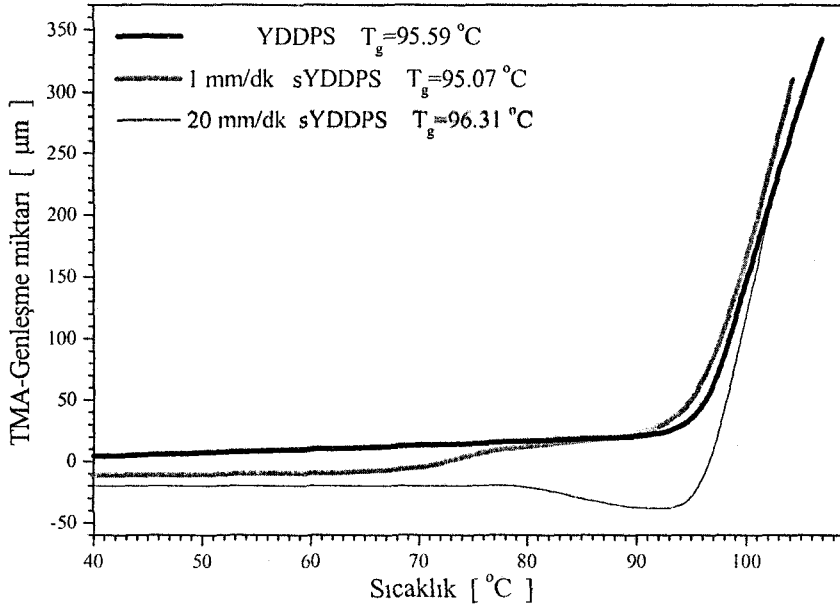


Şekil 4.25. Çekme hızına bağlı serlik değerlerindeki değişim

Bölüm 3.4.6' da belirtilen şekilde çentik darbe numunesinin orta noktasından ölçüm yapılmıştır. sYDDPS malzemenin serlik değerleri YDDPS malzemeye göre daha düşük çıktığı tespit edilmiştir. Çekme hızının sertlik değerlerini çok fazla etkilemediği Şekil 4.25' de görülmektedir.

4.2.1.4 TMA deneyi sonuçları

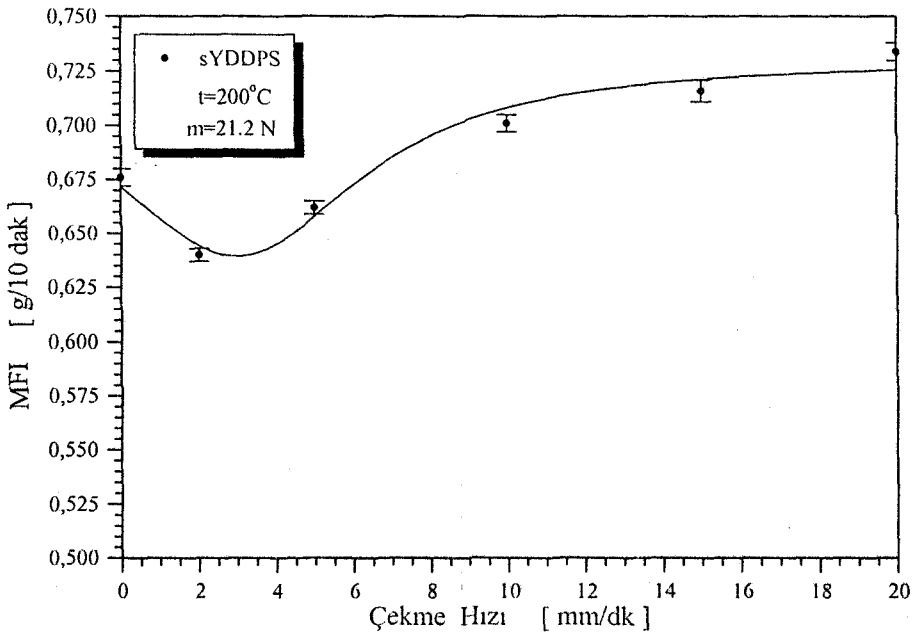
sYDDPS malzemenin TMA genişleme deneylerinin karakteristiği YDDPS malzemeye göre farklılık göstermektedir. Çekme hızlarında kademeli olarak genişleme miktarı meydana geldiği Şekil 4.26' de görülmektedir. Çekme hızına bağlı TMA genişleme modunda T_g ' de kayda değer bir değişiklik tespit edilmemiştir.



Şekil 4.26. Farklı hızlarda soğuk çekilmiş YDDPS malzemenin genişleme miktarının sıcaklığa bağlı değişimi

4.2.1.5 Erime akış indeksi (MFI) sonuçları

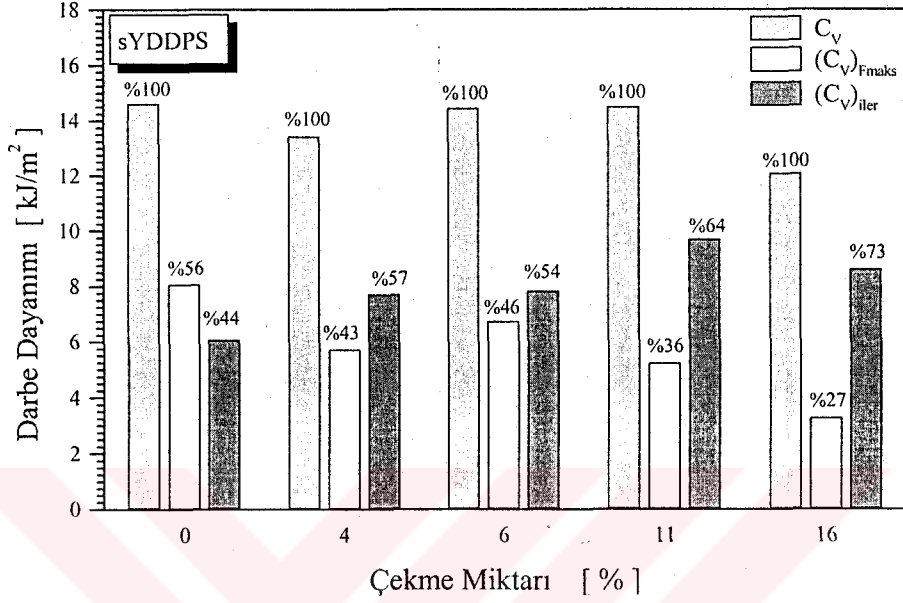
YDDPS malzemeni düşük hızlarda sYDDPS malzemeye göre erime akış indeksi değerlerinde azalma Şekil 4.27' de görülmektedir. Düşük hızlarda çekilmiş malzemenin akma direnci yüksek hızlarda çekilmiş malzemeye göre daha büyüktür. Dolayısıyla molekül ağırlığının da daha büyük olacağı tahmin edilmektedir.



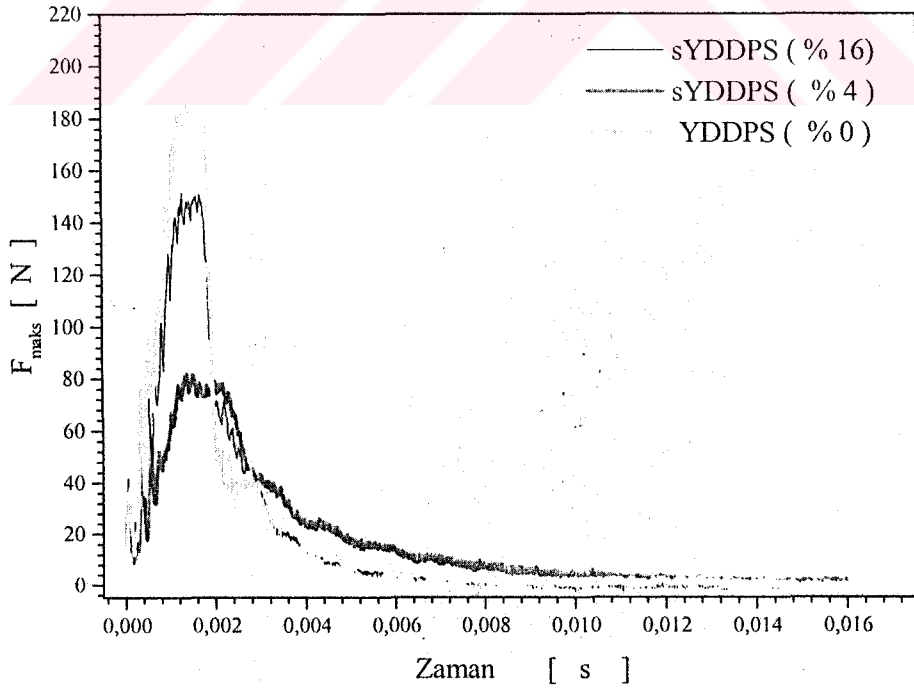
Şekil 4.27. Çekme hızına bağlı erime akış indeksi değerlerinin değişimi

4.2.2 Soğuk çekme miktarının mekanik ve termal özelliklere etkisi

4.2.2.1 Charpy çentik darbe deneyi sonuçları



Şekil 4.28 Farklı miktarda soğuk çekme yapılmış YDDPS malzemenin kırılma enerjilerindeki değişimler

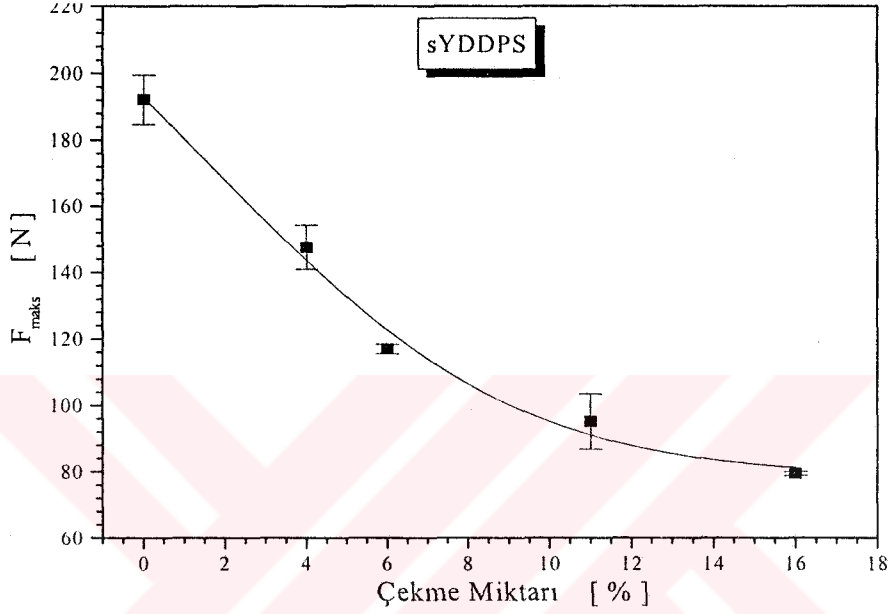


Şekil 4.29 Farklı soğuk çekme miktarlarının kuvvet zaman eğrileri

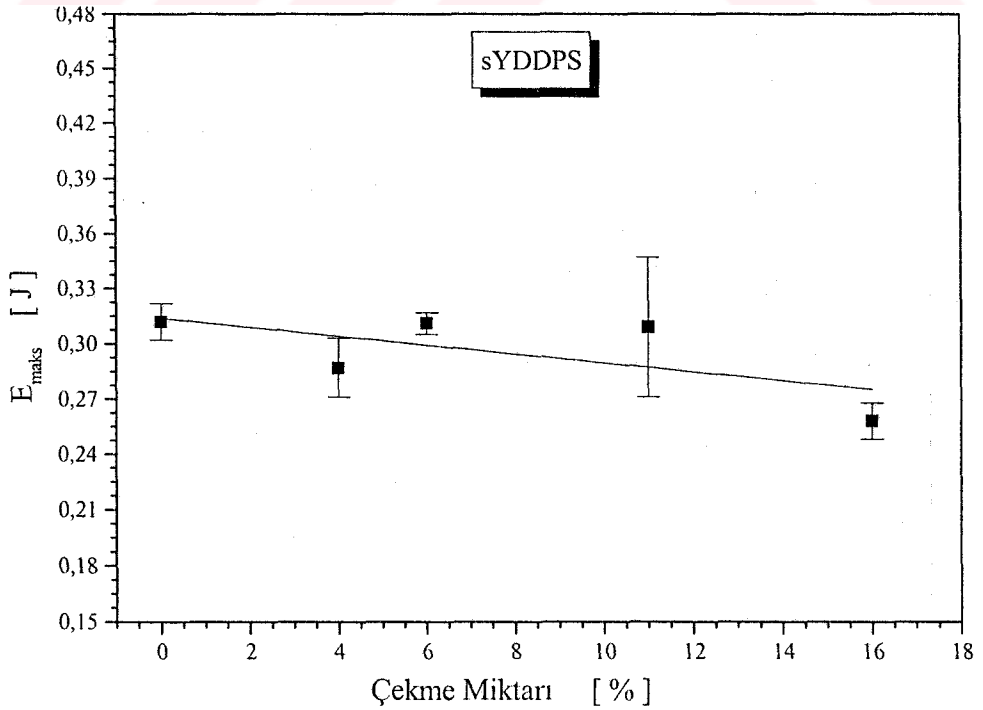
YDDPS malzemeye nazaran sYDDPS malzemelerin tüm çekme miktarlarında kırılma enerjileri azalma eğilimi göstermiştir. sYDDPS malzemenin çatlak başlatma

enerjisi yönlenme miktarı artıkça azalmaktadır. Fakat çatlak ilerletme enerjisinin çekme miktarı artıkça arttığı Şekil 4.28’ da görülmektedir.

Şekil 4.29 ve 4.30’ den görüldüğü gibi çekme miktarı artıkça maksimum kuvvette %58.64’ e varan bir azalma meydana gelmektedir.



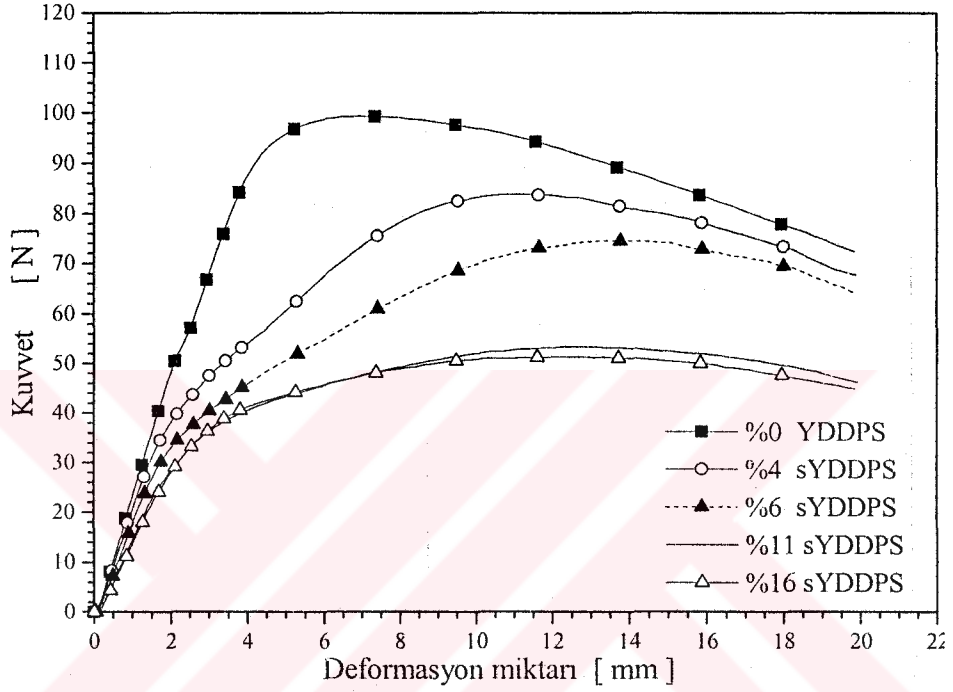
Şekil 4.30. Farklı çekme miktarlarının maksimum kuvvette etkisi



Şekil 4.31. Çekme miktarının maksimum enerjiye etkisi

Şekil 4.31' çekme miktarının artması ile maksimum enerjide azalma %17.3 meydana geldiği görülmektedir. Artan çekme miktarının moleküler yapıyı olumsuz yönde etkilediği maksimum enerji ve kuvvetteki azalma ile söylenebilir.

4.2.2.2 Üç nokta eğme deneyi sonuçları



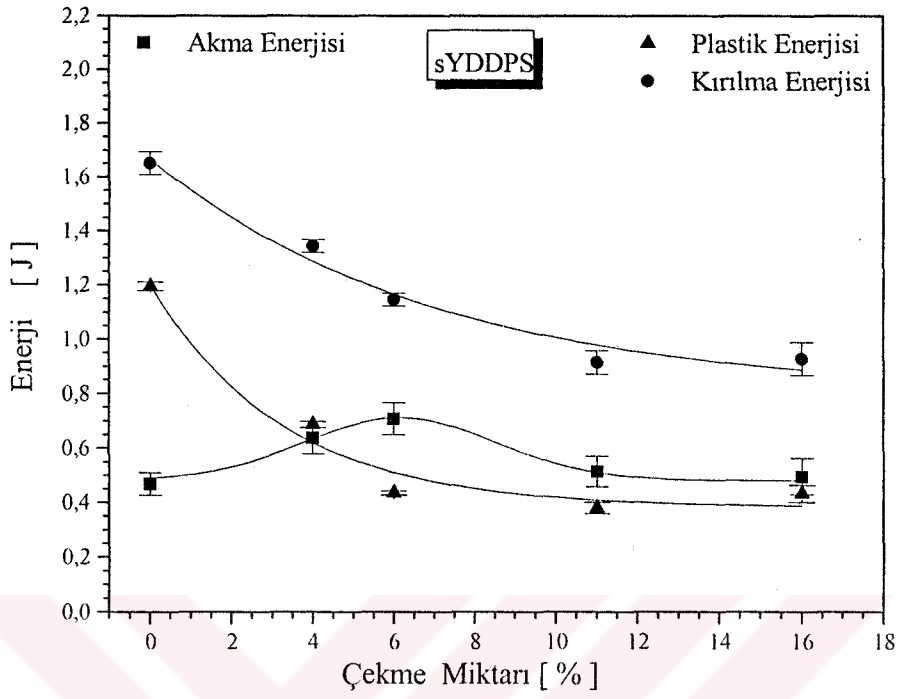
Şekil 4.32. Farklı soğuk çekme miktarlarında kuvvet ve üç nokta eğme deformasyon miktarı arasındaki ilişki

Şekil 4.32' de moleküler çekmenin sonucu olarak kuvvetin azaldığı gözlenmiştir.

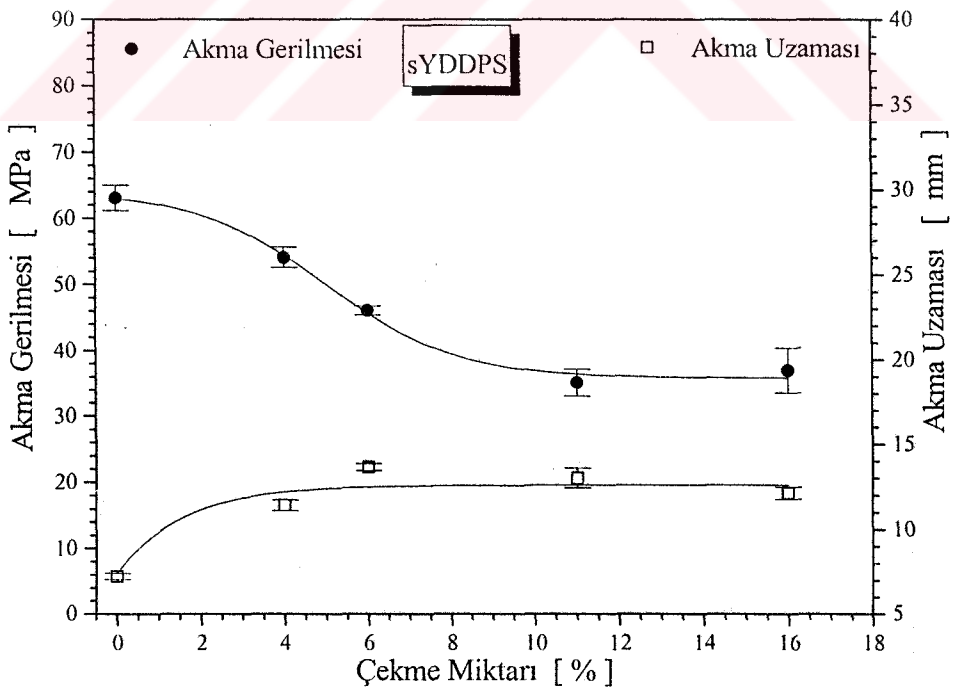
Şekil 4.33' de %6 yönlenme miktarına kadar akma enerjisinde artış ve daha yüksek yönlenmelerde azalma gözlenmiştir. Artan çekme miktarı ile akma enerjisi azalarak sabit kalmıştır. Çekilmemiş numuneye göre en yüksek çekme miktarındaki (%16) akma enerji değeri daha yüksektir. Çekilmemiş numuneye göre kırılma enerjisinde %43.8 azalma tespit edilmiştir.

Akma gerilmesi çekme miktarının yükselmesi ile azalmakta ve %11 üzerindeki çekme miktarlarında değişmediği Şekil 4.34' da görülmektedir. Bunun sebebi olarak belirli yönlenmenin üzerinde moleküler zincirlerin düzeninin birbirine çok yakın

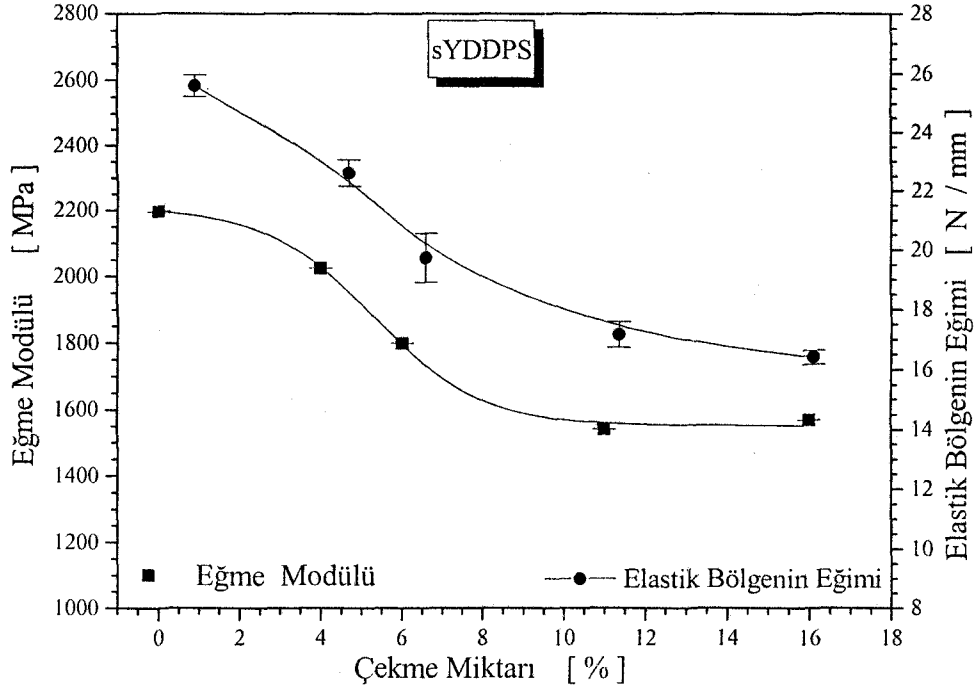
olması söylenebilir. Bu grafikte akma gerilmesi azalırken paralel olarak akma uzaması da azalmaktadır.



Şekil 4.33 Farklı soğuk çekme miktarının için akma ve kırılma enerjilerindeki değişim

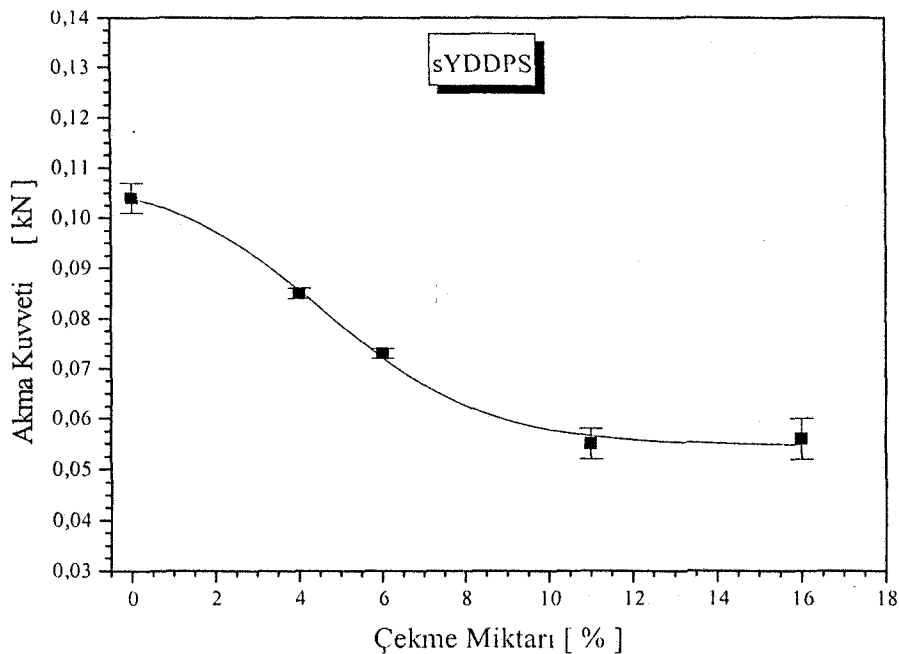


Şekil 4.34 Soğuk çekme miktarınının akma gerilmesi ve akma uzamasına etkisi



Şekil 4.35. Elastik bölgenin eğiminin ve modül değerlerinin soğuk çekme miktarına bağlı değişimi

Çekme yapılmamış malzemeye göre maksimum çekme miktarında elastik bölgenin eğiminde %35.9 azalma meydana geldiği Şekil 4.35’ de görülmektedir. Aynı grafikte verilen maksimum çekilmiş malzemenin çekilmemiş malzemeye göre eğme modül değerlerinde %28.56 azalma görülmüştür. %11 çekme miktarından daha yüksek değerlerde modül değerlerinde değişiklik kaydedilmemiştir.

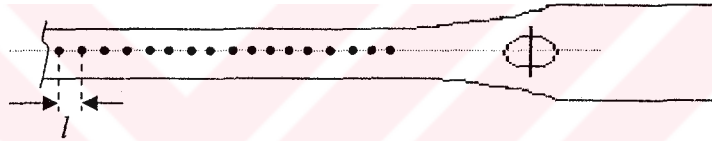


Şekil 4.36. Akma kuvvetinin soğuk çekme miktarına bağlı değişimi

Şekil 4.36' den de görüldüğü gibi, çekilmemiş malzemenin çekilmiş malzemeye göre akma kuvvetinde %46.15 azalma belirlenmiştir. Bu azalmanın büyük kısmı %11 çekme miktarlarından daha düşük çekme miktarlarında meydana gelmiştir.

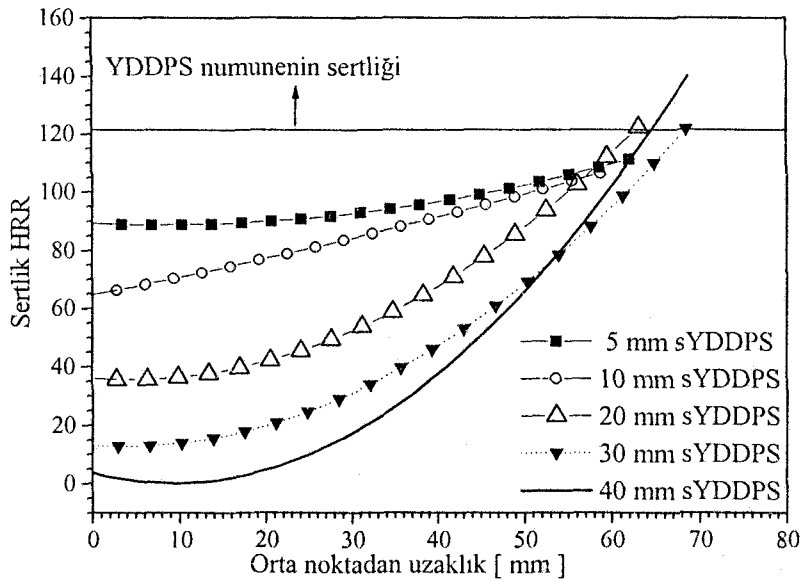
4.2.2.3 Sertlik deneyi sonuçları

Soğuk çekilmiş çekme numunesi üzerinden Şekil 4.37' de şematik olarak gösterildiği gibi $l = 4$ mm aralıklarla Rocwell R metodu ile sertlik ölçümü yapılmıştır. Soğuk çekilmemiş numune soğuk çekilmiş numunelere göre daha uniform bir sertlik gösterirken , soğuk çekilmiş numunelerde bunun tersi olmuştur. Moleküler çekmenin etkisi orta noktadan uzaklaştıkça azaldığı Şekil 4.38 tespit edilmiştir. Çekme miktarı arttıkça sertlik değerlerinde önemli düşüşler tespit edilmiştir.

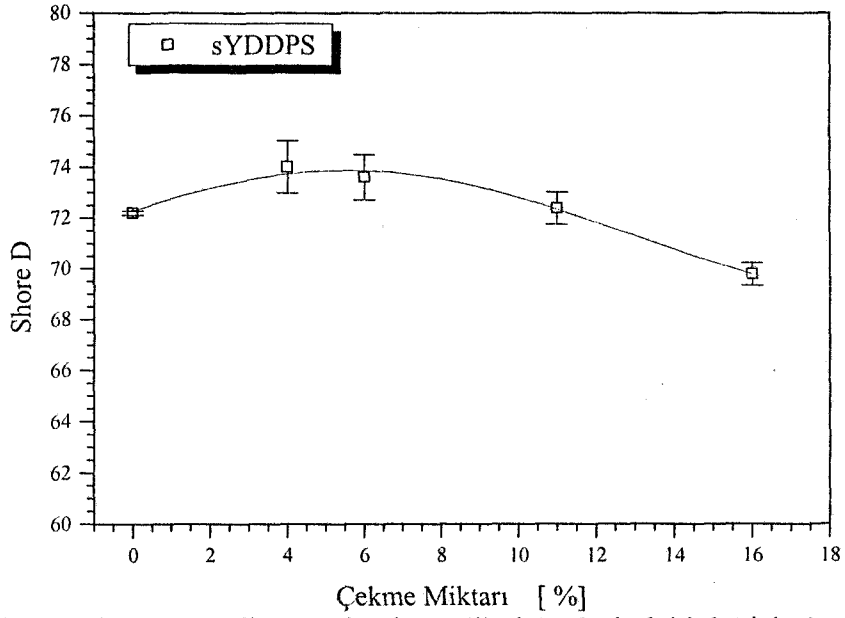


Şekil 4.37 Çekme numunesi üzerindeki sertlik ölçüm noktaları

Şekil 4.38'a benzer olarak çekilmiş malzemenin orta noktalarından ölçülen Shore D sertlik değerlerinin değişimi Şekil 4.39' da verilmektedir. Bu yöntemle düşük çekme miktarlarında sertlik değeri az miktarda artmasına rağmen yüksek çekme miktarlarında sertlik değerleri azalma göstermiştir.



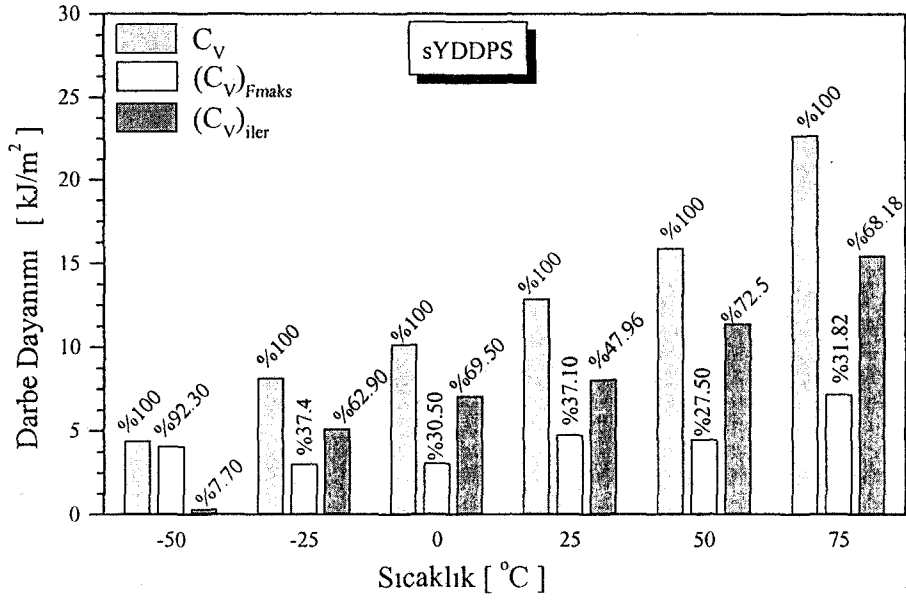
Şekil 4.38 Farklı miktarlarda soğuk çekilmiş YDDPS malzemenin sertlik dağılımı



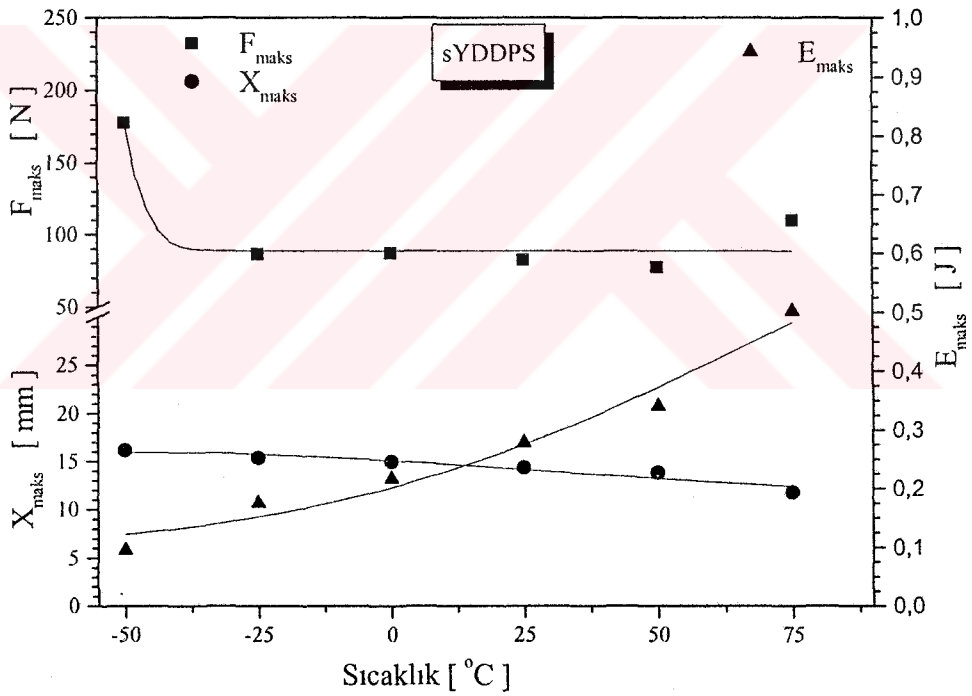
Şekil 4.39. Soğuk çekme miktarına bağlı sertlik değerlerindeki değişimler

4.2.2.4 sYDDPS' nin çentik darbe deneyi sonuçlarına sıcaklığın etkisi

1 mm/dk çekme hızında ve %16 çekilmiş YDDPS malzemeye çeşitli sıcaklıklarda charpy çentik darbe deneyi yapılmıştır. Bu deney yöntemi ile camı geçiş sıcaklığına yakın sıcaklıklarda deney ortamı sağlanamadığı için camı geçiş sıcaklığı tespit edilememiştir. Fakat enstrümanente çentik darbe cihazının kırılma enerjilerini ayrıntılı incelenme imkanı bulunmuştur. Sıcaklık artışı ile kırılma enerjilerinin ve çatlak ilerletme enerjileri artığı Şekil 4.40' de görülmektedir. Artan sıcaklıkla çatlak başlatma enerjisinde %76.6 artma tespit edilmiştir. Karakteristik olarak Bölüm 4.1.3' de verilen çekilmemiş malzemeye göre benzer kırılma enerji değerleri tespit edilmiştir. Çekilmemiş malzemenin F_{maks} değerlerinde sıcaklığın artması ile artış gözlenirken çekilmiş malzemedeki F_{maks} değerlerinde sıcaklığın artması ile düşüş gözlenmiştir (Şekil 4.41). Hem yönlenmiş malzemedeki hem de yönlenmemiş malzemenin E_{maks} değerlerinde sıcaklığın artması ile artmıştır.



Şekil 4.40. sYDDPS malzemenin sıcaklığa bağlı kırılma enerjilerinin değişimi

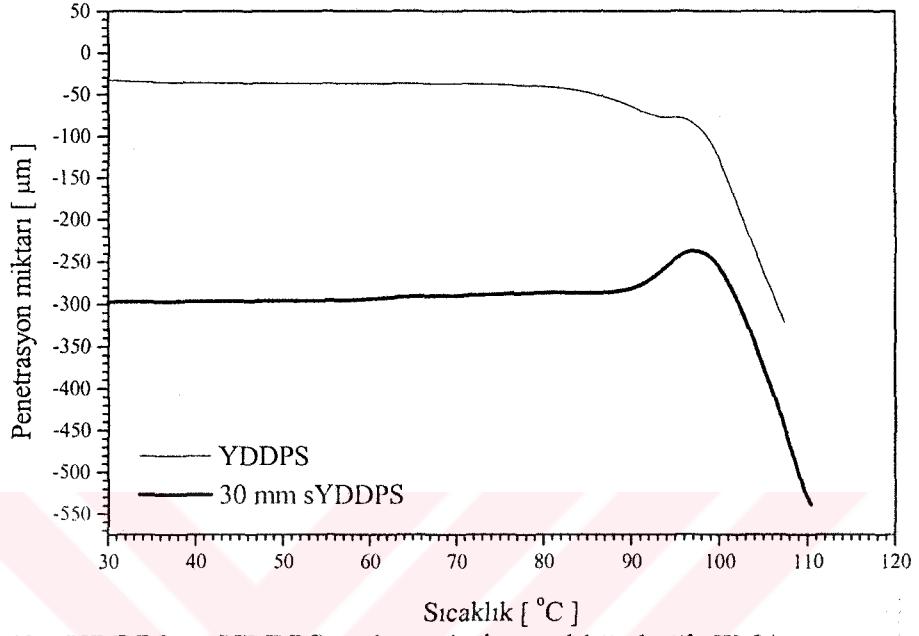


Şekil 4.41. sYDDPS malzemenin sıcaklığa bağlı maksimum enerji ve maksimum kuvvet değerlerinin değişimi

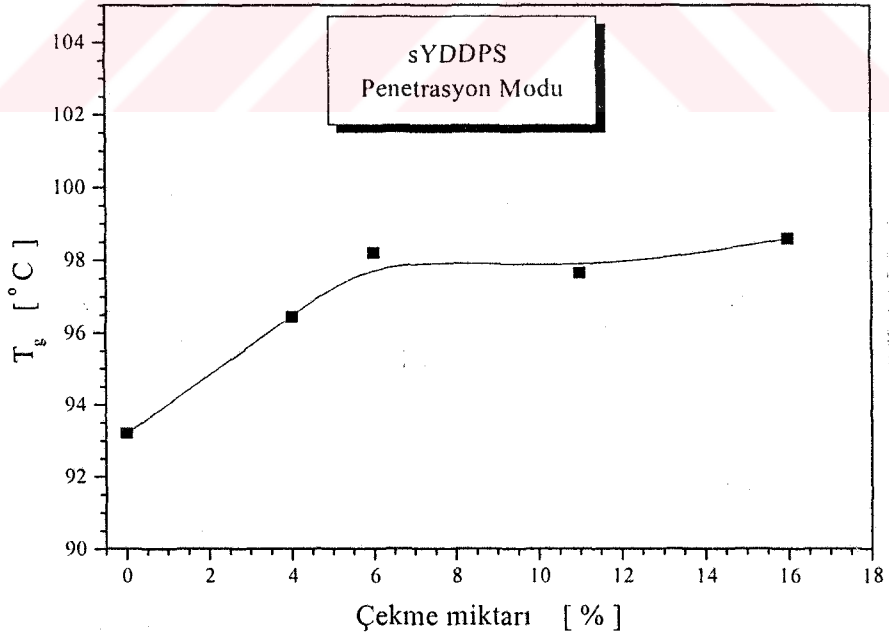
4.2.2.5 TMA deney sonuçları

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) polimerin mikro yapıdaki özelliklerini belirlemek için en önemli parametrelerden biridir. T_g sıcaklığa göre hacimdeki değişim oranının devam etmemesi olarak tanımlanır, bu genişleme katsayısındaki değişim olarak ifade edilir (Trantina, G et al 1994). sYDDPS malzemenin penetrasyon ve genişleme modlarının

sonuçları Şekil 4.42 ve 4.43’de verilmiştir. Soğuk çekmenin malzemenin Tg önemli etkisi olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç malzemenin moleküler yönlenmesine işaret eden önemli bir kanıttır.



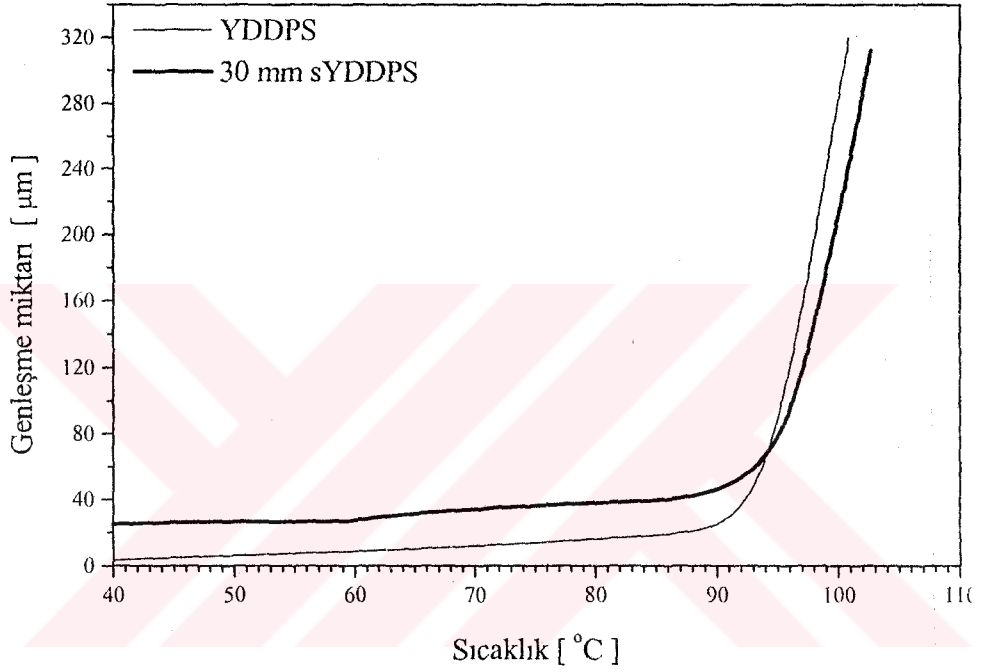
Şekil 4.42. sYDDPS ve YDDPS malzemelerin sıcaklığa bağlı TMA penetrasyon modu



Şekil 4.43. sYDDPS malzemenin TMA penetrasyon modu ile Tg’deki değişim

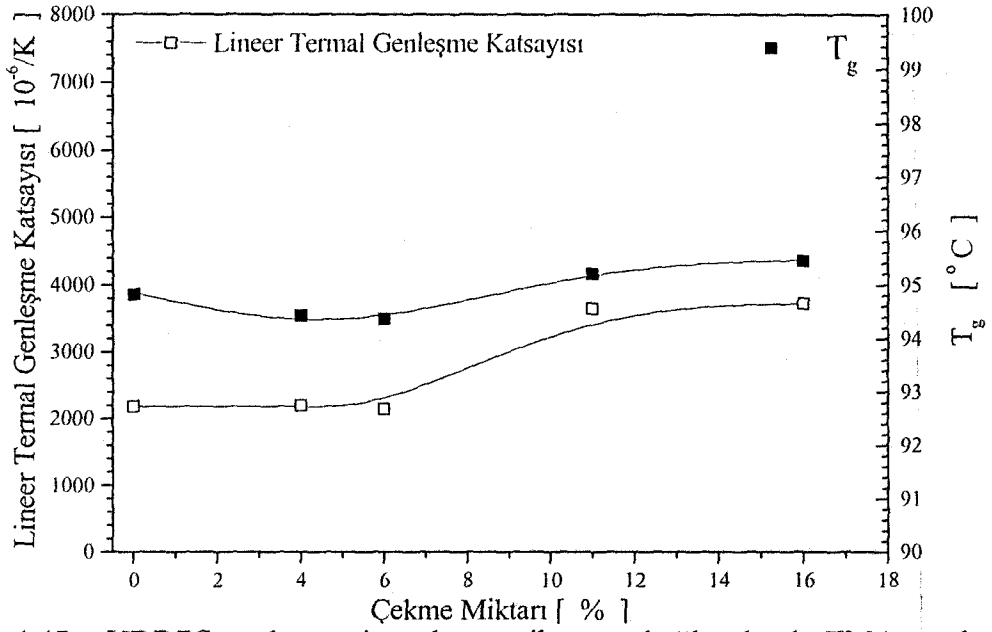
Tablo 4.2. Çekme miktarına bağlı T_g ' nin değişimi

Çekme miktarı	T_g (°C) TMA-Genleşme modu	T_g (°C) TMA-Penetrasyon modu
%0	94.82	93.20
%4	94.43	96.44
%6	94.37	98.19
%11	95.21	97.64
%16	95.45	98.58



Şekil 4.44. sYDDPS ve YDDPS malzemelerin sıcaklığa bağlı TMA genleşme modu

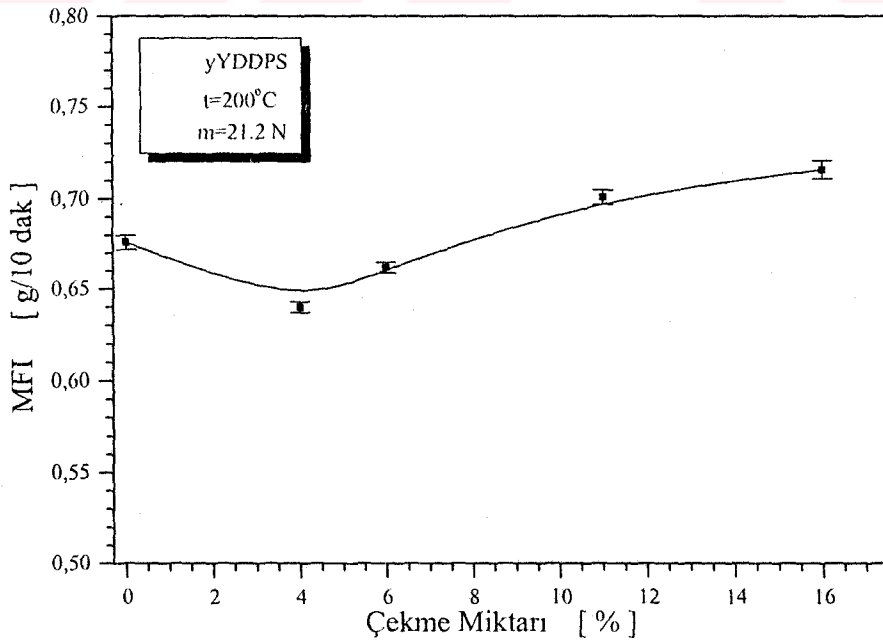
Zincirlerin uzamasıyla entropideki azalma camı geçiş sıcaklığının artmasına sebep olur. çekme yönüne dik yönde camı geçiş sıcaklığında ölçülen lineer termal genleşme katsayısı çekme miktarı arttıkça arttığı tespit edilmiştir. Bu durum Şekil 4.43, Şekil 4.44, Şekil 4.45 ve Tablo 4.2'de ifade edilmektedir.



Şekil 4.45. sYDDPS malzemenin çekme miktarına bağlı olarak TMA genişleme modu ile T_g ve lineer termal genişleme katsayısındaki değişim

4.2.2.6 Erime akış indeksi (MFI) sonuçları

Çekilmemiş YDDPS malzemenin MFI değeri düşük çekme miktarlarında azalırken %4 çekme miktarından daha büyük değerlerde artışa meydana geldiği Şekil 4.46' da görülmektedir. Yönlenme miktarı arttıkça MFI değeri büyümesinden dolayı akma direnci ve molekül ağırlığı azalır.



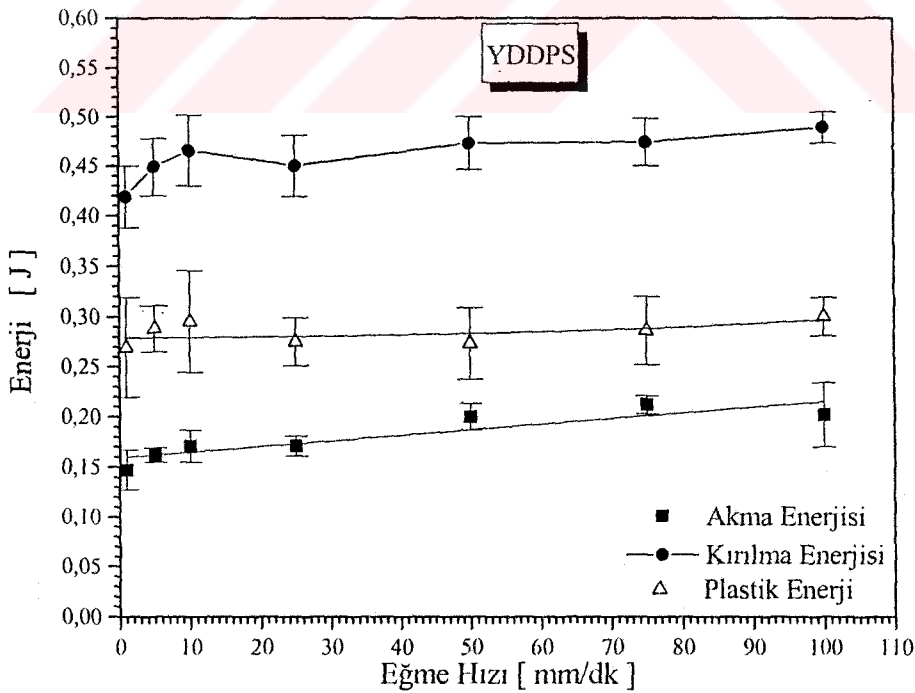
Şekil 4.46. Soğuk çekme miktarına bağlı erime akış indeksi değerlerinin değişimi

4.3 YDDPS Malzemeye ve Aynı Miktarda Soğuk Çekilmiş YDDPS Malzemeye Eğme Hızının, Ön Darbe ve Miktarlarının Mekanik Özelliklere Etkisi

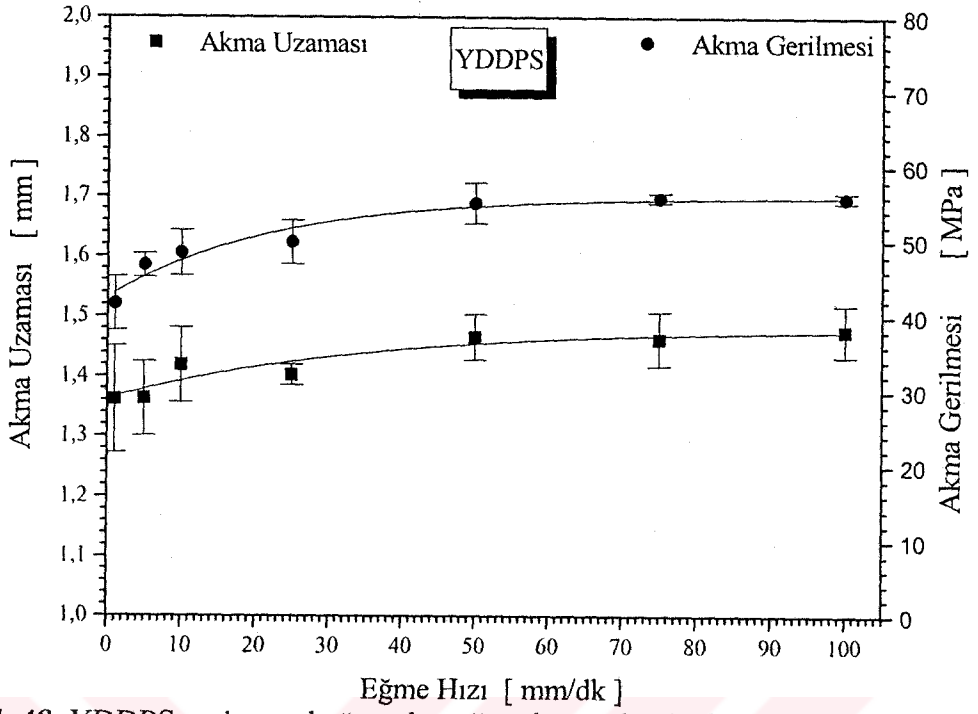
Çentik darbe deney numunesi ile gerçekleştirilen bu deneyler ile çentik etkisinin yanında ön eğme yapılarak mekanik özelliklerde meydana gelen değişiklikler ve çentikli deney numunesini farklı hızlarda eğmenin mekanik özelliklerdeki etkisi üç nokta eğme deneyi ile tespit edilmiştir. Şekil 3.2' de belirtilen düzeneğe çentikli numunelere üç nokta eğme yapılmıştır.

4.3.1 Eğme hızının mekanik özelliklere etkisi

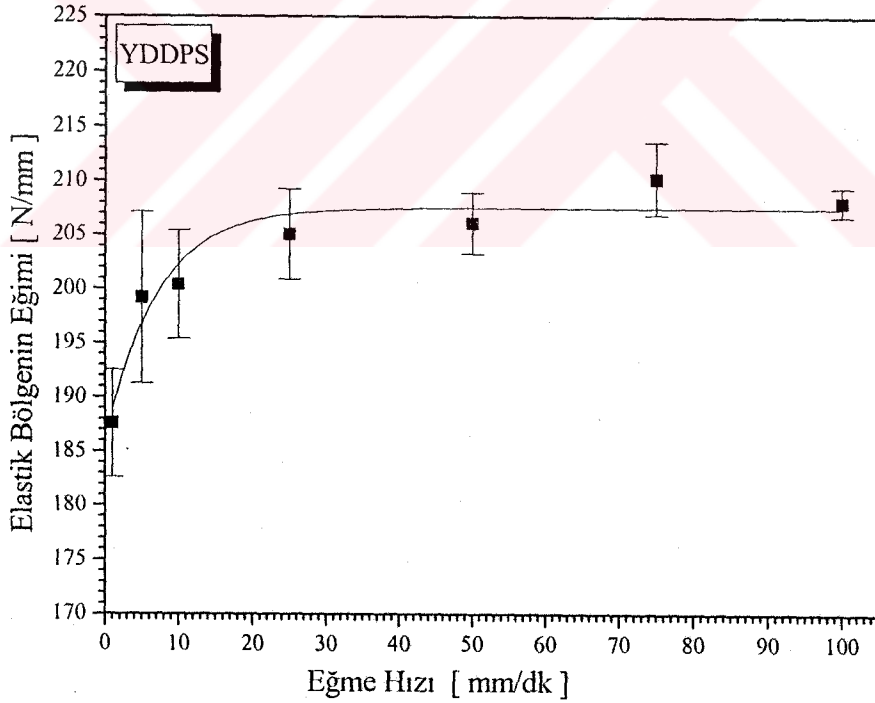
YDDPS malzemede üç nokta eğme hızının artması ile akma enerjisi plastik enerjiye göre daha fazla etkilenmiştir. En düşük hız değerlerinin en yüksek hız değerlerine göre akma uzamasında %8.4, akma gerilmesinde %33, elastik bölgenin eğiminde %10.6, modülde %11.6, akma enerjisinde %44, kırılma enerjisinde %16.6 ve plastik enerjide (kırılma enerjisi-akma enerjisi) %11 artış tespit edilmiştir (Şekil 4.47 –4.50).



Şekil 4.47. YDDPS malzemede üç nokta eğme hızına bağlı enerjilerin değişimi



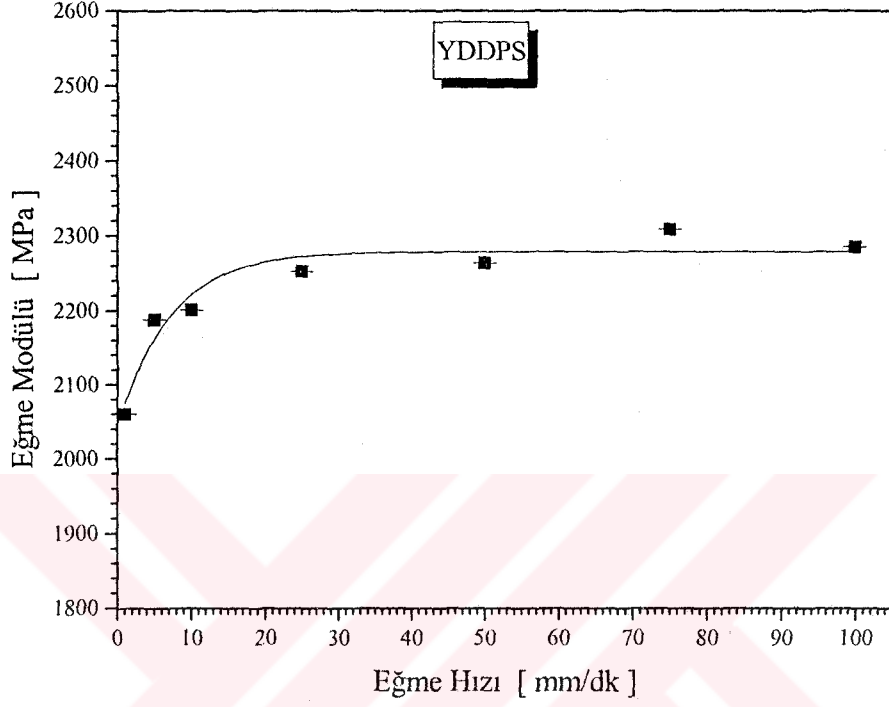
Şekil 4.48. YDDPS malzemedeki üç nokta eğme hızına bağlı olarak akma uzaması ve akma gerilmesinin değişimi



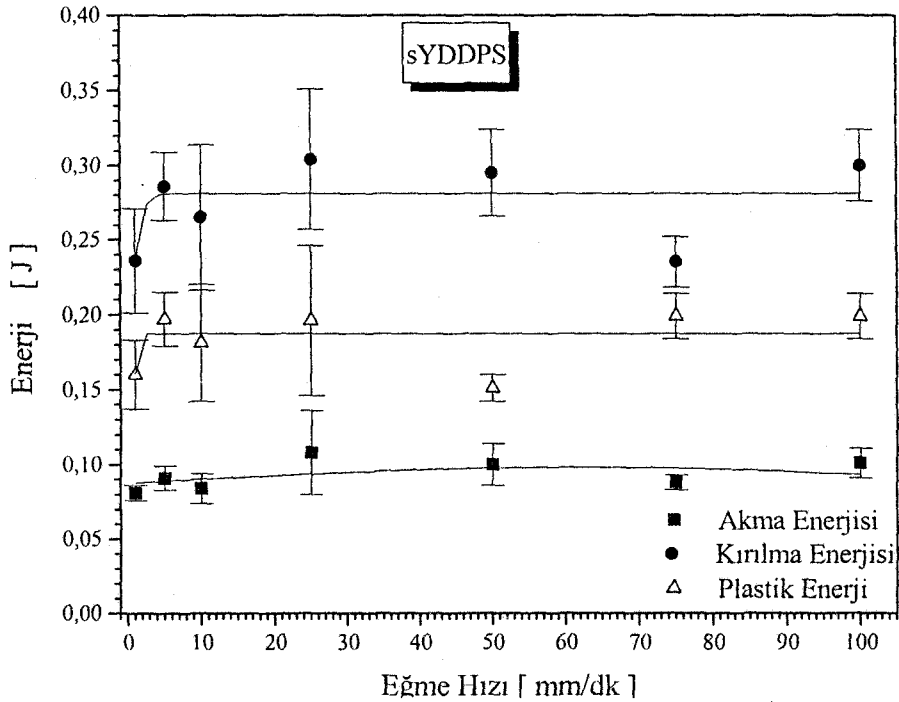
Şekil 4.49. YDDPS malzemedeki üç nokta eğme hızına bağlı olarak elastik bölgenin eğimindeki değişimi

YDDPS malzemedeki en düşük ile en yüksek üç nokta eğme hızına göre akma uzamasında %4,7, modülde %5, akma enerjisinde %24,7, kırılma enerjisinde %27,11 ve plastik enerjide %37,41 artış olduğu Şekil 4.51-4.54'te gösterildiği

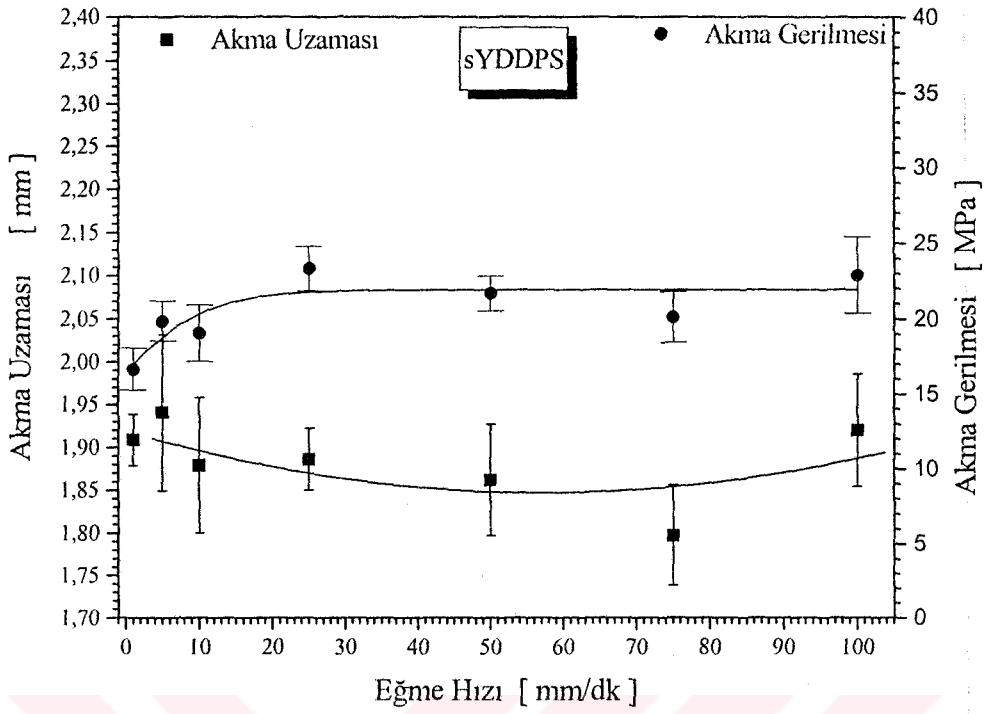
şekilde tespit edilmiştir. Elastik bölgenin eğimi artan hızla azalma eğilimi göstermektedir. sYDDPS malzeme için akma gerilmesi değerlerinde yüksek hızlarda değişiklik kaydedilmemiştir.



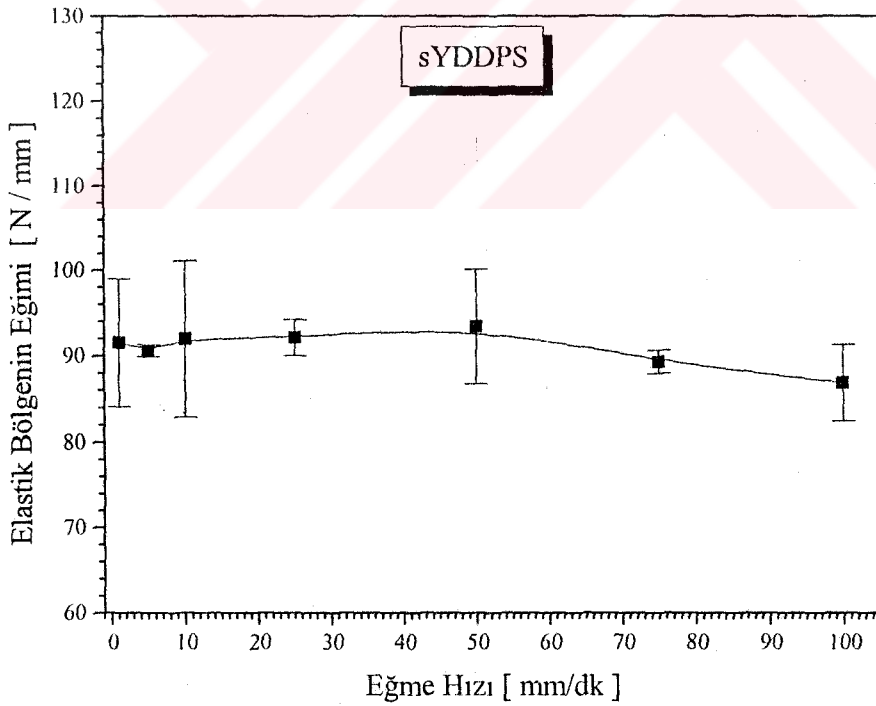
Şekil 4.50. YDDPS malzemedeki üç nokta eğme hızına bağlı modül değerlerinin değişimi



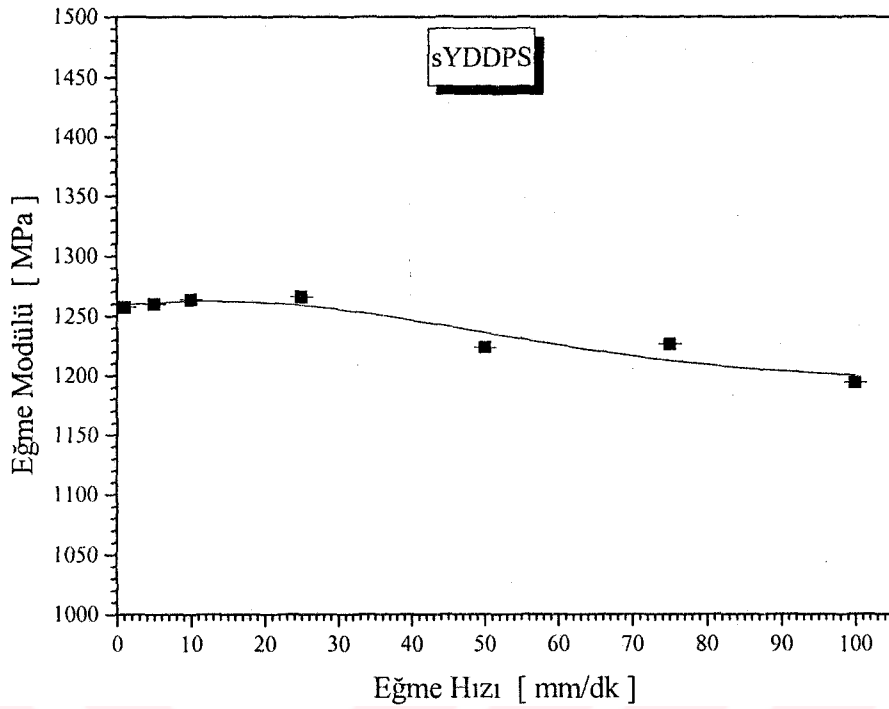
Şekil 4.51. sYDDPS malzemedeki üç nokta eğme hızına bağlı enerjilerin değişimi



Şekil 4.52. sYDDPS malzeme üç nokta eğme hızına bağlı akma uzaması ve akma gerilmesinin değişimi



Şekil 4.53. sYDDPS malzeme için üç nokta eğme hızına bağlı elastik bölgenin eğimindeki değişimi



Şekil 4.54. sYDDPS malzemedeki üç nokta eğme hızına bağlı modül değerlerinin değişimi

Tablo 4.3’ de YDDPS malzemeye yapılan soğuk çekme malzemenin üç nokta eğme sonuçlarını olumsuz etkilemiştir ve değerlerde büyük düşüş vardır.

Tablo 4.3. YDDPS ve sYDDPS malzemeler için farklı eğme hızına bağlı üç nokta eğme sonuçları

Eğme hızı [mm/dk]	YDDPS				sYDDPS			
	Elastik Bölgenin Eğimi [N/mm]	Kırılma Enerjisi [J]	Akma Enerjisi [J]	Akma Gerilmesi [MPa]	Elastik Bölgenin Eğimi [N/mm]	Kırılma Enerjisi [J]	Akma Enerjisi [J]	Akma Gerilmesi [MPa]
1	187,560	0,419	0,147	41,694	91,510	0,236	0,075	16,658
5	195,350	0,449	0,162	46,768	87,182	0,305	0,091	19,856
10	200,380	0,446	0,171	48,430	91,964	0,265	0,084	19,046
25	205,040	0,460	0,171	49,884	97,070	0,304	0,108	23,334
50	206,080	0,473	0,200	55,132	93,416	0,295	0,100	22,524
75	208,800	0,474	0,212	55,814	90,562	0,235	0,084	20,096
100	208,725	0,489	0,202	55,814	86,870	0,300	0,101	22,890

4.3.2 Ön eğme miktarının mekanik özelliklere etkisi

Çentikli üç nokta eğme numunelerine küçük hasarlar eğme miktarlarına bağlı olarak meydana getirilmiştir. Eğme miktarları numuneleri kırmak için yeterince büyük

değildir. Fakat malzemede elasto-plastik deformasyon sağlayacak kadar büyüktür. YDDPS ve sYDDPS malzeme için farklı eğme miktarları için 10 mm/dk hızla gerçekleştirilen ön eğme ve son eğme Tablo 4.3 ve Tablo 4.4’de gösterilmektedir.

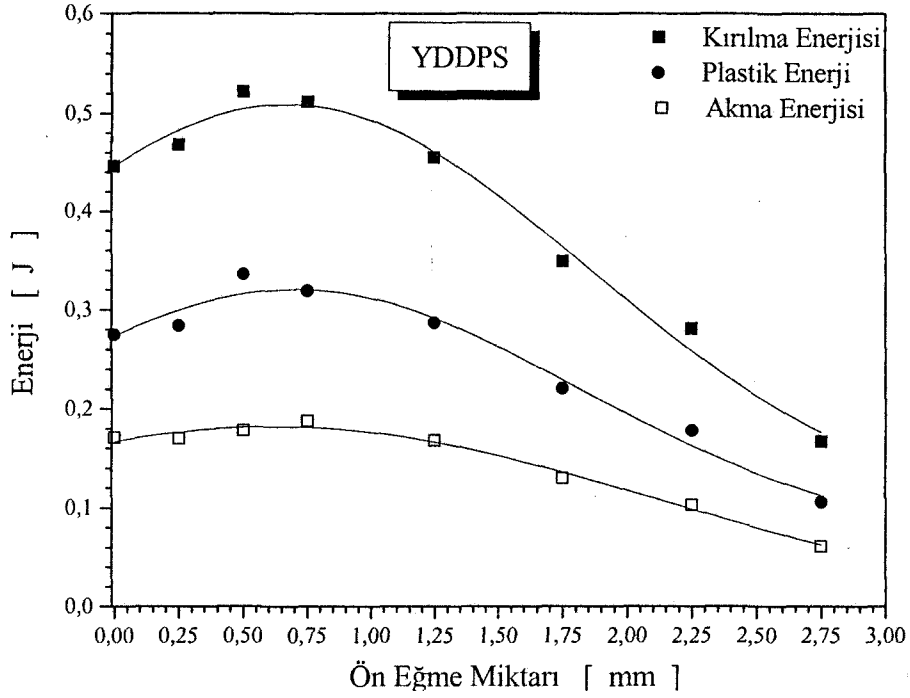
YDDPS malzemenin akma, kırılma ve plastik enerjilerinin karakteristiğinin aynı olduğu Şekil 4. 55’ de görülmektedir. Küçük ön eğme miktarlarında söz konusu enerji değerleri artış gösterirken artan ön eğme miktarıyla azalma göstermektedir. Akma, kırılma ve akma sonrası plastik enerjide kaydedilen en yüksek artışlar %8.8, %11.1 ve %15.4’ dür. Akma sonrası plastik enerjinin artış oranının akma enerjisine göre daha fazla artış gösterdiği tespit edilmiştir.

YDDPS malzeme için ön eğme miktarı artıkça akma uzaması değerlerinin yükseldiği Şekil 4.56’ da görülmektedir. Çatlak oluşmuş numunelerin, akma gerilmesi değerlerinde ani düşüş görülse de çentik ucu yakınında plastik bölge oluşmuş numunelerde başta gerilmeye bir artış olduğu ancak, ön eğme miktarının artışıyla azaldığı görülmektedir.

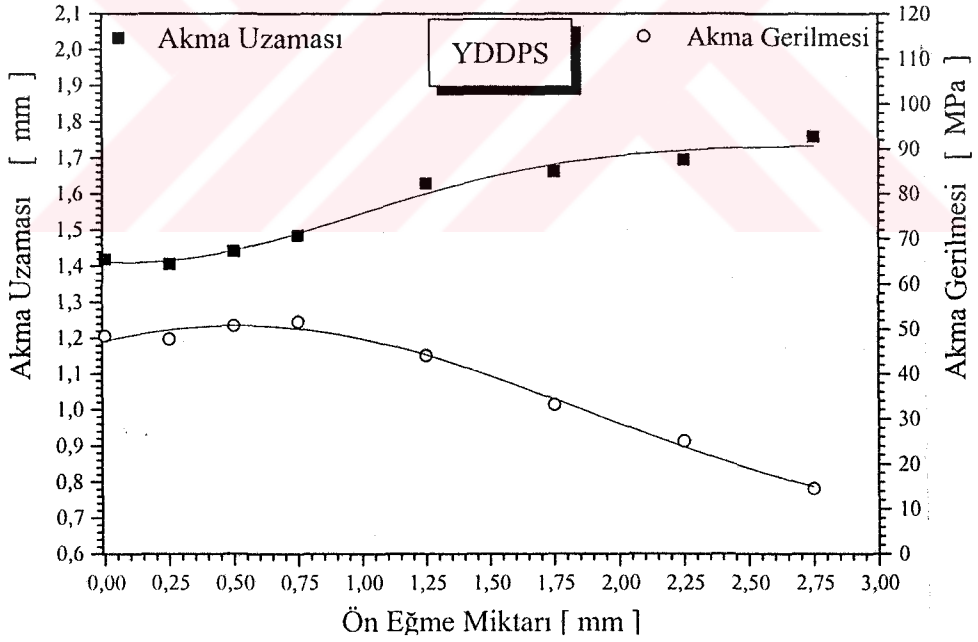
YDDPS malzeme için Şekil 4.57’ deki elastik bölgenin eğiminde ve Şekil 4.58’ de eğme modül değerlerinde artan eğme miktarı ile sürekli bir azalma görülmektedir.

Tablo 4.4 YDDPS malzemenin ön eğme ve son eğme sonuçları (v = 10 mm/dk)

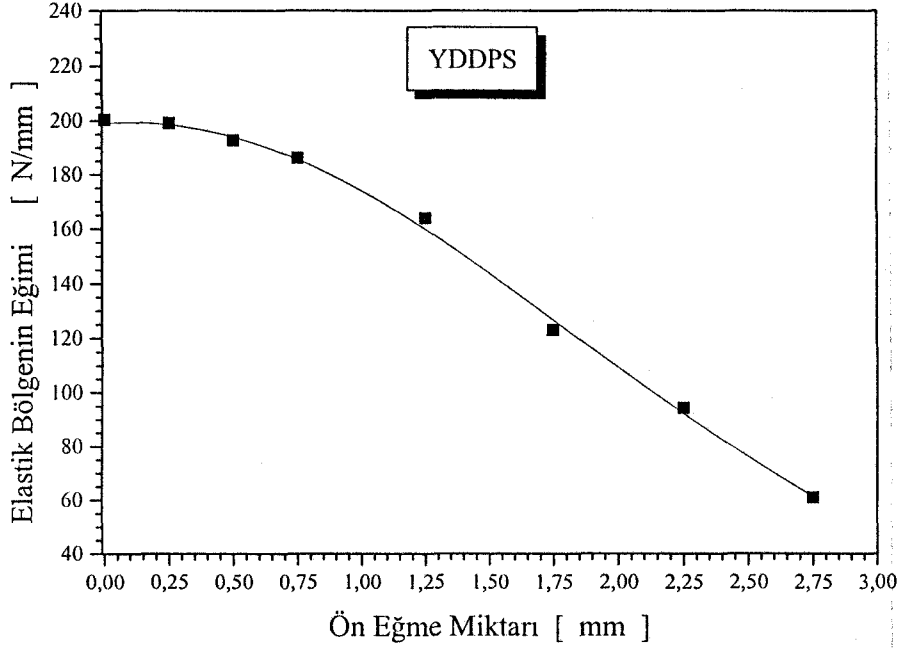
Eğme miktarı [mm]	Ön eğme sonuçları				Eğme sonuçları			
	Elastik Bölgenin Eğimi [N/mm]	Kırılma Enerjisi [J]	Akma Enerjisi [J]	Akma Gerilmesi [MPa]	Elastik Bölgenin Eğimi [N/mm]	Kırılma Enerjisi [J]	Akma Enerjisi [J]	Akma Gerilmesi [J]
0	-	-	-	-	200,38	0,466	0,171	48,430
0,25	-	-	0,005	13,075	199,150	0,468	0,170	47,803
0,5	-	-	0,021	25,263	192,750	0,522	0,178	50,790
0,75	200,960	0,048	0,048	36,310	186,175	0,512	0,188	51,698
1,25	199,300	0,136	0,135	48,483	163,950	0,455	0,168	44,042
1,75	195,000	0,217	0,170	47,163	123,000	0,349	0,130	33,083
2,25	198,550	0,317	0,187	50,768	94,330	0,281	0,103	25,022
2,75	196,240	0,372	0,177	48,554	60,953	0,167	0,061	14,500



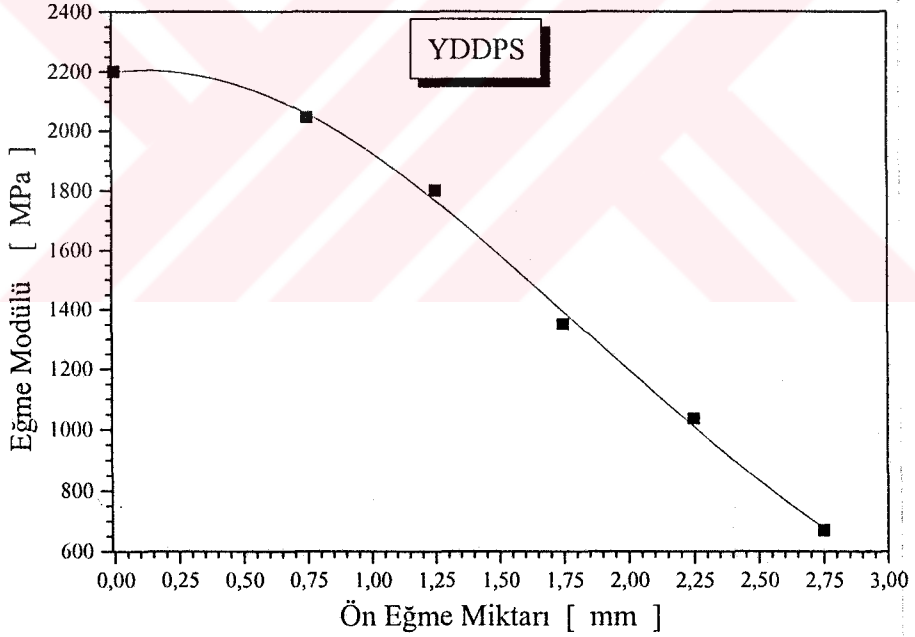
Şekil 4.55. YDDPS malzemenin ön eğme miktarına bağlı kırılma, akma ve plastik enerjilerinin değişimi



Şekil 4.56. YDDPS malzeme için ön eğme miktarına bağlı akma uzaması ve akma gerilmesinin değişimi



Şekil 4.57. YDDPS malzeme için ön eğme miktarına bağlı elastik bölge eğiminin değişimi



Şekil 4.58. YDDPS malzeme için ön eğme miktarına bağlı modül değerlerinin değişimi

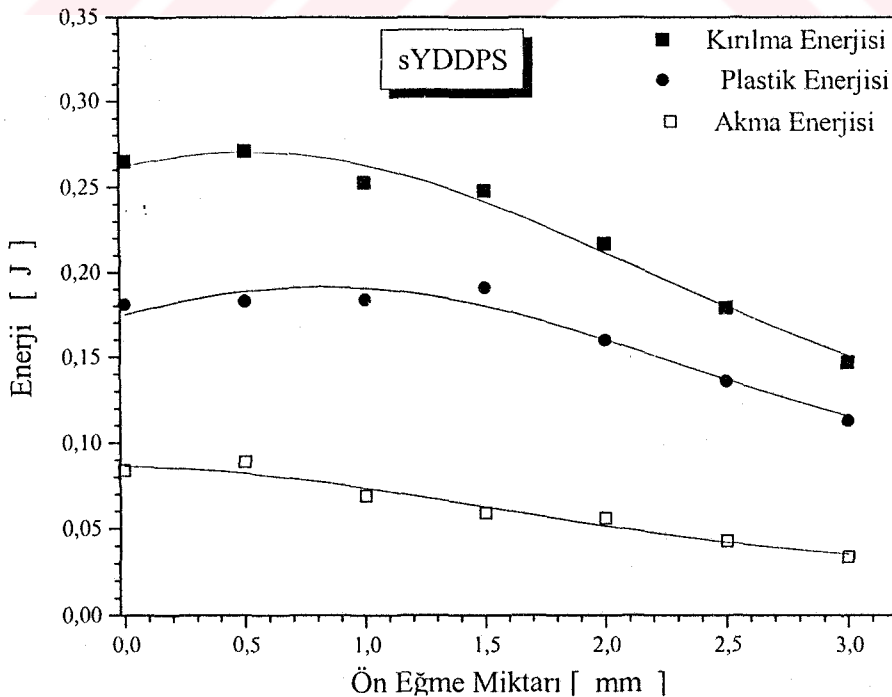
sYDDPS malzemenin kırılma ve plastik enerjilerinin karakteristiğinin aynı olduğu Şekil 4. 59' de görülmektedir ve akma enerjisinde diğer iki enerjiye göre sürekli bir azalma vardır. Küçük ön eğme miktarlarında kırılma enerjisi ve akma sonrası plastik enerji değerleri artış gösterirken, artan ön eğme miktarıyla sürekli azalma göstermektedirler. Kırılma enerjisi ve akma sonrası plastik enerjide kaydedilen en

yüksek artışlar %2 ve %5.5'dir. Akma sonrası plastik enerjinin artış oranının akma enerjisine göre daha fazla artış gösterdiği tespit edilmiştir.

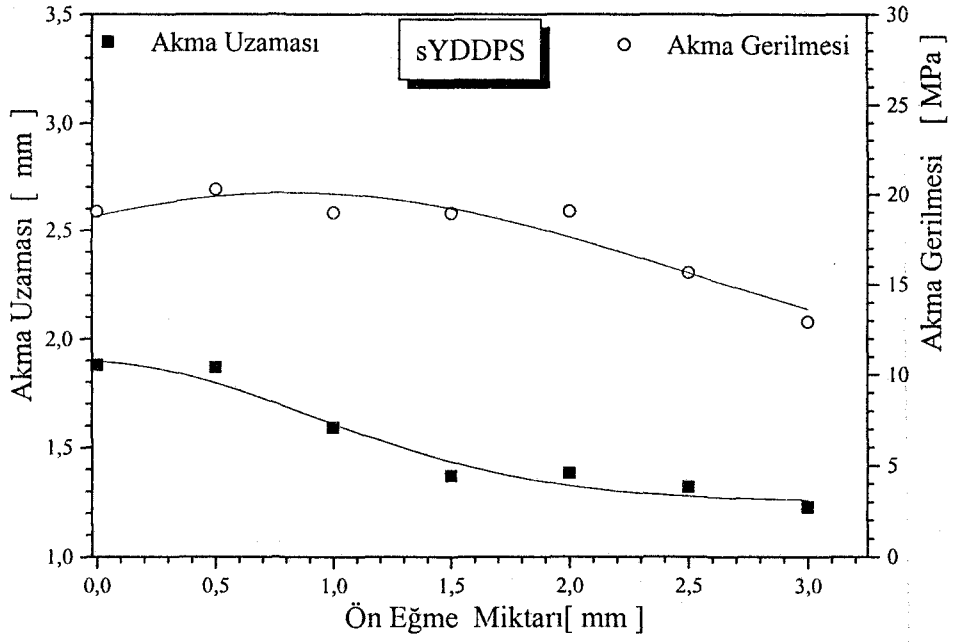
sYDDPS malzeme için akma uzaması değerlerinin ön eğme miktarının artması ile azaldığı Şekil 4.60' da görülmektedir. En küçük eğme miktarlarında çatlak oluşmuş numunelerin akma gerilmesi değerlerinde plastik bölge oluşmuş numunelerde başta gerilmeye bir artış olmuştur. Ancak, ön eğme miktarının artışıyla akma gerilmesinin azaldığı görülmektedir. Şekil 4.61 ve Şekil 4.62' de sırasıyla verilen elastik bölge eğiminin ve modül değerleri sürekli olarak azalmaktadır.

Tablo 4.5. sYDDPS malzemenin ön eğme ve son eğme sonuçları

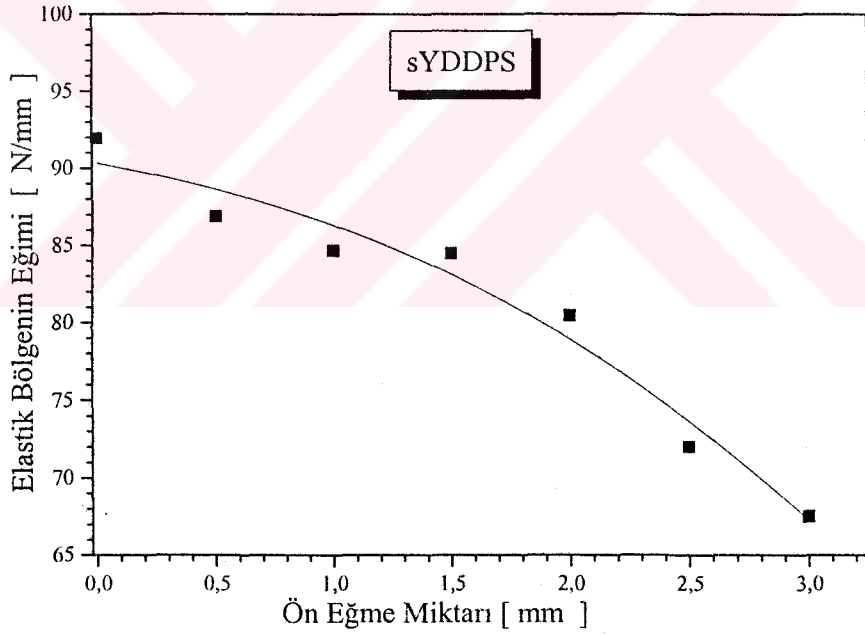
Eğme miktarı [mm]	Ön eğme sonuçları				Son eğme sonuçları			
	Elastik Bölgenin Eğimi [N/mm]	Kırılma Enerjisi [J]	Akma Enerjisi [J]	Akma Gerilmesi [MPa]	Elastik Bölgenin Eğimi [N/mm]	Kırılma Enerjisi [J]	Akma Enerjisi [J]	Akma Gerilmesi [J]
0	-	-	-	-	91,964	0,265	0,084	19,046
0,5	90,380	0,009	0,009	10,651	86,888	0,271	0,089	20,278
1	81,933	0,032	0,032	14,989	84,675	0,253	0,069	18,978
1,5	80,920	0,061	0,061	17,402	84,483	0,248	0,059	18,943
2	87,723	0,102	0,092	21,005	80,475	0,217	0,056	19,055
2,5	82,025	0,127	0,094	19,605	72,025	0,179	0,043	15,645
3	84,455	0,153	0,089	18,743	67,543	0,147	0,034	12,943



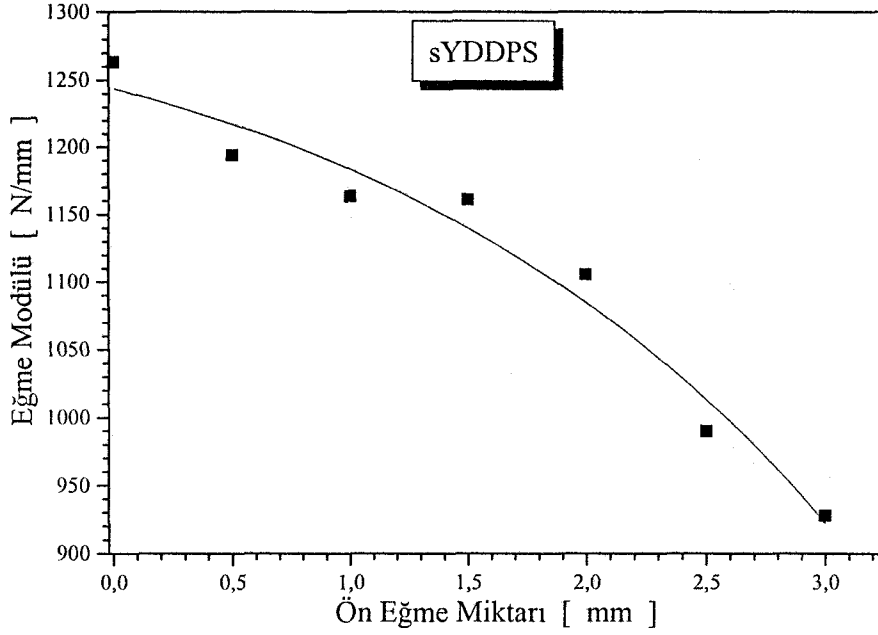
Şekil 4.59. sYDDPS malzemenin ön eğme miktarına bağlı kırılma, akma ve plastik enerjilerinin değişimi



Şekil 4.60. sYDDPS malzeme için ön eğme miktarına bağlı akma uzaması ve akma gerilmesinin değişimi



Şekil 4.61. sYDDPS malzeme için ön eğme miktarına bağlı elastik bölge eğiminin değişimi



Şekil 4.62. sYDDPS malzeme için ön eğme miktarına bağlı modül değerlerinin değişimi

4.3.3 Ön darbe ile YDDPS'in mekanik özelliklerindeki değişiklikler

Makina parçalarında darbe yüklenmesi gereken yerlerde YDDPS iyi bir uygulama malzemesidir. Gerçekte bir çok makina parçası servis esnasında tekrarlı darbe yüklemesine maruz kalır. Tekrarlanan darbe davranışlarını ile YDDPS için charpy çentik darbe deneyi ile çatlak başlatma ve ilerletme mekanizmalarını ve üç nokta eğme deneyi ile kırılma, akma ve akmadan sonraki plastik enerjilerdeki değişimler incelenmiştir.

4.3.3.1 Charpy deney sonuçları

Enstrümente edilmiş darbe cihazına yerleştirilen numuneleri kırmak için yeterince büyük olmayan küçük hasar açılarıyla çekiç bir kez çarptırılmıştır. Fakat bu darbe malzemeye elasto-plastik deformasyonu sağlayacak kadar büyüktür. Çekiç ile bir kez darbe yapılan numuneler ön darbeli numuneler olarak adlandırılmıştır. Bu numuneler için maksimum ön darbe açısı olan 20 derecede çatlak ilerlemesinin dikkate değer olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.63 ve Tablo 4.5 de gösterildiği gibi ön darbe açısı 16 dereceye kadar malzemede çatlak oluşumu görülmemiştir. Ön darbe çatlak ucunda yoğun çizgisel çatlaklara sebep olmuştur. Malzemede gerilme sonucunda gerilme beyazlaşması (stress whitening) gözlenmiştir. Çatlak ucundaki çizgisel çatlak oluşumu çıplak gözle gözlenmiştir. Özellikle 5°'lik ön darbe görmüş numunede çizgisel çatlak alanı oldukça küçüktür. 16° üzerindeki darbe açılarında daha büyük çizgisel çatlak alanı olduğu gözlenmiştir. Çatlak ilerleme ve toplam kırılma enerjisi miktarı darbe açısının artması ile artmıştır.

Ön darbeleri tüm numuneler 35 derecelik hasar açısıyla Charpy çekici ile kırılmıştır ve bu darbe son darbe olarak adlandırılmıştır. 20° ön darbe verilen numunelerin son darbe ile çok küçük bir enerji ile kırıldığından bu değer tespit edilememiştir. Hem ön darbe hem de son darbe değerleri Tablo 4.6' de verilmektedir.

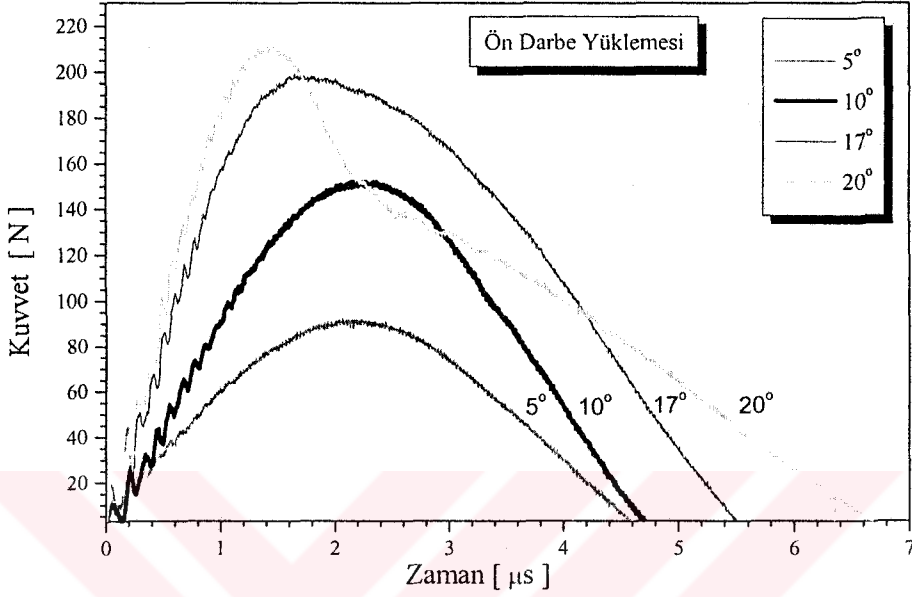
Son darbenin sonuçları Şekil 4.64'de gösterilmektedir. 16° üzerindeki F_{maks} değerlerinin değişimleri kayda değer olarak gözlenmiştir. F_{maks} değeri 16 ve 20 derecede önemli miktarda azalmıştır.

Tablo 4.6. Ön darbe uygulanmış YDDPS malzemenin charpy darbe deney sonuçları

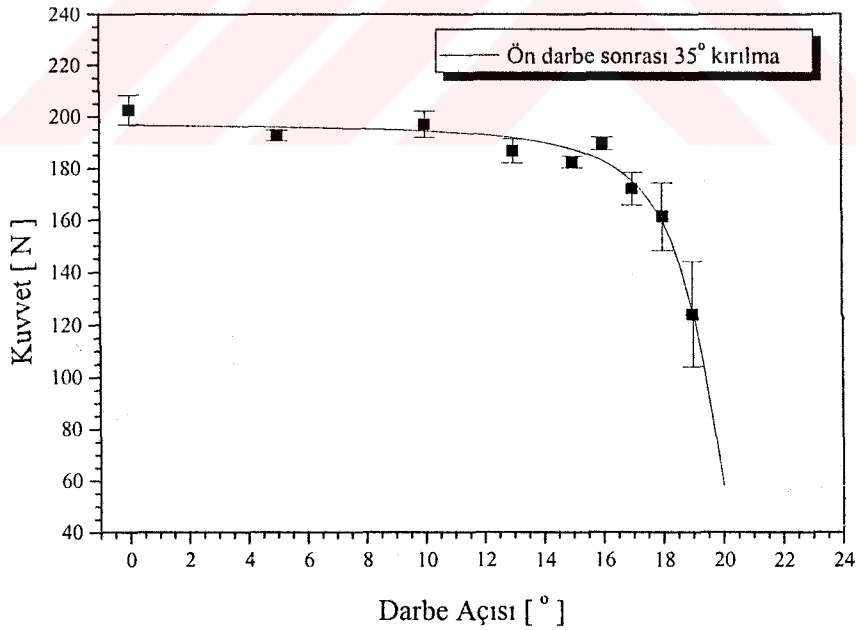
Ön darbe sonuçları					Son darbe sonuçları				
Darbe açısı [°]	F_{maks} [N]	E_{Fmaks} [J]	E_{iler} [J]	E_{maks} [J]	Darbe açısı [°]	F_{maks} [N]	E_{Fmaks} [J]	E_{iler} [J]	E_{maks} [J]
0	-	-	-	-	35	207	0,163	0,132	0,295
5	93	-	-	0,016	35	193	0,124	0,162	0,286
10	150	-	-	0,060	35	197	0,134	0,156	0,290
13	191	-	-	0,105	35	187	0,153	0,091	0,244
15	199	-	-	0,139	35	182	0,164	0,035	0,199
16	205	-	-	0,157	35	190	0,166	0,033	0,199
17	201	0,157	0,019	0,176	35	172	0,155	0,039	0,194
18	206	0,167	0,032	0,197	35	161	0,149	0,027	0,176
19	200	0,148	0,07	0,218	35	214	0,120	0,025	0,145
20	200	0,154	0,087	0,241	35	-	-	-	-

Son darbe sonrası çatlak başlatma enerjisi (E_{Fmaks}), Şekil 4.65 deki gibi hemen hemen her numunede aynı olduğu gözlenmiştir. Çatlak ilerletme enerjisi (E_{iler}), 5 ve 10 derecede ön darbeleri numunelerde artmıştır. 5 derecede %23 ve 10 derecede % 18 E_{Fmaks} ' daki artış tespit edilmiştir. E_{iler} ' nin artışı ile meydana gelen çatlak uçundaki plastik deformasyon arasındaki ilişki açıktır. Literatürdeki diğer çalışmalarda da

belirtildiği gibi plastik deformasyon neticesi çatlak ucunda ısı oluşumu söz konusu olmaktadır. Bu başlangıç kırılma enerjisi ve tokluk değerlerindeki artışa sebep olan diğer bir etki olabilir.



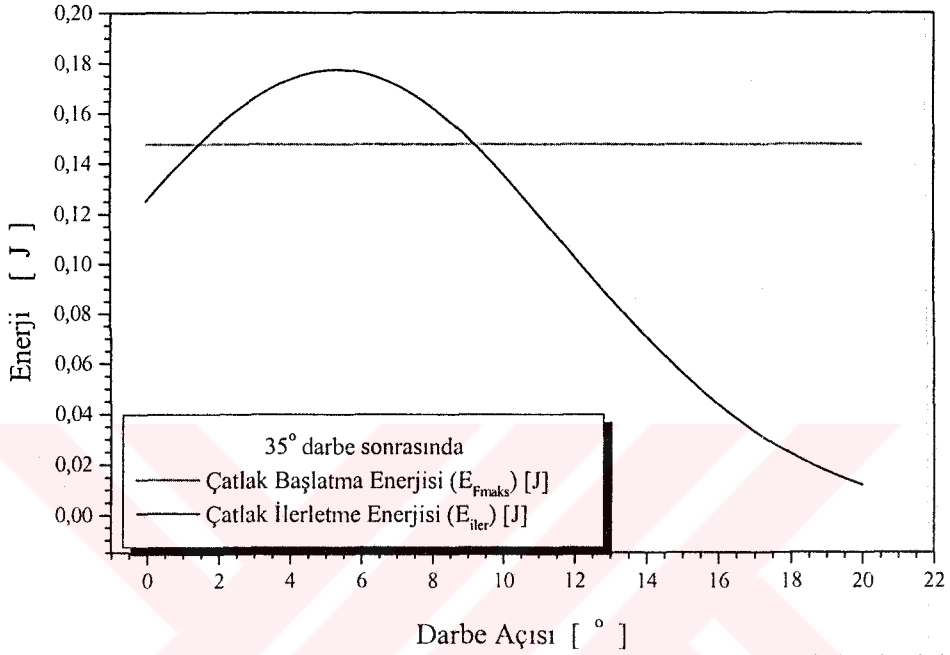
Şekil 4.63. Ön darbedeki kuvvet zaman eğrileri



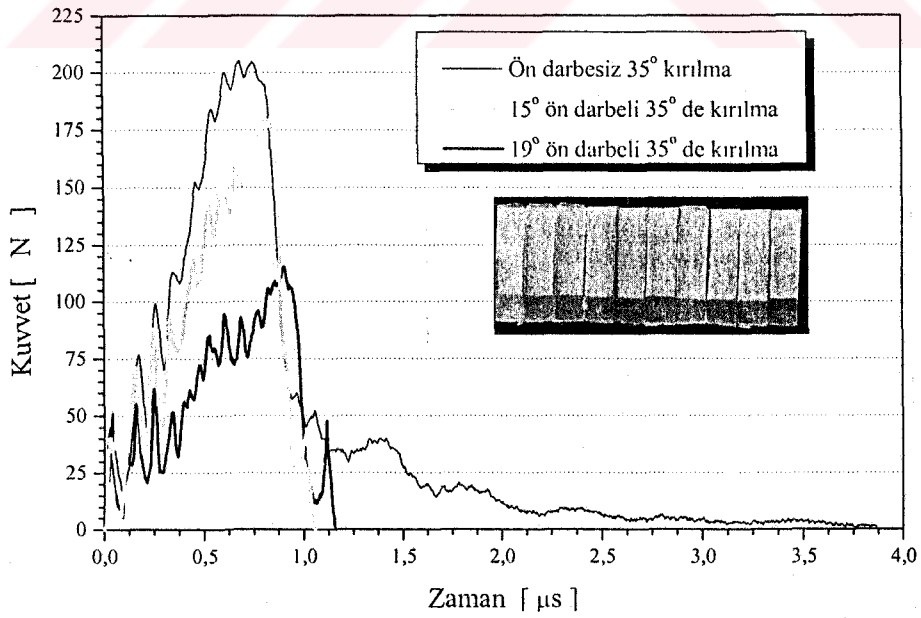
Şekil 4.64. Darbe açısına bağlı kuvvetin değişimi

10° daha yüksek ön darbe açılarında E_{iler} değerleri numunelerde dramatik olarak azalmıştır. Şekil 4.66' da son darbedeki kuvvet zaman eğrileri gösterilmektedir. Ön darbesiz numunelerde F_{maks} oldukça yüksek bir eğimle artış göstermiştir ve oldukça

uzun bir kuyrukla kademeli bir düşüş takip eder. Kuvvetin dalgalanarak yükselmesi çatlak ilerletmesindeki durma-ilerlemelerden dolayıdır. 15 ve 19° deki ön darbeleri numunelerde kuvvetin aşamalı olarak arttığı görülür ve düşük elastikte ve zayıf plastikte göstererek katastrofik hasar meydana gelir.



Şekil 4.65. Darbe açısına bağlı çatlak başlatma ve ilerletme enerjilerinin değişimi

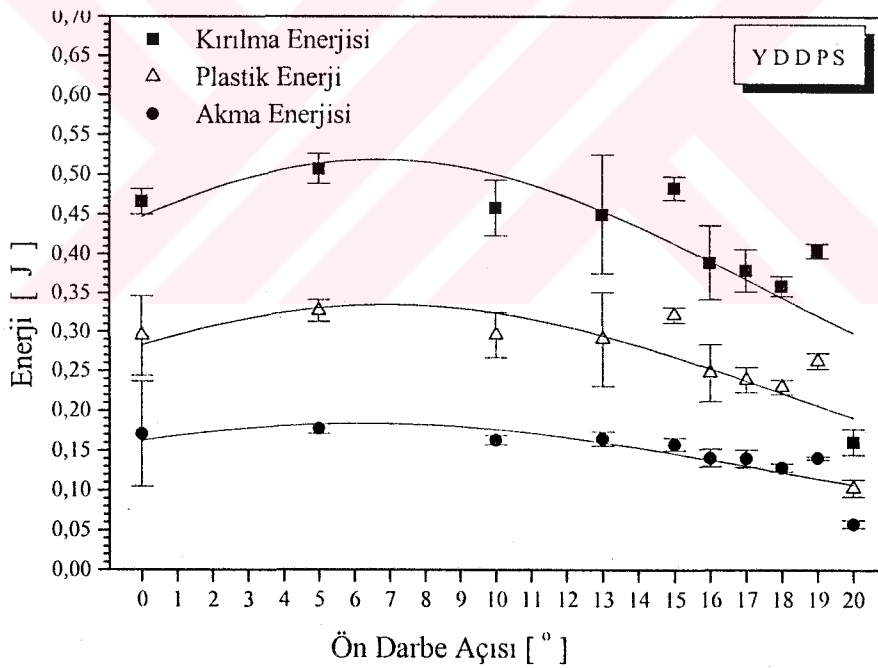


Şekil 4.66. Ön darbeleri YDDPS malzemenin zaman kuvvet eğrileri

4.3.3.2 Üç nokta eğme deneyi

5° ön darbe açısıyla ön darbeye maruz bırakılan numunelerde ardından yapılan eğme deneyi sonucunda kırılma enerjisi, akma enerjisi ve akmadan sonraki plastik enerjide sırasıyla % 8.7, %3.5 ve %11.86 artış meydana gelmektedir. 5°'den daha yüksek darbe açılarından sonra yapılan eğmeler sonucu enerji değerlerinde tekrar düşüşe rastlanmıştır (Şekil 4.67).

20° deki darbe açısında gözle görülür çatlak oluşumu meydana geldiği için üç nokta eğme deney sonuçlarında çok yüksek düşüşler meydana gelmiştir. 19° hasar açısında satabil olmayan sonuçlar elde edilmiştir. 18° hasar açısında kırılma enerjisinde % 22.96, akma enerjisinde % 24.56, akmadan sonraki plastik enerjide % 22.03 azalma meydana gelmiştir.

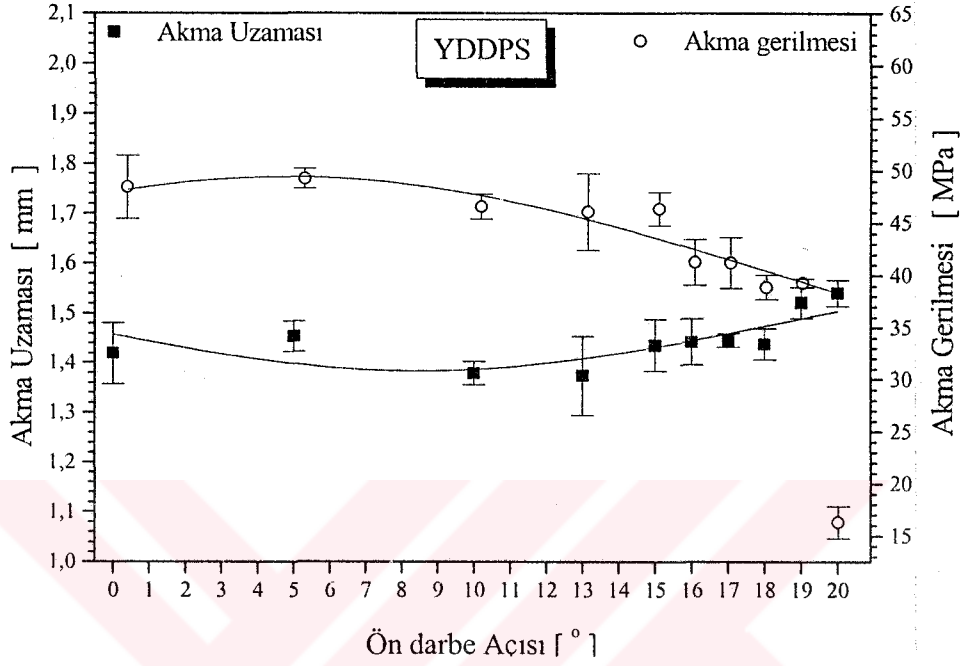


Şekil 4.67. Ön darbe açısına bağlı kırılma, akma ve akmadan sonraki plastik enerjilerdeki değişim

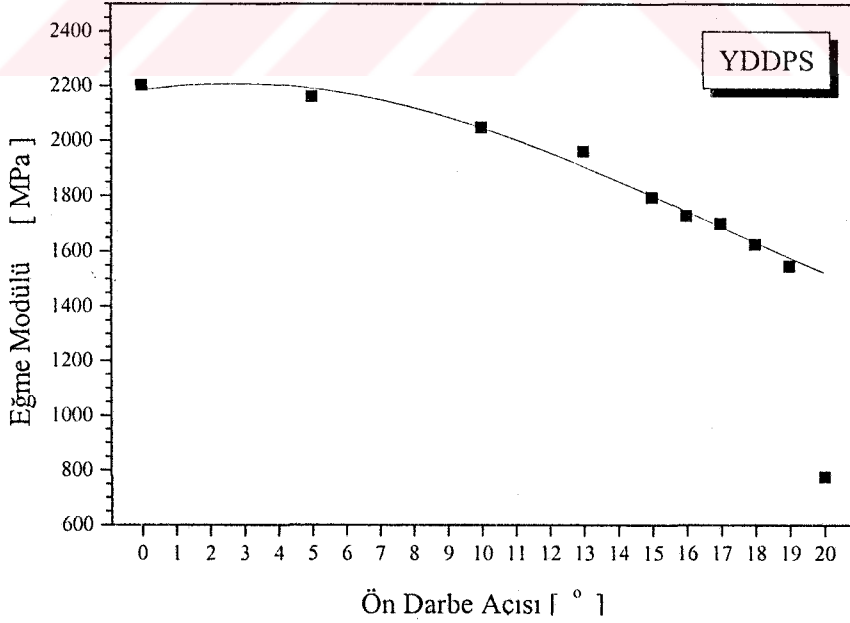
Şekil. 4.68' de küçük darbe açılarında akma uzaması değerleri azalırken 15° üzerindeki darbe açılarında artma eğilimi göstermiştir.

Şekil 4.69 ve Şekil 4.70' de elastik bölgenin eğiminde ve modülde artan darbe açısıyla giderek azalma gösterdiği görülmektedir. 20° meydana gelen elasto-plastik

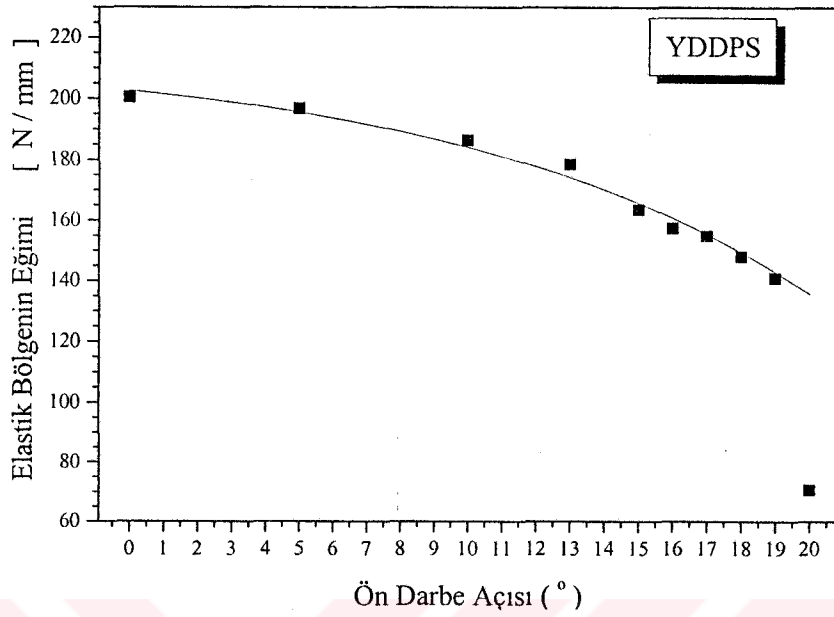
deformasyon çok fazla olduğundan, bu açıda tespit edilen değerlerde önemli düşüş gözlenmiştir. Tablo 4.7' da ön darbe sonrası üç nokta eğme sonuçları sayısal olarak verilmiştir.



Şekil 4.68. Ön darbe açısına bağlı akma uzaması ve akma gerilmesindeki değişimler



Şekil 4.69. Ön darbe açısına bağlı modül değerlerindeki değişimler



Şekil 4.70. Ön darbe açısına bağlı elastik bölgenin eğim değerlerindeki değişimler

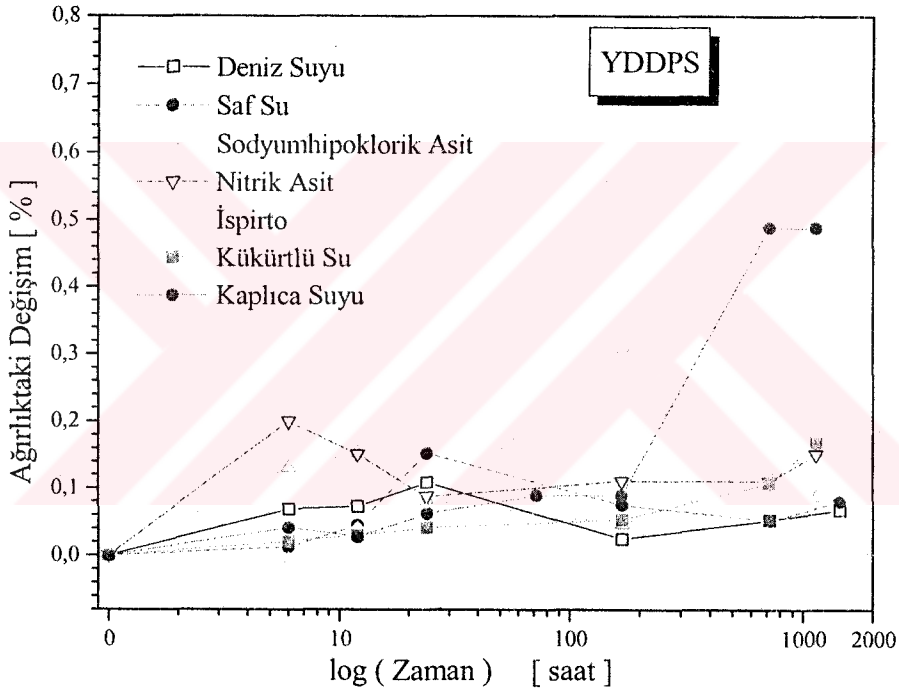
Tablo 4.7 Ön darbe sonrası üç nokta eğme deney sonuçları

YDDPS								
Darbe Açısı [°]	Eğme Hızı [mm/dk]	Elastik Bölgenin Eğimi [N/mm]	Kırılma Enerjisi [J]	Akma Enerjisi [J]	Plastik Enerjisi [J]	Akma Gerilmesi [Mpa]	Akma Uzaması [mm]	Eğme Modül [Mpa]
0	10	200.38	0.466	0.171	0.295	48.430	1.420	2201.000
5	10	196.64	0.507	0.177	0.330	49.250	1.454	2160.200
10	10	186.38	0.458	0.163	0.296	46.558	1.379	2047.250
13	10	178.45	0.450	0.165	0.285	46.052	1.374	1960.250
15	10	163.40	0.483	0.158	0.325	46.330	1.436	1794.500
16	10	157.30	0.389	0.141	0.248	41.264	1.443	1728.000
17	10	154.75	0.379	0.140	0.239	41.196	1.446	1700.000
18	10	147.95	0.359	0.129	0.230	38.848	1.438	1625.250
19	10	140.75	0.404	0.141	0.263	39.273	1.522	1546.500
20	10	70.58	0.161	0.058	0.103	16.300	1.541	775.367

4.4. YDDPS ve Kristal Polistirene Farklı Çevresel Ortamların Etkisi

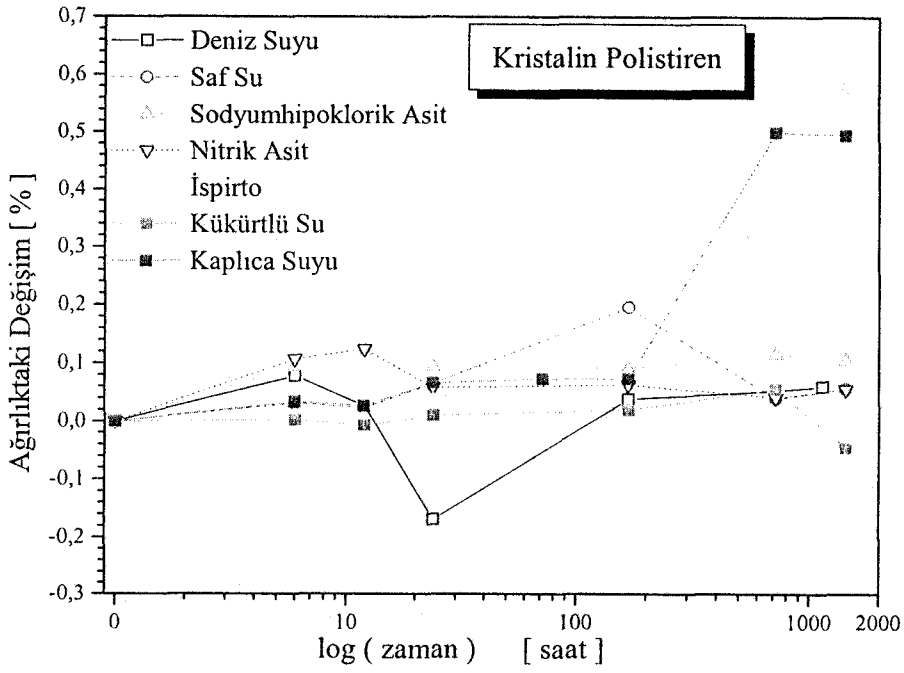
4.4.1 Ağırlık ölçüm sonuçları

Çeşitli ortamlara konan YDDPS ve kristalin polistiren malzemenin maksimum maruz kalma süresi olan 1440 saatte ortam sıvılarını absorbe etme eğilimi göstererek ağırlıklarında artışlar kaydedilmiştir. Şekil 4.71' de görüldüğü gibi en çok kaplıca suyu ve ispirota sırasıyla % 0.5 ve % 0.7 artış tespit edilmiştir. Diğer ortamlara maruz bırakılan YDDPS malzemenin ağırlıklarında dikkate değer bir değişim görülmemiştir.



Şekil 4.71. YDDPS malzemenin çözücü ortamlarda zamana bağlı ağırlık kaybı

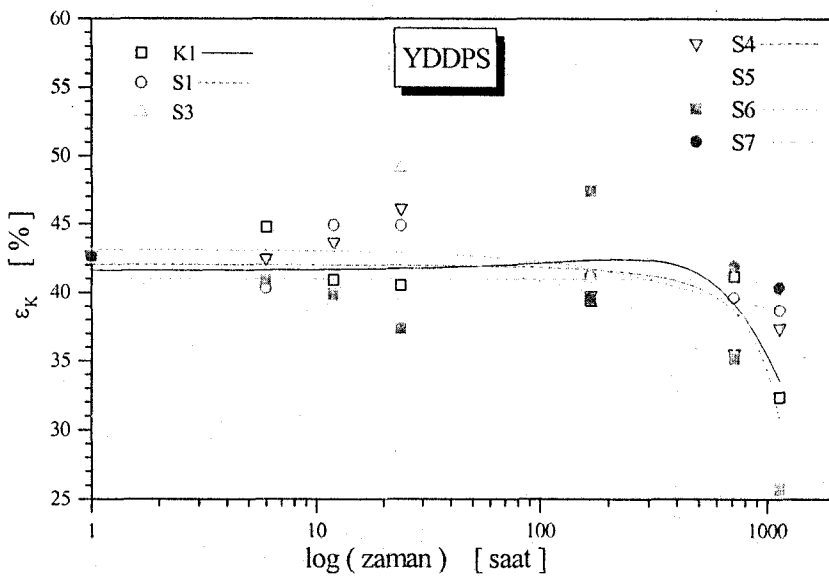
Şekil 4.72' de farklı ortam sıvılarına maruz bırakılan kristalin malzeme de YDDPS malzemeye benzer olarak ispirota ve kaplıca suyu sırasıyla % 0.58 ve % 0.5 artış göstermiştir.



Şekil 4.72. Kristalin polistiren malzemenin çözücü ortamlarda zamana bağlı ağırlık kaybı

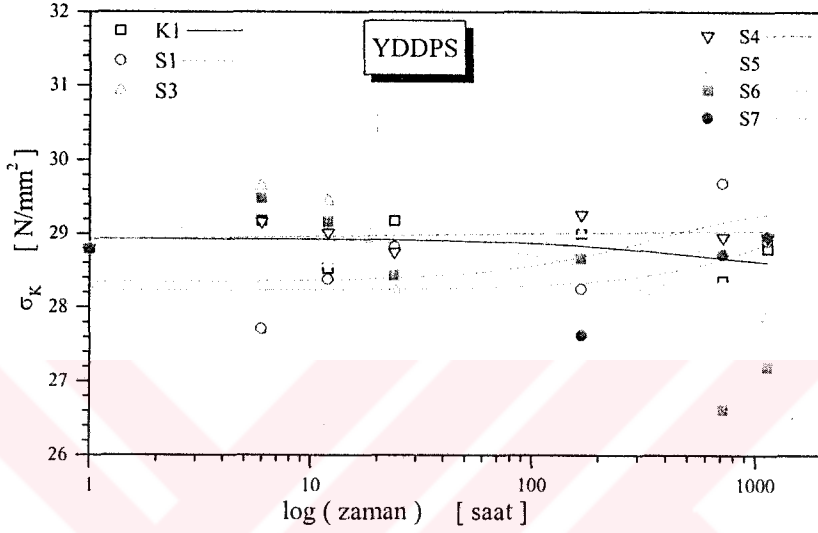
4.4.2 Çekme deney sonuçları

Grafiklerde kolaylık sağlamak amacıyla Kaplıca suyu K1, deniz suyu S1, saf su S3, sodyumhipoklorik asit S4, nitrik asit S5, ispirto S6, kükürtlü kaplıca suyu S7 ile sembolize edilmiştir.

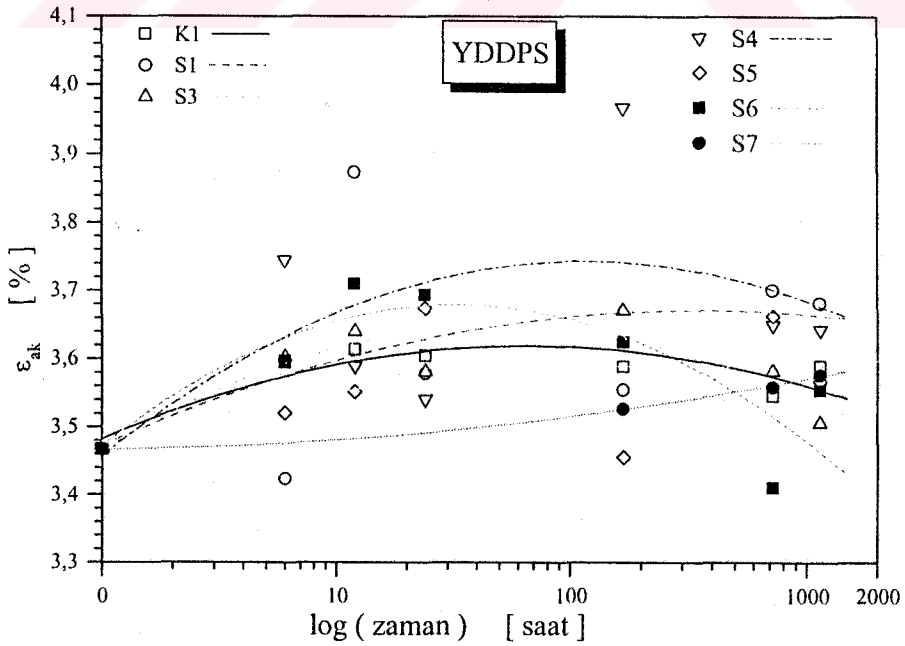


Şekil 4.73. YDDPS malzemenin zamana bağlı olarak korozif ortamların kopma uzamasına etkisi

Şekil 4.73' de YDDPS malzeme için ifade edilen kopma uzaması değerlerinde oda sıcaklığında depolanan kükürtlü kaplıca suyu önemli bir etki yapmazken, en çok 30 °C sıcaklığındaki kükürtlü kaplıca suyu, sodyumhipoklorik asit, nitrik asit ve ispirotadan etkilenmiştir. Sırasıyla kopma uzamalarında %24.14, %12.3, %29.20, %39.72 azalma meydana gelmiştir. Şekil 4.75' de kopma gerilmesi değerlerinde 1440 saatte saf su, nitrik asit ve ispiroto değerlerinde çok az değişiklik gözlenmiştir.

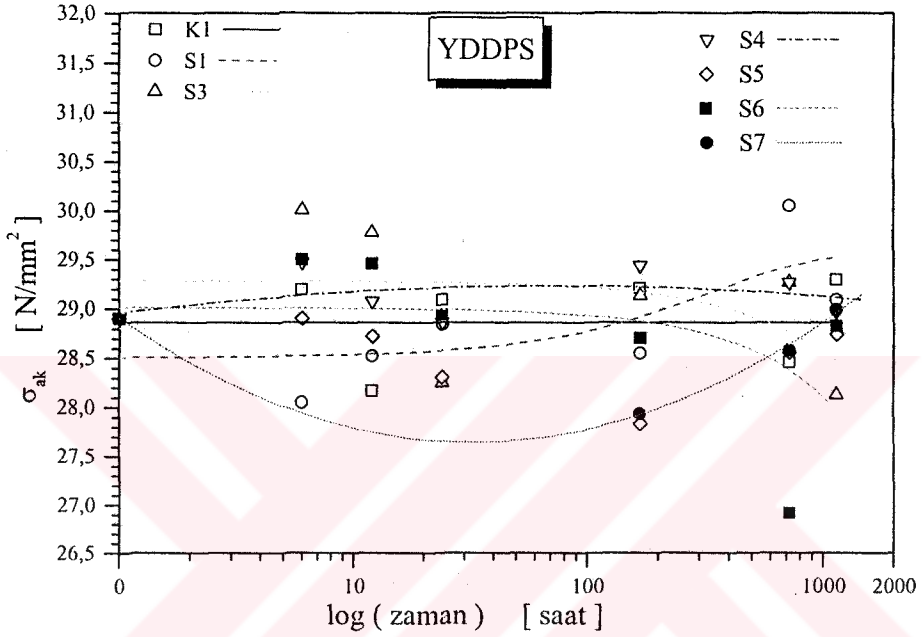


Şekil 4.74. YDDPS malzemenin zamana bağlı olarak korozif ortamların kopma gerilmesine etkisi



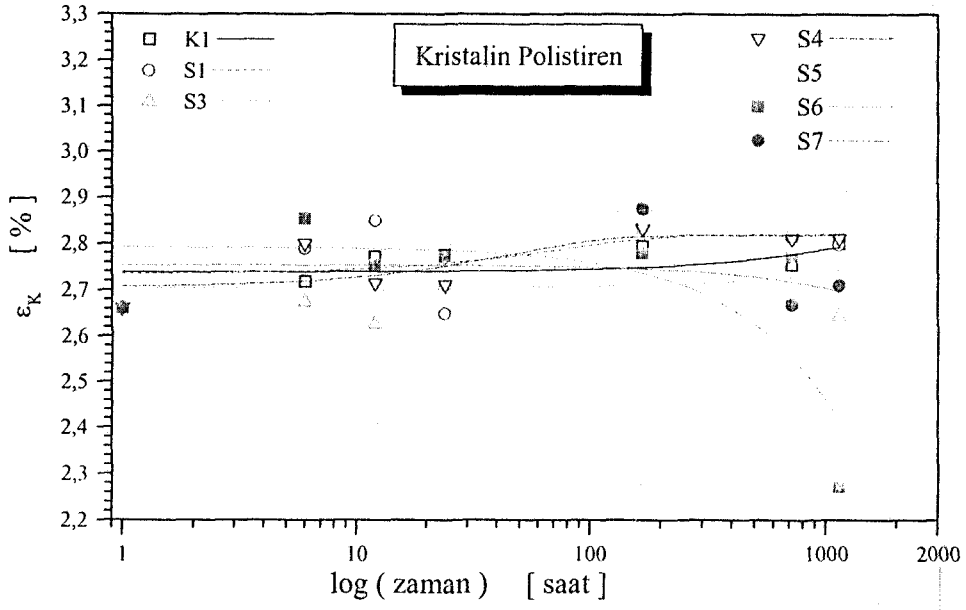
Şekil 4.75. YDDPS malzemenin zamana bağlı korozif ortamların akma uzamasına etkisi

Şekil 4.75 ve Şekil 4.76' da YDDPS malzemenin akma uzama ve akma gerilmesi değerlerinde korozif ortamlarda bekletilme zamanına bağlı olarak çok fazla değişim olmadığı söylenebilir. Şekil 4.77' de kırılğan bir malzeme olan kristalin polistiren için yapılan deney sonuçlarında akma davranışı görülmemiştir ve kopma uzaması değerleri verilmiştir. Bu değerleri en çok %14.6 azalma ile ispiro etkilemiştir.

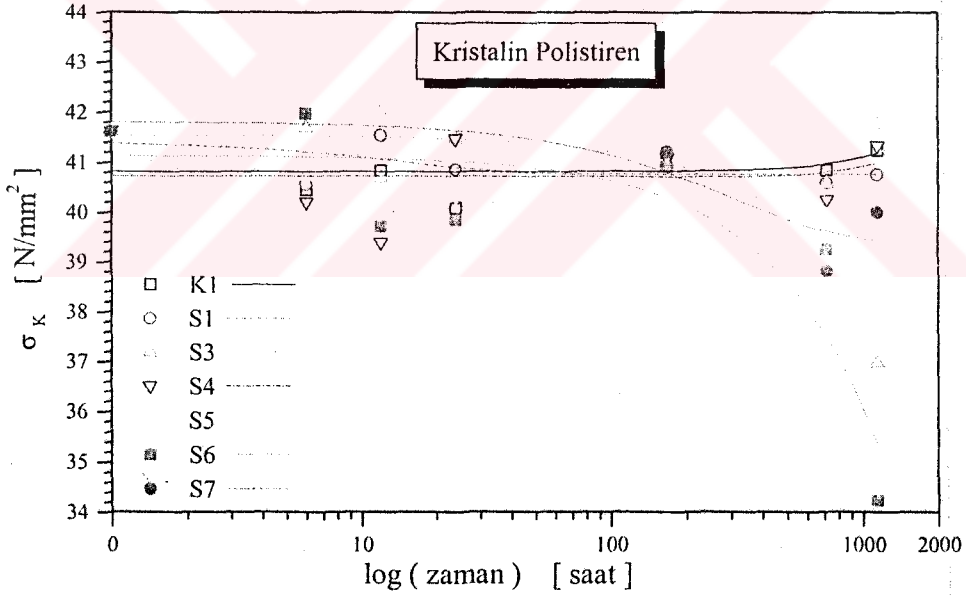


Şekil 4.76. YDDPS malzemenin zamana bağlı korozif ortamların akma gerilmesine etkisi

Kristalin polistiren için kopma gerilmesi değerlerini en çok ispiro ve saf su etkilemiştir ve bu değerler sırasıyla %17.75 ve %11.17 azaldığı Şekil 4.79' da görülmektedir.



Şekil 4.77. Kristalin polistirenin zamana bağlı akma uzaması ve kopma uzamasına etkisi

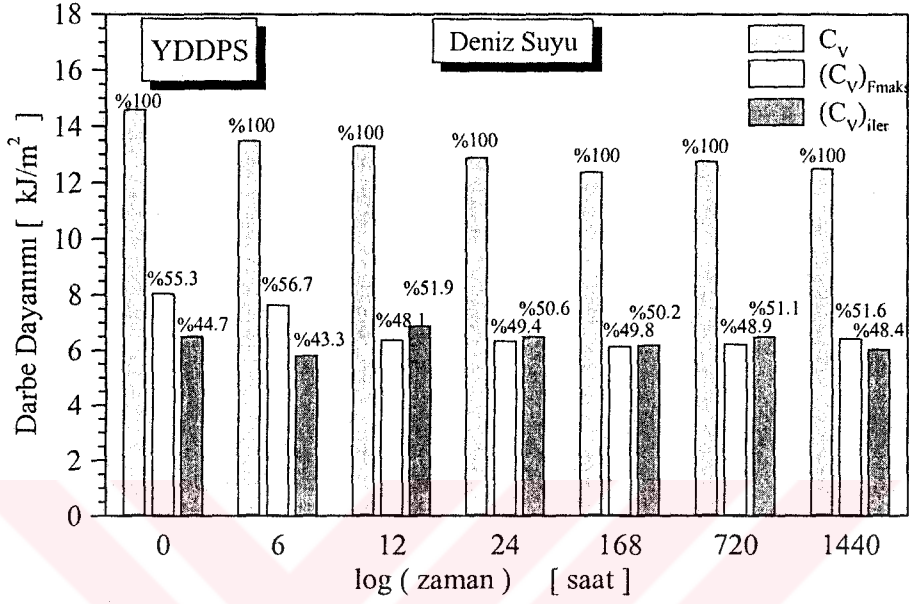


Şekil 4.78. Kristalin polistirenin zamana bağlı akma gerilmesi ve kopma gerilmesine etkisi

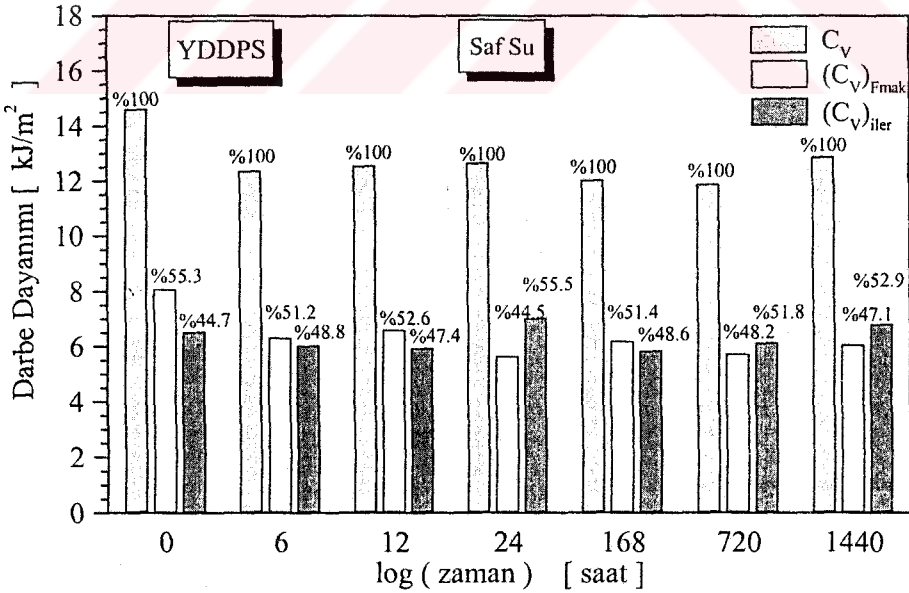
4.4.3 Charpy çentik darbe deneyi sonuçları

Şekil 4.79' den Şekil 4.86' e kadar korozif ortamlarda 1440 saat bekletilen YDDPS malzeme nin kırılma enerjileri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Deniz suyunda %14.50, saf suda %11.94, sodyumhipoklorik asitte % 13.14, nitrik asitte % 10.73 ispirotoda %

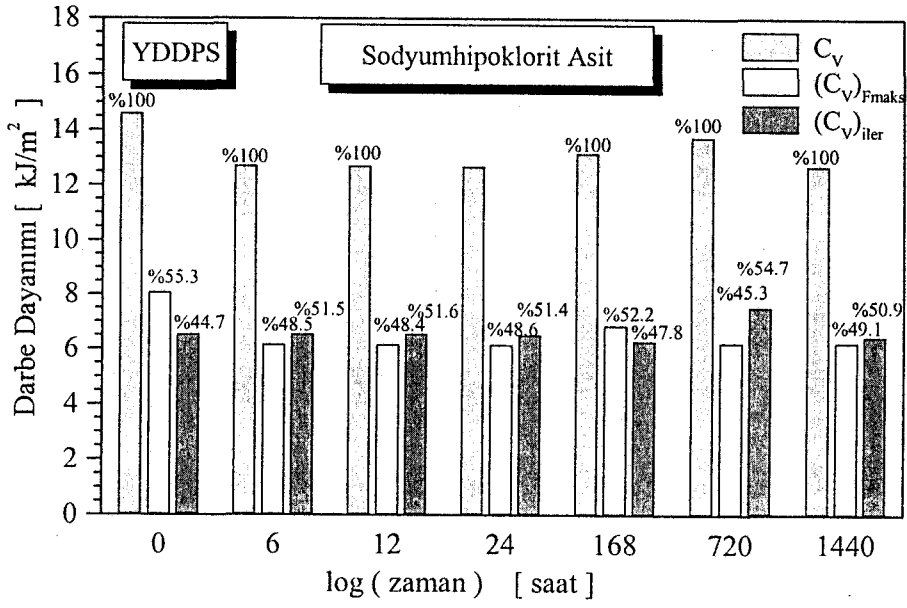
4.2, oda sıcaklığındaki kükürtlü kaplıca suyunda %11.54 ve 30 °C kaynak sıcaklığındaki kükürtlü kaplıca suyunda % 25.10 maksimum kırılma enerjilerinde azalma tespit edilmiştir.



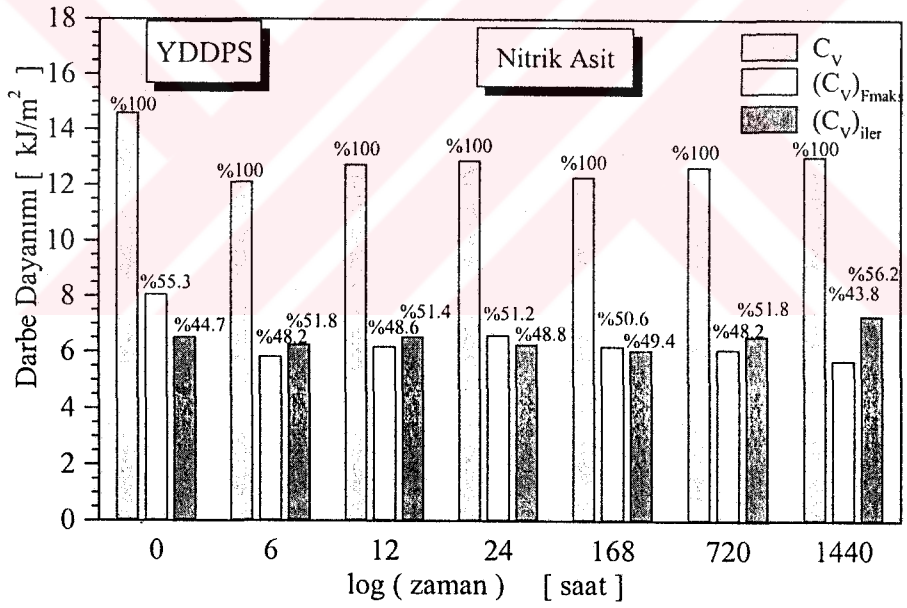
Şekil 4.79. Deniz suyuna maruz kalan YDDPS malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi



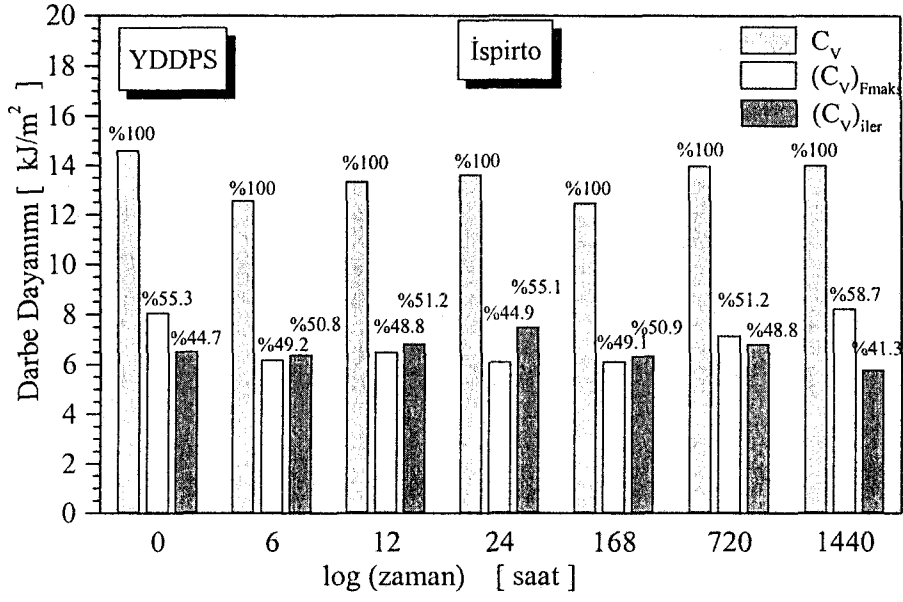
Şekil 4.80. Saf suya maruz kalan YDDPS malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi



Şekil 4.81. Sodyumhipoklorit asitte maruz kalan YDDPS malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi

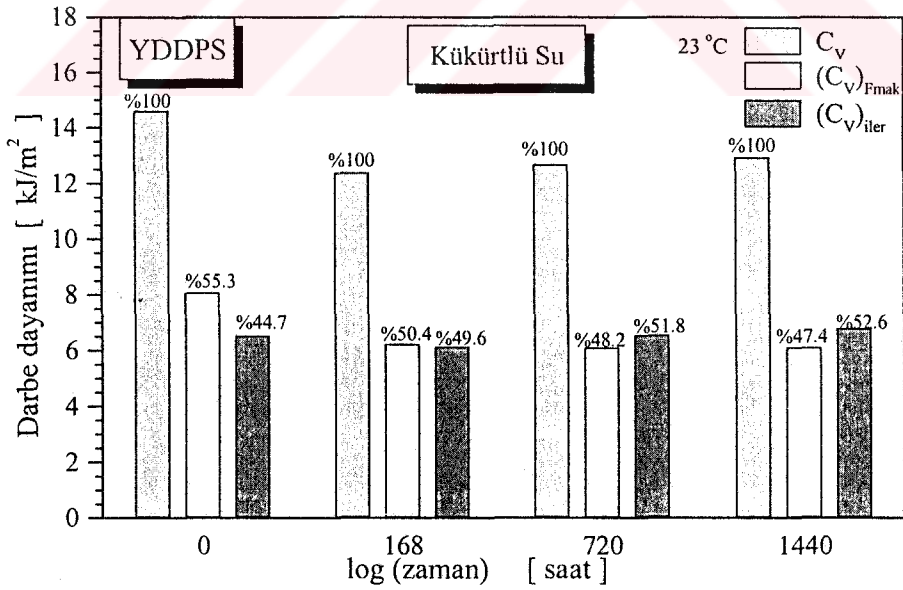


Şekil 4.82. Nitrik asitte maruz kalan YDDPS malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi

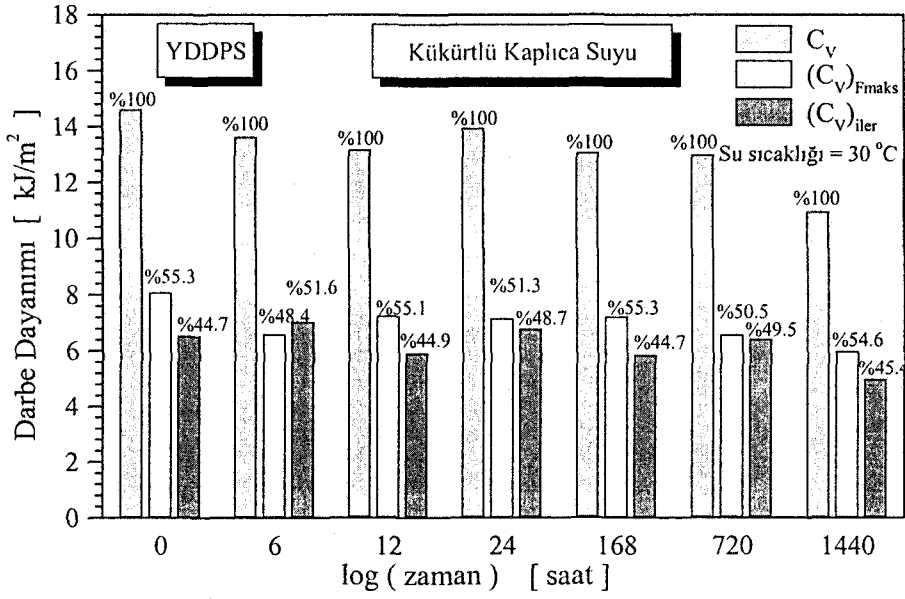


Şekil 4.83. İspirtoya maruz kalan YDDPS malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi

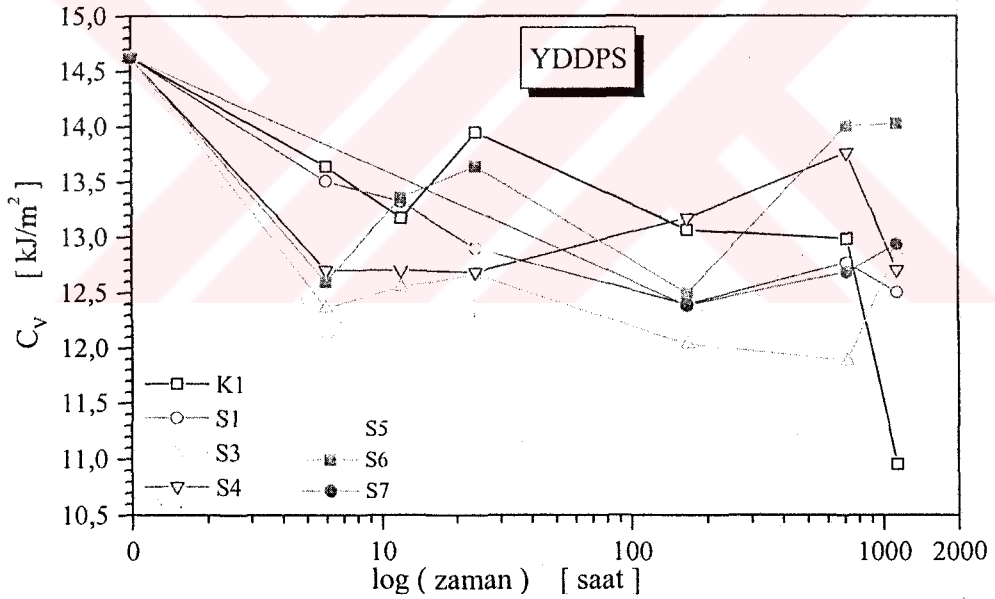
İspirto hariç diğer korozif ortamlarda bekletilen YDDPS malzemenin çatlak başlatma enerjisi azalırken çatlak ilerletme enerjilerinde artış gözlenmiştir. İspirtodaki YDDPS' nin kırılma enerjisindeki azalma çatlak ilerletme enerjisinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.84. Kükürtlü suya maruz kalan YDDPS malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi

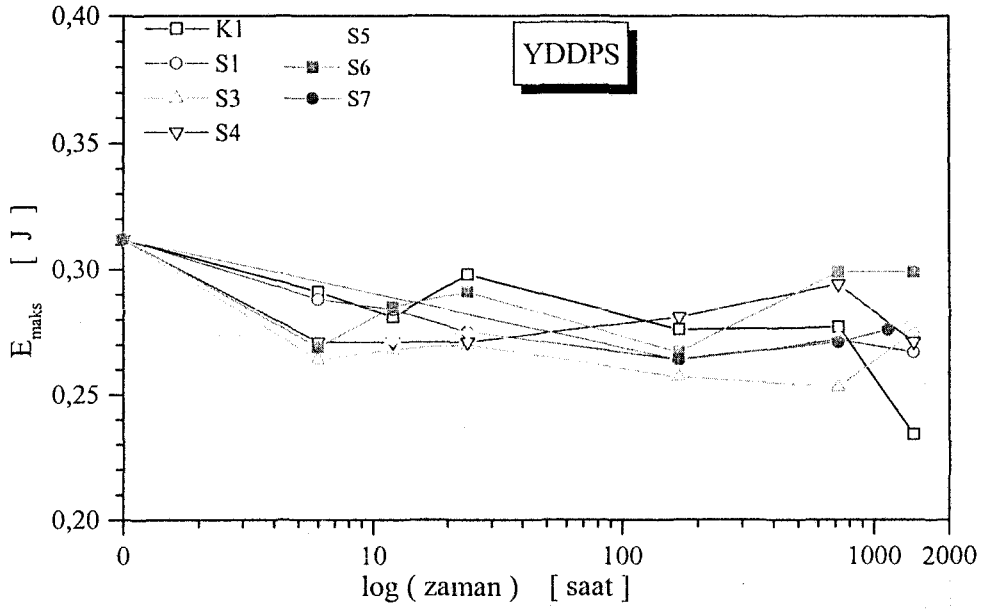


Şekil 4.85. Kükürtlü kaplıca suyuna maruz kalan YDDPS malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi

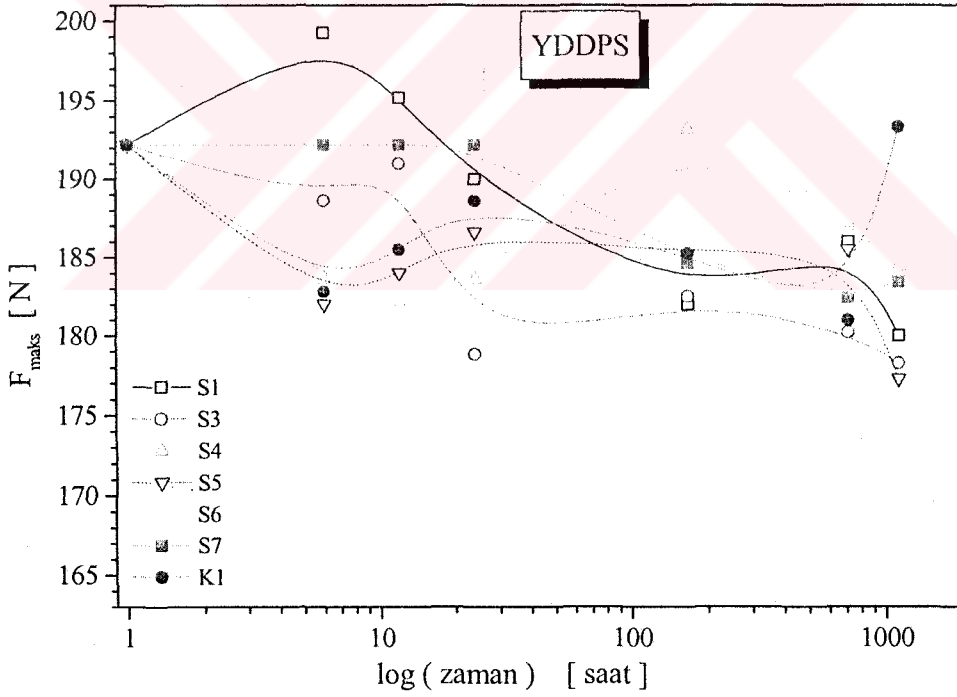


Şekil 4.86. 1440 saat korozyon süresince YDDPS malzemenin maksimum kırılma enerjilerindeki değişimi

1440 saat korozif ortamda bekletilen YDDPS malzemenin maksimum kırılma kuvvetini en fazla %13.84 ile ispiroto (S6) etkilediği Şekil 4.88' de görülmektedir. 30 °C sıcaklıktaki kükürtlü kaplıca suyu ilk 6 saatte maksimum kuvvette azalma gösterirken daha sonraki ölçüm periyotlarında başlangıç değerlerine dönüş gözlenmiştir.



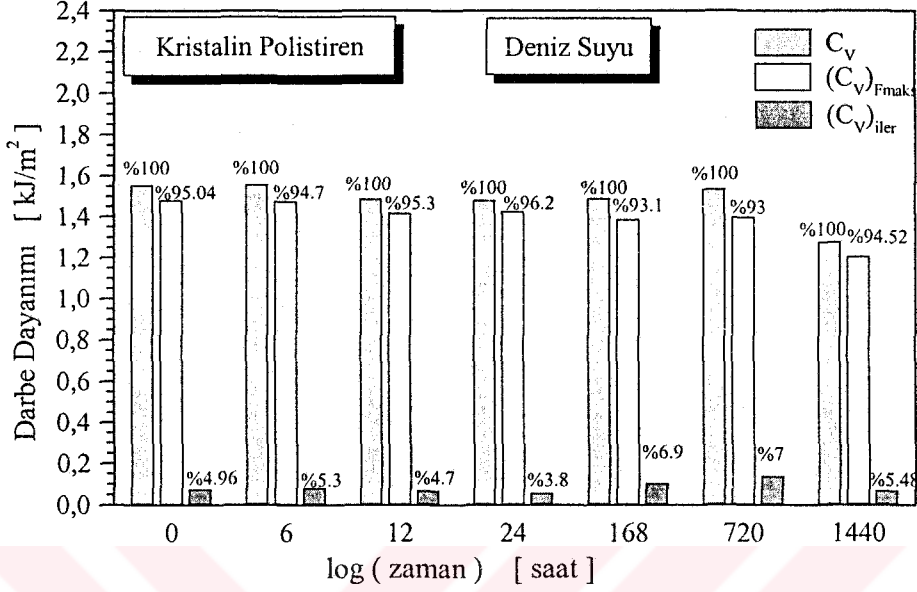
Şekil 4.87. 1440 saat korozyon süresince YDDPS malzemenin maksimum kırılma enerjilerindeki değişimi



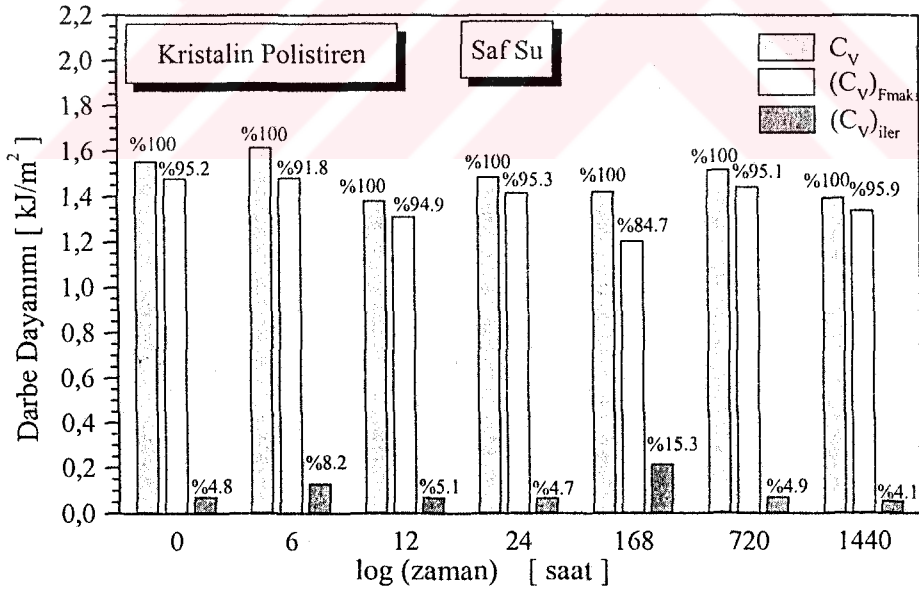
Şekil 4.88. 1440 saat korozyon süresince YDDPS malzemenin maksimum kuvvetteki değişimi

Şekil 4.89' den Şekil 4.95' e kadar korozif ortamlarda 1440 saat bekletilen kristalin polistiren malzeme nin kırılma enerjileri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Deniz suyu %17.93, saf suda %10.21, sodyumhipoklorik asitte % 6.61, nitrik asitte % 7.2, ispirotoda % 13.24, oda sıcaklığındaki kükürlü kaplıca suyu %6.62 ve 30 °C

kaynak sıcaklığındaki kükürtlü kaplıca suyunda % 25.78 maksimum kırılma enerjilerinde azalma tespit edilmiştir.



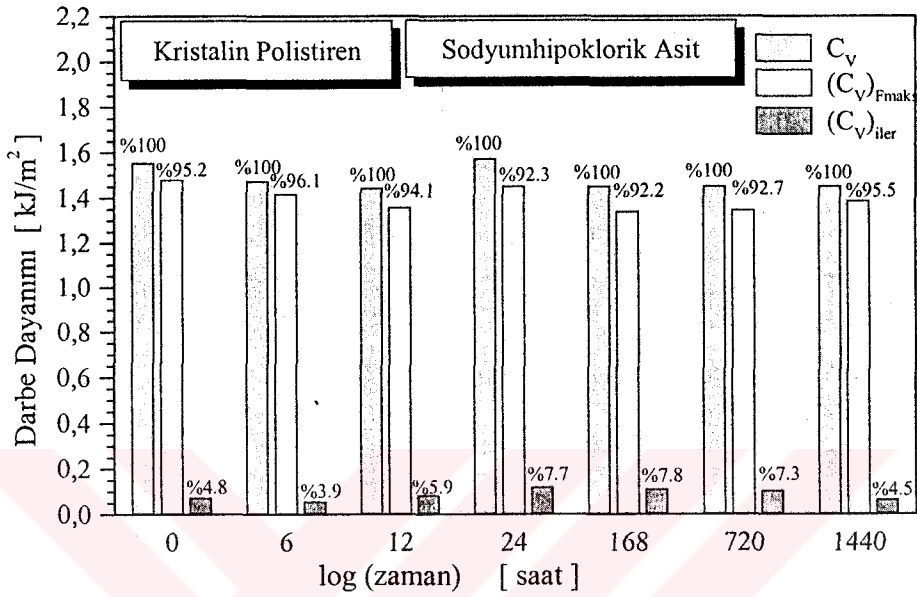
Şekil 4.89. Deniz suyuna maruz kalan kristalin polistiren malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi



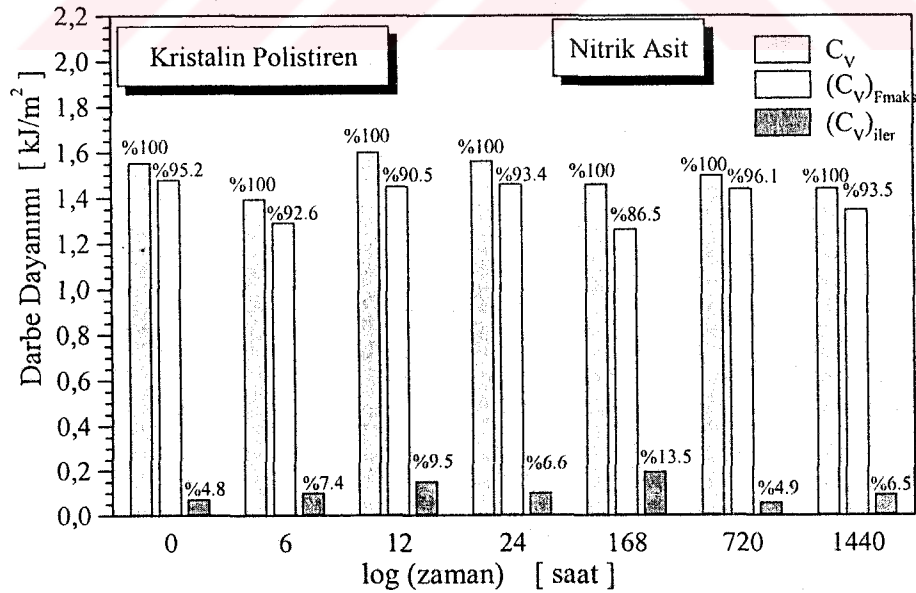
Şekil 4.90. Saf suya maruz kalan kristalin polistiren malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi

Deniz suyu, saf su, sodyumhipoklorik asit, nitrik asit ve ispirto ortamlarında kristalin polistirenin çatlak ilerletme enerjisi kırılma enerjisinin içinde oransal olarak değişmezken kırılma enerjilerindeki azalma çatlak başlatma enerjisinin azalmasından

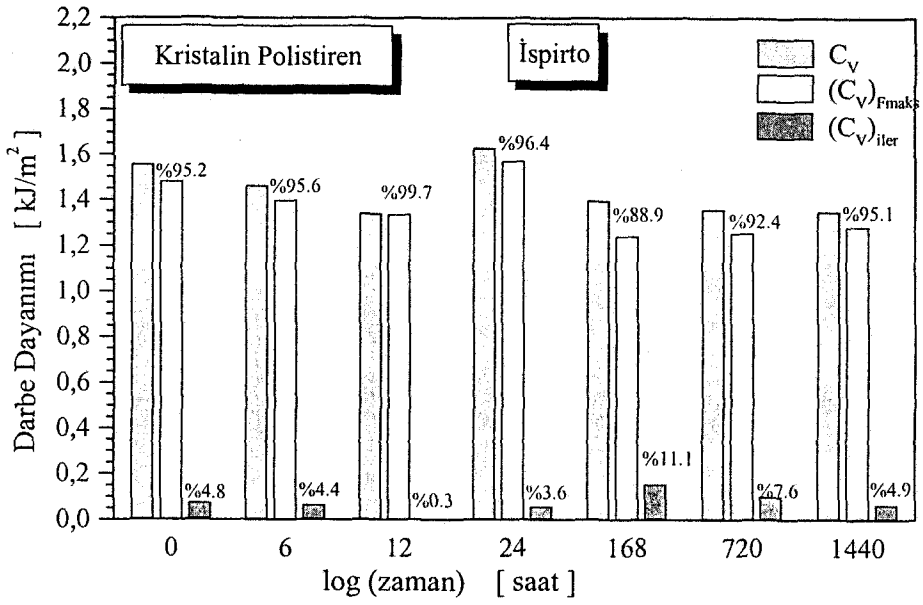
kaynaklanmaktadır. Oda sıcaklığındaki kükürtlü kaplıca suyu ve 30 °C sıcaklıktaki kükürtlü kaplıca suyu ortamlarında bekletilen kristalin polistiren malzemenin 1440 saat sonunda kırılma enerjilerinde oransal olarak çatlak başlatma enerjileri artarken çatlak ilerletme enerjileri azalma göstermiştir.



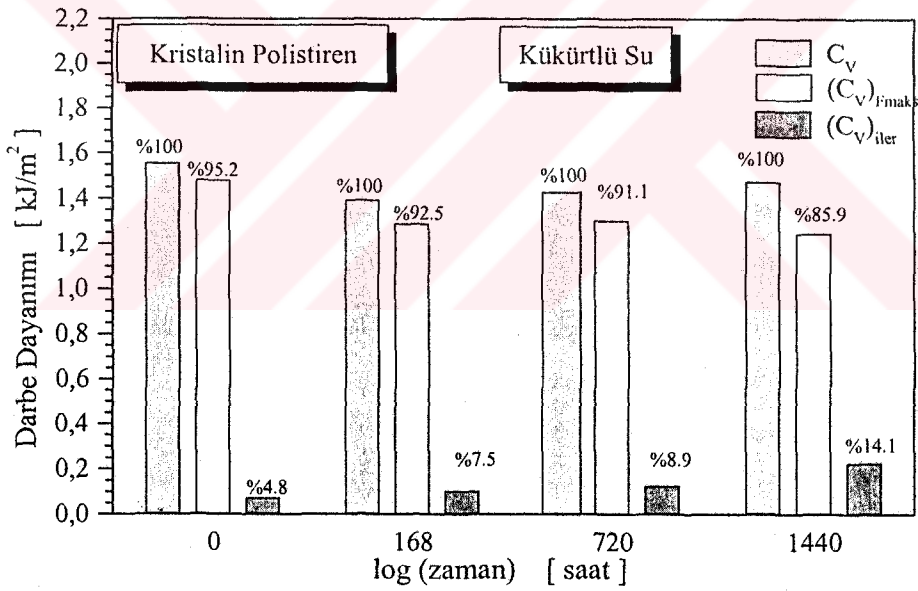
Şekil 4.91. Sodyumhipoklorit asitte maruz kalan kristalin polistiren malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi



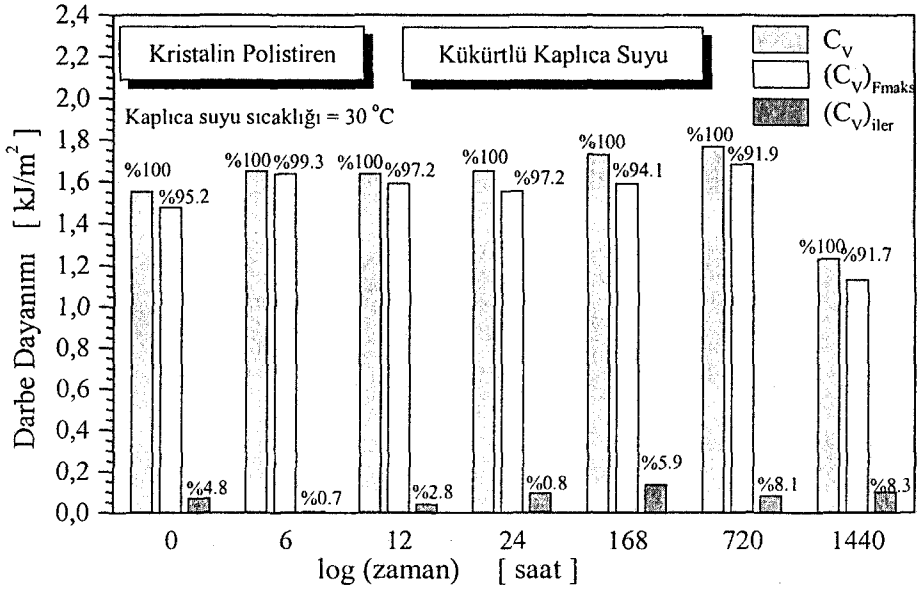
Şekil 4.92. Nitrik asitte maruz kalan kristalin polistiren malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi



Şekil 4.93. İspirtoya maruz kalan kristalin polistiren malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi

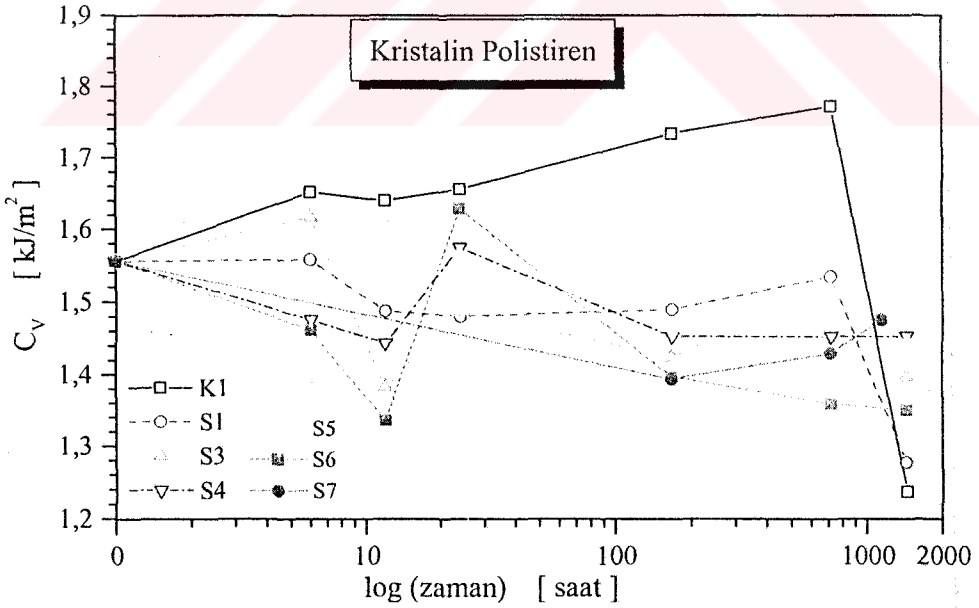


Şekil 4.94. Kükürtlü suya maruz kalan kristalin polistiren malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi



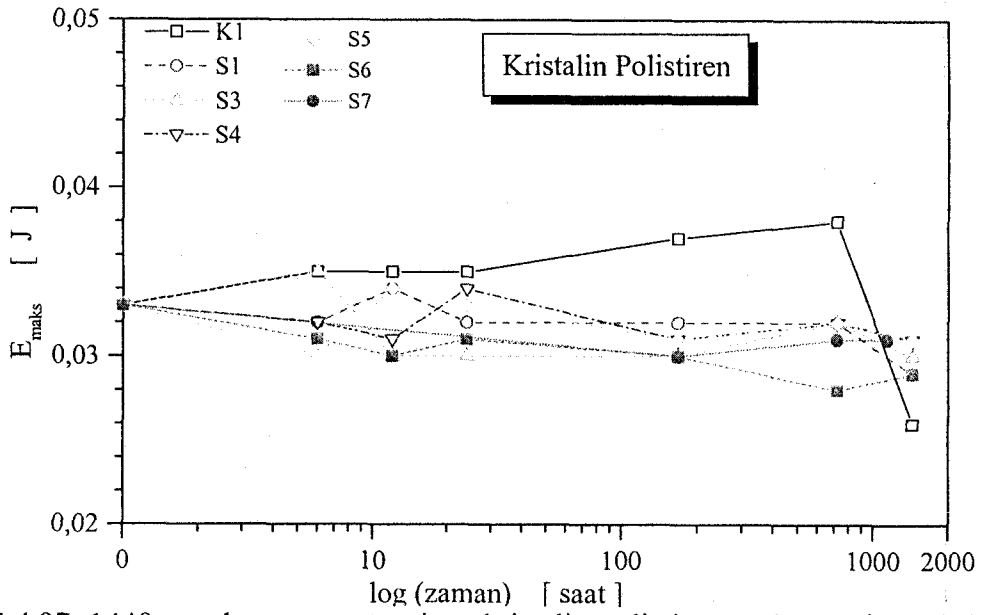
Şekil 4.95. Kükürtlü kaplıca suyuna maruz kalan kristalin polistiren malzemenin zamana bağlı kırılma enerjileri değerlerinin değişimi

Şekil 4.95, Şekil 4.96 ve Şekil 4.97' de 30 °C sıcaklıktaki kükürtlü kaplıca suyunda ilk 720 saatte kırılma enerjisinde ve çatlak başlatma enerjisinde artış gözükmesine rağmen 720 saat sonrası kırılma enerjisi azalma görülmektedir.

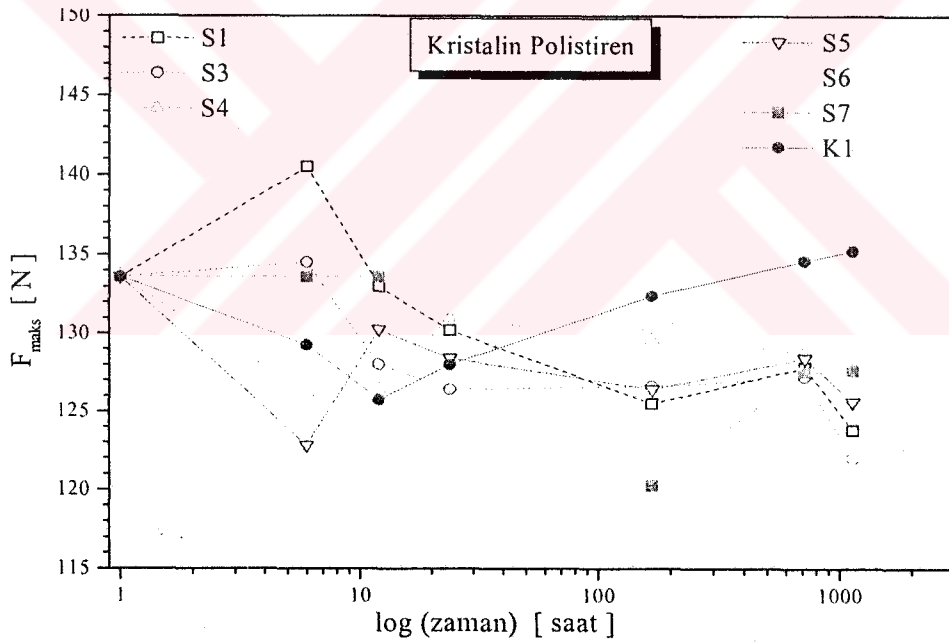


Şekil 4.96. 1440 saat korozyon süresince kristalin polistiren malzemenin kırılma enerjisindeki değişimi

Şekil 4.98' de maksimum kırılma değerlerinde, 30 °C sıcaklıktaki kükürtlü kaplıca suyunda artış görülürken diğer korozif ortamlarda azalma meydana geldiği görülmektedir.



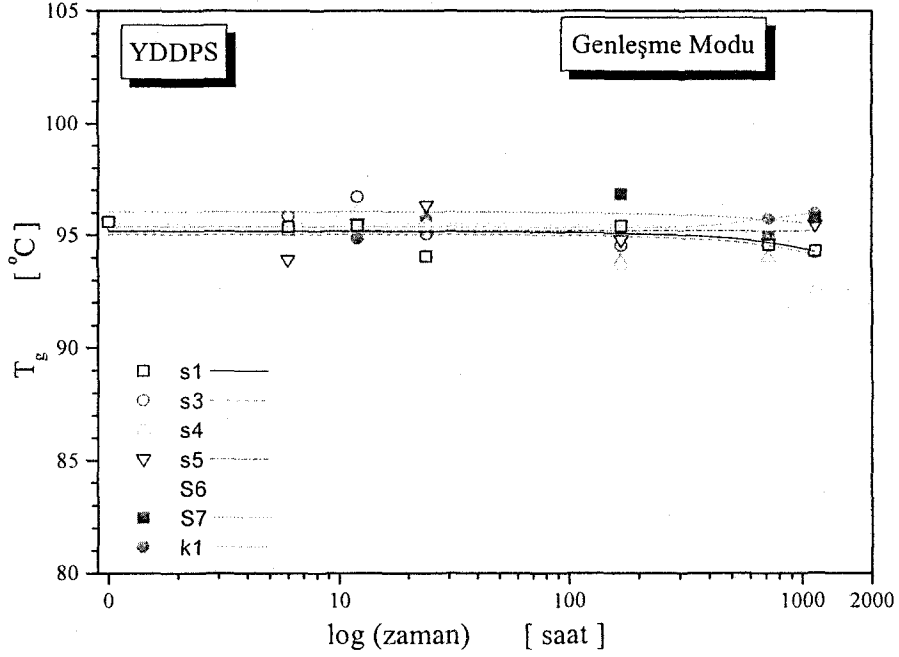
Şekil 4.97. 1440 saat korozyon süresince kristalin polistiren malzemenin maksimum enerjideki değişimi



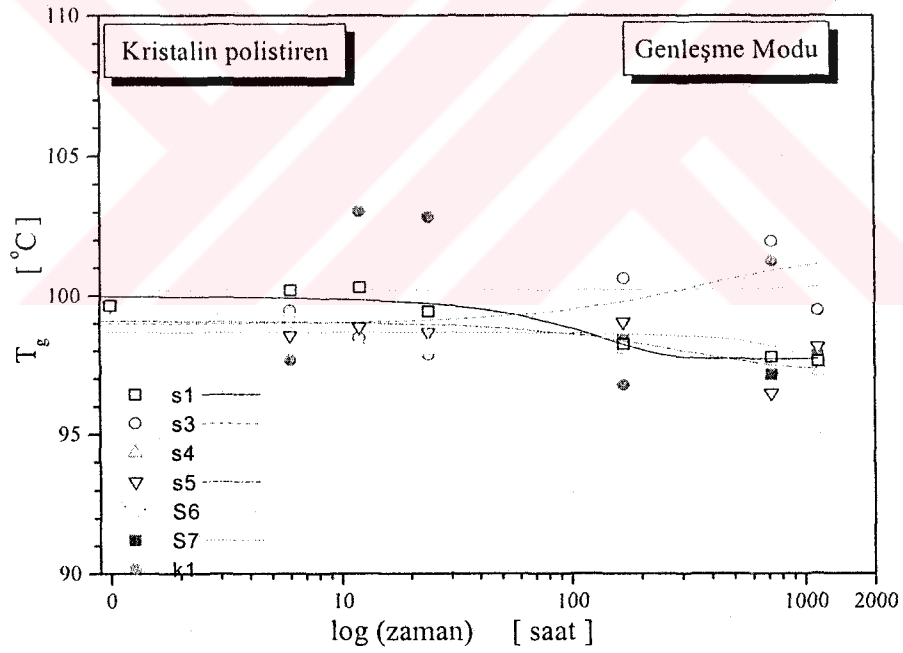
Şekil 4.98. 1440 saat korozyon süresince kristalin polistiren malzemenin maksimum kuvvetteki değişimi

4.4.4 TMA deney sonuçları

Şekil 4.99' da YDDPS malzeme için TMA genleşme modu ile korozyon ortamlarının camı geçiş sıcaklığına etkisi incelenmiştir. İsperto haricinde diğer korozyon ortamlarda genleşme modu sonucunda T_g ' da dikkate değer bir değişim kaydedilmemiştir. İspirtoda ise yaklaşık 3°C T_g ' da azalma tespit edilmiştir.

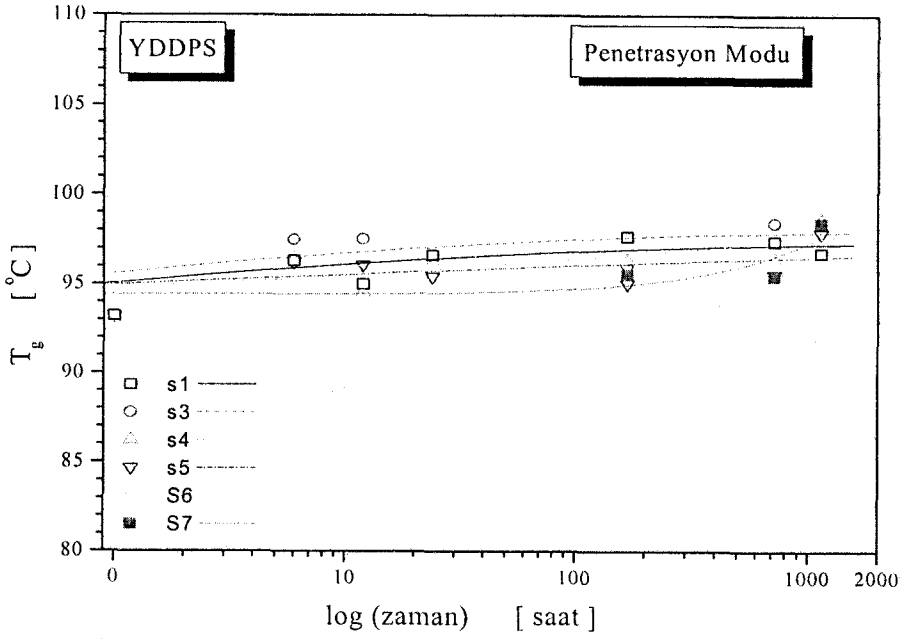


Şekil 4.99. Korozif ortamların zamana bağlı olarak YDDPS malzemenin T_g etkisi



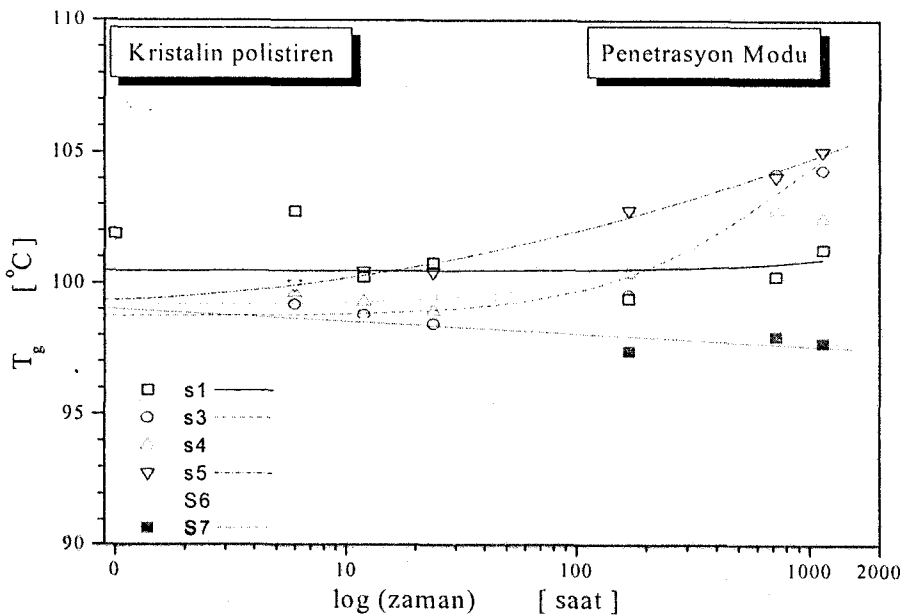
Şekil 4.100. Korozif ortamların zamana bağlı olarak PS malzemenin T_g etkisi

YDDPS malzemeye benzer olarak kristalin polistiren içinde korozif ortamlardan ispirota 4.8 °C camısı geçiş sıcaklığında azalma tespit edilmiştir (Şekil 4.100). Kristalin malzemenin TMA genişleme modu ile tespit edilen camısı geçiş sıcaklığını ispirota dışındaki diğer korozif ortamlar etkilememiştir.



Şekil 4.101. Korozyif ortamların zamana bağlı olarak YDDPS malzemenin T_g etkisi

TMA genişleme deneylerindeki sonuçlara uygun olarak TMA penetrasyon deneylerinde de Şekil 4.101 ve Şekil 4.102' de görüldüğü gibi her iki malzeme için ispiertonun (S6) camsı geçiş sıcaklığı 1440 saat sonunda azaltılmaktadır. İspirtoda 1440 saat bekletilen kristalin polistirenin TMA penetrasyon modu sonucunda 10.35 °C azalma tespit edilmiştir. Kristalin polistiren malzemenin camsı geçiş sıcaklığında Saf suda 2.4 °C, nitrik asitte 3 °C ve oda sıcaklığındaki kükürtlü kaplıca suyunda 4 °C artış olduğu Şekil 4.102' den de görülmektedir.



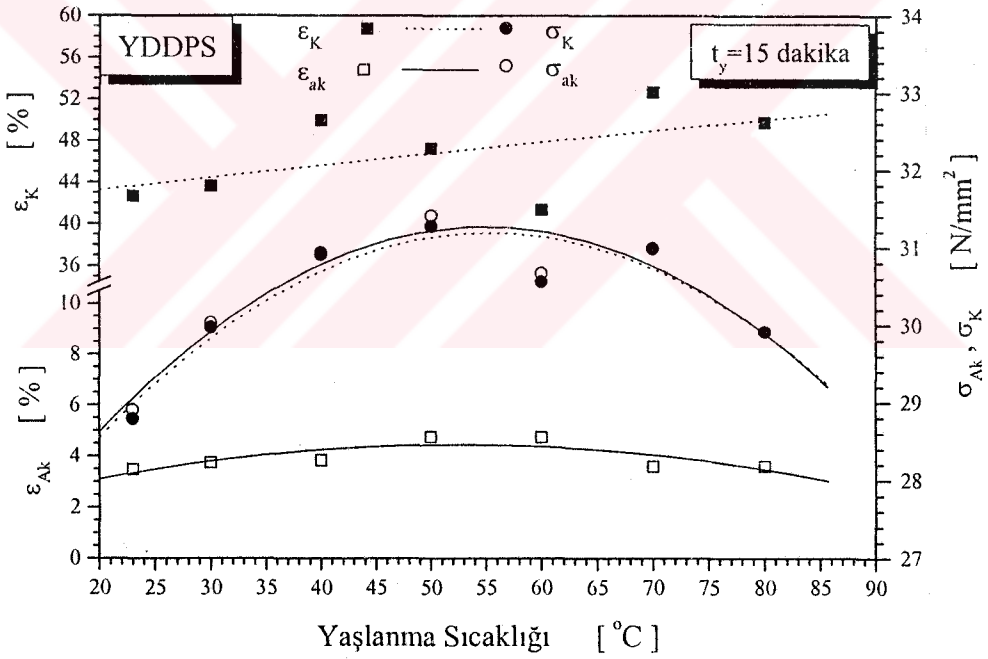
Şekil 4.102. Korozyif ortamların zamana bağlı olarak PS malzemenin T_g etkisi

4.5 Termal Yaşlandırmanın Etkisi

4.5.1 Çekme deneyi sonuçları

YDDPS ve kristalin polistiren malzemenin için 23, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 °C termal yaşlandırma sıcaklıklarında (T_y) 15 dk yaşlandırma zamanı (t_y) ile yaşlandırma gerçekleştirilmiştir. 90 °C için 15 dakika yapılan yaşlandırma sonucunda her iki malzemede çekme numunesi formunu kaybetmiştir.

YDDPS malzemenin 15 dakika sonunda akma gerilmesi ve kopma gerilmesi değerleri 50 ve 60 °C sıcaklıklarında %8.6 artma gösterirken, 80 °C sıcaklıkta değerler oda sıcaklığındaki deney değerlerine geri dönmüştür (Şekil 4.103).



Şekil 4.103 Yaşlandırma sıcaklığına bağlı 15 dk için çekme deneyi sonuçlarının değişimi

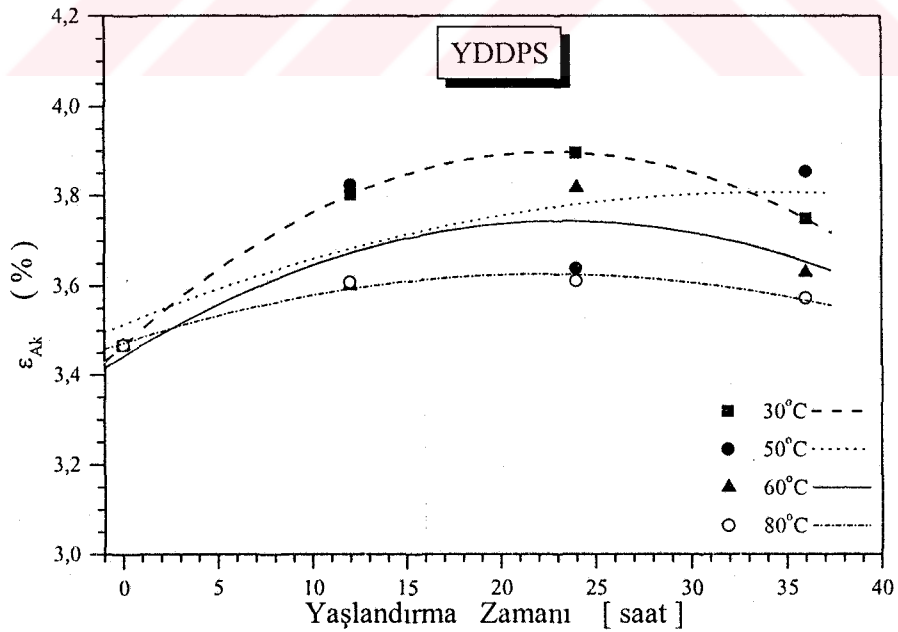
Şekil 4.103' den Şekil 4.107' e kadar 30, 50, 60 ve 80 °C sıcaklıklarda 12, 24, 36 saat yaşlandırılan YDDPS malzeme için çekme deney sonuçları zamanın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Artan sıcaklık ve zamanla akma uzaması değerlerinde ilk 24 saatte yükselme ve daha sonra tüm sıcaklıklarda azalmaktadır (Şekil 4.104). Kopma uzaması değerleri sıcaklığın ve zamanın artmasıyla azalma eğilimi göstermektedir

(Şekil 4.105). Kopma gerilmesi değerleri sıcaklığın artması ile artmaktadır. Ancak bu değerler 24 sonrası tüm sıcaklıklarda azalma eğilimi göstermiştir (Şekil 4.107).

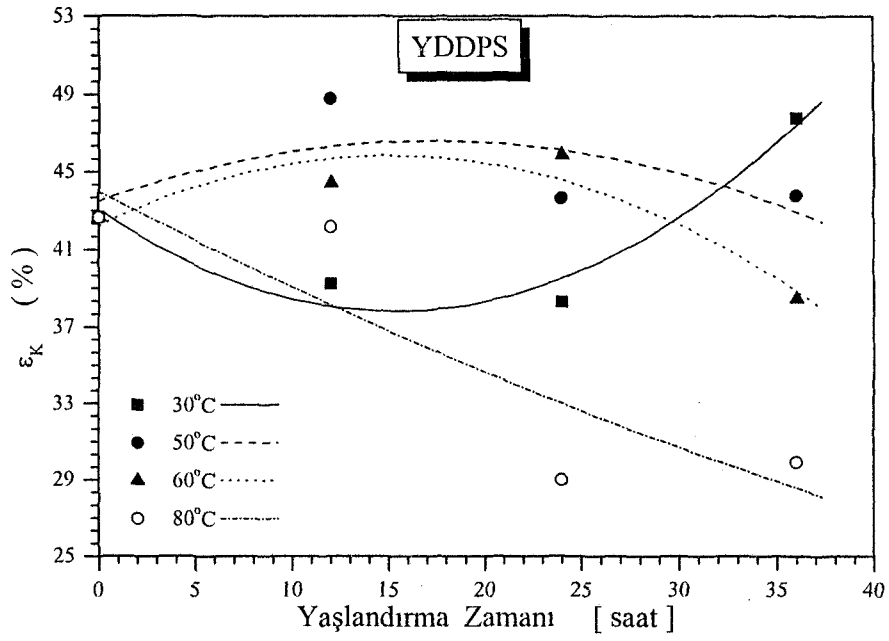
12 saat yapılan yaşlandırma zamanında 50 °C sıcaklıkta akma gerilmesinde %3.7, kopma gerilmesinde %4.8, kopma uzamasında %14.4, akma uzamasında %10.3 artış gözlenmiştir. Artan yaşlandırma sıcaklığı ile bu değerler yaklaşık olarak eski değerlerine ulaşmaktadır.

24 saat yapılan yaşlandırma zamanında 60 °C sıcaklıkta akma gerilmesinde %5.2, kopma gerilmesinde %5.5, kopma uzamasında %7.5, akma uzamasında %10 artış gözlenmiştir. 80 °C sıcaklıkta kopma uzamasının %32 azalırken, artan yaşlandırma sıcaklığı ile diğer değerler yaklaşık olarak eski değerlerine ulaşmaktadır.

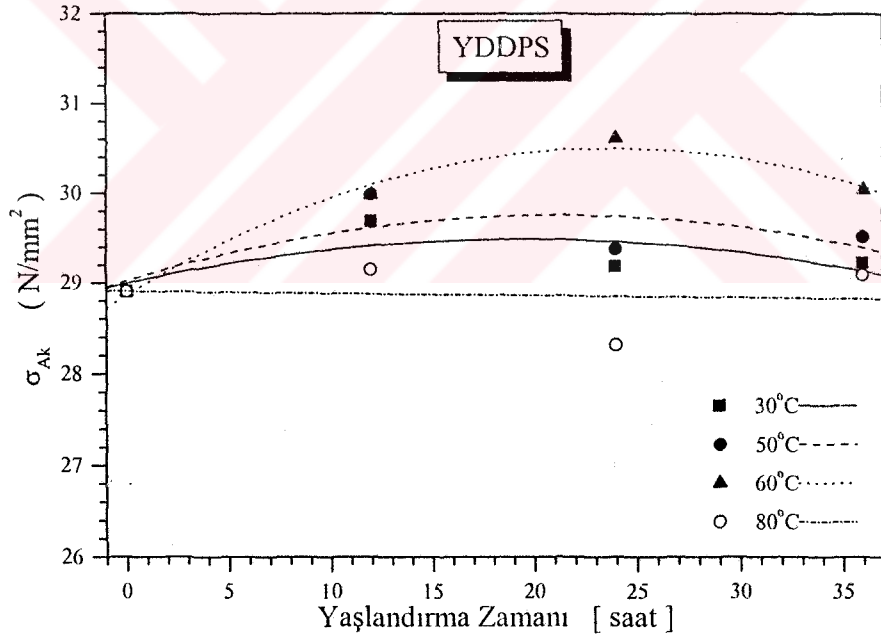
36 saat yapılan yaşlandırma zamanında 50 °C sıcaklıkta akma uzamasında %10 artış ve 80 °C sıcaklıkta kopma gerilmesinde %29.9 azalma gözlenmiştir (Şekil 4.107). Artan yaşlandırma sıcaklığı ile kopma uzaması ve akma gerilmesi değerleri yaklaşık olarak eski değerlerine ulaşmaktadır.



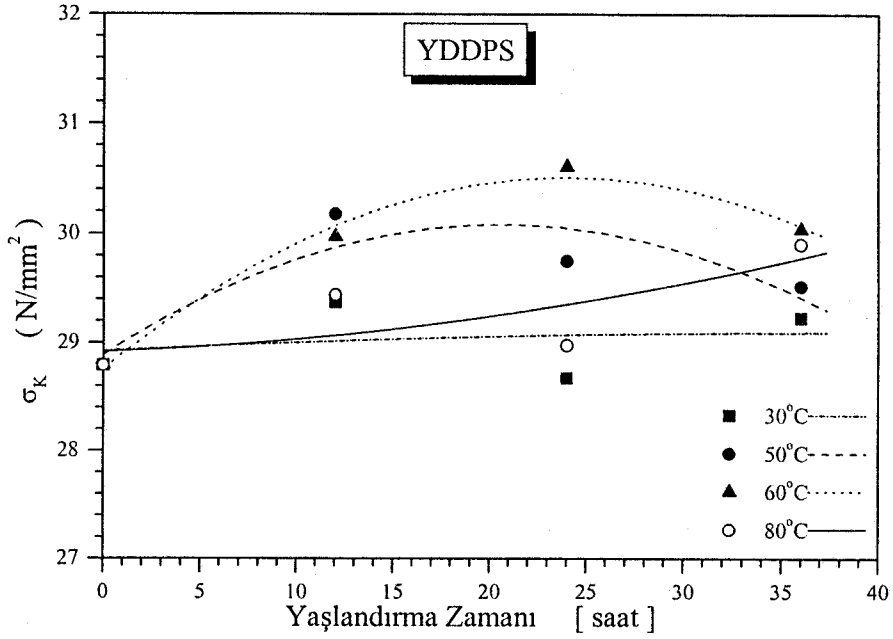
Şekil 4.104. YDDPS malzemenin yaşlandırma zamanına ve sıcaklığına bağlı akma uzamasının değişimi



Şekil 4.105. YDDPS malzemenin yaşlandırma zamanına ve sıcaklığına bağlı kopma uzamasının değişimi

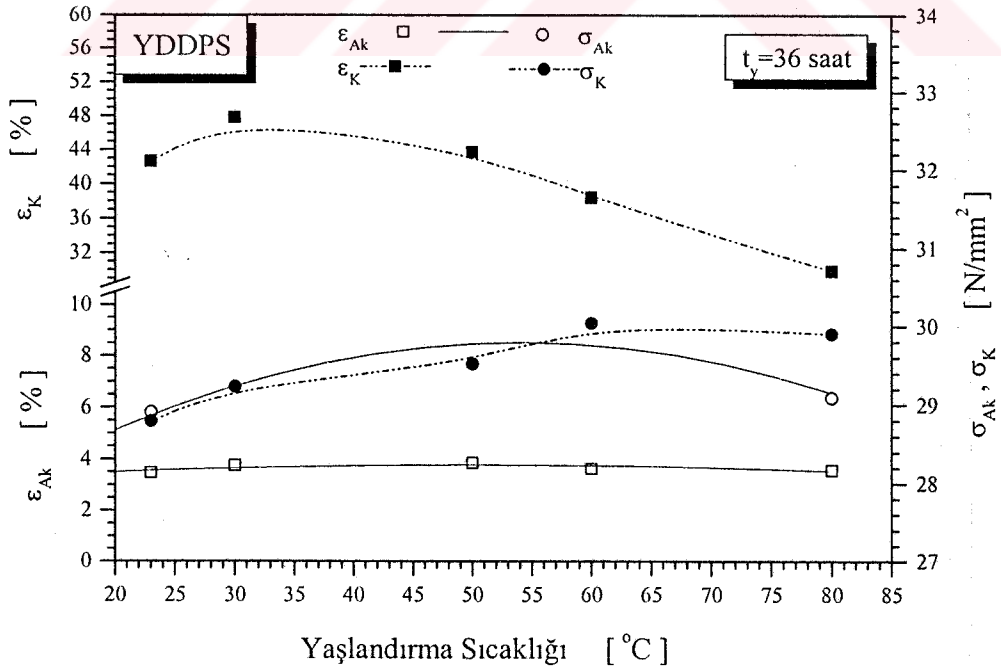


Şekil 4.106. YDDPS malzemenin yaşlandırma zamanına ve sıcaklığına bağlı akma gerilmesinin değişimi

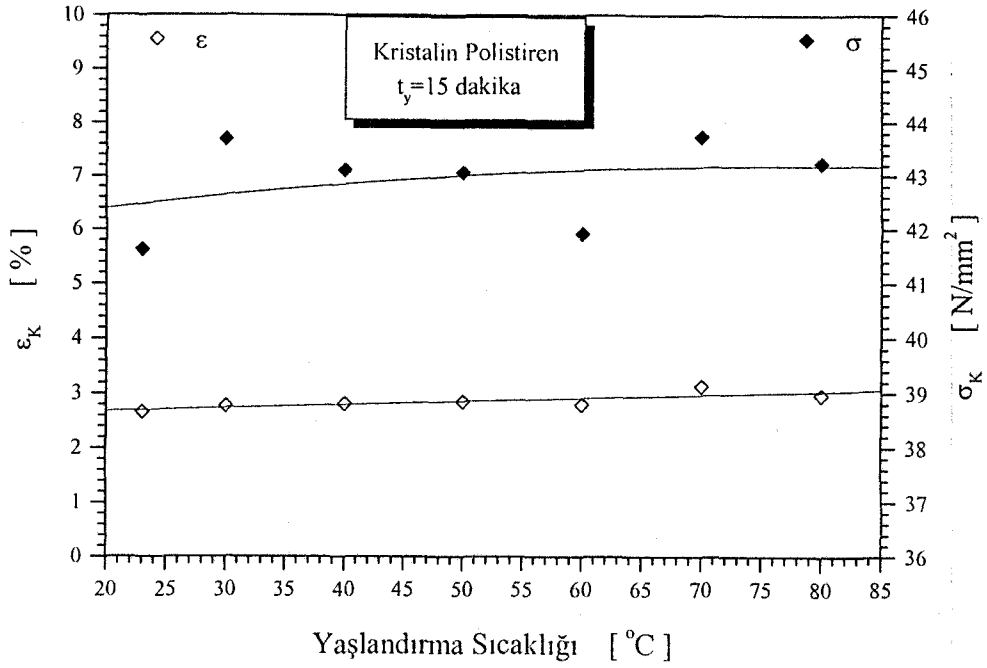


Şekil 4.107. YDDPS malzemenin yaşlandırma zamanına ve sıcaklığına bağlı kopma uzamasının değişimi

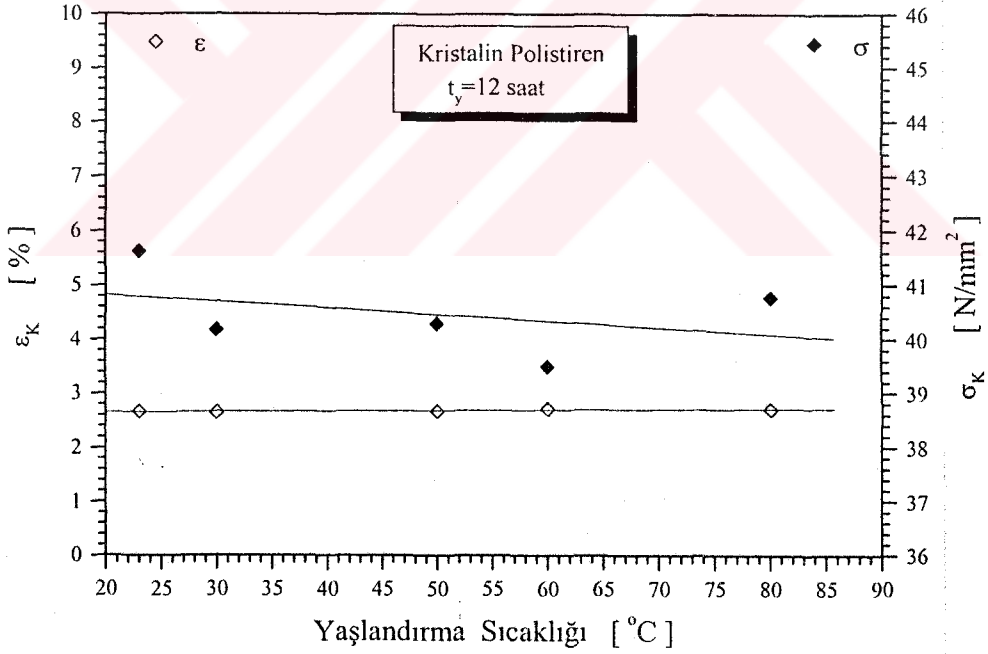
Şekil 4.108' de şekil 4.112' e kadar 15dakika, 12 saat, 24 saat, 36 saat yaşlandırma zamanlarında kristalin polistiren için akma uzaması, kopma uzaması, akma gerilmesi ve kopma gerilmesine yaşlandırma sıcaklığının etkisi araştırılmıştır.



Şekil 4.108. 36 saat yaşlandırma zamanında YDDPS için yaşlandırma sıcaklığının akma uzaması, kopma uzaması, akma gerilmesi ve kopma gerilmesine etkisi



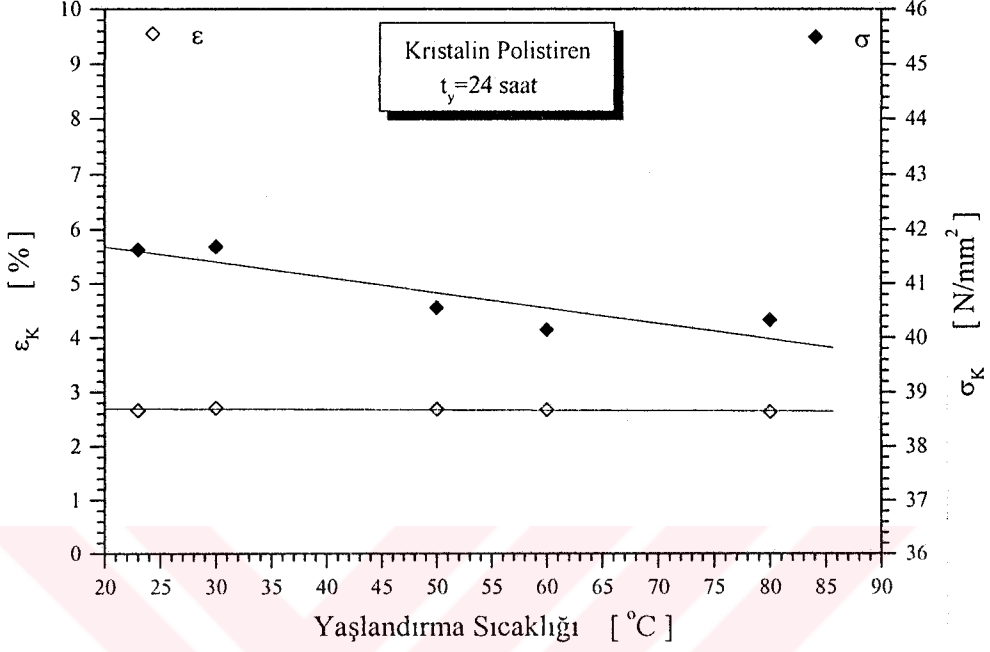
Şekil 4.109. 15 dk yaşlandırma zamanında kristalin polistiren için yaşlandırma sıcaklığının akma uzaması, kopma uzaması, akma gerilmesi ve kopma gerilmesine etkisi



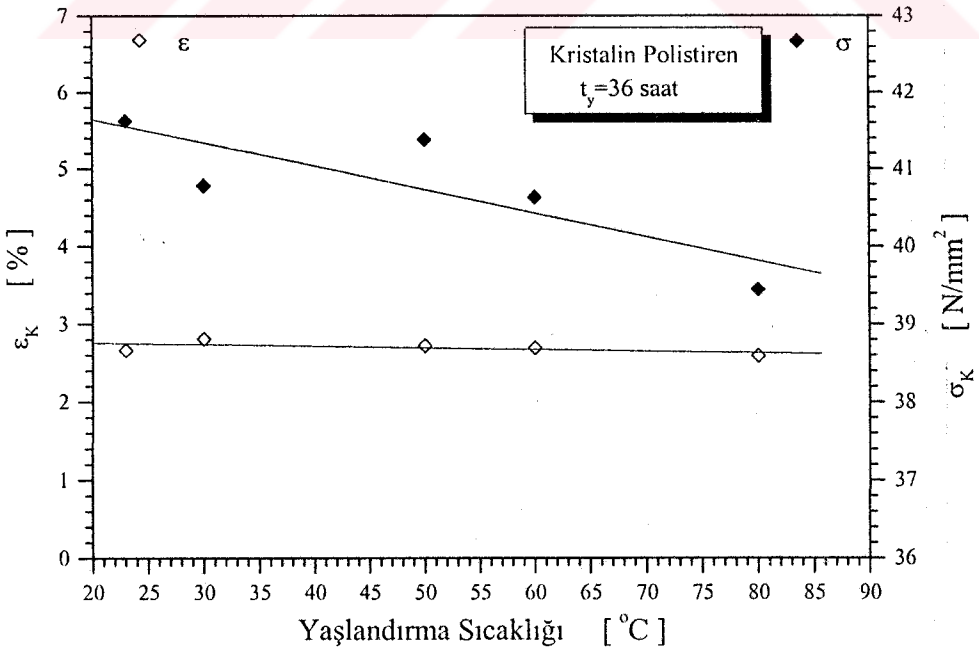
Şekil 4.110. 12 saat yaşlandırma zamanında kristalin polistiren için yaşlandırma sıcaklığının akma uzaması, kopma uzaması, akma gerilmesi ve kopma gerilmesine etkisi

Şekil 4.112' de artan yaşlandırma sıcaklığıyla kopma uzaması değerlerinde yaşlandırma zamanı artıka azalma görülmektedir. Kopma gerilmesi değerlerinde artan yaşlandırma sıcaklığı ve yaşlandırma zamanıyla azalma tespit edilmiştir.

Kopma gerilmesi 80 °C sıcaklıkta ve 36 saat sonunda % 5.2 azalma meydana gelmiştir.



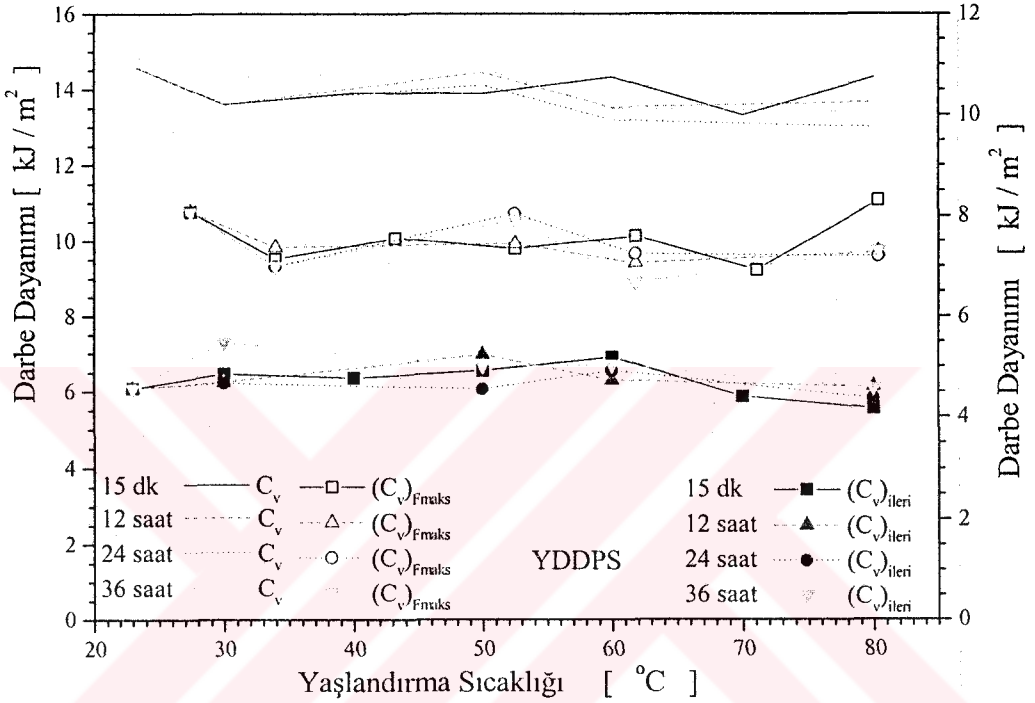
Şekil 4.111. 24 saat yaşlandırma zamanında kristalin polistiren için yaşlandırma sıcaklığının akma uzaması, kopma uzaması, akma gerilmesi ve kopma gerilmesine etkisi



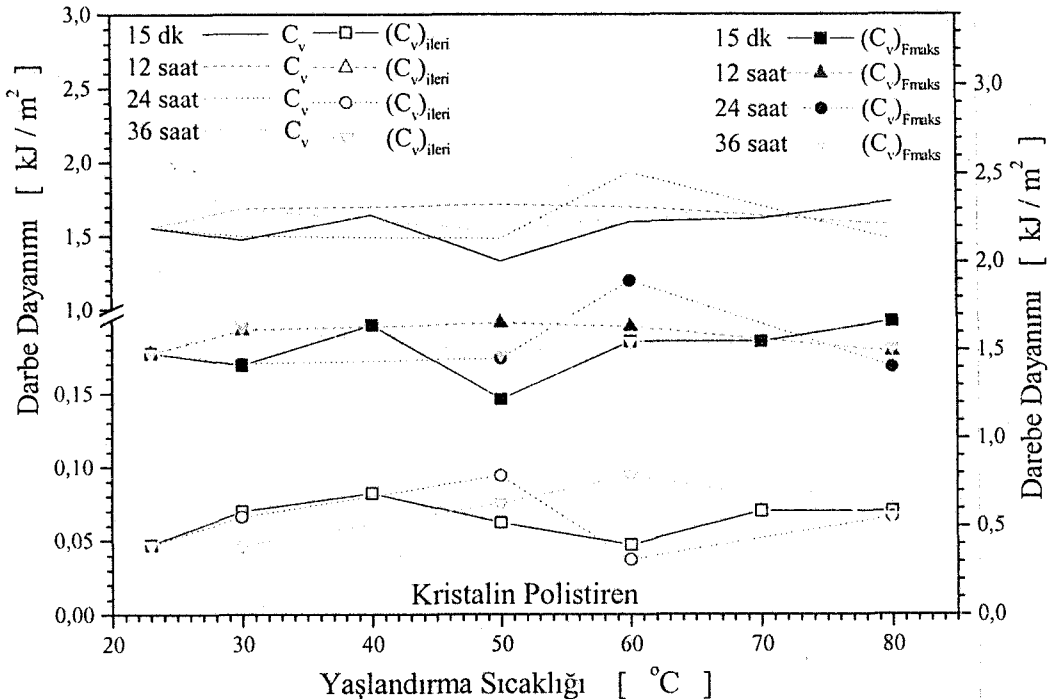
Şekil 4.112. 36 saat yaşlandırma zamanında kristalin polistiren için yaşlandırma sıcaklığının akma uzaması, kopma uzaması, akma gerilmesi ve kopma gerilmesine etkisi

4.5.2 Charpy çentik darbe deney sonuçları

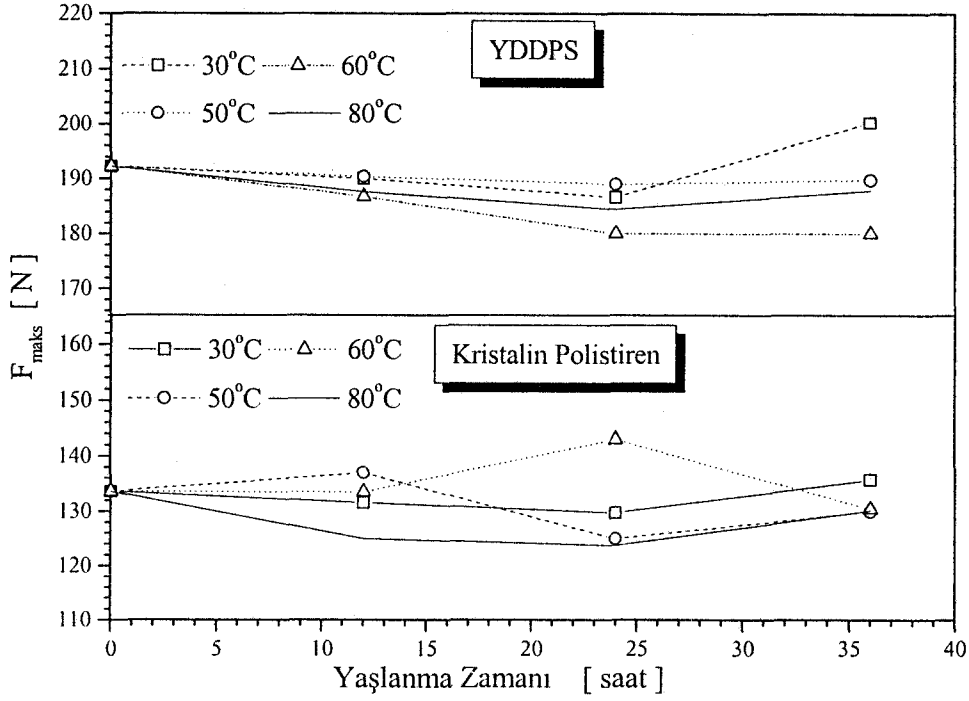
Her iki malzemenin de yaşlandırma sıcaklığına ve zamana bağlı olarak çatlak başlatma enerjisi ve çatlak ilerletme enerjilerinde ve maksimum kırılma kuvvetinde kayda değer bir değişiklik olmadığı Şekil 4.113, Şekil 4.114 ve Şekil 4.115' de görülmektedir.



Şekil 4. 113. YDDPS malzemenin yaşlandırma sıcaklığına bağlı kırılma enerjileri



Şekil 4.114. Kristalin polistirenin yaşlandırma sıcaklığına bağlı kırılma enerjileri



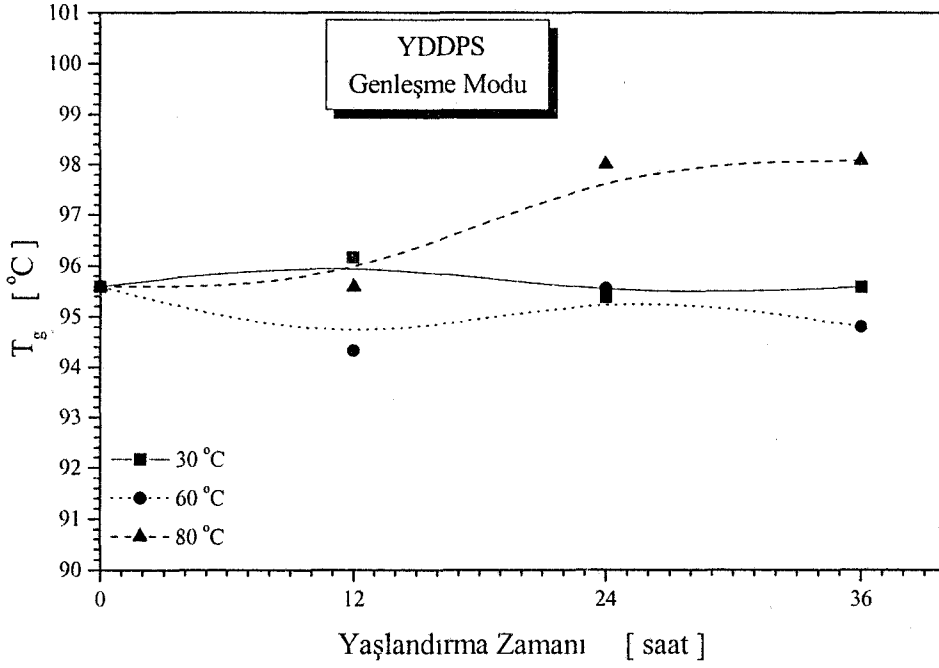
Şekil 4.115. Maksimum kuvvetinin yaşlandırma sıcaklığına ve zamanına bağlı değişimi

4.5.3 TMA deney sonuçları

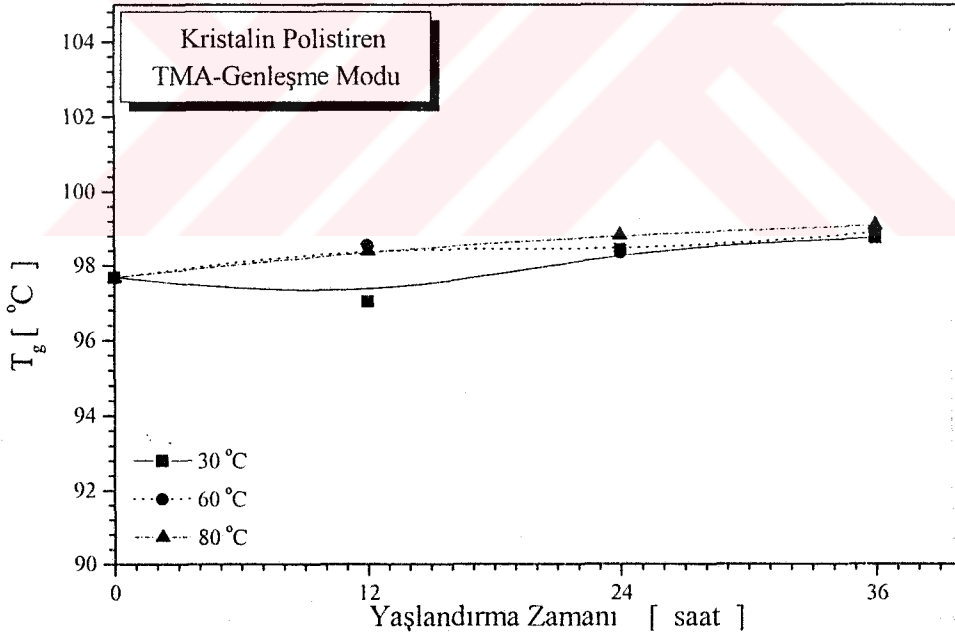
Şekil 4.116' den Şekil 4.121' e kadar YDDPS ve kristalin polistiren malzemenin 12, 24, 36 saat ve 30, 60, 80 °C sıcaklıklarda yapılan TMA genleşme ve penetrasyon deneyleriyle cam geçiş sıcaklığındaki değişiklikler incelenmiştir.

YDDPS malzemenin 30 °C ve 60 °C' de zamana bağlı olarak genleşme modu sonucunda T_g ' de kayda değer bir değişiklik olmamıştır. 80 °C sıcaklık ve 36 saat sonunda T_g ' de % 2.6 artış gözlenmiştir. Şekil 4.118' de YDDPS malzemenin karakteristik genleşme eğrisinde 88 °C sıcaklığından sonra T_g ' e kadar büzülme meydana geldiği görülmektedir.

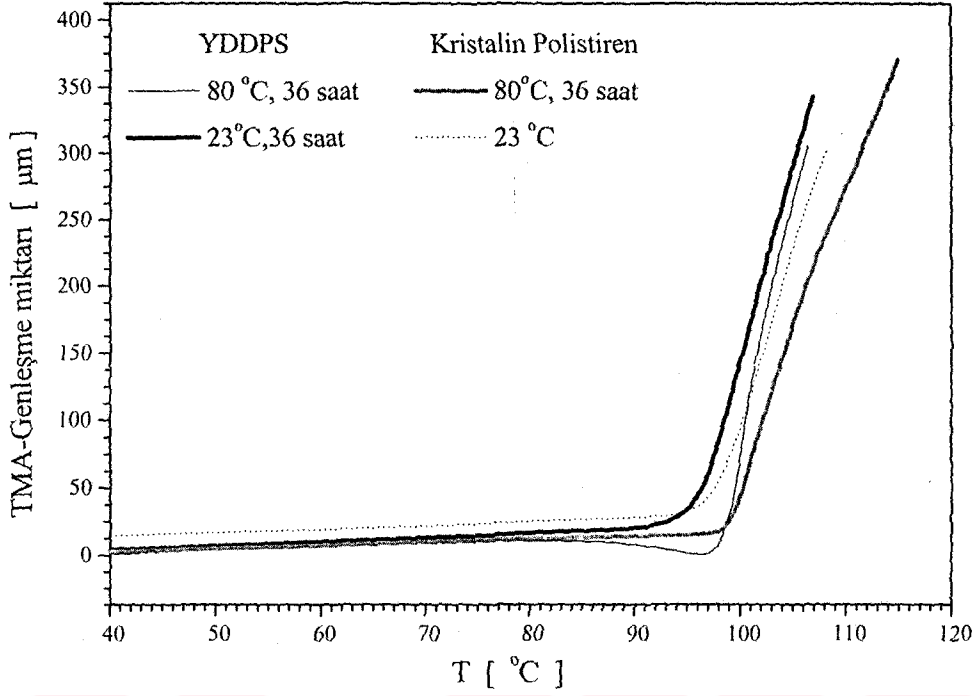
Kristalin polistiren malzeme de yaşlandırma zamanı ve sıcaklığın fonksiyonu olarak T_g ' de çok az da olsa artış göstermektedir (Şekil 4.117). Şekil 4.118' de kristalin polistirenin yaşlandırma zamanı ve sıcaklığıyla karakteristik genleşme eğrisinde değişiklik olmadığı görülmektedir.



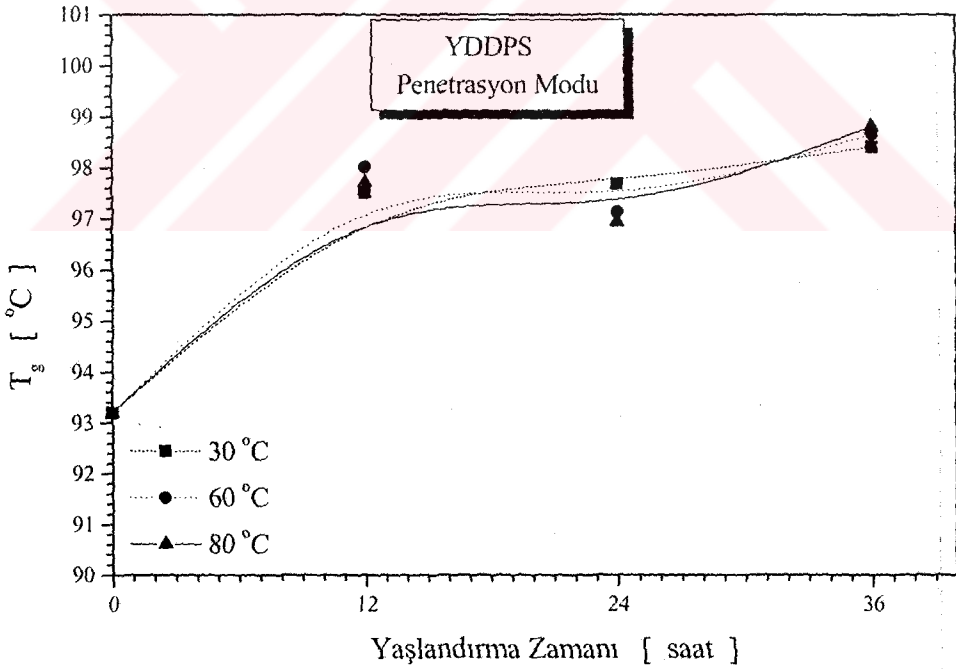
Şekil 4.116. YDDPS malzemenin yaşlandırma zamanına bağlı TMA genişleme modu ile cam geçiş sıcaklığının değişimi



Şekil 4.117. Kristalin polistiren malzemenin TMA genişleme modu ile yaşlandırma zamanına bağlı cam geçiş sıcaklığının değişimi



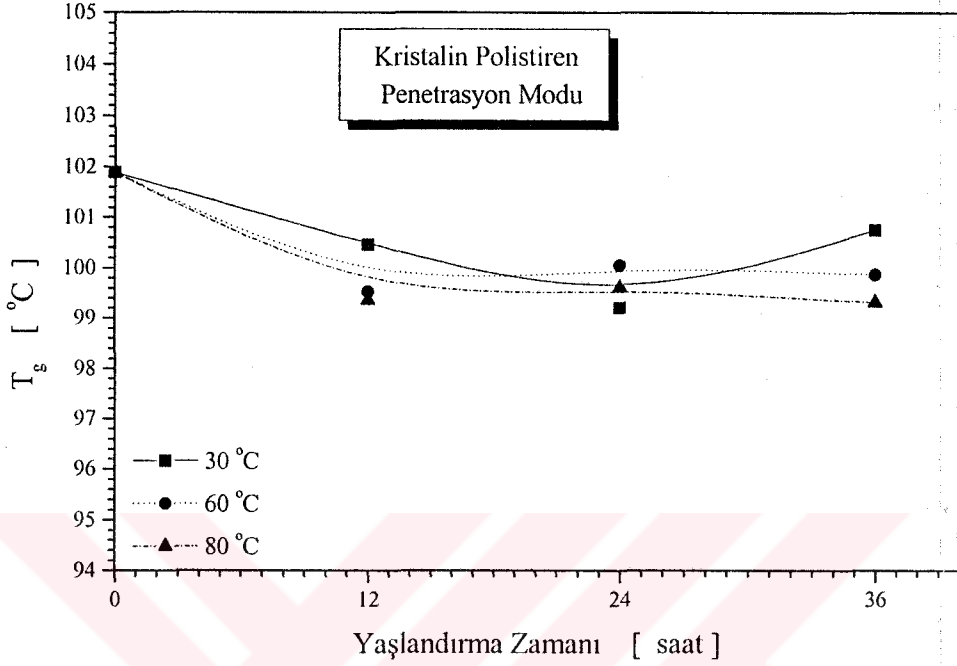
Şekil 4.118. YDDPS ve Kristalin polistirenin TMA genişleme modu eğrileri



Şekil 4.119. YDDPS malzemenin yaşlandırma zamanına bağlı TMA penetrasyon modu ile cam geçiş sıcaklığının değişimi

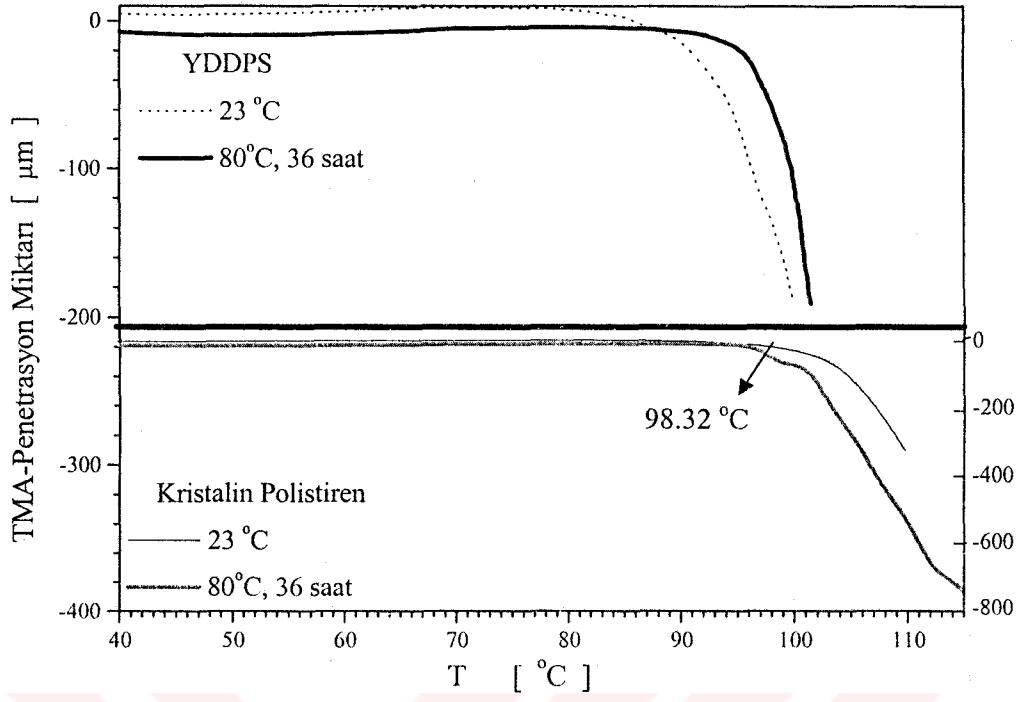
YDDPS malzemenin penetrasyon modu sonucunda cam geçiş sıcaklığında 36 saat ve 80 °C sıcaklıkta yaşlandırılan malzemelerin T_g sıcaklıklarında %5.67 artış olduğu

Şekil 4.119' de görülmektedir. Kristalin polistiren malzemede ise dikkate değer olmayan bir azalma olduğu Şekil 4.120' dan görülmektedir.

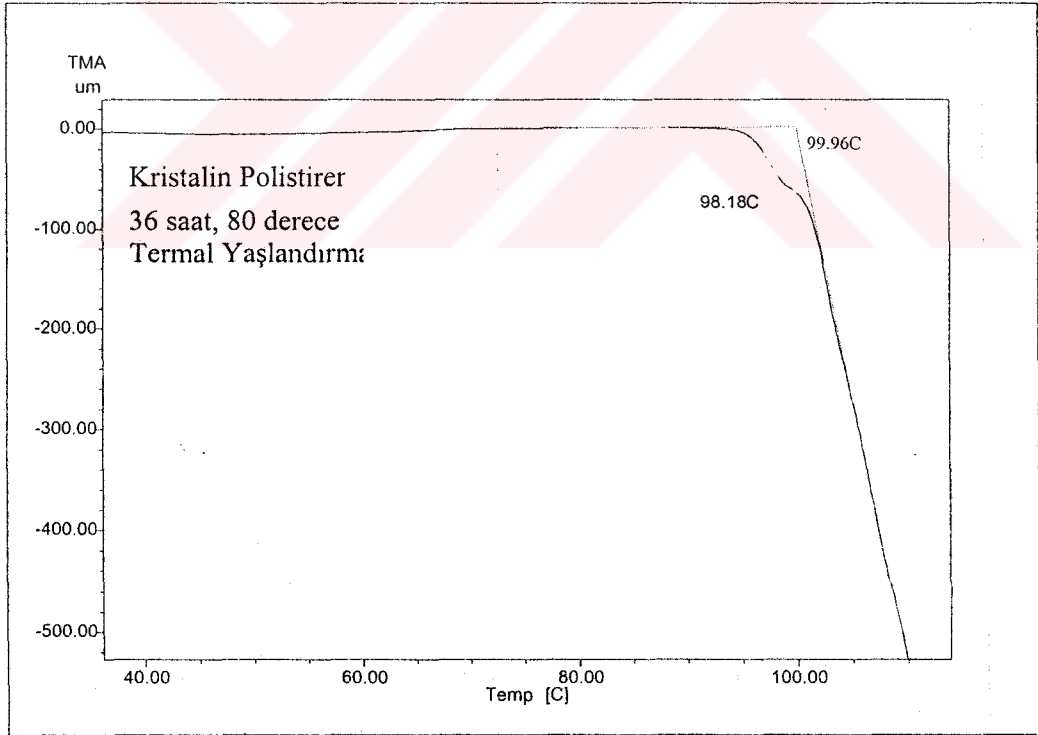


Şekil 4.120. YDDPS malzemenin yaşlandırma sıcaklığına bağlı TMA genişleme modu ile cam geçiş sıcaklığının değişimi

TMA penetrasyon eğri karakteristikleri Şekil 4.121' de verilmektedir. YDDPS malzemenin penetrasyon eğrisin karakteristiği değişmemesine rağmen kristalin polistiren malzemede lineer olarak artan penetrasyon miktarı 98.32 °C' den sonra omuz vermiştir (Şekil 4.122).



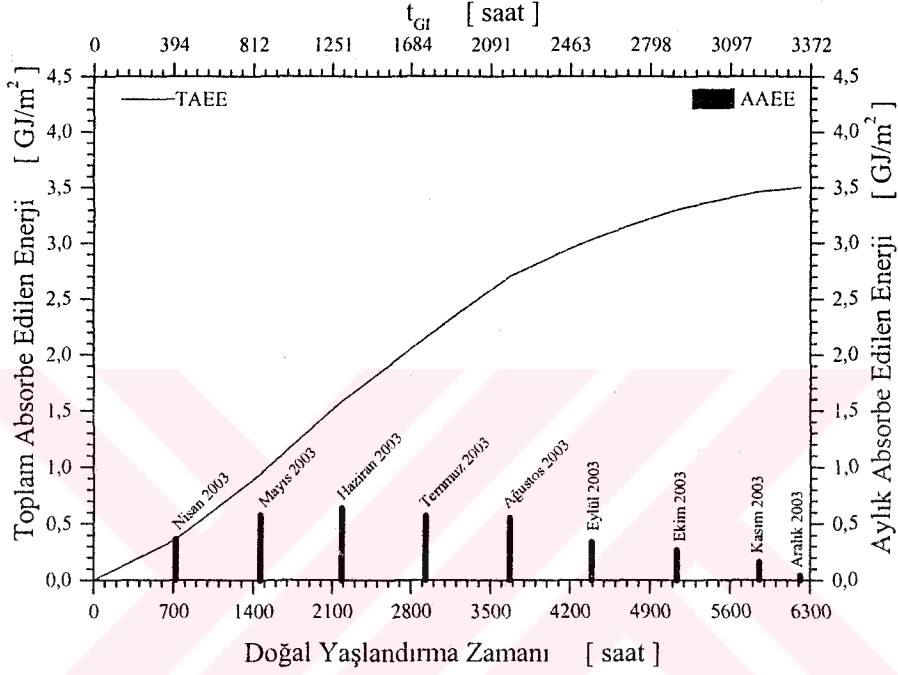
Şekil 4.121. YDDPS ve kristalin polistirenin TMA penetrasyon eğrileri



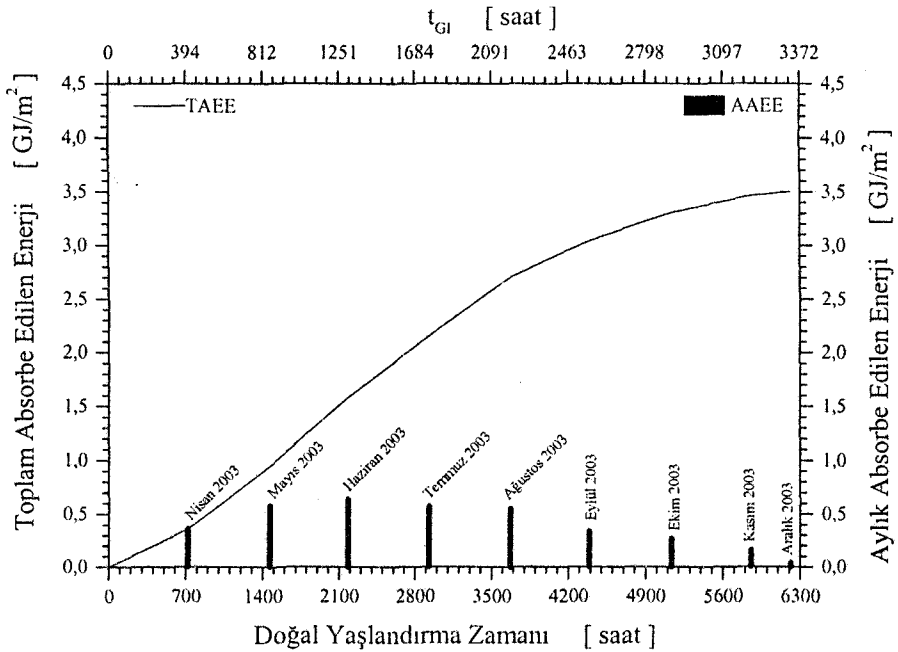
Şekil 4.122 Kristalin polistirenin TMA penetrasyon eğrisi

4.6 Doğal Yaşlandırmanın Etkisi

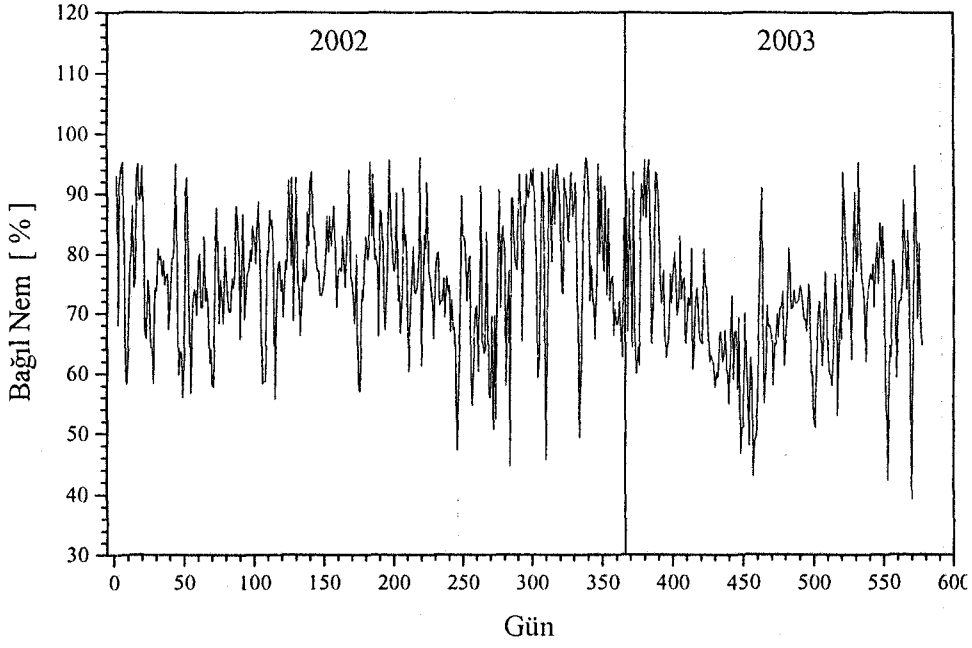
Doğal yaşlandırmanın etkisi YDDPS ve yYDDPS malzemeler için sırasıyla Nisan 2002- Mart 2003 ve Mart 2003-Aralık 2003 tarihleri arasında incelenmiştir. Bu tarihlerdeki güneşten absorbe edilen enerji, ortalama nem, ortalama sıcaklık değerleri Şekil 4.123, Şekil 4.124, Şekil 4.125 ve Şekil 4.126 verilmektedir.



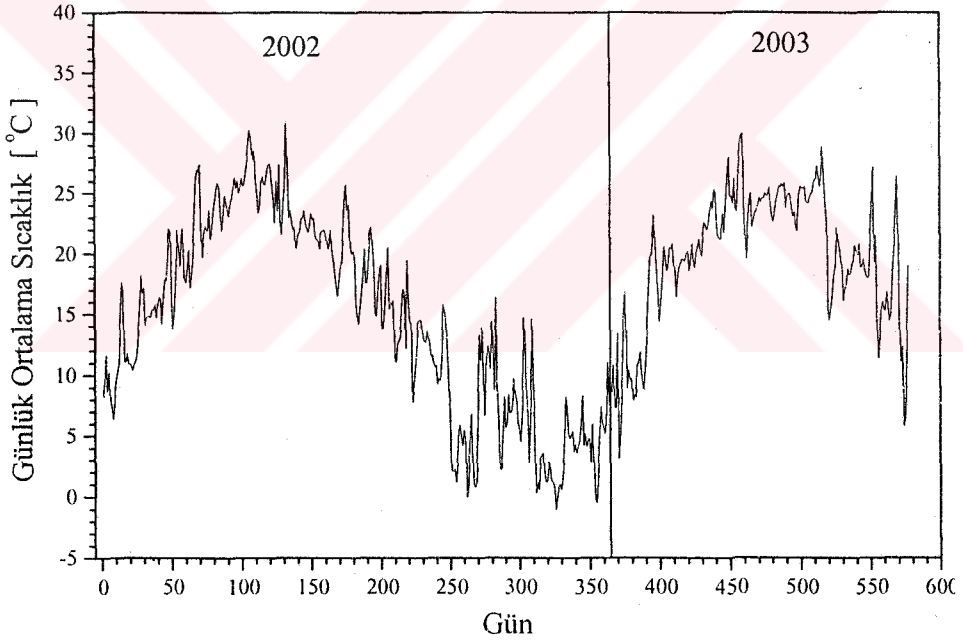
Şekil 4.123. Nisan 2002-Mart 2003 tarihleri arasında güneş enerjisinden absorbe edilen enerji



Şekil 4.124. Mart 2003-Aralık 2003 tarihleri arasında güneş enerjisinden absorbe edilen enerji



Şekil 4.125. 2002 ve 2003 yıllarına ait günlük ortalama nem oranı



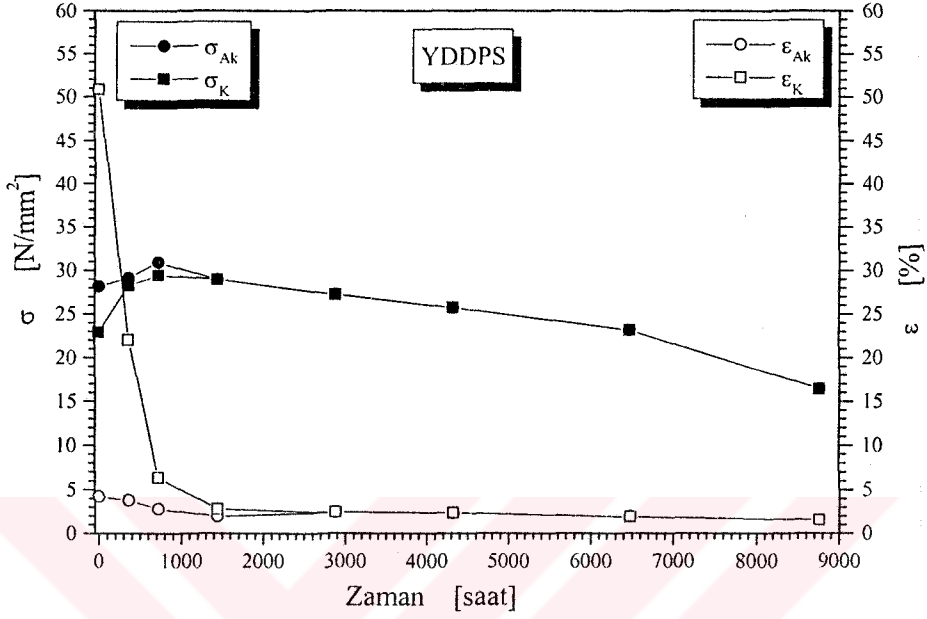
Şekil 4.126. Nisan 2002 ve Aralık 2003' e ait günlük ortalama sıcaklık değerleri

4.6.1 YDDPS ve kristalin polistiren malzemeye doğal yaşlandırmanın etkisi

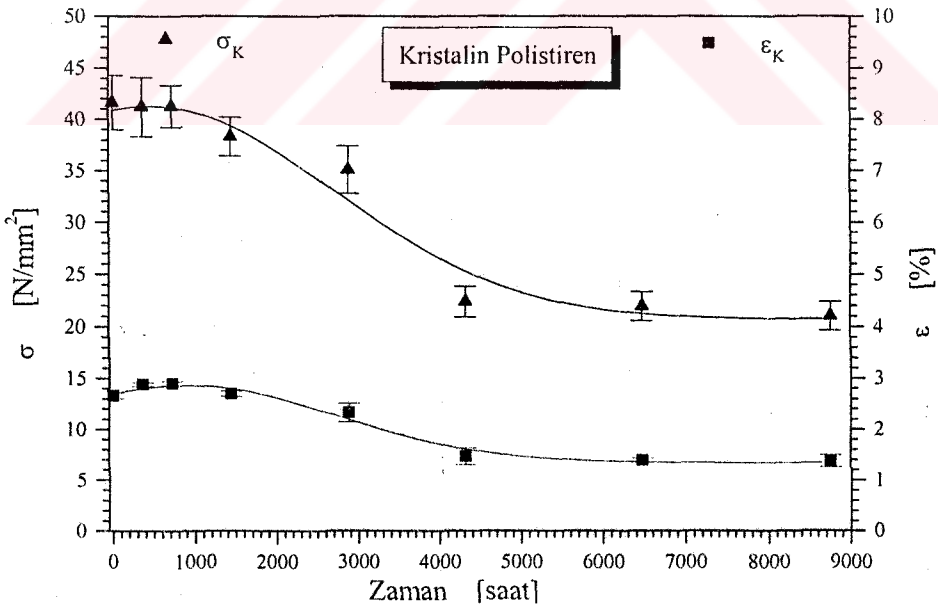
4.6.1.1 Çekme deneyi sonuçları

YDDPS malzemede akma gerilmesi ve kopma gerilmesi değerlerinde ilk 720 saatte sırasıyla % 9.7 ve %22.2 doğal yaşlandırılmamış malzemeye göre artış görülürken zamanla bu değerlerde akma gerilmesinde % 17.9 ve kopma gerilmesinde %28.4

azalma meydana gelmektedir (Şekil 4.127). Malzemenin akma uzaması ve kopma uzaması yine ilk 1440 saatte yüksek güneş radyasyonuna maruz kaldığı için aşırı etkilenmiş daha sonraki saatlerde etkilenme oranı azalmıştır.



Şekil 4.127. YDDPS malzemenin zamana bağlı gerilme ve uzama değerlerinin değişimi



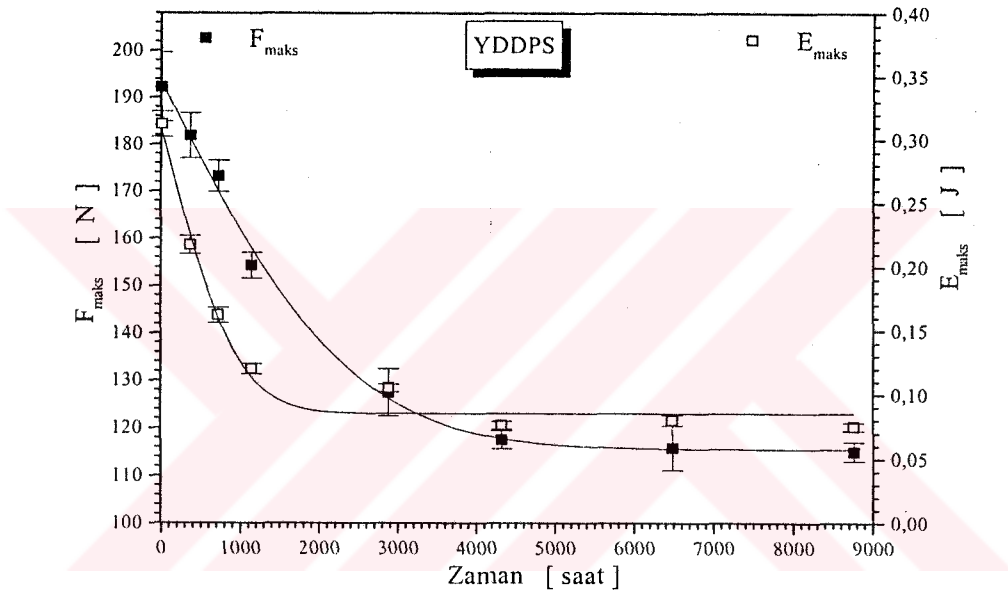
Şekil 4.128. Kristalin polistirenin zamana bağlı gerilme ve uzama değerlerinin değişimi

Kristalin polistirenin malzemede ilk 720 saatte akma ve kopma uzaması değerlerinde %9 ilk hale göre artış gözlenirken, zamanla bu değerlerde % 48.6 azalma meydana gelmiştir (Şekil 4.128). Akma ve kopma gerilme değerlerinde ilk 720 saatte

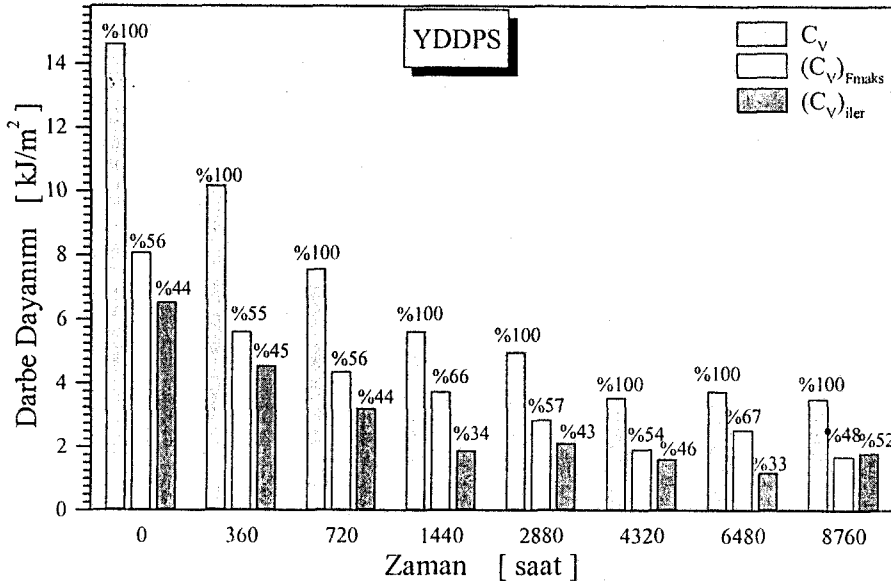
etkilenmemesine rağmen 8760 saat sonunda % 49.5 azalma meydana gelmektedir. Uzama ve gerilme değerlerinde 4320 saatten sonra kayda değer bir değişiklik görülmektedir.

4.6.1.2 Charpy çentik darbe deneyi sonuçları

8760 saat doğal yaşlandırma sonucunda kırılma enerjilerinde ve maksimum kırılma kuvvetinde çok yüksek düşüşler meydana gelmiştir. Numunelerin absorbe ettiği güneş enerji miktarı yüksek olan aylarda bu düşüş daha fazladır.



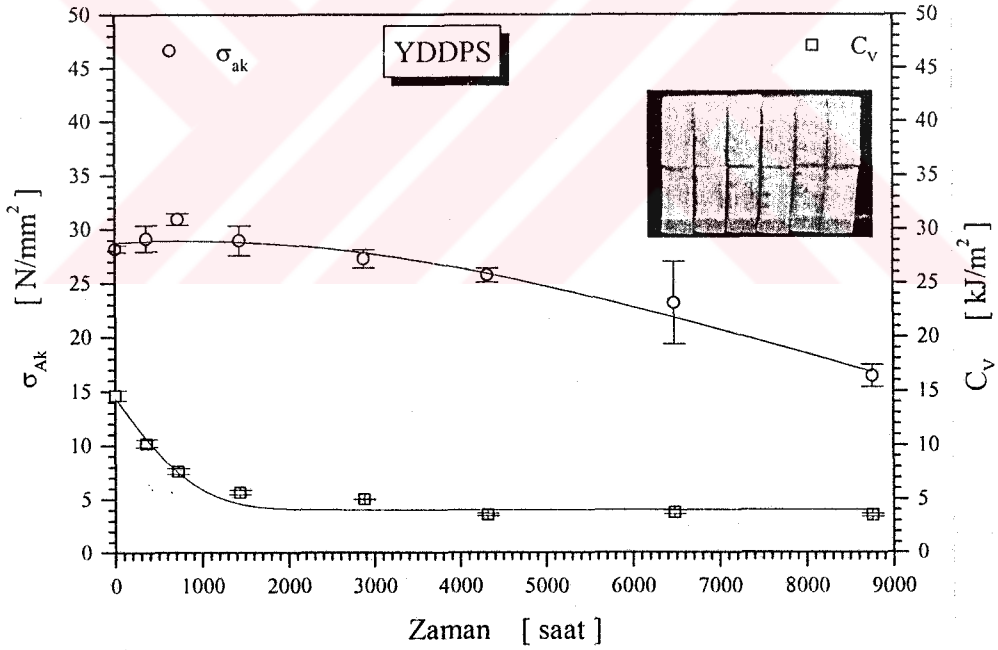
Şekil 4.129. Doğal yaşlandırmanın YDDPS malzemenin maksimum kuvvet ve enerjilerindeki değişim



Şekil 4.130. Doğal yaşlandırılmanın YDDPS malzemenin kırılma enerjilerine etkisi

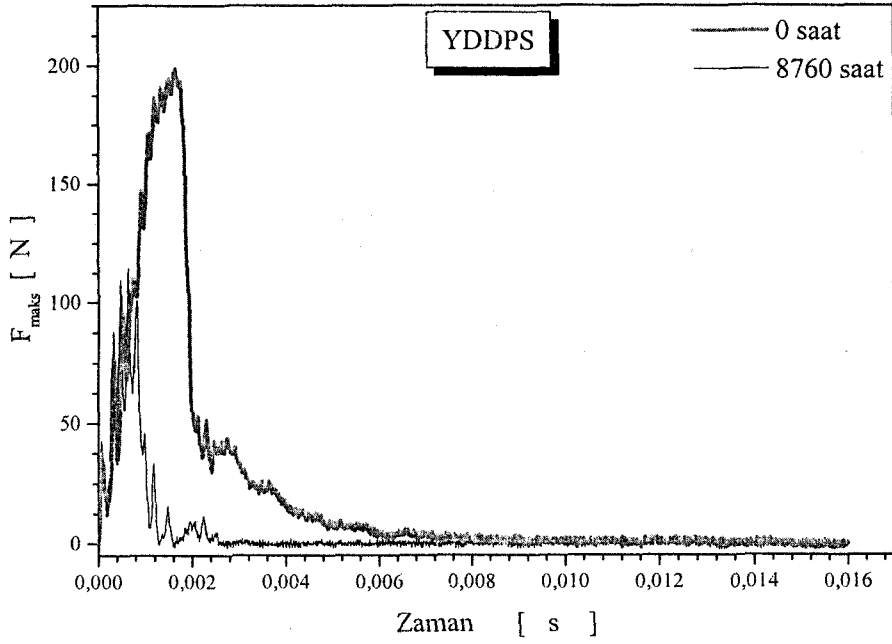
Kış aylarında numuneler tarafından absorbe edilen güneş enerji miktarının azalmasından dolayı değerlerdeki değişikliklerde azalmıştır ve 4320 saat sonrası tespit edilen değerler sabit denecek kadar yakındır.

Şekil 4.129' de maksimum kırılma kuvvetinde %40.2 ve maksimum kırılma enerjisinde % 75.96 azalma görülmektedir. Şekil 4.130' de ayrıntılı olarak araştırılan kırılma enerji değerlerinde hem çatlak başlatma enerjilerinde hem de çatlak ilerletme enerjilerinde düşüş meydana gelmiştir. YDDPS malzemenin ilk 720 saatte çatlak başlatma enerjisi hem de çatlak ilerletme enerjileri değerlerinin kırılma enerjisi içindeki yüzdelik dilimlerinde dikkate değer bir değişiklik görülmemektedir. 1440 saatte çatlak başlatma enerjisi çatlak ilerletme enerjisine göre daha fazla etkilenmiştir. 8760 saat sonunda çatlak ilerletme enerjisi çatlak başlatma enerjisinden daha büyük olduğu Şekil 4.130' da görülmektedir.



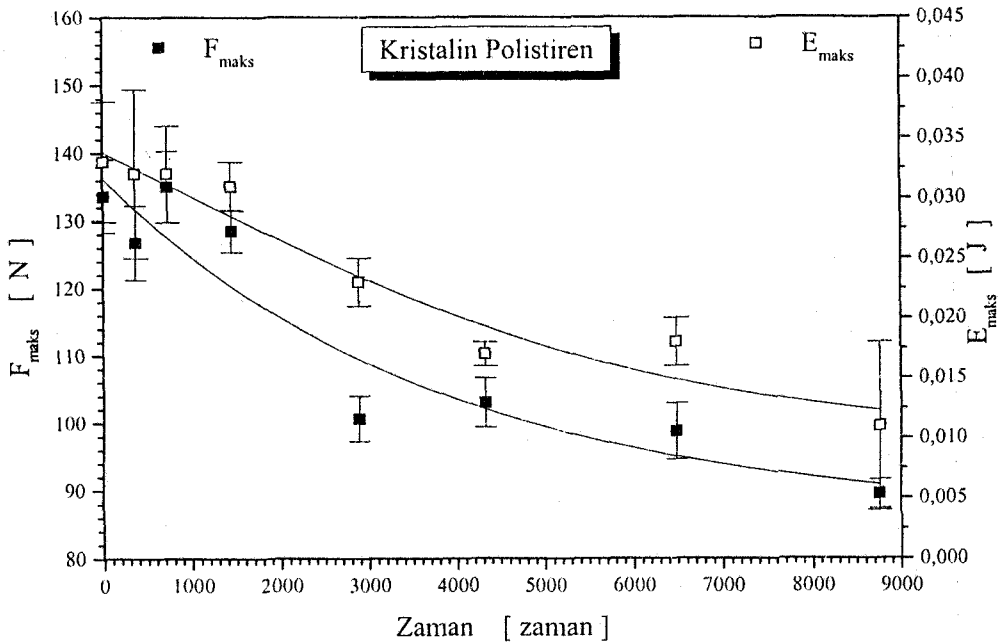
Şekil 4.131. Doğal yaşlandırılmış YDDPS malzemenin akma enerjisi ve kırılma enerjilerindeki değişim

Doğal yaşlandırma YDDPS malzemenin yapısında bulunan kauçuktan dolayı gevrekleşme eğilimi göstermesi sonucunda 8760 saatte F_{maks} değerinin arttığı Şekil 4.132' de görülmektedir.

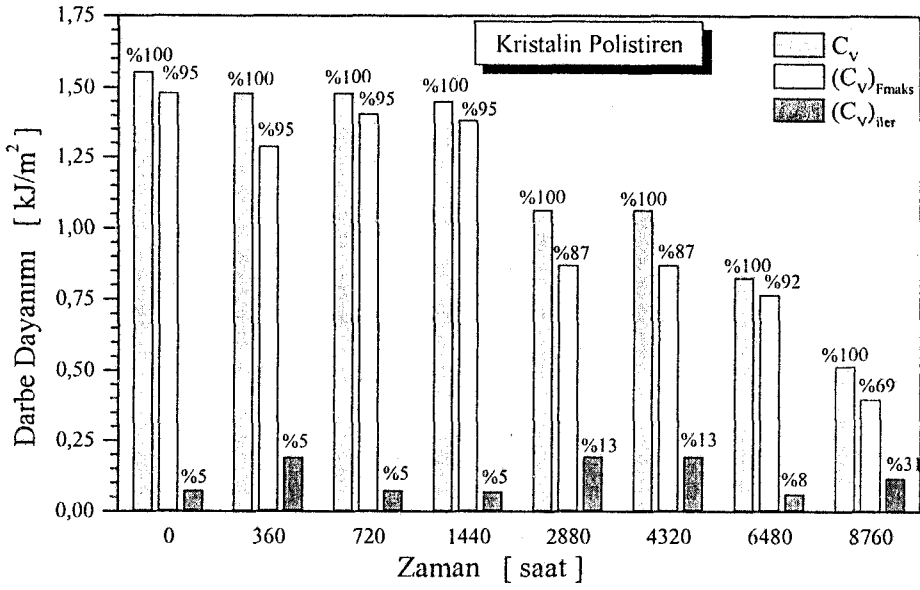


Şekil 4.132. Doğal yaşlandırılmış YDDPS malzemenin kuvvet zaman eğrileri

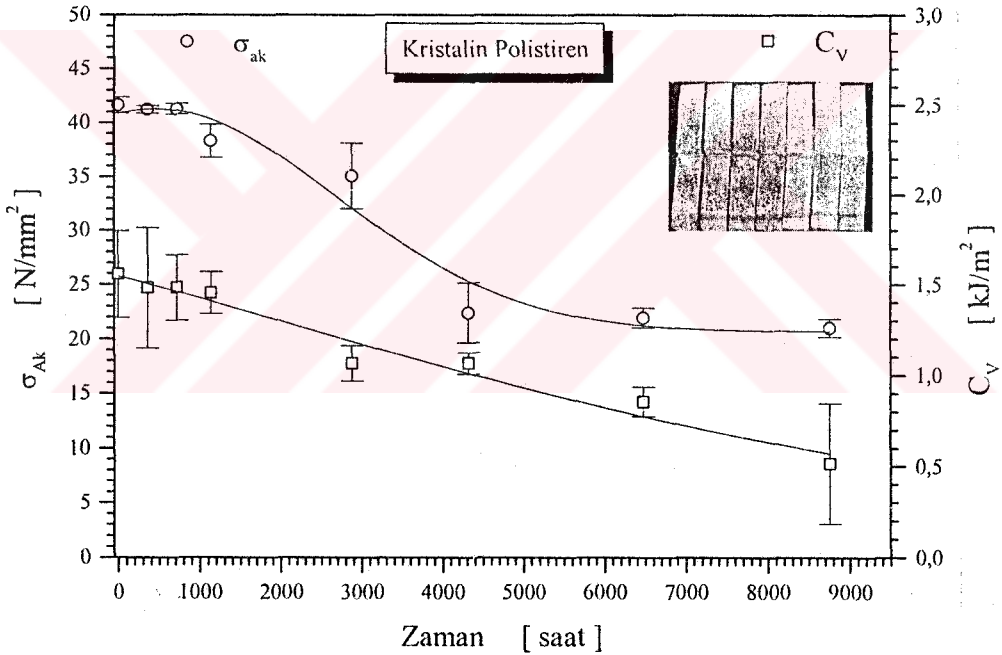
Kristalin polistiren malzemenin F_{maks} ve E_{maks} değerlerinde sırasıyla %33 ve %66 azalma olduğu Şekil 4.133' de görülmektedir. Şekil 4.134' da kırılma enerjileri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Kristalin polistirende ilk 1440 saatte kırılma enerjisi daha az etkilenmiştir. 1440 saat sonrası kırılma enerjisindeki azalma çatlak başlatma enerjisindeki azalmadan kaynaklanmaktadır. Çatlak ilerletme enerjisi doğal yaşlandırma süresince düzgün bir dağılım göstermemektedir.



Şekil 4.133. Doğal yaşlandırmanın kristalin polistiren malzemenin maksimum kuvvet ve enerjilerindeki değişim



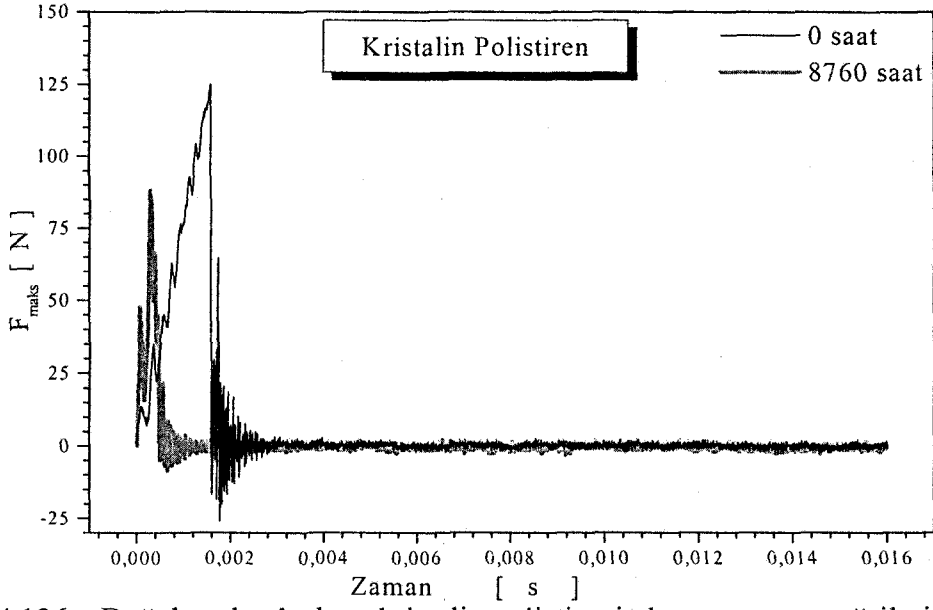
Şekil 4.134. Doğal yaşlandırılmanın YDDPS malzemenin kırılma enerjilerine etkisi



Şekil 4.135. Doğal yaşlandırılmış kristalin polistirenin akma enerjisi ve kırılma enerjilerindeki değişim

Şekil 4.135' de kristalin polistiren malzemenin kırılma enerjisi ve akma gerilmesi değerlerinde doğal yaşlandırma zamanı artıkça azalma görülmektedir.

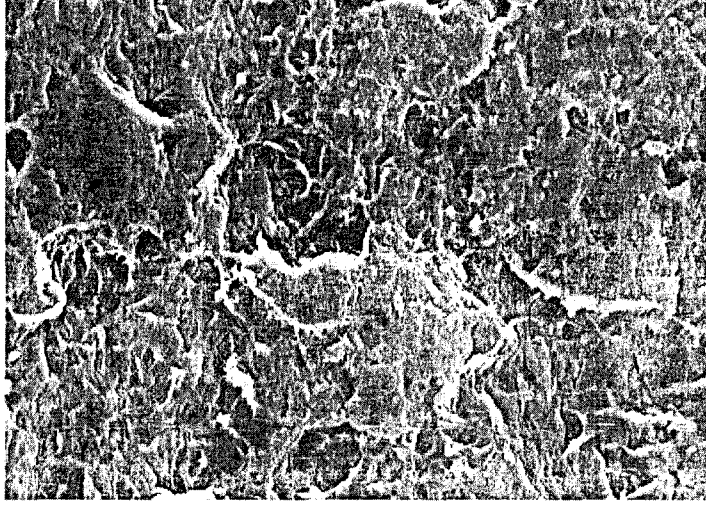
Şekil 4.136' de doğal yaşlandırılmamış ve 8760 saat doğal yaşlandırılmış kristalin polistirenin kuvvet zaman eğrilerinden F_{maks} değerlerinin azaldığı görülmektedir.



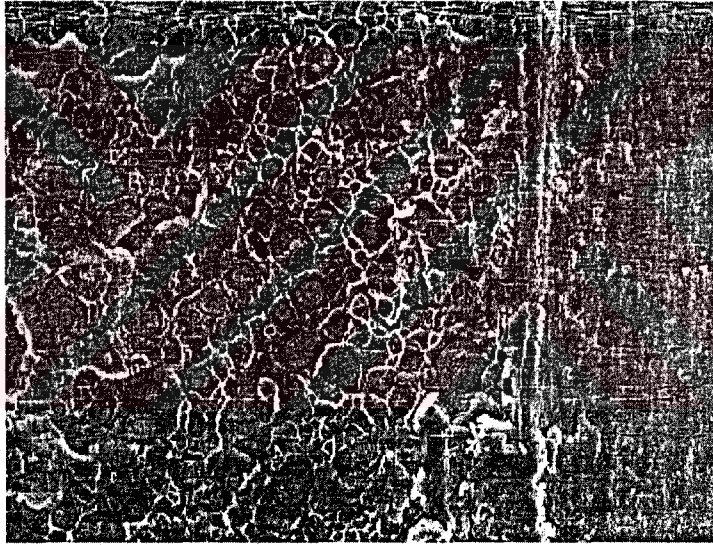
Şekil 4.136. . Doğal yaşlandırılmış kristalin polistirenin kuvvet zaman eğrileri

4.6.1.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Şekil 4.137' de 1000 büyültme ile çekilmiş YDDPS malzemeye ait darbe sonrası çekilmiş SEM fotoğrafı görülmektedir. Yaşlandırılmamış bu malzemede yüksek büyültme miktarlarına rağmen butadien kauçuk malzemenin görülmediği fark edilmektedir. Özellikle malzemenin sahip olduğu yüksek adhezyon neticesi yapı ile uyumlu olduğu ve daha çok kohezif yırtılmalar şeklinde çatlakların ilerlediğine ilişkin sonuçlar elde etmekteyiz. Şekil 4.137 incelendiğinde 750 büyültme sonrası yaşlandırılmış YDDPS malzemenin kırılma kesitinde kauçuk partiküller açıkça görülmektedir. Şekil 4.137 ve 4.138' de çentik açılmış bölgenin hemen sınırında çekilmiş fotoğrafları göstermektedir. Doğal yaşlandırma yapılmadan önce çentiklerin açıldığı dikkate alınır, özellikle dış etkenlere (ağırlıklı olarak UV ve yağmura) maruz kalan bölge olduğu hatırlanmalıdır. Numunenin iç bölgelerine kıyasla daha fazla yaşlanma riskine sahip olan bu bölgede kauçuk malzemenin UV başta olmak üzere çevresel etkilerden etkilendiği ve çevresel etkilerin bir sonucu olarak muhtemelen çapraz bağlandığı ve eskisi gibi visko-elastik olmaktan uzaklaşıp gevreklediği ve çatlak ilerlemesi esnasında yaşlanmamış malzemede görmediğimiz şekilde deforme oldukları görülmektedir.



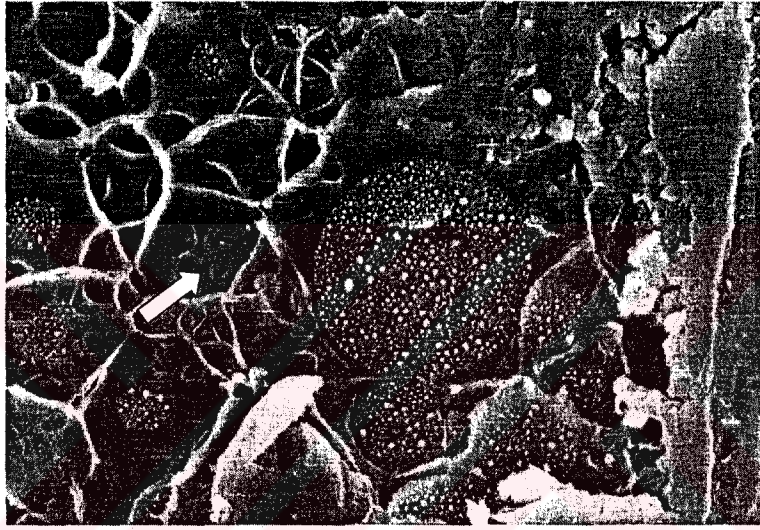
Şekil 4.137. Doğal yaşlandırılma yapılmamış YDDPS malzemeye ait SEM fotoğrafı (x1000).



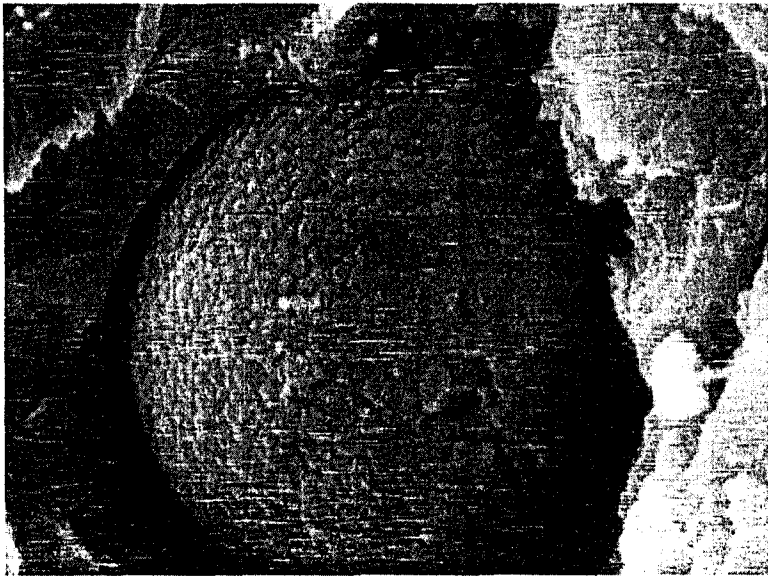
Şekil 4.138. 12 ay doğal yaşlandırılmış YDDPS malzemeye ait SEM fotoğrafı (x750).

Şekil 4.139’ da 12 ay doğal yaşlandırılmış YDDPS malzemenin 3300 büyütme ile çekilmiş resminde trans-partikül şeklinde küresel butadien kauçuğun kırılmış kesitleri açıkça görülmektedir. Aynı resimde küresel partikülün ara yüzeyinin ayrılması şeklinde hasara uğramış yalnızca 1 kauçuk partikül ok ile gösterilmiştir. Buradan anlaşıldığı üzere butadien kauçuk malzeme yaşlanmış ve önceki halinden uzak gevrek bir malzeme haline gelmiştir. Çatlak ilerlemesi esnasında kauçukla karşılaştığında enerjisini bu bölgeye ilettiğinde kauçuk-PS malzeme arasındaki arayüzey mukavemeti hala güçlü olduğundan çatlak bu ara yüzeyi sıyırmak yerine

daha zayıf olan kauçuk partikülün ortasından geçmiştir. Çentik bölgesi ve yüzeye yakın bölgelerde genelde hasar bu şekilde meydana gelmiştir. Çok daha seyrek olmakla birlikte yine bu bölge içerisinde Şekil 4.140’ da görülen hasarlara rastlanmıştır. Şekil 4.140’ da yüzeyi portakal kabuğunun dış yüzey morfolojisini andıran küresel butadien kauçuk net bir şekilde görülmektedir. Çatlağın ilerlemesi esnasında oluşan partikül-PS ara yüzeyi deformasyonu görülmektedir. Aynı zamanda küresel butadien partikülün kendi yüzeyinde de çatlağın etkisi ile küçük bir deformasyon ve kopmanın da meydana geldiği tespit edilmiştir.

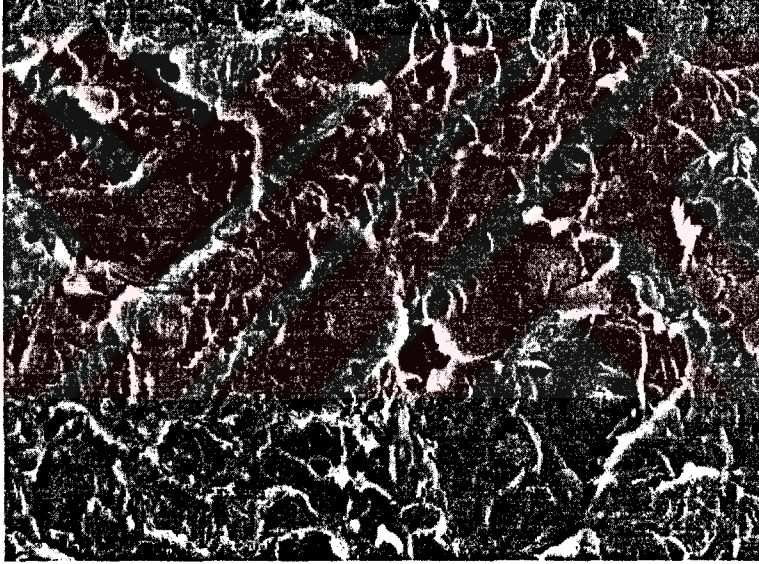


Şekil 4.139. 12 ay doğal yaşlandırılmış YDDPS malzemeye ait SEM fotoğrafı (x3300).



Şekil 4.140. 12 ay doğal yaşlandırılmış YDDPS malzemeye ait SEM fotoğrafı (x14000).

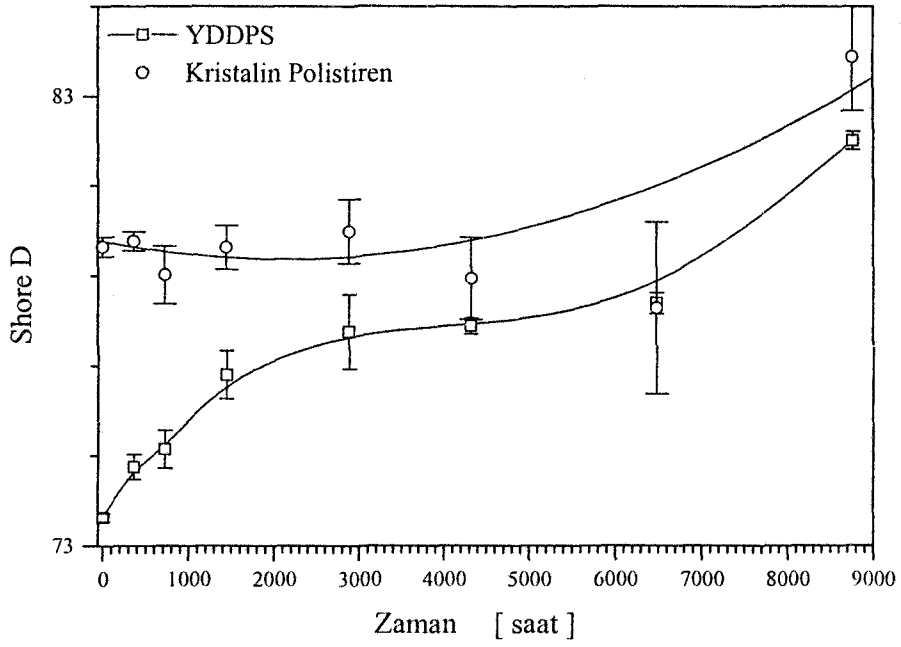
Şekil 4.141' de oldukça ilgi çekici bir başka fotoğraf görülmektedir. Bu fotoğraf çentik darbe numunesinin iç bölgesinde 1300 büyültme altında çekilmiştir. Kenarlara ve çentikli bölgeye çok uzak olan malzemenin tam ortasından alınan bir görüntüdür. Burada açıkça görüldüğü gibi kauçuk partiküller kenara yakın bölgelerdeki gibi kırılma mekanizmalarına dahil olmamışlardır. Muhtemelen daha kuvvetli ara yüzey mukavemetlerine sahiptirler ve çatlak her zaman iki partikülün arasında yer alan kesitten geçmiş ve zig zag yaparak ilerlemiştir. Daha yüksek oranda çatlağın yön değiştirmesi şeklindeki hasar mekanizması ön plana çıkmıştır. Mutlaka kesit içerisinde trans-partikül şeklinde hasar görmüş kauçuk partiküller olsa da sayıca çok daha az oldukları ve kırılma morfolojisindeki farklılık Şekil 4.140 ile kıyaslandığında kendini göstermektedir.



Şekil 4.141. 12 ay doğal yaşlandırılmış YDDPS malzemeye ait SEM fotoğrafı (x1300).

4.6.1.4 Sertlik deneyi ölçümleri

Sertlik ölçümler Bölüm 3.4.6.1' de belirtildiği gibi yapılmıştır. Doğal yaşlandırma yapılmış YDDPS malzeme içinde bulundurduğu kauçuk katkısından dolayı gevrekleşme eğilimi göstererek sertlik değerleri %11.36 artmıştır. Kristalin polistiren malzemenin sertlik değerleri ise %5.3 artmaktadır (Şekil 4.142).



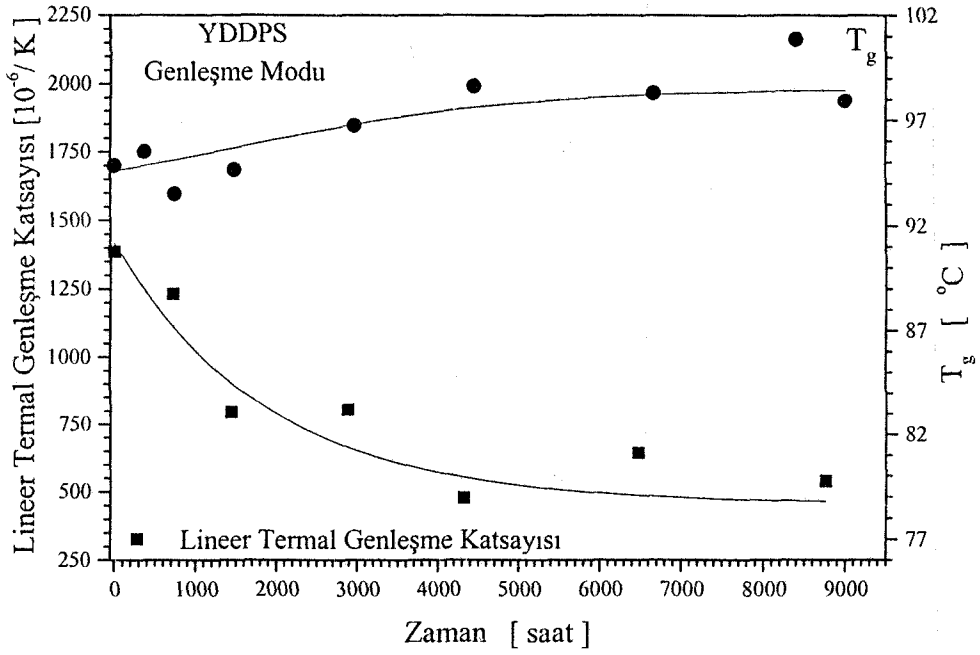
Şekil 4.142. Doğal yaşlandırmanın sertlik değerlerine etkisi

4.6.1.5 TMA deneyi sonuçları

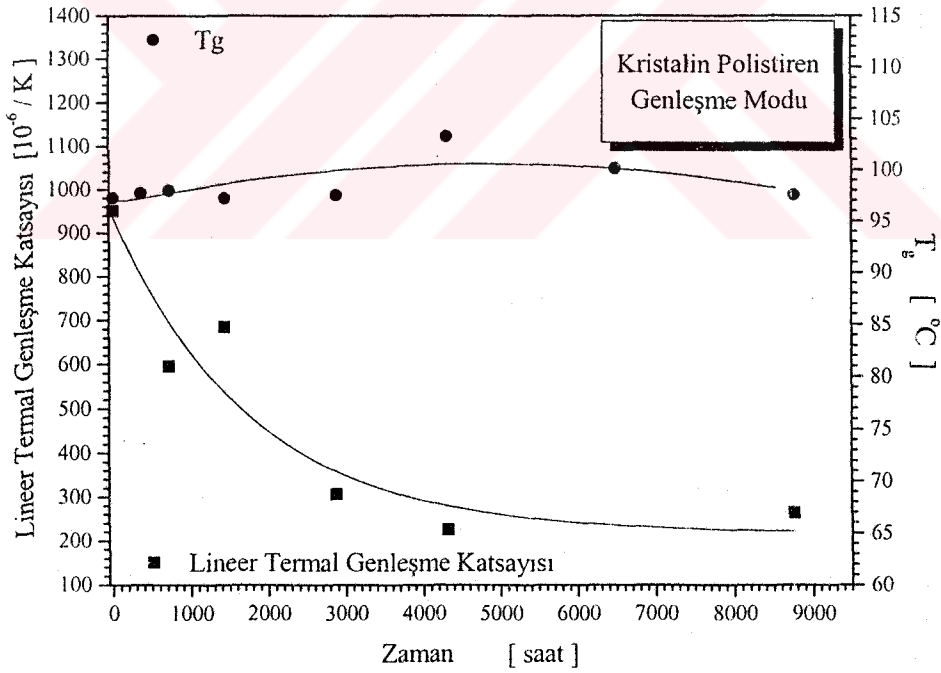
Doğal yaşlandırma yapılmış YDDPS malzemenin 8760 saat doğal yaşlandırma sonucunda T_g ' de 3 °C bir artış ve lineer termal genişleme katsayısında %61 azalma olduğu genişleme modunda yapılan TMA deneyi sonucunda tespit edilmiştir

Kristalin polistiren malzemenin genişleme modu sonucunda T_g ' da kayda değer bir değişiklik elde edilmemiştir. Fakat T_g ' deki lineer termal genişleme katsayısı, 8760 saat doğal yaşlandırma sonucunda % 72.25 azalmaktadır.

Doğal yaşlandırma yapılmamış stiren matrisli iki malzemeden kauçuk katkı YDDPS malzemenin T_g ' deki lineer termal genişleme katsayısı, kristalin polistiren malzemenin T_g ' deki lineer termal genişleme katsayısından daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Doğal yaşlandırma sonucunda kristalin polistirenin lineer termal genişleme katsayısında daha fazla bir azalma vardır (Şekil 4.143 ve Şekil 4.144).

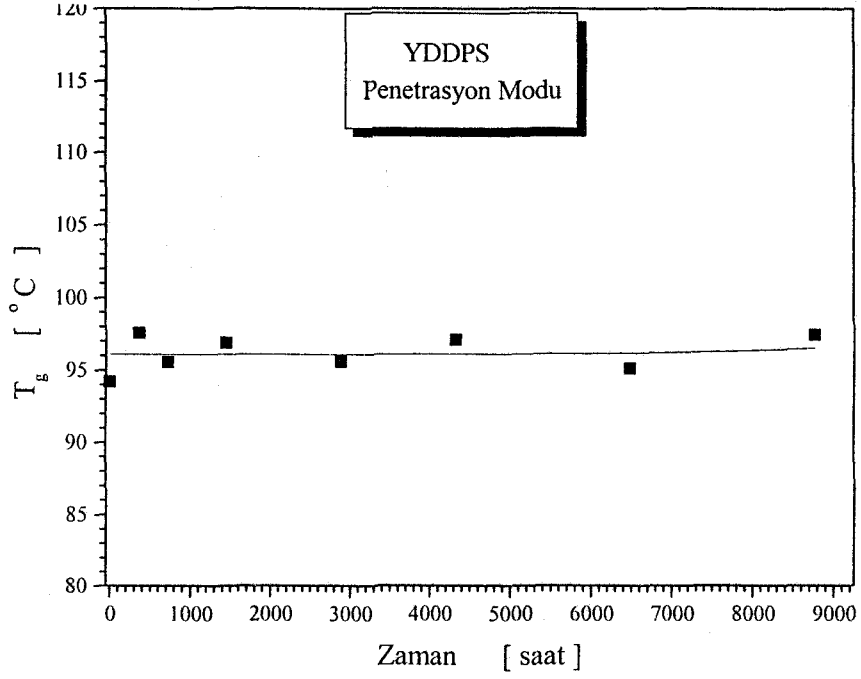


Şekil 4.143. YDDPS malzemenin genişleme modunda T_g ve lineer termal genişleme katsayısının doğal yaşlandırma ile değişimi

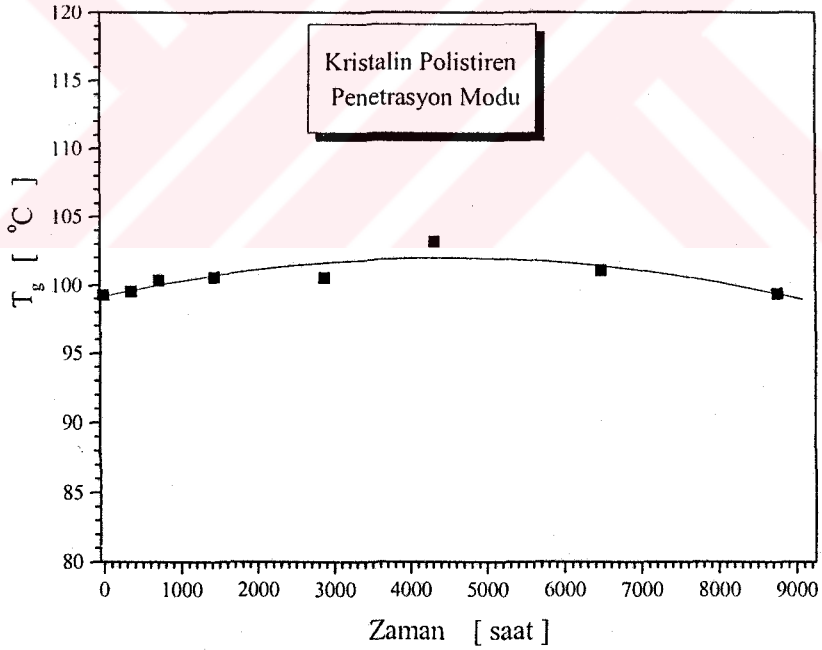


Şekil 4.144. Kristalin polistirenin genişleme modunda T_g ve lineer termal genişleme katsayısının doğal yaşlandırma ile değişimi

Penetrasyon modunda YDDPS malzemenin $3.2^{\circ}C$ T_g ' de artış olduğu Şekil 4.145' de tespit edilmiştir. Kristalin polistirenin penetrasyon modunda ise T_g ' de kayda değer bir artış olmadığı Şekil 4.146' dan de görülmektedir.



Şekil 4.145. YDDPS' in penetrasyon modunda T_g ' nin doğal yaşlandırma ile değişimi

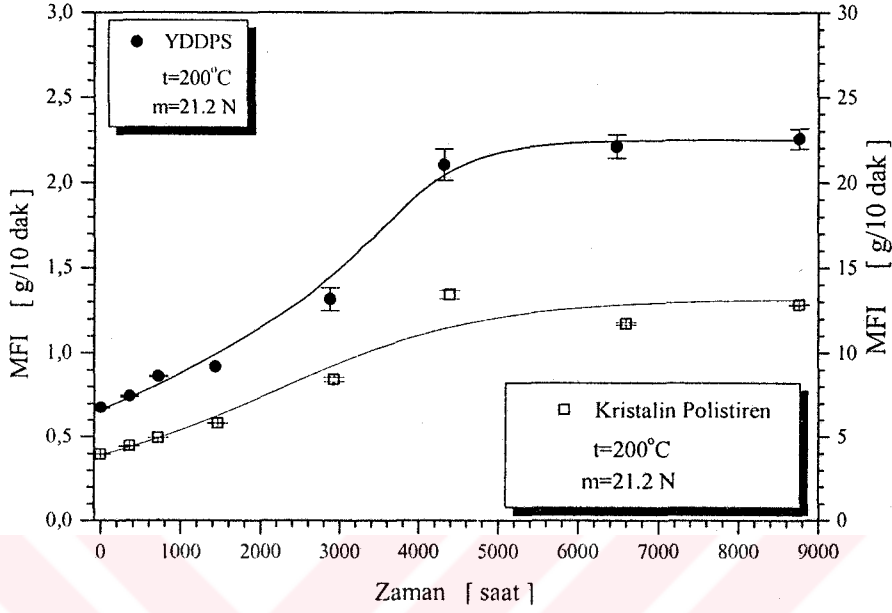


Şekil 4.146. Kristalin polistirenin penetrasyon modunda T_g doğal yaşlandırma ile değişimi

4.6.1.6 Erime akış indeks sonuçları

Her iki malzemenin ilk 4320 saatte MFI değerlerinde hızlı bir artış olduğu Şekil 4.147' de görülmektedir. Artan MFI değeri ile her iki malzemenin de akma direnci

8760 saat sonunda azalırken molekül ağırlığı da azalacaktır. Kristalin polistirenin MFI değeri YDDPS malzemenin daha yüksek olduğu için bu malzemenin akma direnci dolayısıyla da molekül ağırlığı daha azdır.

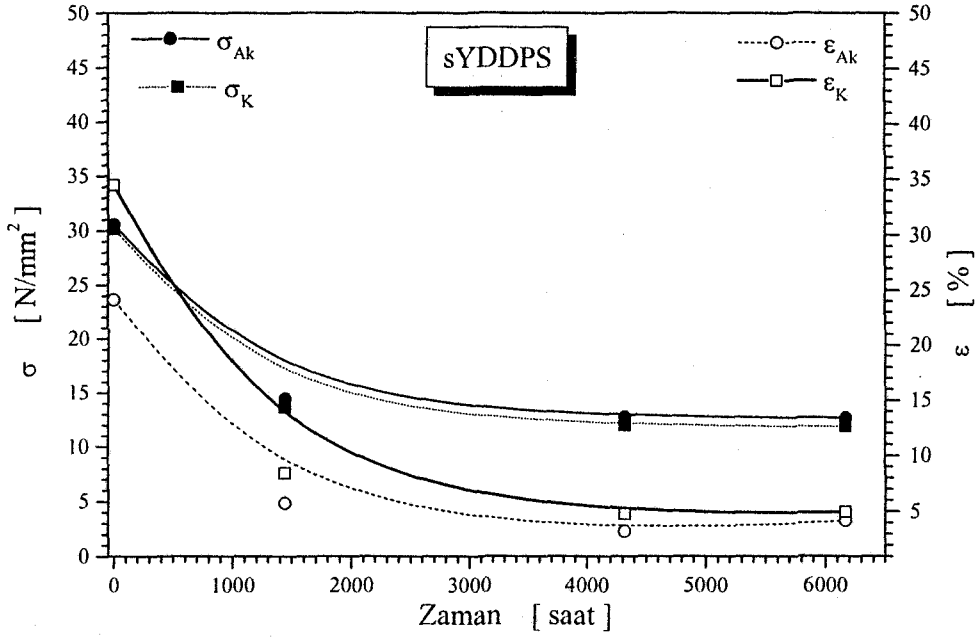


Şekil 4.147. Doğal yaşlandırma zamanına bağlı MFI' in değişimi

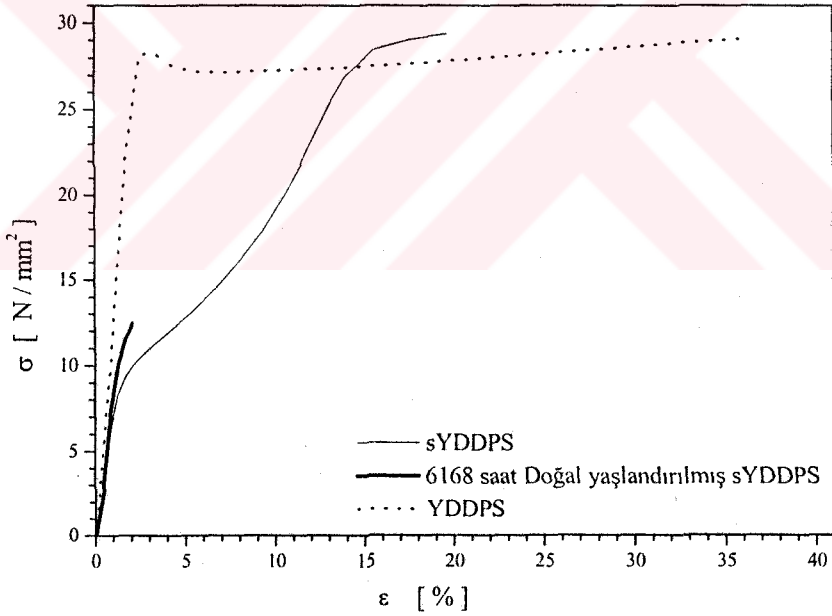
4.6.2 Soğuk çekilmiş yüksek darbe dirençli polistirene doğal yaşlandırmanın etkisi

4.6.2.1 Çekme deney sonuçları

Şekil 4.145' de soğuk çekilmiş YDDPS malzemenin çekme deney sonuçları verilmektedir. 4320 saat yaşlandırma zamanına kadar malzemenin akma gerilmesi, kopma gerilmesi, akma uzaması ve %kopma uzaması değerlerinde önemli bir düşüş gözlenmiştir. 4320 saatten sonra 6168 saate kadar dikkate değer bir değişiklik gözlenmemiştir. Doğal yaşlandırmanın artması ile 6168 saatte % akma uzaması ve % kopma uzamasında yakın değerler elde edilmiştir.



Şekil 4.148. sYDDPS malzemenin doğal yaşlandırma zamanına bağlı gerilme ve uzama değerlerinin değişimi

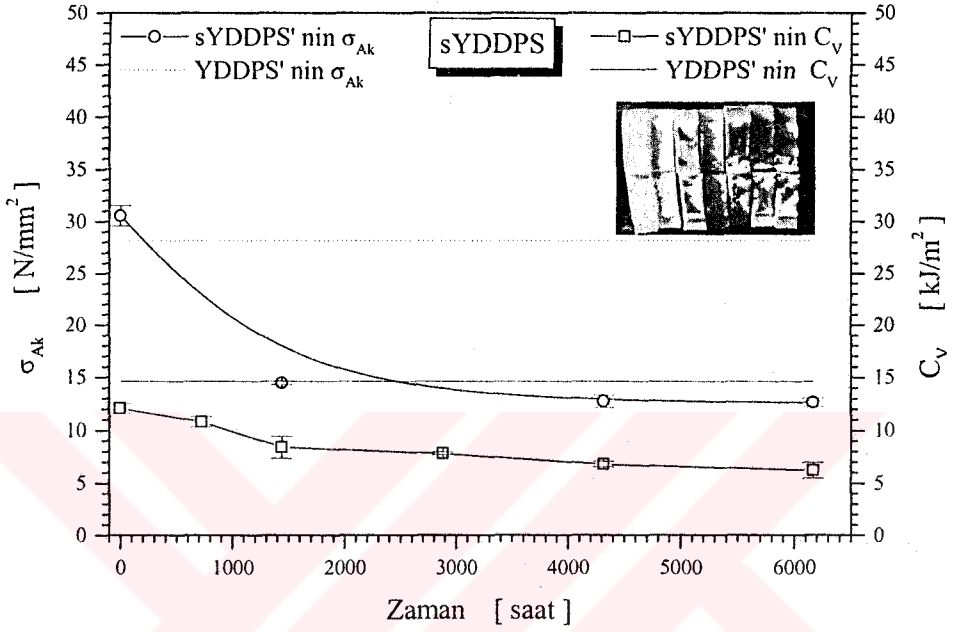


Şekil 4.149. Doğal yaşlandırma zamanına bağlı σ - ϵ eğrileri

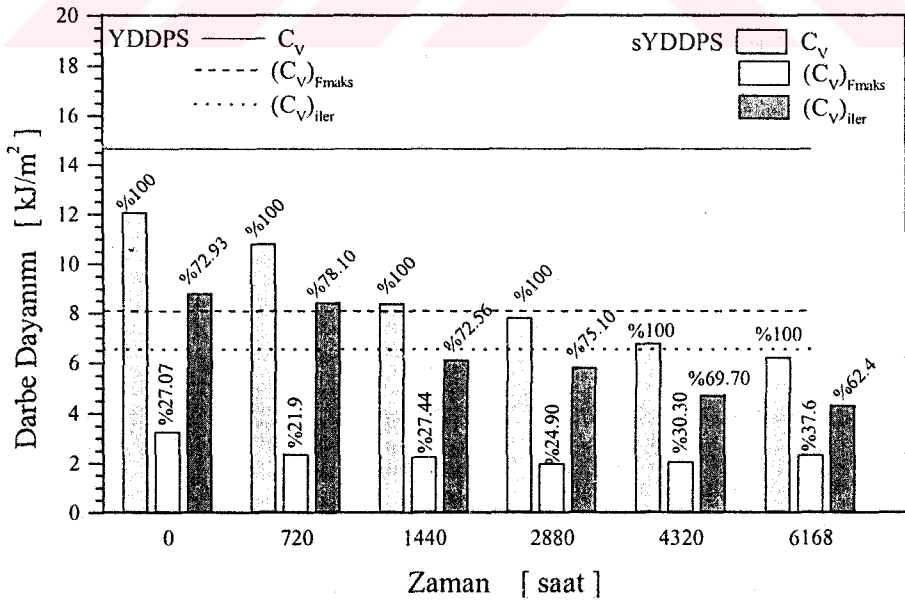
Şekil 4.149' de YDDPS malzemenin oda koşullarında çekme eğrisi, soğuk çekilmiş YDDPS malzemenin çekme eğrisi ve 6168 saat doğal yaşlandırılmış sYDDPS malzemenin çekme eğrileri verilmiştir. 6168 saat sonrası sYDDPS malzemenin gerilme ve % uzama değerlerinde önemli düşüşler tespit edilmiştir.

4.6.2.2 Charpy çentik darbe deneyi sonuçları

Soğuk şekil verme ile YDDPS malzemenin akma gerilmesi %8.4 artarken, 6168 saat doğal yaşlandırma sonunda akma gerilmesinde %58.6 azalma görülmektedir. 4320 saat sonrası akma gerilmesindeki düşüş sabit denecek kadar azdır (Şekil 1.150).



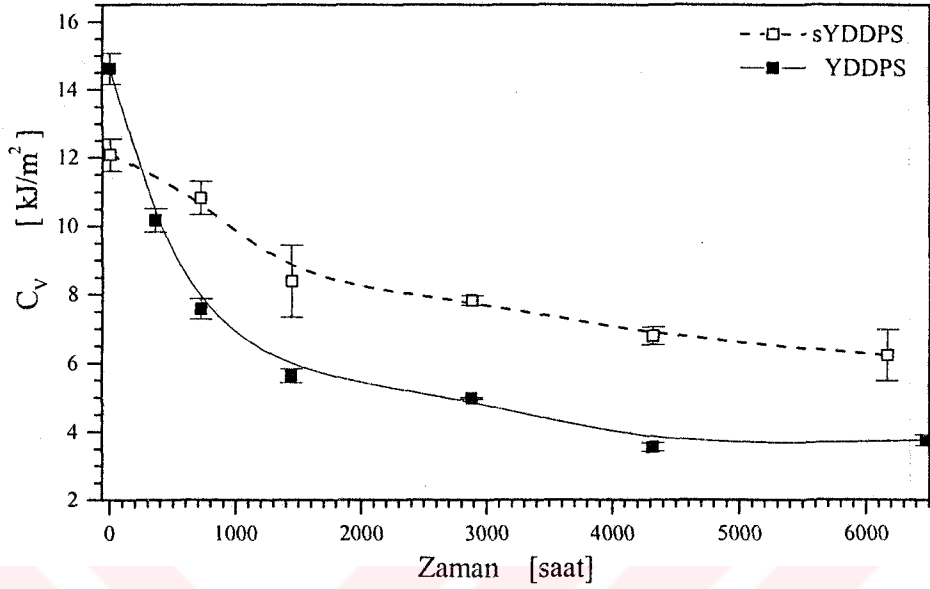
Şekil 4.150. Doğal yaşlandırmanın kırılma enerjisi ve akma gerilmesine etkisi



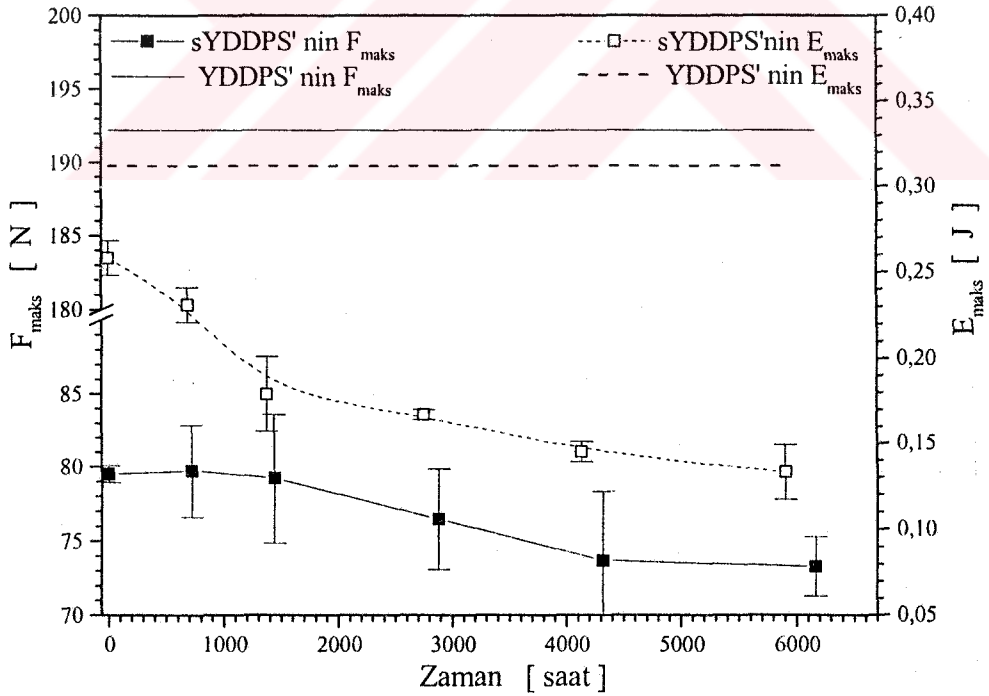
Şekil 4.151. Doğal yaşlandırmanın sYDDPS malzemenin kırılma enerjilerine etkisi

Kırılma enerjileri şekil 4.151' de ayrıntılı olarak incelenmiştir. Soğuk şekillendirilmiş malzemenin kırılma enerjisi % 48 azalma göstermiştir. Artan

yaşlandırma zamanı ile azalan kırılma enerjisinde oransal olarak çatlak başlatma enerjisi artarken çatlak ilerletme enerjisi azalma göstermiştir.



Şekil 4.152. YDDPS ve sYDDPS malzemeler için doğal yaşlandırmanın kırılma enerjisine etkileri



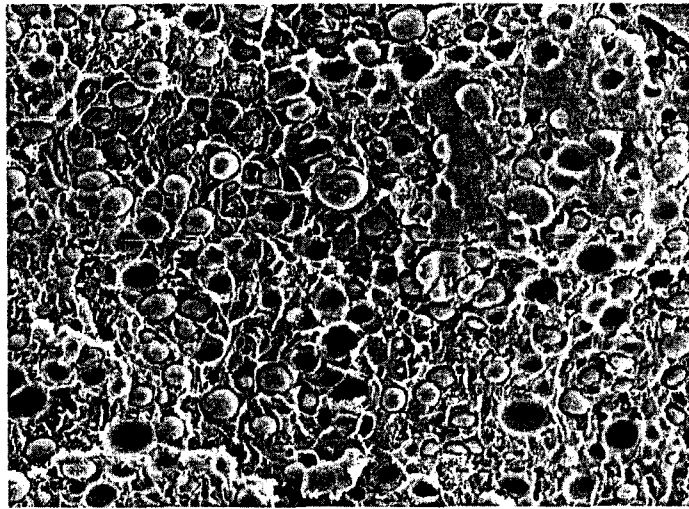
Şekil 4.153. Doğal yaşlandırmanın maksimum kırılma kuvvet ve enerjiye etkisi

YDDPS ve soğuk şekillendirilmiş YDDPS malzemenin doğal yaşlandırma sonucunda kırılma enerjilerindeki değişimler Şekil 4.152' de verilmektedir. Soğuk

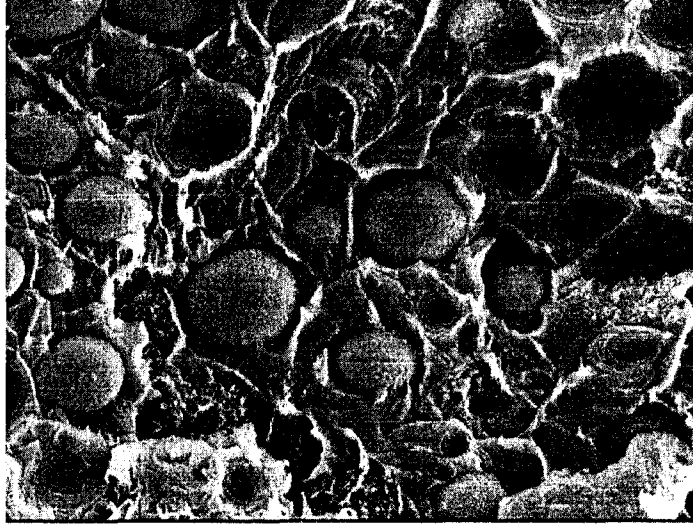
şekillendirilmiş malzemenin kırılma enerjisi 6168 saat doğal yaşlandırma zamanı için YDDPS malzemenin kırılma enerji değerleri daha yüksektir. 6168 saat sonunda sYDDPS malzemenin kırılma enerjisi 6.234 kJ/mm^2 iken YDDPS malzemenin kırılma enerjisi aynı zaman için 3.759 kJ/mm^2 dir. Şekil 4.153' de doğal yaşlandırma ile F_{maks} değerinin azaldığı görülmektedir.

4.6.2.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

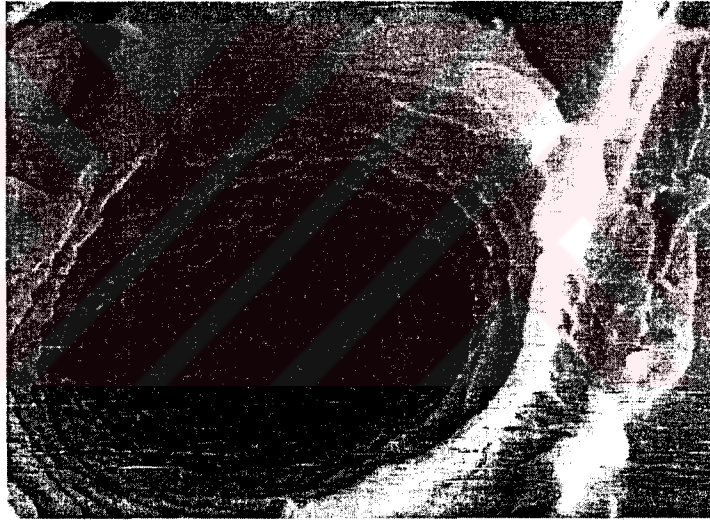
Şekil 4.154 ve 4.155 te görüldüğü gibi moleküler ağırlıkları azalan soğuk çekilmiş YDDPS malzemenin doğal yaşlandırma sonrası çentik bölgesine yakın yerden alınan görüntülerinden kauçuk küreciklerin çok net bir şekilde belirgin olarak görüldükleri anlaşılmaktadır. Ara yüzey mukavemetleri (kauçuk/polistiren) son derece azalmıştır. Daha yüksek büyütme miktarı ile çekilen Şekil 4.155 te kauçuk partiküllerin UV ışınımı ve nemin etkisi ile muhtemelen çapraz bağlandıkları, rijitleştikleri, boyutsal olarak da yaşlanma öncesi halinden daha küçük hacme sahip oldukları görülmektedir. Partiküllerin büzülmesi neticesinde arayüzey deformasyonları gerçekleşmektedir. Çatlağın ilerlemesi ile birlikte arayüzey dayanımları azalan partiküller yapıdan ayrılmaktadırlar. Şekil 4.156 da arayüzey mukavemeti çok azalmış ve neticesinde yerinden ayrılmış olan bir partikülün bıraktığı boşluğun bir görüntüsü yer almaktadır. Partikülün portakal dış yüzeyine benzeyen yüzey morfolojisinin bıraktığı izler oluşan boşlukta net olarak görülmektedir.



Şekil 4.154 6168 saat doğal yaşlandırılmış soğuk çekilmiş YDDPS malzemeye ait SEM (x800)



Şekil 4.155. 6168 saat doğal yaşlandırılmış soğuk çekilmiş YDDPS malzemeye ait SEM(x2500)



Şekil 4.156. 6168 saat doğal yaşlandırılmış soğuk çekilmiş YDDPS malzemeye ait SEM(x14000)

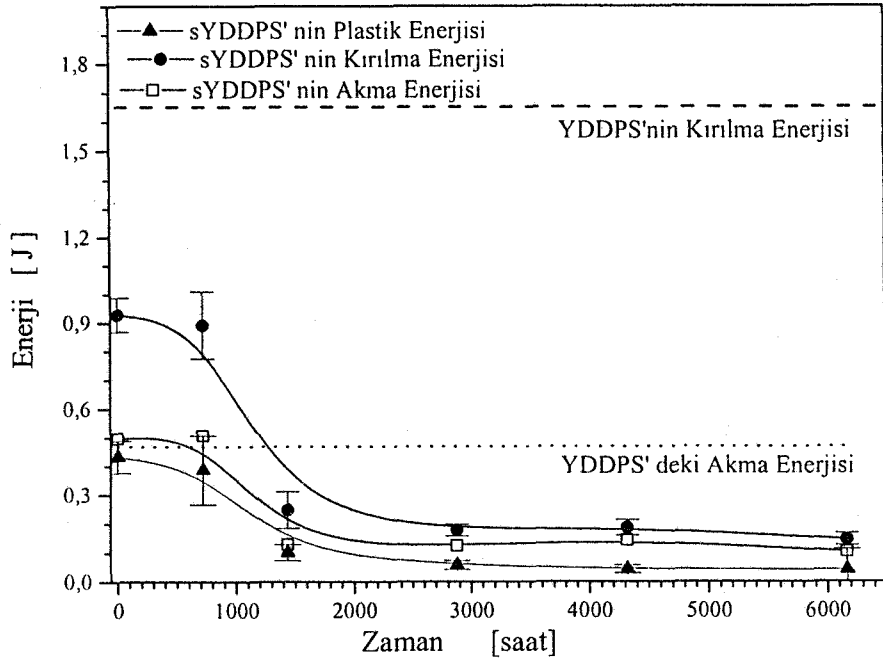
Şekil 4.157 de ise kauçuk partikül ve partikül/PS matris arasındaki ara yüzey deformasyonları görülmektedir. Partikül/PS matris arasında arayüzeyde meydana gelen sıyrılma net olarak görülmektedir. Resmin sol tarafında ayrılmış iki unsurun bıraktığı boşluk görülmektedir. Sağ tarafında ise devam eden partikül/Matris deformasyonları yer almaktadır. Fibriller şeklinde kopmakta olan PS matrise ait detaylar net olarak görülmektedir. Partikülün yüzeyinde de yırtılmalar söz konusu olmuştur. Bunların tümü deformasyon ve çatlak ilerlemeleri esnasında enerji absorbe eden mekanizmalar olarak yer almaktadır.



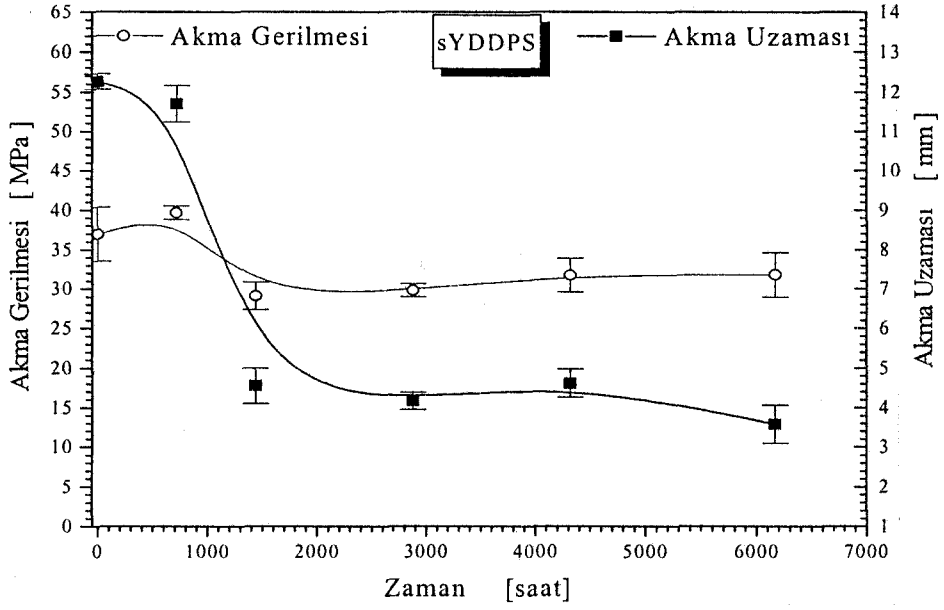
Şekil 4.157. 6168 saat doğal yaşlandırılmış soğuk çekilmiş YDDPS malzemeye ait SEM(x16000)

4.6.2.4 Üç nokta eğme deneyi sonuçları

YDDPS malzemenin soğuk çekme sonucunda kırılma enerjisi %43.8 azalmıştır. Fakat akma enerjisine soğuk çekmenin etkisi olmamıştır. Soğuk çekilmiş malzemelerin 4320 saat doğal yaşlandırma sonrası enerjileri önemli miktarda azalmıştır. 4320 saat sonrası enerjilerde kayda değer bir değişim tespit edilmemiştir (Şekil 4.152).

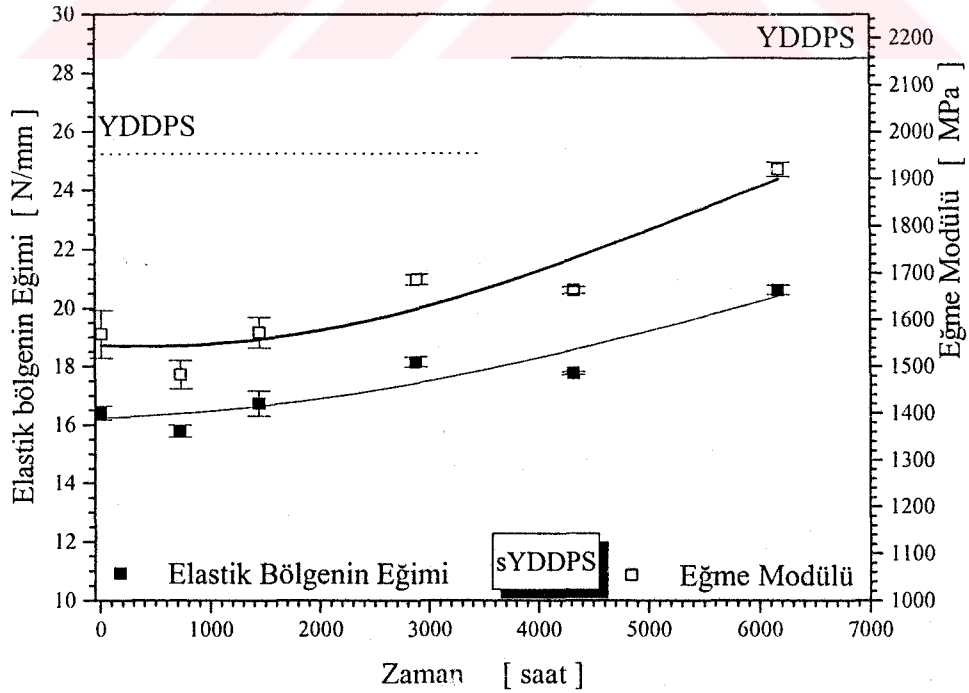


Şekil 4.158. Doğal yaşlandırmanın kırılma enerjisine etkisi



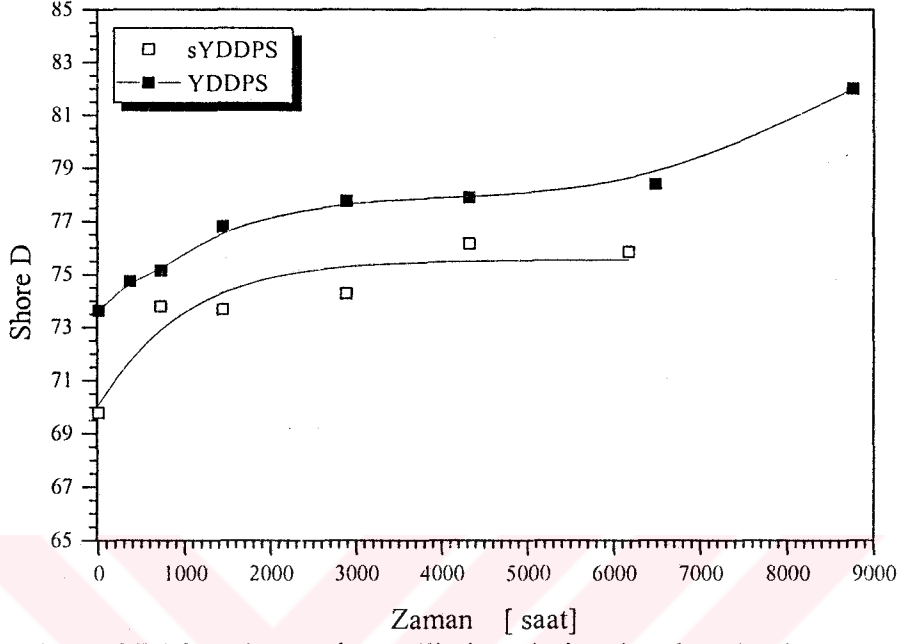
Şekil 4.159. Doğal yaşlandırmanın akma gerilme ve uzama değerlerine etkisi

Şekil 4.158’ de çekme deneyi sonuçlarına benzer şekilde akma uzama ve akma gerilmesi değerlerinde azalma tespit edilmiştir. Şekil 4.160’ deki eğme modülü ve elastik bölgenin eğiminde 6168 saat sonunda sırasıyla %25.68 ve %22.34 artış gözlenmiştir.



Şekil 4.160. Doğal yaşlandırmanın eğme modülüne ve elastik bölgenin eğimine etkisi

4.6.2.4 Sertlik deneyi sonuçları

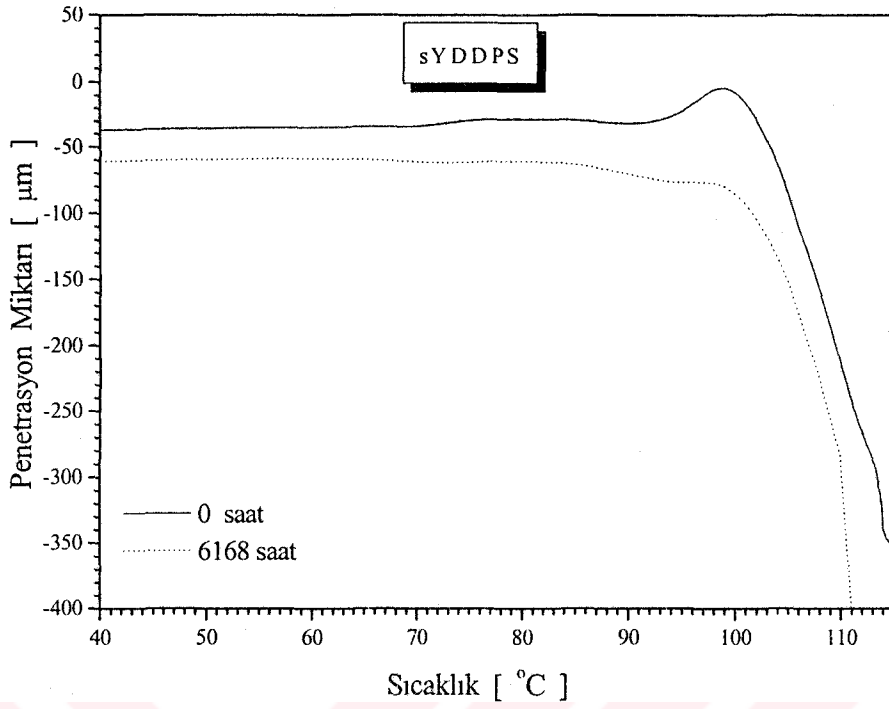


Şekil 4.161. sYDDPS malzemenin sertlik değerlerine doğal yaşlandırmanın etkisi

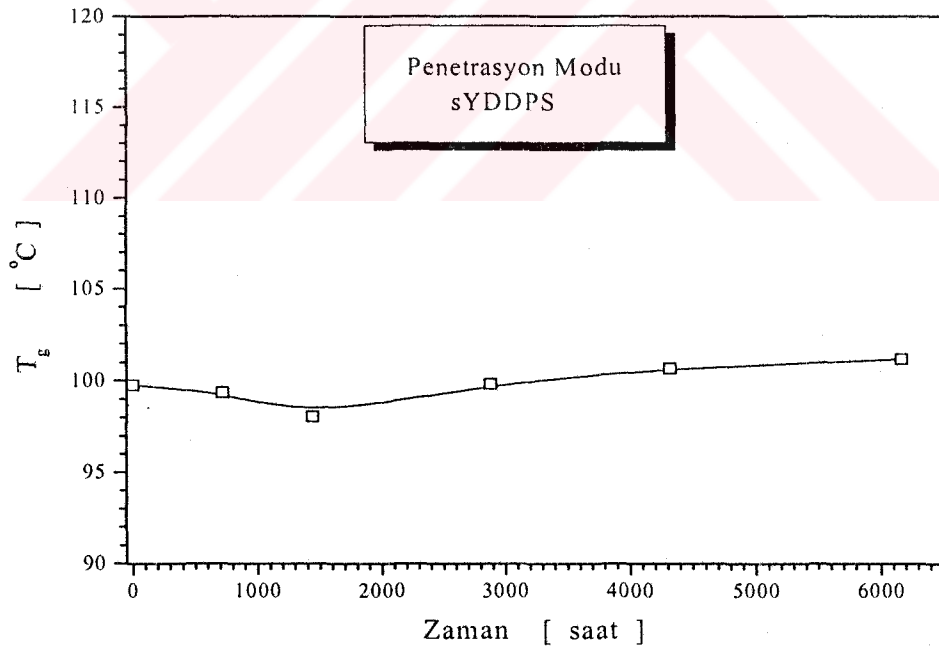
sYDDPS malzemede 6168 saat doğal yaşlandırma sonucunda %8 sertlik değerlerinde artış gözlenmiştir (Şekil 4.161).

4.6.2.5 TMA deneyi sonuçları

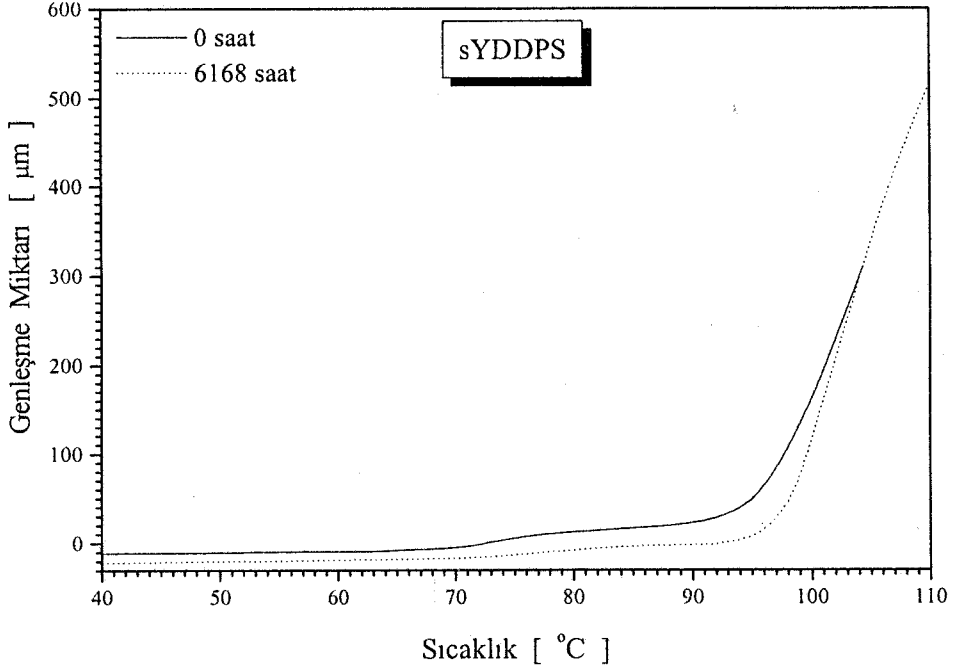
Şekil 4.162' de 6168 saat doğal yaşlandırılmış sYDDPS' nin penetrasyon modunda TMA eğrileri verilmiştir. Doğal yaşlandırma zamanı artıkça penetrasyon miktarında artış görülmektedir. Şekil 4.163' de doğal yaşlandırma zamanı artıkça çam geçiş sıcaklığında çok az artış tespit edilmiştir.



Şekil 4.162. Doğal yaşlandırılmış sYDDPS malzemenin penetrasyon modunda TMA eğrisi

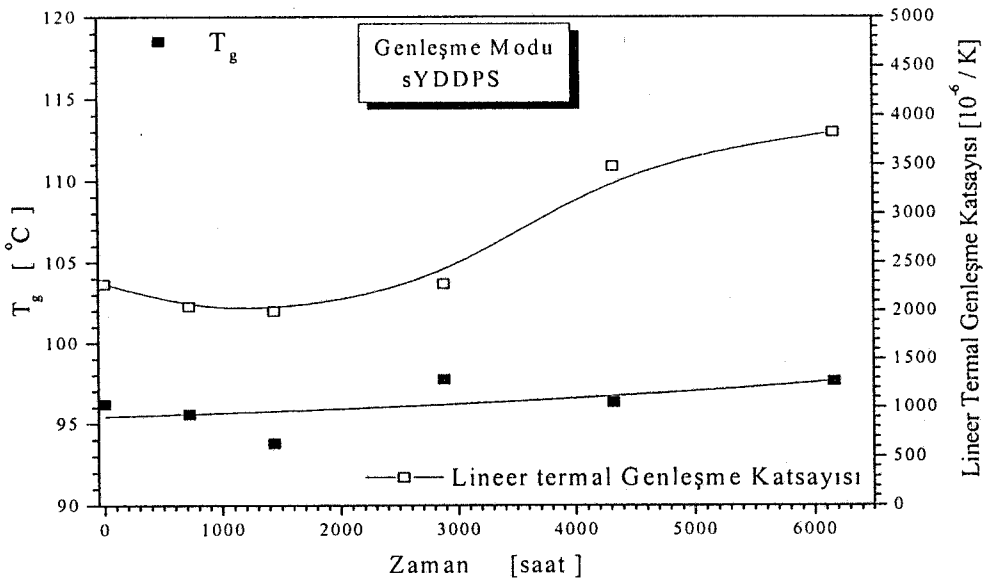


Şekil 4.163. Doğal yaşlandırmanın penetrasyon modundaki T_g ' e etkisi



Şekil 4.164. Doğal yaşlandırılmış sYDDPS malzemenin genişleme modunda TMA eğrisi

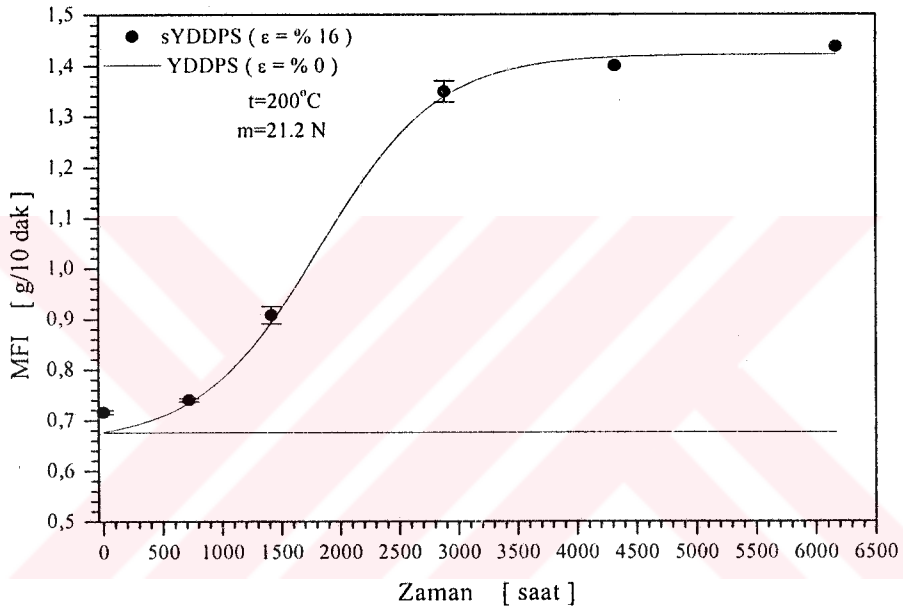
Şekil 4.164' de sYDDPS malzemenin genişleme modunda doğal yaşlandırmayla lineer termal genişleme katsayısının ve aynı zamanda T_g ' nin de arttığı görülmektedir. Şekil 4.165' dan lineer termal genişleme katsayısının doğal yaşlandırma zamanının uzamasıyla %68.2 artışı tespit edilmektedir.



Şekil 4.165. Doğal yaşlandırmanın genişleme modundaki T_g ve lineer termal genişleme katsayısına etkisi

4.6.2.6 Erime akış indeksi sonuçları

YDDPS malzemenin MFI değeri sYDDPS malzemenin MFI değerinden %6.8 daha düşüktür. YDDPS malzemenin soğuk çekmesi sonucunda akma direnci ve dolayısıyla molekül ağırlığı azalmaktadır. Doğal yaşlandırma zamanı arttıkça sYDDPS malzemenin MFI değeri % 50 artmaktadır. Dolayısıyla yaşlandırma zamanının artması ile sYDDPS malzemenin akma direnci ve molekül ağırlığı artmaktadır (Şekil 4.166).



Şekil 4.166. sYDDPS malzemenin MFI değerlerine doğal yaşlandırmanın etkisi

BÖLÜM 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

1. Çekme hızı arttıkça akma gerilme, kopma gerilmesi, akma uzaması ve kopma uzamasının arttığı görülmüştür.
2. Enstrümente edilmiş çentik darbe deneyi ile kauçuk katkısından dolayı YDDPS malzemenin kristalin polistirene (PS) göre 10 kat daha büyük kırılma enerjisine sahip olduğu tespit edilmiştir. Darbe açısının artması ile YDDPS' nin kırılma enerjisi azalırken PS' nin artmaktadır.
3. Penetrasyon modu için 50 gr ve genleşme modu için 0.5 gr yükler için karakteristik TMA eğrileri elde edilmiştir. Yüke bağlı olarak yapılan TMA deneylerinde uygulanan yükün YDDPS malzemenin camı geçiş sıcaklığına etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Genleşme modunda ve penetrasyon modunda yüke bağlı olarak yapılan deneylerde hem YDDPS hem de PS için artan yük ile lineer genleşme katsayısında artış görülmüştür.
4. Farklı çekme hızlarında yapılan %16'lık soğuk çekme oranına sahip malzemelerde çentik darbe deneyinde çatlak başlatma ve çatlak ilerletme enerjilerinde kayda değer bir değişim tespit edilmemiştir.
5. YDDPS malzemeye soğuk çekme yapmak kırılma enerjisinin azalmasına sebep olmaktadır. sYDDPS malzeme için azalan kırılma enerjisindeki, çatlak başlatma enerjisinde azalma ve bunun yanı sıra çatlak ilerletme enerjisinde artış meydana gelmektedir. Fakat %11 soğuk çekme miktarının üstünde kırılma enerjisindeki azalma artmıştır.

6. %6 soğuk çekme miktarına kadar YDDPS malzemenin akma enerjisinde artış ve daha yüksek yönlendirmelerde azalma göstermiştir. YDDPS malzemenin soğuk çekme miktarı arttıkça modülde ve elastik bölgenin eğiminde azalma meydana gelmiştir.

7. Soğuk çekmenin etkisi orta noktadan uzaklaştıkça azaldığı tespit edilmiştir. Soğuk çekme miktarı arttıkça sertlik değerlerinde önemli düşüşler tespit edilmiştir.

8. Çekme yönüne dik yönde ölçülen lineer termal genişleme katsayısı soğuk çekme miktarı arttıkça arttığı tespit edilmiştir. Penetrasyon modunda ve genişleme modunda yapılan TMA deneyleri sonucunda camsı geçiş sıcaklığında önemli artış tespit edilmiştir.

9. YDDPS malzemenin erime akış indeksi (MFI) değeri düşük soğuk çekme miktarlarında azalırken, %4 çekme miktarından daha büyük değerlerde artış meydana gelmiştir. Yönlendirme miktarı artmasıyla artan MFI değerinden dolayı malzemenin akma direnci ve molekül ağırlığı azalır.

10. Soğuk çekilmiş ve çekilmemiş YDDPS malzemenin çentikli numunelerle yapılan üç nokta eğme deneyinde ön eğme hızları 10 mm/dk dan daha yüksek hızlarda dikkate değer bir değişiklik meydana gelmemiştir.

11. 0.5 mm kadar meydana getirilen ön eğme hasar miktarı ile hem YDDPS hem de sYDDPS kırılma enerjilerinde çatlak ucunda oluşan plastik bölge nedeniyle artış gözlenmiştir.

12. Ön darbe açısı 5° olan YDDPS malzemede çizgisel çatlak alanı oldukça küçüktür. 16° üzerindeki darbe açıları daha büyük çizgisel çatlak alanı olduğu gözlenmiştir. Çatlak ilerleme ve toplam kırılma enerjisi miktarı darbe açısının artması ile artmıştır.

13. 5° kadar ön darbe yapılan numunelerin üç nokta eğme deneyi sonucunda elde edilen değerlerde artış gözlenmektedir. Fakat artan darbe açısıyla deformasyon

miktarının artmasından dolayı üç nokta eğme deneyi ile elde edilen mekanik özellikleri azalmaktadır.

14. YDDPS ve PS malzemelerin 1440 saat sonrası ispirto ve kükürtlü kaplıca suyunda ağırlıklarında artış tespit edilmiştir. Fakat mekanik özellikleri etkilediği görülmüştür. Oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıkta olan kaplıca suyu diğer korozif ortamlara göre mekanik özellikleri daha fazla etkilemiştir.

15. Kullanılan malzemeler 1440 saat için en fazla ispirtoyu absorbe etmiştir. İspirtonun çözücü molekülleri, polimer içerisindeki bölgesel hareketlere yardımcı olmakta ve T_g düşmektedir. Kullanılan diğer sıvılarda malzemelerin T_g ' de dikkate değer bir değişiklik kaydedilmemiştir.

16. YDDPS malzeme için 24 saate kadarki yaşlanma zamanlarında çekme deneyinde mekanik özelliklerde artış tespit edilmiştir ve tüm zamanlarda 50° - 60° sıcaklıklarda kopma ve akma gerilmesi değerlerinde artış gözlenmiştir. Kristalin polistiren için ise, akma gerilmesi ve kopma gerilmesi değerlerinde artan yaşlandırma sıcaklığı ve yaşlandırma zamanıyla azalma tespit edilmiştir.

17. Her iki malzemenin de maksimum yaşlandırma sıcaklığına ve maksimum yaşlandırma zamanına bağlı olarak çatlak başlatma enerjisi ve çatlak ilerletme enerjilerinde ve maksimum kırılma kuvvetinde kayda değer bir değişiklik elde edilememiştir.

18. Yaşlandırma zamanı ve yaşlandırma sıcaklığının fonksiyonu olarak kristalin polistirenin genişleme modunda elde edilen T_g değerlerinde artış gözlenmiştir. Penetrasyon modunda ise çok azda olsa azalma eğilimi görülmektedir. YDDPS de artan yaşlandırma zamanı ve sıcaklığıyla hem penetrasyon modunda hem de genişleme modunda elde edilen T_g değerlerinde artış gözlenmiştir.

19. Uzun süreli güneş ışığına ve özellikle yüksek ışın şiddetine maruz kalma süresine bağlı olarak malzemelerin akma gerilmelerinde başlangıçta bir maksimum değere

kadar kısa süreli bir artışın ve sonrada hızlı ve sürekli bir azalmanın meydana geldiği tespit edilmiştir.

20. Doğal yaşlanma sonucunda her iki malzemenin de daha kısa zamanda çatlak ilerletme zamanı kısalmıştır. İlk 1440 saatte yüksek güneş ışık şiddeti YDDPS malzemeyi kristalin polistiren malzemeye kıyasla daha fazla etkilemiştir.

21. Kauçuk katkılı polistiren malzeme kristalin polistirene göre daha yumuşak bir malzemedir. Dolayısıyla da yaşlandırma zamanı boyunca YDDPS malzemenin gevrekleşme eğilimi daha yüksektir.

22. Doğal yaşlandırma yapılmamış stiren matrisli iki malzemeden kauçuk katkılı YDDPS malzemenin T_g ' deki lineer termal genişleme katsayısı, kristalin polistiren malzemenin T_g ' deki lineer termal genişleme katsayısından daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Doğal yaşlandırma sonucunda her iki malzemenin lineer termal genişleme katsayısında önemli bir azalma vardır.

23. Artan erime akış indeks değeri ile her iki malzemenin de akma direnci 8760 saat doğal yaşlandırma sonunda azalırken molekül ağırlığı da azalmıştır. Kristalin polistirenin erime akış indeks değeri YDDPS malzemeden daha yüksek olduğu için bu malzemenin akma direnci dolayısıyla da molekül ağırlığı daha azdır.

24. Soğuk şekil verilmiş YDDPS malzemenin akma gerilmesi, kopma gerilmesi, akma uzaması ve kopma uzaması değerlerinde önemli bir düşüş gözlenmiştir.

25. Soğuk şekillendirilmiş malzemenin kırılma enerjisi doğal yaşlandırma sonucu YDDPS malzemenin kırılma enerji değerlerinden daha yüksek bir azalma göstermiştir.

26. Soğuk çekilmiş malzemenin sertlik değerlerinin YDDPS malzemeye göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. 6168 saat doğal yaşlandırma zamanı için YDDPS malzemenin (%6.46) soğuk çekilmiş malzemeye (%8.69) göre sertlik değerleri daha az yükseldiği tespit edilmiştir.

27. Soğuk çekilmiş malzemenin TMA karakteristik eğrisi 70 °C ile T_g arasında lineer olarak artmamaktadır. Doğal yaşlandırma boyunca bu eğrinin karakteristiği devam etmektedir.

28. YDDPS malzemenin tersine lineer termal genleşme katsayısı sYDDPS malzemenin doğal yaşlandırma süresince arttığı görülmektedir.

29. sYDDPS' nin penetrasyon modunda ve genleşme modunda elde edilen camı geçiş sıcaklığı değerlerinde doğal yaşlandırma zamanı artıkça artış görülmüştür.

30. Soğuk şekillendirilmiş YDDPS malzemenin erime akış indeks değeri YDDPS malzemeye göre daha düşüktür. Artan doğal yaşlandırma zamanı ile YDDPS malzemenin erime akış indeks değeri soğuk çekilmiş malzemeye göre daha fazla artmıştır. Daha yüksek MFI değerine sahip olan malzemenin molekül ağırlığı daha düşüktür. Dolayısıyla da akma direnci daha düşüktür.

5.2.Öneriler

1. Farklı stero düzenli stiren ve farklı yapı ve ağırlık oranına sahip toklaştırıcılarla yüksek performanslı YDDPS malzemelerle çalışıp mekanik özelliklerin optimizasyonuna ilişkin çalışmalara ağırlık verilmelidir.

2. Disiplinler arası bir çalışma ile özelliklerde önemli düşüşlerin olduğu tespit edilen doğal yaşlandırmanın molekül morfolojisini nasıl etkilediği kimyasal analizlerce belirlenip geri besleme ile yapının daha stabil hale getirilmesi hedeflenmektedir.

KAYNAKLAR

1. AKKURT, S.,1991. Plastik Malzeme Bilgisi, Birsen Yayınevi, ISBN: 975-511-055-0, İstanbul
- 2.ALLEN M. E., NORMAN S., 1992. Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation, Elsevier Applied Science, ISBN : 1-85166-773-3, London and Newyork
3. AL-SMADİ, A.M. and ZİFLİF, A.M., 2000. Determination of The Yield Energy of Treated Polystyrene, Polymer Testing, 19, 543-549
4. ANASYS web sayfası: <http://www.anasys.co.uk/library/tma2.htm>
5. ANDRADY, A.L., AND PEGRAM, J.E., 1991. Weathering of Polystyrene Foam on Exposure in Air and in Seawater, Journal of Applied Polymer Science, 42, 1589-1596
- 6.ARICI, A. A., 2001. Cam Fiber Takviyeli PPS (Polyphenylene Sulfide) Termoplastik Matrisli Kompozit Malzemede Isıl İşlem Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
7. ARNOLD, J.C., 1995. The Effects of Physical Aging on The Brittle Fracture Behavior of Polymers, Polymer Engineering Science, 35, 2,165-169
8. ASTM D 1238, 1995. Standard Test Method for Flow Rates of Termoplastics by Extrusion Plastometer
9. ASTM D 1435, 1985. Standard Practice Outdoor Weathering of Plastics
10. ASTM D 256, 1992. Standard Test Method for Impact Resistance of Plastics and Electrical Insulating Materials
11. ASTM D 4364, 1984. Standard Practice for Performing Accelerated Outdoor Weathering of Plastics Using Concentrated Natural Sunlight
12. ASTM D 790, 1992. Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials
13. ASTM D 534, 1995. Standard Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents
- 14.ASTM D 570, 1981. Standard Test Method for Water Absorption of Plastics
15. ASTM D 638, Test Method for Tensile Properties of Plastics

16. ASTM D 648, 1988. Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load
17. ASTM D1545 1993. Standard Test Method for Glass Transition Temperature by Thermomechanical Analysis
18. ASTM E 831, 1986. Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis
19. ASTM E1363, 1990. Standard Test Method for Temperature Calibration of Thermomechanical Analysis
20. ASTM D785 Test Method for Rockwell Hardness of Plastics and Electrical Insulating Materials
21. ATEŞ, B.H., 2002, Çevresel etkilerin Polifenilen Sülfid (PPS) Kompozitin Mekanik Özelliklerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
22. BAĞDA, ENGİN, 1976. Polimer Kimyası, Institut für Grenzflächen und Bioverfahrenstechnik, Stuttgart
23. BONTEN, C.and BERLICH, R., 2001. Aging and Chemical Resistance, Carl Hanser Verlag, ISBN : 3-446-21697-9, GERMANY
24. BRINKMANN, S. and REGEL, K., 1995. Stabilisatoren und Füllstoffe, Kunststoffe, 85, 12, 2186-2189
25. BROWN, R.P., 1981. Handbook of Plastics Test Methods, Second edition, George Godwin Limited, ISBN: 0 7114 5618 6
26. CHOU, ED J.et.al, 1994. Characterization of Polymers, ISBN 0-7506-9287-1, Butterworth- Heinemann
27. CHOW, T.S., 1993. Stress-Strain Behaviour of Physically Ageing Polymers, Polymer,34, 3, 541-545
28. COLLYER, A.A., 1994. Rubber Toughened Engineering Plastics,Chapman& Hall, ISBN: 0 412 58380 1
29. CRAWFORD, R.J., 1987, Plastics Engineering, Pergamon press , ISBN: 0-08-032627-7
30. DE WERGIFOSSE, E., 1995. Modifizierte Polypropylene-neue Möglichkeiten beim Spritzguss, Kunststoffe 85, 6, 810-815.
31. Dow Chemical web sayfası: <http://www.dow.com/styron/tech/high/orient.htm>

32. EZBEŞİR A., ERBAY E., TAŞKIRAN,İ., YAĞCI,M.A., CÖBEK,M., BİLGİÇ, T., 1999. Polimerler I, Pagev yayınları, ISBN: 975-9816-02-3
33. FISCHER, G., 1988. Deformations- und Versagensmechanismen von isotaktischem Polypropylen (i-PP) oberhalb der Glasübergangstemperatur, Doktora Tezi, Universitaet Stuttgart.
34. FRIED,J.R., 2003.Polymer Science and Technology, Prentice Hall, ISBN: 0-13-018168-4, USA
35. GOVAERT,L.E., VAN MELİCK, H.G.H., MEIJER, H.E.H., 2001. Temporary Toughening of Polystyrene Through Mechanical Pre-Conditioning, Polymer, 42, 1271-1274
36. GROENEWOUD, W.M., 2001. Characterisation of Polymers by Thermal Analysis, Elsevier, ISBN: 0-444-50604-7, Netherlands
37. GRONLE, H., 1980. Einfluss einer zeitlich verschiedenartigen Zugbeanspruchung auf das mechanische Verhalten von verstaerktem und un verstaerktem Polypropylen, Doktora Tezi, Universitaet Stuttgart (Technische Hochschule).
38. GUSLER, G.M. ve McKENNA, G.B.,1997. THE Craze Initiation response of a polystyrene and a Styrene- Acrylonitrile Copolymer During Physical Aging, Polymer Engineering and Science, 37, 9, 1442-1448
39. HAINES, P.J., 1995. Therna Methods of Analysis,Chapman & Hall, ISBN: 0 7514 0050 5 (PB), UK
40. HATAKEYAMA, T. And QUINN, F. X.,1994. Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science, John Wiley and Sons, ISBN : 0 471 95103 X, England
41. HAWKINS, W: L:, 1984. Polymer Degradation and Stabilization, Springer Verlag, Berlin, ISBN 0-387-12851-4.
42. HOLMAN, J. P., 1994. Experimental Methods for Engineers, Sixth Edition, McGraw-Hill, Inc., ISBN 0-07-029666-9, Singapore.
43. HOURSTON, D.J. et al, 1996. Modulated Differential Scanning Calorimetry: 2. Studies of Physical Ageing in Polystyrene, Polymer, 37, 2, 243-247
44. IRC web sayfası: <http://www.irc.leeds.ac.uk/iaps/mod2/node16.html>
45. KEINATH, S.E. and BOYER, R. F., 1981. Thermomechanical Analysis of T_g and $T > T_g$ Transitions in Polistirene, Journalof Applied Polymer Science, 26, 2077-2085

46. KESKİN, Ş., 1989. Plastik Bilimi ve Teknolojisine Giriş, Bölüm I, Plastik İşleme Teknikleri ve Kalite Kontrol, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası
47. KINLOCH, A.J. AND YOUNG, R.J.,1985. Fracture Behaviour of Polymers, Elsevier, ISBN: 0-85334-186-9, England
48. LIANG, J.Z. and NESS, J.N., 1999. Influence of the extrusion conditions on the flow behaviour of polystyrene melts, Journal of Materials Processing Technology , 69, 50-54
49. LIANG, J.Z. and NESS, J.N., 1997. Relationship Between Melt Shear Viscosity and Molecular Parameters Based on High Impact Polystyrenes in Capillary Extrusion, Polymer Testing, 18, 37-46
50. MARK,H.F., BILAKES,N.M., OVERBERGER, C.G., MENGES,G., KROSCWITZ,J.I., 1985. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering ,Vol 2-16, Jon Wiley & Sons, ISBN: 0-47-80942-x
51. MARŞOĞLU, M., 1986. Plastik Malzemeler, Arpaz Matbaacılık Tesisleri, İstanbul
52. MARŞOĞLU, M., 1992. Plastiklerde Yapı Özellik İlişkisi, Meslek içi Eğitim Programı Plastik Teknolojisi Seminer Notları, TMMOB Makina Mühendisleri Odası İstanbul Şubesi, İstanbul.
53. McCRUM, N.G., BUCLEY, C.P. and BUCNALL C.B.,1997. Principles of Polymer Engineering, 2nd ed., Oxford Science Publ., New York, ISBN: 0 19 856527 5 (Hbk)
54. MCKETTA,J.J., CUNNINGHAM, W.A.,1992. Encyclopedia of Chemical Processing and Design, vol 40, p 381-404
55. MENGES, G., 1998. Werkstoffkunde Kunststoffe, 4. Auflage, Carl Hanser Verlag, ISBN 3-446-19600-5, München.
56. NIELSEN L.E. and LANDEL R.F., 1994. Mechanical Properties of Polymers and Composites, Marcel Dekker, New York, p.307.
57. ODIAN, G., 1991. Principles of Polymerization, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, p.27.
58. PETKİM web sayfası: <http://www.petkim.com.tr/calismalar1.htm>
59. POLLOCK, H.M. and HAMMICHE, A., 2001. Micro-Thermal Analysis: Techniques and Applications, Topical Review, J. Phys D.: Appl Phys 34, R23-R53
60. PRICE, D.M., 2001. Theory and Applications of Modulated Temperature Programming to Thermomechanical Techniques, Journal of Thermal Analysis&Calorimetry, 64, 323-330

61. QAYYUM, M.M. and WHITE, J.R., 1987. Plastic Fracture in Weathered Polymer, *Polymer*, 28, 469-476
62. RHODEN, D., January 2000. CMAI NEWS, Houston, USA
63. SAVAŞCI, Ö.T., UYANIK N., VE AKOVALI, G., 2002. Ana hatları ile plastikler ve plastik teknolojisi 975-6816-02-8 PAGEV Yayınları
64. SCHEIRS, J., 2000. "Compositional and failure analysis of polymers", Willey, ISBN:0-471-62534-5
65. SCHMIEDEL, H. 1992. Handbuch der Kunststoffprüfung, Carl Hanser Verlag, ISBN 3-446-16336-0, München.
66. SCHNABEL, W., 1981. Polymer Degradation, ISBN: 3-446-13264-3, Carl Hanser Verlag München Wien, New York
67. SCHNEIDER, M., PITH, T., LAMBLA, M., 1997. Toughening of Polystyrene by Natural Rubber-Based Composite Particles, Part III Fracture Mechanisms, *Journal of Materials Science*, 32, 5191-5204
68. SHELBY, M.D. and WILKES, G.L., 1998. The Effect Of Molecular Orientation On The Physical Ageing Of Amorphous Polymer- Dilatometric And Mechanical Creep Behaviour, 26, 6767-6779
69. Shimadzu web sayfası: <http://www.shimadzu.com/products>
70. SINGH, R.P., PRASAD, V., SOLANKY, S.S., 2002. The Oxidative Degradation of Styrenic Copolymers: A Comparison of Photoproducts Formation Under Natural and Accelerated Conditions, *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 1676-1682
71. SINMAZÇELİK, T., ŞAHİN, T., ARICI, A.A., 2001. Polimer Kompozitlerde Statik ve Darbe Deney Parametrelerinin Sonuçlarının incelenmesi, Celal Byar Üniversitesi II. Makine Malzemesi ve İmalat Teknolojisi Sempozyumu, Manisa
72. STRONG A.B., 2000. *Plastics materials and processing*, Prentice-Hall, ISBN: 0-13-021626-7, USA
73. STRUIK, L.C.E., 1978. *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*, Elsevier Scientific Publishing Company, ISBN: 0-444-41655-2, Amsterdam-Oxford-Newyork
74. STRUIK, L.C.E., 1990. *Internal Stresses Dimensional Instabilities and Molecular Orientations in Plastics*, John Wiley & Sons, ISBN: 0-471-92642-6, Netherlands
75. ŞAHİN, Ş., 1996. Ultraviyole (UV) Işınının Polietilen (PE) Doğal Gaz Borularının Mekanik Özelliklerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

76. ŞAHİN, Ş., 2002. Polipropilen Random Kopolimer (PP-R) Plastik Boruların Mekanik Özelliklerine Etki Eden Parametrelerin İncelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
77. TAŞKIRAN, İ., Mayıs 1998.“Yüksek darbe dirençli polistiren ve kristal polistiren karışımlarının incelenmesi”, Doktora Tezi, YTÜ
78. TONELLİ, A. E., 2001. Polymers From The Inside Out, ISBN: 0-471-38138-1, Wiley,USA
79. TRANTINA, G. and NIMMER, R., 1994. Structural of Thermoplastic Components, McGraw-Hill, ISBN 0-07-065202-3, New York
80. TRIFONOVA, M., EVTİMOVA, S., PEEVA, L., 1990.Investigation of the Thermal Ageing of Polyethylene and Polystyrene with the Purpose of Predicting Their Shelf-Life, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 176/177, 87-92
81. TS 985, 1988. Plastikler – Sert Plastiklerin eğilme özelliklerinin Tayini, T.S.E., Ankara.
82. TS 1004, 1994. Plastikler – Charpy Darbe Mukavemetinin Tayini, T.S.E., Ankara.
83. TS 1149, 1978. Plastikler - Termoplastik Maddelerden Enjeksiyon Kalıplama ile Deney Parçaları Hazırlanması, T.S.E., Ankara.
84. TS 1181, 1999. Plastikler ve Ebonit – Batma Sertliğinin Durometre ile Tayini (Shore Sertliği), T.S.E., Ankara.
85. TS 1398-1, 1997. Plastikler- Çekme Özelliklerinin Tayini - Bölüm 1: Genel Prensipler, T.S.E., Ankara.
86. TS 1398-2, 1997. Plastikler – Çekme Özelliklerinin Tayini – Bölüm 2 : Kalıplama ve Ekstrüzyon Plastikleri için Deney Şartları, T.S.E., Ankara.
87. TS 2629, 1977. İstatistik - Test Sonuçlarının İstatistiksel Yorumu – Ortalamanın Tahmini - Güven Aralığı, T.S.E., Ankara.
88. TS 720, 1999. Plastikler – Şartlandırma ve Deney için Standard Atmosfer Şartları, T.S.E., Ankara.
89. TÜFEKÇİ, V. VE MORKOÇ, E.,2001.İzmit Körfezinin İyileştirilmesi Projesi, Yer ve Deniz Bilimleri Araştırma Enstitüsü Deniz Kirliliği ve Ekotoksikoloji Grubu, Proje No: 5982210
90. ULAŞ, İ., 1992. Yönlenmenin Plastik Malzeme Özelliklerine Etkisi, Meslek içi Eğitim Programı Plastik Teknolojisi Seminer Notları, TMMOB Makina Mühendisleri Odası İstanbul Şubesi, İstanbul

91. VU-KHANH, T., 1998, Time-Temperature Dependence in Fracture Behavior of High Impact Polystyrene, Theoretical and applied fracture mechanics, 29, 75-83
92. WENDLANDT, W.WM.,1974. Thermal Methods of Analysis, John Wiley & Sons, ISBN: 0-471-93366-X, USA
93. WIEDEMANN, H.G., RIESEN, R., and BOLLER, A., 1991. Elasticity Characterization of Materials During Thermak Treatment by Thermal Mechanical Anaysis, ASTM STP 1136 Materials Characterization of Materials During Thermal Treatment by Thermal Analysis, 84-89
94. WILLIAMS, J. G., 1987. Fracture Mechanics of Polymers, Ellis Horwood Limited, John Wiley & Sons, ISBN 0-470-20013-8, Great Britain.
95. WILLIAMS,M., May 2002. CMAI NEWS,UK
96. YALÇIN, N., ve SEVİNÇ V., 1992, Polistirenin Ultraviyole Bozunması, Doğa-Tr. J.of Engineering and Environmental Sciences, 16, 111-117
97. YAN, R.J., AJJI, A., SHINOZAKI, D.M., 1999. Mechanical properties of uiaxially oriented syndiotactic polystyrene, Journal of Materials Science, 34, 2335-2344
98. YAŞAR,H., 2001. Plastikler Dünyası., ISBN: 975- 395- 443- 3, Ankara
99. YOKOUCHI, M. et al, 1980. Effect of Tensile Strain Rate on the Mechanical Properties of Polystyrene end High-Impact Polystyrene, Journal af Applied Polymer Science, 25, 1007-1015
100. YOKOUCHI, M. et al, 1982. Tensile and Impact Behavior of Drawn Polystyrene end High-Impact Polystyrene, Journal Of Applied Polymer Science, 27, 3007-3018
101. YOKOUCHI, M. et al, 1983. Comparison of Polystyrene, Poly (styrene / Acrylonitrile), High-Impact Polystyrene, and Poly(acrylonitrile/Butadiene/Styrene) with Respect Tensile and Impact Properties, Journal Of Applied Polymer Science, 28, 2209-2216
102. ZHAO, J. AND FAN,Q., 2001 Amorphous phase in atactic polystyrene, Polimer Bulletin, 47, 91-97
103. ZHOU, J. AND LUCAS, J.P., 1999. Hygothermal Effects of Epoxy Resin. Part II: variation of Glass Transition Temperature, Polymer,40, 5513-5522

ÖZGEÇMİŞ

1971 yılında Zonguldak' ta doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Zonguldak' ta tamamladı. 1989 yılında girdiği : İstanbul Teknik Üniversitesi, Sakarya Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü' nden 1993 yılında makine mühendisi olarak mezun oldu. Ekim 1994-Temmuz 1996 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı' nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı.

1995 yılından beri Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü' n de Araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

KİŞİSEL YAYINLAR ve ESERLER

1. T. Sınmazçelik, T.Şahin, "Mechanical, Thermomechanical and Tribological Properties of Cold Drawn High Impact PS", PMSE Preprints. Volume 87, Fall 2002
2. Şahin, T.,Sınmazçelik, T., Arıcı,A., " On The Repeatedly Impact Behaviour of HIPS", Journal of Materials Science Letters (to be publish), 2004.
3. Şahin T., Sınmazçelik T., 14-15-16 Nisan 2004. "Doğal Yaşlandırmanın Kristalin Polistiren (Ps) ve Yüksek Darbe Dirençli Polistirenin (YDDPS) Mekanik Özelliklerine Etkisi" 10. Denizli Malzeme Sempozyumu ve Serisi,
4. Şahin T., Sınmazçelik T., 14-15-16 Nisan 2004. "Soğuk Çekmenin ve Kauçuk Partikül Takviyesinin Polistirenin Mekanik Özelliklerine Etkisi" 10. Denizli Malzeme Sempozyumu ve Serisi,
5. Sınmazçelik T, Şahin T., 14-15-16 Nisan 2004. "Termal Yaşlandırmanın Kristalin Polistiren Ve Yüksek Darbe Dirençli Polistirenin Isıl Ve Mekanik Özelliklerine Etkisi" 10. Denizli Malzeme Sempozyumu ve Serisi,