

POLYMERLERİN MEKANİK DAVRANIŞLARI

PLASTİKLERİN MEKANİK DAVRANIŞLARI

* “Mekanik davranış” terimi , plastik malzemeye yük uygulandığında bünyede meydana gelen **GERİLME** ve **ŞEKİL DEĞİŞTİRME** lerin incelenmesini ifade eder.

* Plastiklerin mekanik davranışları incelenirken şu hususların göz önüne alınması gereklidir :

1)- Yapı bakımından plastikler **AMORF** ve **KISMİKRİSTALİN** halde bulunurlar.Amorf yapıda olanlar T_g : camsı-geçiş sıcaklığına bağlı olarak ;

$T < T_g$ ise camsı – katı

$T > T_g$ ise Lastik veya sıvı halde olurlar.

2)- Plastiklerde şekil değiştirmeler (ϵ) gerilmelerin(σ)

yanı sıra sıcaklık(T) ve şekil değiştirme hızı ($\dot{\epsilon}$)'na da bağlıdır.

3)- Plastikler yük altında “visko-elastik” davranış sergilerler.**Sürünme** ve **gerilim gevşemesi** görülür.Bu olaylar ise ;molekül ağırlığı,zincir uzunluğu, zincirlerin lineer,dallı,çapraz bağlantılı,network ağılı oluşuna veya zincirlerin stereo düzeni olan (izotaktik,syndiotaktik ve ataktik) oluşuna bağlıdır.

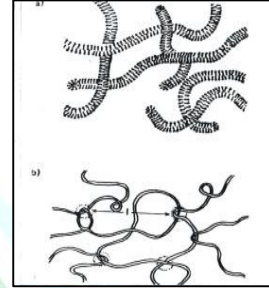
Bu yapılar bağlı olarak ;

a)- Büyük “**yan grup** ®” varsa (T_g) yüksektir.

b)- Düzenli zincir yapısında olan **Lineer, izotaktik, syndiotaktik** plastikler kolay kristalin olurlar.

c)- Molekül ağırlığı düşük plastikler daha kolay kristalin olurlar.

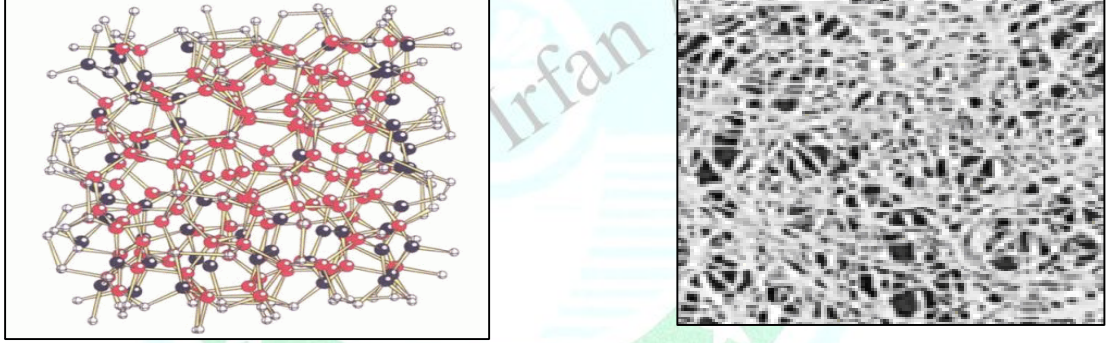
d)- Molekül zincirlerin “**dönme hareketi**” onların rijit veya esnek olmalarını sağlar.**Amorf** larda T_g nin altında bu hareket durur.Rijit yapıdadır.Üstünde dönme hareketi olduğundan esnektir.**Kristalin** yapılarda dönme hareketi yoktur,rijittirler.Ergime noktasına yakın zincir dönmesi görülür.



AMORF YAPIDAKİ PLASTİKLERİN MEKANİK DAVRANIŞLARI

PLASTİKLERDE AMORF YAPI NE DEMEKTİR?

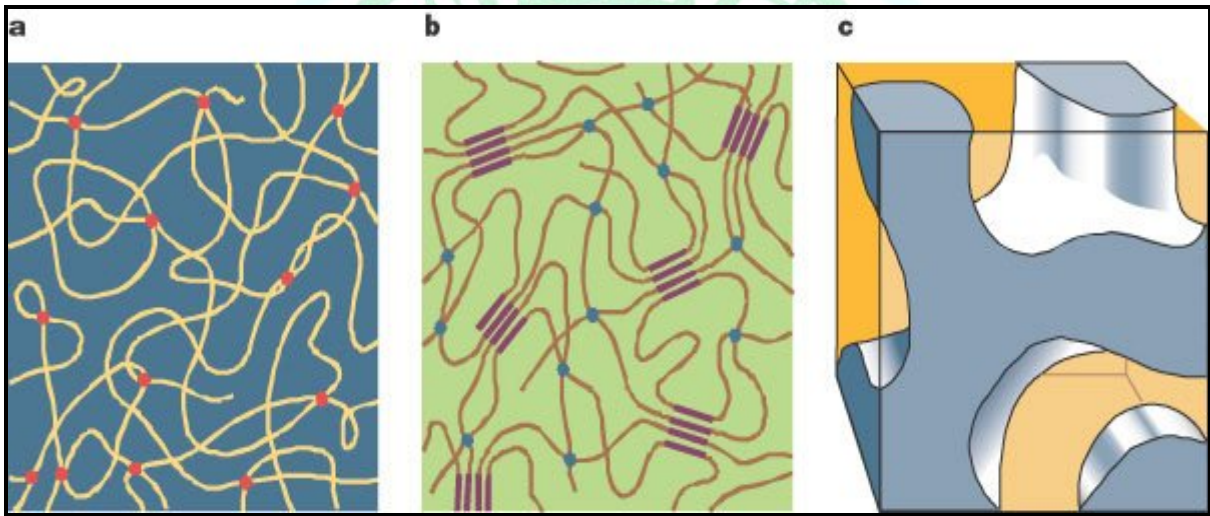
AMORF yapı , eriyik halden katı hale geçerken molekül zincirlerden **DALLANMIŞ,ÇAPRAZ BAĞLI** ve **ATAKTİK** yapıya sahip olan zincirler birbirine çok yaklaşamazlar ve AMORF bir yapı oluştururlar. (Aşağıdaki şekle bakınız.)



* Amorf yapıdaki plastikler zorlandıklarında çekme yönüne doğru yönelme gösterirler.

* Molekül zincirleri arasındaki bağlar yönünden incelendiğinde, zincirlerin uzunluğu boyunca kovalent bağlar güçlü, fakat zincirler arası Van der Waals kuvvetleri zayıfsa “**amorf yapı**” oluşur. Zincirler arası hidrojen bağları ile bağlılık varsa “**kısmi kristalin yapı**” oluşur.

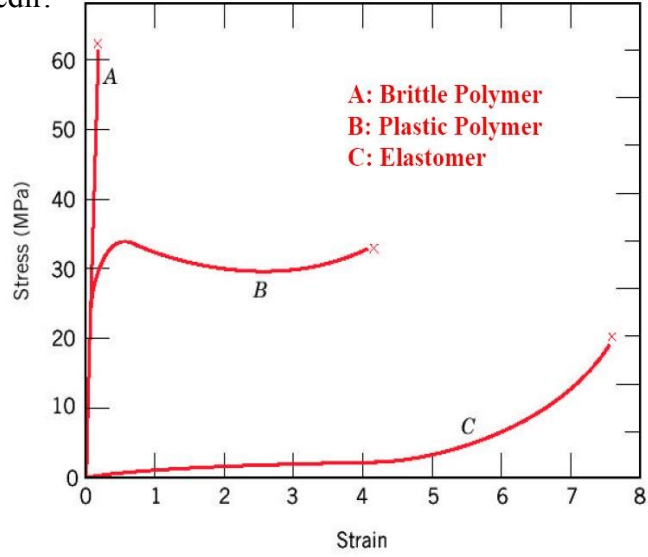
* **Amorf** yapı daha yumuşak ve tok bir yapıdır. Ergime sıcaklığı çekme mukavemeti ve yoğunluğu daha düşüktür. Kalıp içinde kristalin yapılar kadar kolay akmazlar. Teknolojik olarak işlenmeleri daha kolaydır.



GERİLME - UZAMA

Amorf Polymer'lerin gerilme-uzama davranışları, metallerinkine benzerdir. Aşağıda üç farklı polymer'in davranışı görülmektedir.

- A : Gevrek plastik
- B : Normal plastik
- C : Elastomer-lastik



Normal bir plastiğin **GERİLME – UZAMA** eğrisinde ;

“ E “ : Elastisite modülü - Tıpkı metallerdeki gibi hesaplanır.

$$(\sigma = E * \epsilon)$$

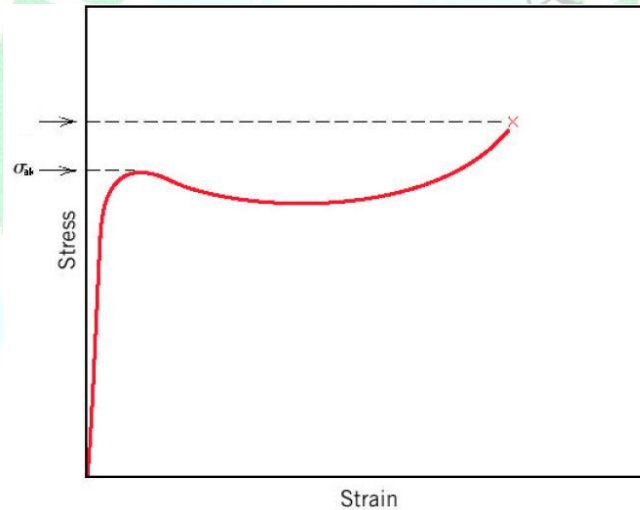
Süneklik (% ϵ) = $(\Delta L / L_0) \cdot 100$ – Tıpkı metallerdeki gibidir.

Akma mukavemeti σ_{ak} = (F_{ak}/A_0) Metallerden farklıdır. Elastik bölgeden hemen sonraki max.nokta akma mukavemetini belirtir.

Çekme mukavemeti ,

$$\sigma_{çek} = F_{kop} / A_0$$

Metallerden farklıdır. Etkiyen yük, akma yükünden düşüğe olabilir, yükseğe olabilir.



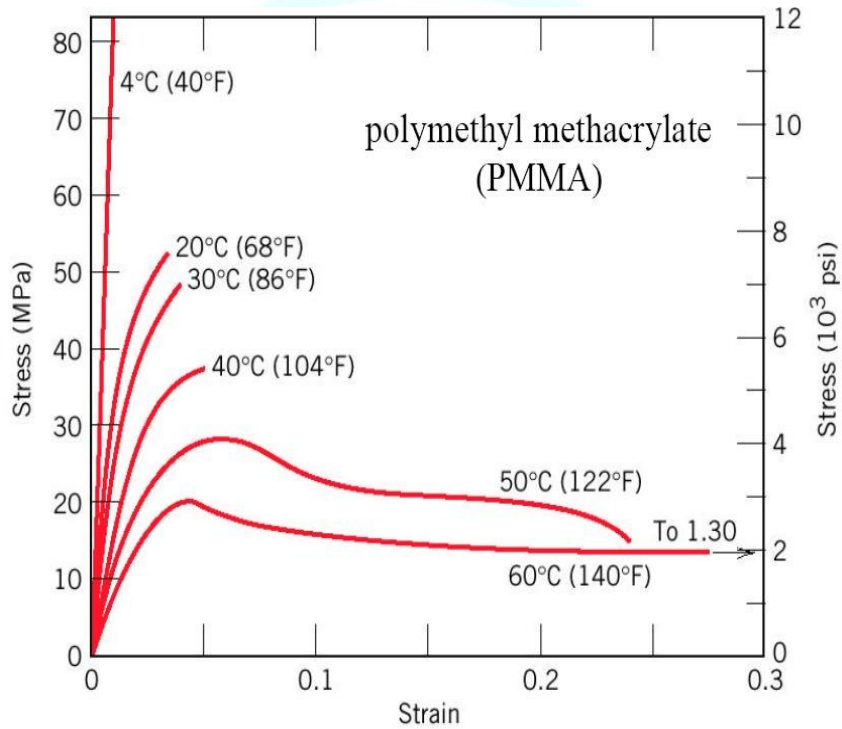
MEKANİK DAVRANIŞLARIN KIYASI

<u>POLYMER</u>	<u>METAL</u>
$E \approx 10 \text{ MPa} - 4 \text{ GPa}$	$E \approx 50 - 400 \text{ GPa}$
$\sigma_{\text{çek}} = 10 - 100 \text{ MPa}$	$\sigma_{\text{çek}} = 100 \text{ MPa} - 4 \text{ GPa}$
$\% \varepsilon = \% 1000$	$\% \varepsilon = \% 100 < \text{küçük}$
$T_g \downarrow$ ken Gevrek	
$T_g \uparrow$ ken Lastik gibi	
$\varepsilon \downarrow$ iken lastik gibi	

SICAKLIK ETKİSİ

SICAKLIK ARTARSA ;

- 1)- (E) \downarrow azalır 2)- $\sigma_{\text{çek}}$ \downarrow azalır 3)- $\% \varepsilon$ \uparrow artar



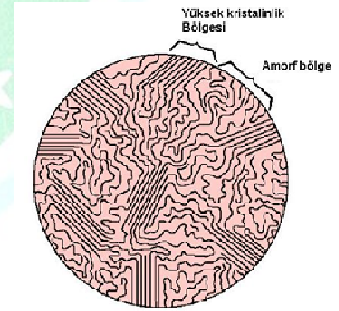
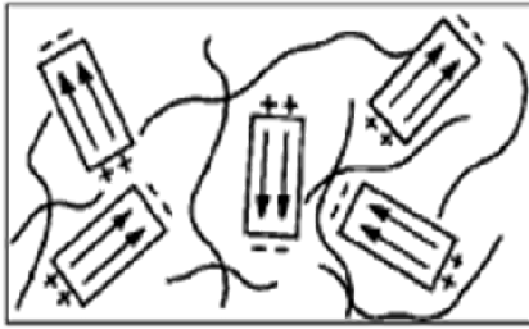
KİSMİ KRİSTALİN YAPIDAKİ PLASTİKLERİN MEKANİK DAVRANIŞLARI

YARI-KRİSTALİN POLYMER' NE DEMEKTİR? (I)

KİSMİ KRİSTALİN yapı ;

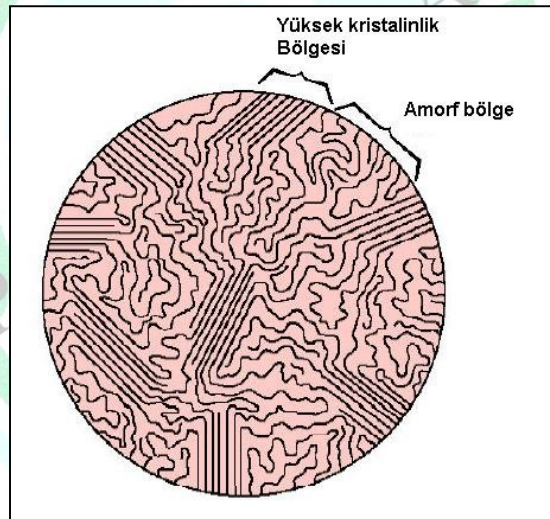
Plastik eriyik halden katı hale geçerken molekül zincirlerden **LİNEER,İZOTAKTİK** ve **SYNDİOTAKTİK** yapıya sahip olan zincirler birbirine daha çok yaklaşırlar. Ve “**kısmi kristalin**” düzen oluştururlar. (Aşağıdaki şekle bakınız.)

Molekül zincirleri arasındaki bağlar yönünden incelendiğinde, zincirlerin uzunluğu boyunca kovalent bağ'lar güçlü, fakat zincirler arası Van der Waals kuvvetleri zayıfsa “**amorf yapı**” oluşur.Zincirler arası hidrojen bağları ile bağlılık varsa “**kısmi kristalin yapı**” oluşur.



Kristalin yapı daha **rijit'tir**.Daha yüksek ve keskin ergime sıcaklığına sahiptir.Çekme, sürünme ve ısı mukavemeti yüksektir.Yüksek ergime viskozitesinden dolayı üretim teknolojisi daha zordur.

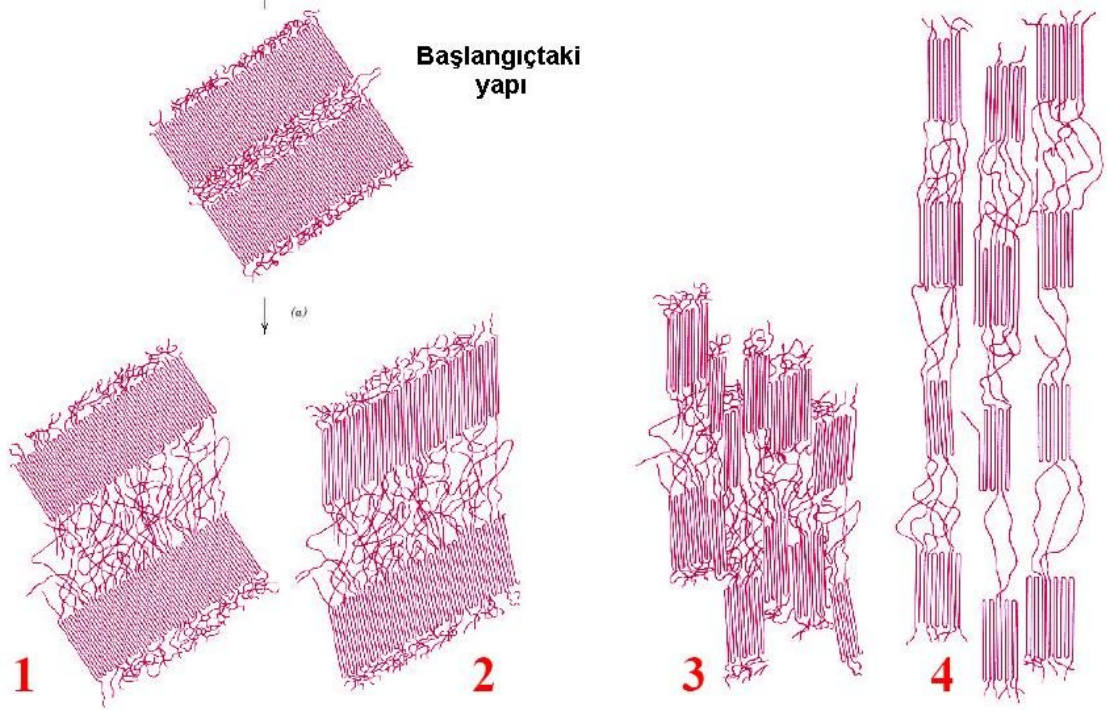
Aşağıdaki resimde kristalin bölgeler , amorf bölgelerden ayrılmış durumdadır. Elastik deformasyonun esası,uygulanan gerilme yönünde zincir moleküllerin uzaması şeklindedir.Bu yapıda (**E**) ; elastik ve kristalin bölgelerin elastik özellikleri ve bu bölgelerin mikroyapısı ile tanımlanır.



KİSMİ-KRİSTALİN POLİMERLERİN DEFORMASYONU (II)

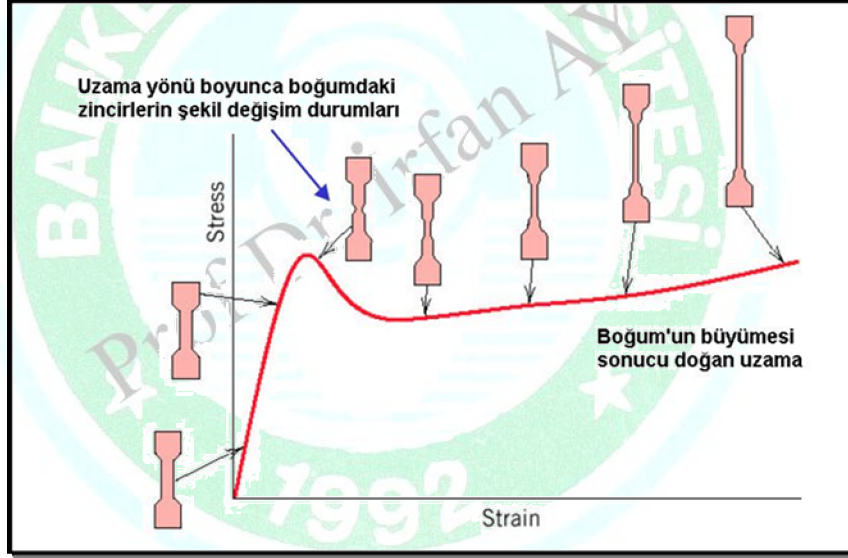
Böyle kısmi kristalli bir yapı zorlanırsa ;

1. **ci şekilde** görüldüğü gibi amorf bağ zincirleri uzar
2. **ci şekilde** görüldüğü gibi çekme eksenine doğru, yani “**lamelli kristalin**”lerine doğru bir yöneliş olur.
3. **cü şekilde** görüldüğü gibi kristalin blok segmentleri ayrılır.
4. **cü şekilde** görüldüğü gibi çekme eksenini boyunca hem kristalin ve hem de amorf bölgeleri zorlanır.

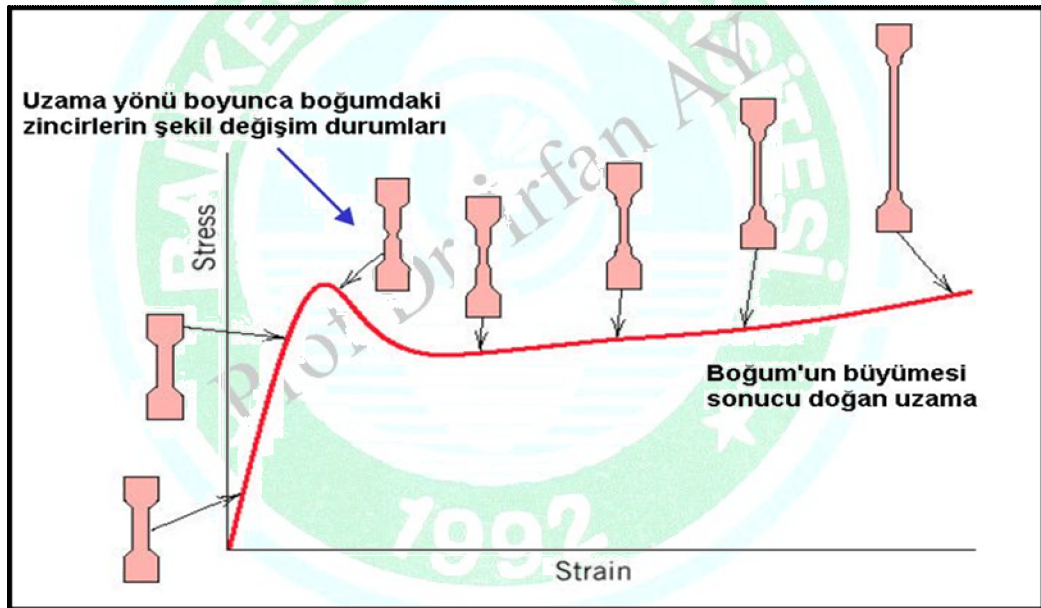


YARI-KRİSTALİN POLYMERLERİN PLASTİK DEFORMASYONU (III)

Kısmi kristalli plastiklerin çekme eğrisinin sadece elastik bölgesi sünek metalinkine benzer.Uygulanan gerilme artınca plastik malzemenin yapısında yapı değişikliği “**Yeniden kristalleşme**” olur.



$\sigma = \sigma_{krt}$ olduğunda “**boğum**” başlar.Zincirler sıraya dizilirken mukavemet kazanırlar.Boğum bölgesinde lokal mukavemet artar.Boğum , aynı zamanda numune boyunca yayılır ve uzar. Sünek metallere farklı olarak, bu olayda “**deformasyon**” ilk boğum bölgesinde sınırlı olarak kalıyor. Yük altında şekil değiştirme % 1000 ‘e varabilir.



MEKANİK ÖZELLİKLERİ ETKİLİYEN FAKTÖRLER (I)

1)- **Sıcaklık ve strain(deformasyon) hızı** etkili olur :

** Şayet **sıcaklık (T_0)** artarsa ; (E) ↓ azalır 2)- $\sigma_{\text{çek}}$ ↓ azalır

3)- % ϵ ↑ artar

** Şayet def. Hızı (ϵ') artarsa ; $\sigma_{\text{çek}}$ ↑ artar , % ϵ ↓ azalır

2)- **Zincir karışıklığı, güçlü moleküllerarası bağlanma** ; Van der waals, ve çapraz bağlanmalar “mukavemet”i artırır.

3)- **Çekme** ; Metallerde pekleşmenin benzeri,polymer’lerde”**Boğum uzaması**” na karşılık gelmektedir.Fiber ve film’lerin üretiminde kullanılır.Molekül zincirleri hayli yüksek oranda yönelmiş durumdadır.- Yani çekilen malzemenin özellikleri anisotropik’tir.Yöne bağlıdır.-Aynı hizadaki zincirlerin yönüne dik olan taraftaki mukavemet azalır.

4)- **Isıl işlem** ;Isıl işlem sonucu “kristalinlik boyutunda” ve “dizilme’lerde değişimler olur. Bu da;

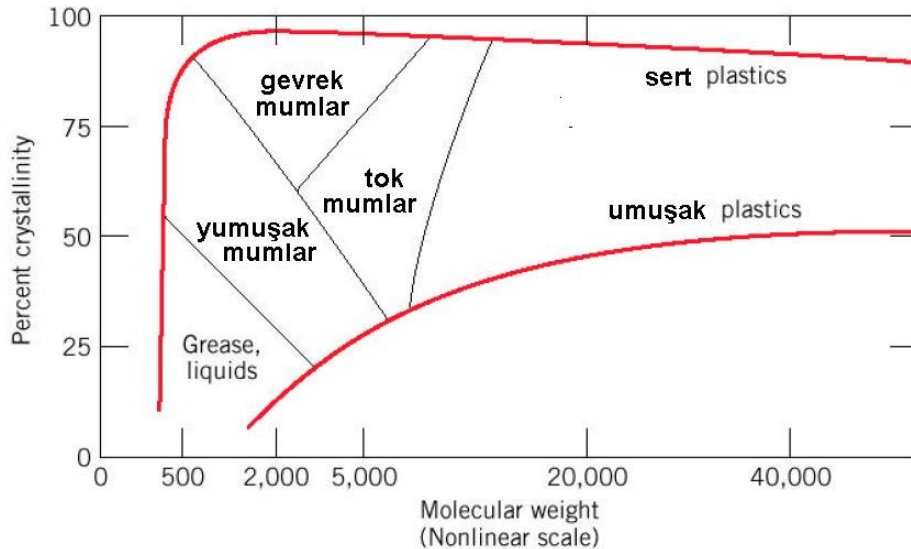
Çekilmemiş malzemede : Tavlama sıcaklığı artarsa , “E” de artma olur. σ_{ak} ve $\sigma_{\text{çek}}$ de artma olur. % ϵ da azalma olur. Halbuki bu değişimler metallerde tam zıttı’dır.

Çekilmiş malzemede : Tavlama sıcaklığı artarsa , rekristalizasyon ve zincir yönelmesi kaybı sebebiyle tam zıt değişimler söz konusudur.

5)- **Molekül ağırlığı’nın etkisi** : Molekül ağırlığı fazla ise polymer’in çekme mukavemeti $\sigma_{\text{çek}}$ artar.

6)- “**Kristalin’lik derecesi**” artarsa, daha güçlü ikincil bağlanma,daha güçlü polymer fakat gevrek bir polymer malzeme yorumları yapılır.

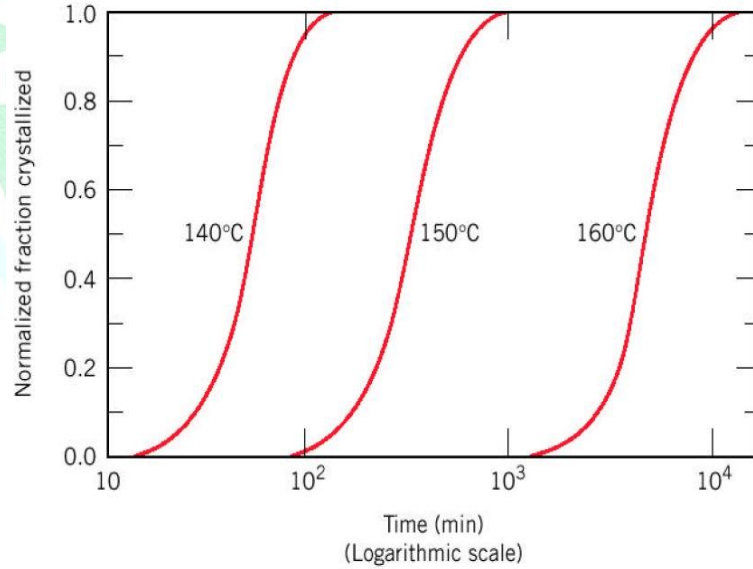
Kristalinlik ve molekül ağırlığı ilişkisi



“KRİSTALİNLİK” “CAMSI-DÖNÜŞÜM” “ERİME”

“KRİSTALİNLİK”, - (I)

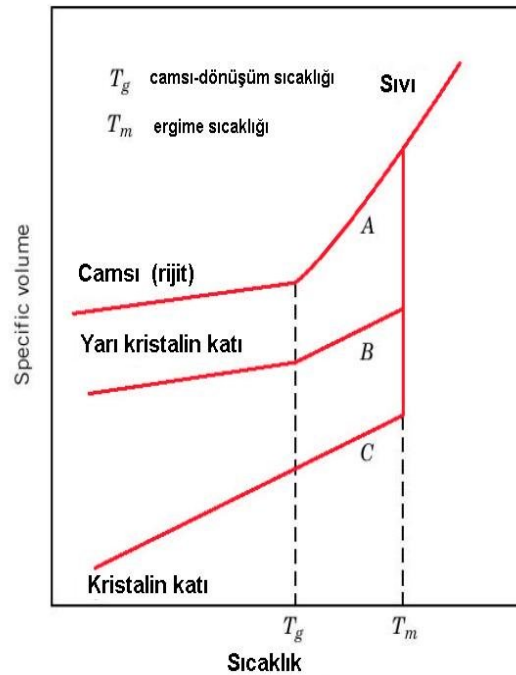
Kristalleşme : Plastiklerin molekül zincirlerinin birbirlerine göre tertiplenmeleri ya “amorfl” yada “kristalin” şeklindedir. Polymerlerde kristalinlik önce çekirdekleşme olarak doğar, büyür sonra sıra sıra paralel zincir haline gelir. Kristalleşme hızı, tıpkı metallerdeki -S- eğrilerinde olduğu gibi, polymerlerdeki -S- eğrilerinden de bulunabilir (bak aşağıdaki şekil). Çekirdekleşme yüksek sıcaklıklarda daha yavaş oluşur.

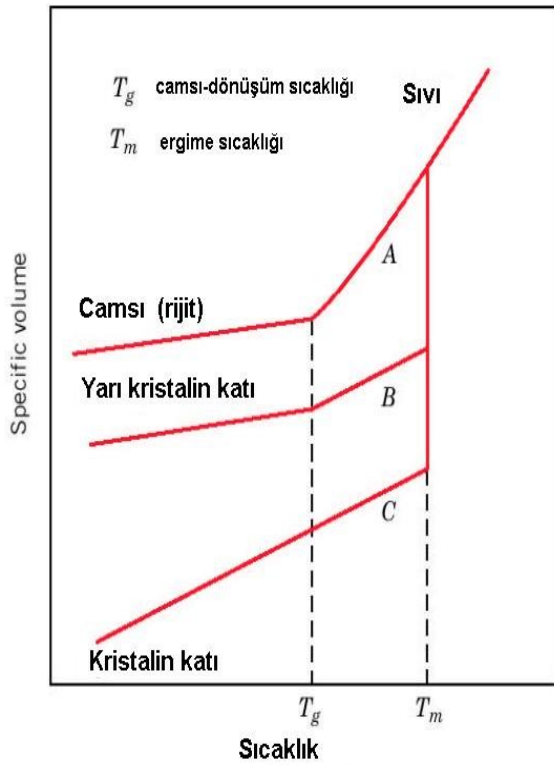


“CAMSI-DÖNÜŞÜM SICAKLIĞI NE DEMEKTİR ?”, (II)

“CAMSI DÖNÜŞÜM SICAKLIĞI” : Plastikler ısıtıldıkları zaman, sıcaklığın artması ile molekül zincirlerinin dönme hareketi hızlanır, bağ kuvvetleri zayıflar. Tersine soğumaya başladığında dönme hareketi yavaşlar, belli sıcaklıkta durur. Sadece atomların kendi etrafındaki **“TİTREŞİM HAREKETİ”** kalır Bu sıcaklığa **“CAMSI DÖNÜŞÜM SICAKLIĞI”** (T_g) denir.

“Camsı dönüşüm sıcaklığı - T_g ”, ergime sıcaklığının 0,5 ila 0,8 katı arasında değişir.





Ve (T_g) ile ifade edilir. Polymer bu camsı dönüşüm noktasının hemen altında rijit-katı hale dönüşür. Bu noktanın üzerinde ise, henüz bozuk sıvı molekül yapısını muhafaza etmektedir.

Bilindiği gibi plastiğin ergimesi halinde **ÖZGÜL HACİM, ÖZGÜL ISI ve ISIL GENLEŞME** gibi özellikleri aniden değişir.

Yandaki egride ; (A) : Tam amorf bir yapı, T_g 'nin altında rijit, T_g ile T_m arası yumuşak T_m üzeri sıvı.

(B) : Kısmi kristalli yapı,

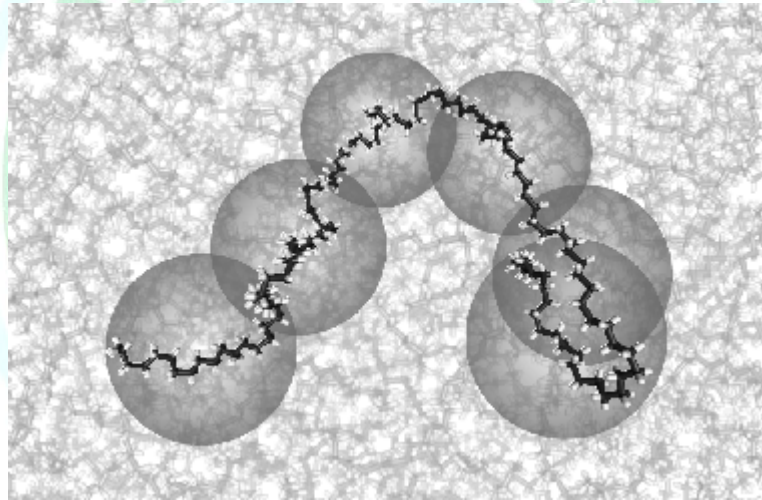
(C) : Tam kristalin yapı.

“ERİME” - (I)

Plastiğin **Erieme sıcaklığı (T_m)**, ısıtma hızı ile, malzemenin geçmişindeki durumu ile özellikle de kristalleşme sıcaklığına bağlı olarak artar.

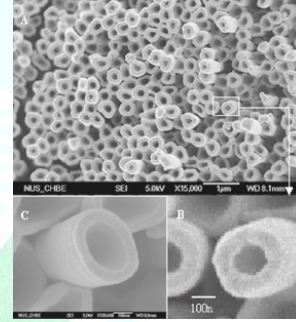
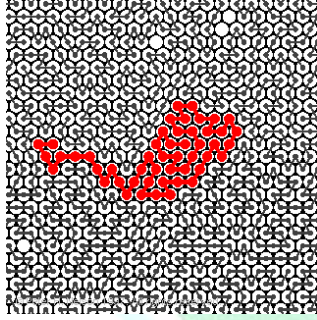
Erieme ; Zincirin kendi içindeki kovalent bağ'ın kırılması anlamına gelir. Bu yüzden **camsı (T_g) ve erime sıcaklıkları (T_m)** :

* Katı (tek veya çift bağlı) – rijit zincirler, daha yüksek erime sıcaklığına sahiptirler.

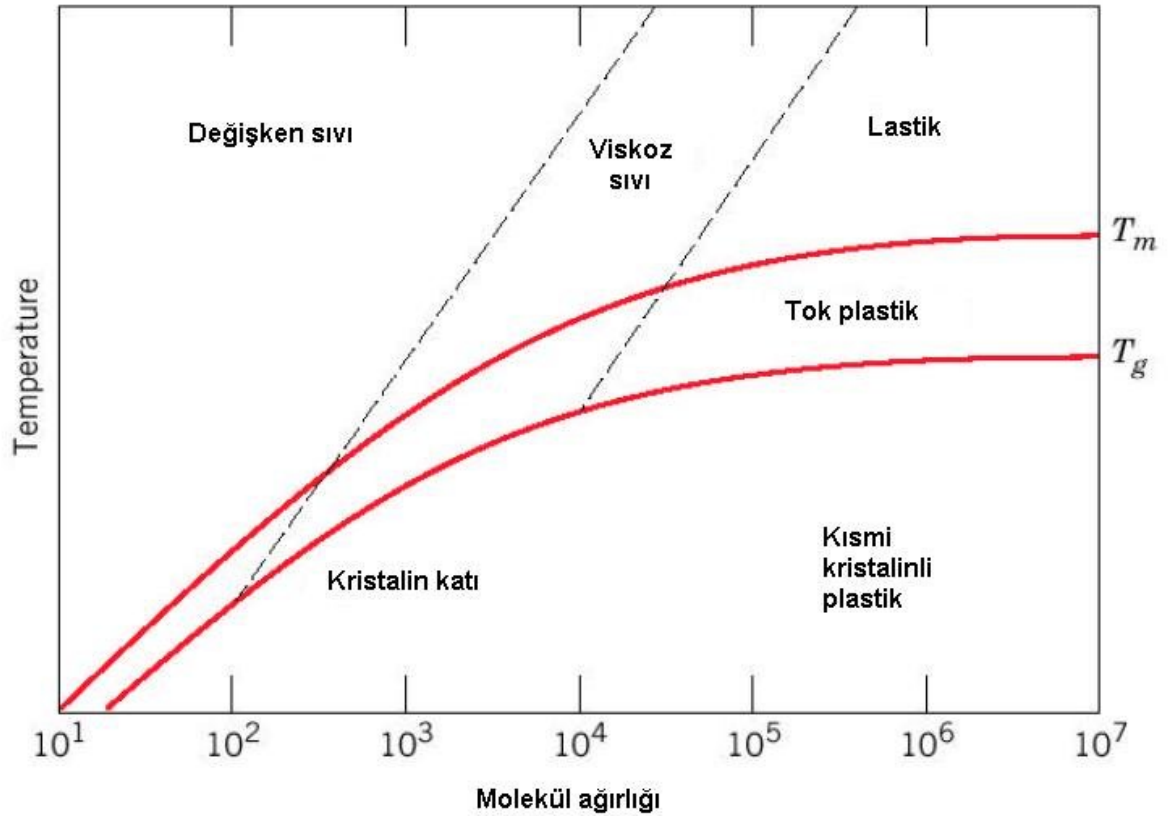


- * Moleküldeki (**BOYUT/AĞIRLIK**) oranı ve molekül ağırlığının artışı, erime sıcaklığını artırır.
- * Molekül boyutu, yan grupların şekli, yan dallar, çapraz bağlanma, kusurlar, **camsı (T_g)** ve **ergime (T_m)** sıcaklıklarını değiştirirler.

Esas olarak aynı molekül özellikleri hem “**erime**” hem de “**camsı dönüşüm sıcaklık**”larını artırır ve de düşürür.



“ERİME” - (II)



Molekül ağırlığına bağlı polymer özelliklerinin “**camsı dönüşüm**” ve “**ergime sıcaklık**”ları ile ilişkisi.