



**T.C
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI YOĞUNLUKTA VE ÖZELLİKTE BULUNAN
POLİMERLERİN TOPOGRAFI, SÜRTÜNME, ADHEZYON VE
NANOMEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ATOMİK KUVVET
MİKROSKOBİSİ KULLANILARAK BELİRLENMESİ.**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Mert Muhammed KOÇ
(201592241425)**

**Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mustafa Oğuzhan ÇAĞLAYAN**

**SİVAS
HAZİRAN 2017**

Mert Muhammed KOÇ'un hazırladığı ve “**FARKLI YOĞUNLUKTA VE ÖZELLİKTE BULUNAN POLİMERLERİN TOPOGRAFI, SÜRTÜNME, ADHEZYON VE NANOMEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ATOMİK KUVVET MİKROSKOBİSİ KULLANILARAK BELİRLENMESİ**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **NANOTEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. M. Oğuzhan ÇAĞLAYAN**
Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ**
Dumlupınar Üniversitesi

Doç. Dr. Ünsal AÇIKEL
Cumhuriyet Üniversitesi

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. İdris ZORLUTUNA
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.





Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Mert Muhammed KOÇ, 2017

Çalışma sırasında bana başarıml ve mutluluğum için benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bana her zaman güvenen ve yanımda olan kıymetlilerim annem Wadad KOÇ' a, babam Recep Nahit KOÇ' a, abim Yiğit Mahmut KOÇ' a ve ablam Çiğdem KOÇ' a,

Çalışmamın her aşamasında saat kaç olursa olsun aradığımda beni saatlerce dinleyip bana destek olan Serdar ÇELİKER' e, Tamer SARI' ya, Ertan KAVGACI'ya, Mehmet Can FAKI' ya Bahadır IPEK'E ve Kadir TURAN' a,

Sonsuz teşekkürlerimi ve minnettarlığımı sunarım.



ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,

Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

09/06/2017

Mert Muhammed KOÇ

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca bilgisi ve tecrübelerinden yararlandığım, desteğini ve ilgisini hiçbir zaman esirgemeyip daima yanımda olan değerli danışmanım Doç. Dr. Mustafa Oğuzhan ÇAĞLAYAN' a teşekkürlerimi ve minnettarlığımı sunarım.



ÖZET

FARKLI YOĞUNLUKTA VE ÖZELLİKTE BULUNAN POLİMERLERİN TOPOGRAFI, SÜRTÜNME, ADHEZYON VE NANOMEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ATOMİK KUVVET MİKROSKOBİSİ KULLANILARAK BELİRLENMESİ.

Mert Muhammed KOÇ

Yüksek Lisans Tezi

Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Oğuzhan ÇAĞLAYAN

2017, 89 + xvi Sayfa

Birçok endüstriyel malzemenin karakterizasyonunda ve kalite kontrolünde, mekanik testler sıkça kullanılır. Malzemenin mekanik özellikleri, malzemenin kullanılması amaçlanan kullanım yerine uygunluğunu belirleyen bir özelliktir. Fakat mekanik özelliklerin farklı ölçeklerde gerçekleştirilmesi sonucu elde edilen ölçüm değerleri kendi aralarında karşılaştırılabilir değildir ve yapılan ölçümlerin sonuçları deneysel yöntemle bağlıdır. Malzemelerin yapısal özelliklerinin mikrometre altı ölçeklerde (sub-micron) belirlenmesi, özellikle gelişmiş malzemelerin karakterizasyon ve kalite kontrol testlerinde kullanılmaktadır. Özellikle mikrometre altı ölçekte görüntüleme yapan cihazlar, yeni malzemelerin geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Örneğin Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) yeni nesil malzemelerin geliştirilmesi sırasında kullanılan temel analiz cihazlarından birisidir. Bu nedenle, bir kalite kontrol laboratuvarında bulunması muhtemel bir AFM cihazı kullanılarak, malzemenin nanomekanik ve yüzey özelliklerinin belirlenmesi de sağlanabilir. Örneğin, Kuvvet spektroskopisi (FS) modu, temel bir AFM modudur. Bu yöntemde AFM probu μN mertebesi ile pN mertebesi arasında dikey kuvvetler uygulayabilen bir indenter olarak kullanılabilir. Bu işlem sırasında AFM probu numune yüzeyinden içeriye doğru belirli bir Δz mesafesinde itilir, etkileşim gerçekleştirdikten sonra da AFM probu yeniden başlangıç pozisyonuna getirilir. Bu işlem yüksek bir kuvvet çözünürlüğünde tüm malzemeler için nanomekanik ölçümler sağlar. Elde edilen veri kuvvet eğrisidir ve numunenin elastik ve plastik özelliklerini nicel olarak belirlenmesini sağlar. Sunulan tezde piyasada bulunan farklı yoğunlukta ve özellikte yığın polimer malzemelerin yüzey analizleri ve nanomekanik

özelliklerinin nanoindertasyon yöntemi ile belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu temel amaç dâhilinde farklı polimerlerin (PP, LDPP, ABS gibi) mekanik ve yüzey özelliklerinde gerçekleşecek olan değişimlerin, yeni bir teknik olan kuvvet spektroskopisi (FS) yöntemi ile atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanarak belirlenmesi amacıyla metot geliştirilmiştir. Polimerlerin mekanik özelliklerinin yanı sıra, tribolojik özellikleri de değerlendirilmiş ve polimerlere ait mikro-triboloji haritaları elde edilmiştir. .

Anahtar kelimeler: Polimerler, nanosertlik deneyi, atomik kuvvet mikroskobisi, kuvvet mikroskobisi, nanomekanik, temas modu.



ABSTRACT

DETERMINATION OF TOPOGRAPHIC, TRIBOLOGIC AND NANOMECHANICAL PROPERTIES OF VARIOUS BULK POLYMERS BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

Mert Muhammed KOÇ

Master of Science Thesis

Department of Nanotechnology Engineering

Supervisor: Associate Prof. Dr. Mustafa Oğuzhan ÇAĞLAYAN

2017, 89 + xvi Sayfa

The mechanical tests are commonly used in many industrial material characterization and quality control stages. The mechanical properties of the material used is a material property that qualifies the intended use. However, the results obtained by performing mechanical tests at different scales are not comparable with each other, and unfortunately the results of the measurement depends on the experimental method. Determination of structural properties of the materials at micro and submicro ranges is mainly used in the characterization and quality control tests of the advanced materials. In particular, submicrometer scale imaging devices have been used for the development of new materials. For example, Atomic Force Microscope (AFM) is a well known analyzer used during the development of new generation materials. Therefore, in a quality control laboratory using an atomic force microscope, it is possible to determine the nanomechanical and surface properties of the material. For instance, force spectroscopy (FS) mode is a basic AFM mode. In this method, the AFM probe is used as an indenter which implements the vertical forces between μN and pN range. During this process, AFM tip is pushed inwards to a distance (Δz) from the sample surface, then it is retracted to the starting position after performing the indentation. This allows nanomechanical measurements for all materials with high force resolution. Force curve data is obtained and allows to quantitatively determine the elastic and plastic properties of the sample. In this thesis, the surface and nanomechanical properties of the various bulk polymers on the market (e.g. PP, LDPP, and ABS) with different density and functionality were determined by the nanoindentation method. The main purpose of this thesis is to develop a methodology for

determining the changes that will occur within the mechanical and surface properties of various polymers by using a new technique called as Force Spectroscopy (FS) which is applied by AFM. The mechanical properties as well as the tribologic properties of the polymers were determined and evaluated. The micro-tribologic mapping were also reported.

Key Words: Polymers, Nano-Hardness test, Atomic Force Microscopy, Force Spectroscopy, Nanomechanical, Contact mode



İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER DİZİNİ	xv
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Polimer Nedir	1
1.1.1 Monomerler	1
1.1.2 Polimerler	1
1.2 Polimerlerin Tarihsel Gelişimi	2
1.3 Polimerlerin Sınıflandırılması	3
1.4 Polimerlerin Özellikleri	6
1.4.1 Polimerlerin Morfolojik Özellikleri.....	6
1.4.2 Polimerlerin Termal Özellikleri.....	8
1.5 Polimerlerin Mekanik Özellikleri	12
1.6 Polimerlerin Mekanik Analiz Yöntemleri	16
1.6.1 Çekme Dayanımı Testi	17
1.6.2 Basma Dayanımı Testi.....	18
1.6.3 Eğme Dayanımı Testi.....	18
1.6.4 Darbe Direnci Testi.....	19
1.6.5 Aşınma Testi.....	20
1.6.6 Sertlik Testi.....	21
1.6.7 Kayma Dayanımı Testi.....	22
1.6.8 Burulma Esneklik Testi.....	22
1.7 Visko-elastiklik	22
1.7.1 Polimerlerin Sürünme ve Gevşeme Durumu.....	23
1.8 Polimerlerin Reolojik Özellikleri	25
1.9 Polimerlerin Aşınma Mekanizmaları.....	27
1.9.1 Adhezyon aşınma	27
1.9.2 Abraziv aşınma.....	28
1.9.3 Yorulma aşınması.....	28
1.10 Mikromekanik Testlerde Kullanılan Cihazlar.....	29
1.11 Nanomekanik Testler.....	29
2. MATERYAL VE METOD	32
2.1. Kullanılan Cihazlar ve Polimerler	32
2.1.1. Kullanılan Cihazlar	32
2.1.2. Kullanılan Polimerler.....	43
2.1.3. Deneyde Kullanılan Polimerler ve Kodları.....	46

2.2. Deneysel Çalışmalar	47
2.2.1. Temin Edilen Polimer Taneciklerin Temizlenmesi	47
2.2.2. Temizlenmiş Polimer Malzemelerin Yüzey Topoğrafisinin Elde Edilmesi	47
2.2.3. Yüzey Pürüzlülük Analizleri	47
2.2.4. Nanoindentasyon Çalışmaları	48
2.2.5. Elastik Davranışın İncelenmesi	49
3.BULGULAR	50
3.1. Polimer Yüzeylerinin Topoğrafik ve Tanecik Dağılımı Açısından Karakterizasyonu	50
3.1.1. POLİ – 1	50
3.1.2. POLİ – 2	54
3.1.3. POLİ – 3	56
3.1.4. POLİ – 4	58
3.1.5. POLİ – 5	61
3.1.6. POLİ – 6	62
3.1.7. POLİ – 7	65
3.2. Polimerlerin Topoğrafik Karşılaştırılması	67
3.3. Polimerlerin Mekanik Davranışlarının Karşılaştırılması	67
3.4. Polimerlerin Tribolojik Özellikleri	70
3.4.1. POLİ – 1	70
3.4.2. POLİ – 2 ve Diğer Polimerler	71
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	81
KAYNAKLAR	82
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 Polimer Yapısı	1
Şekil 1.2 Homopolimer bağlantı yapısı örneği	4
Şekil 1.3 Rastgele kopolimer oluşum yapısı	4
Şekil 1.4 Alternatif kopolimer oluşum yapısı	4
Şekil 1.5 Blok kopolimer oluşum yapısı	4
Şekil 1.6 Graft (aşı) kopolimer oluşum yapısı	5
Şekil 1.7 Polimerler moleküllerinde ortaya çıkabilecek dallanma tipleri	5
Şekil 1.8 Bir polimerdeki kristalinleşmiş bölgeler.....	6
Şekil 1.9 Yarı kristal bir polimer yapısı için öne sürülen iki fazlı saçaklı misel modeli	7
Şekil 1.10 Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (T _g) ve kristal erime sıcaklığı (T _e) grafiği	9
Şekil 1.11 Polimerik malzemelerde gerilme – uzama eğrileri	13
Şekil 1.12 Tipik bir polimer örneğin de beklenen gerilme – uzama grafiği	15
Şekil 1.13 Polietilen polimeri için gerilme uzama grafiği	16
Şekil 1.14 Çeşitli polimerler için genelleştirilmiş gerilme – uzama eğrileri	17
Şekil 1.15 Uygulanan yükleme karşısında verdiği tepkilere göre sünek polimerler için	20
Şekil 1.16 Viskoelastik polimerlerin genelleştirilmiş grafikleri	24
Şekil 1.17 Yükleme uygulanan viskoelastik davranış gösteren polimerler için genelleştirilmiş	24
Şekil 1.18 Viskoelastik malzemenin gevşeme karakteristiği	25
Şekil 1.19 Elastik deformasyon gerilme – uzama grafiği	26
Şekil 1.20 Viskoz deformasyon gerilme – uzama grafiği	26
Şekil 2.1 Park System NSC 36 tip görüntüsü ve 3D modellemesi	33
Şekil 2.2 AFM görüntüsü (Park System XE 100).....	33
Şekil 2.3 Tipik bir AFM mikro yay ve sivri ucu.....	34
Şekil 2.4 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) çalışma prensibi	36
Şekil 2.5 Dikdörtgen yapılu bir yay yapısında gerçekleşen dört deformasyon olayı..	37
Şekil 2.6 AFM cihazı temas modu görseli	39
Şekil 2.7 AFM cihazı temassız mod görseli	40
Şekil 2.8 AFM cihazı indentasyon modu görseli	41
Şekil 2.9 Polipropilenin kimyasal gösterimi	44
Şekil 2.10 PP geri dönüşüm ünitesi genel görünümü	46
Şekil 2.11 XEI yazılımı ile yüzey pürüzlülük analizleri (örnek)	48
Şekil 2.12 Nanoindentasyon işlemi ve elde edilen F-z eğrileri (örnek).....	49
Şekil 3.1 POLİ – 1 için topoğrafi örneği.....	50
Şekil 3.2 POLİ – 1 için yüzey pürüzlülük analizi (örnek)	51
Şekil 3.3 POLİ – 1 için tanecik analizi (örnek).....	53
Şekil 3.4 POLİ – 1'e ait yüzey alanı analizi.....	54

Şekil 3.5	POLİ – 2 için topoğrafi örneği.....	54
Şekil 3.6	POLİ – 2 tanecik analizi	55
Şekil 3.7	POLİ – 3 topoğrafik analizi	56
Şekil 3.8	POLİ – 3 tanecik analizi	57
Şekil 3.9	POLİ – 4 için topoğrafi örneği.....	58
Şekil 3.10	POLİ – 4 için yüzey pürüzlülük analizi örneği.....	59
Şekil 3.11	POLİ – 4 için tanecik analizi	60
Şekil 3.12	POLİ – 5 Yüzey topoğrafisi.....	61
Şekil 3.13	POLİ – 5 tanecik analizi	62
Şekil 3.14	POLİ – 6 Topoğrafi analizi.....	63
Şekil 3.15	POLİ – 6 pürüzlülük analizleri	63
Şekil 3.16	POLİ – 6 tanecik analizi	64
Şekil 3.17	POLİ – 7 yüzey topografisi.....	65
Şekil 3.18	POLİ – 7 tanecik analizi	66
Şekil 3.19	Polimerlerin pürüzlülük ve yüzey analizi karşılaştırması.....	67
Şekil 3.20	F – z eğrilerinin doğrusal bölgesi.	68
Şekil 3.21	Polimerlerin elastik modül karşılaştırmaları.....	70
Şekil 3.22	POLİ – 1 için 20 nN ve 5 µm/s hızda gerçekleştirilen deney için elde edilen triboloji haritası	71
Şekil 3.23	POLİ – 2 için triboloji haritası.....	71
Şekil 3.24	POLİ – 3 için triboloji haritası	72
Şekil 3.25	POLİ – 4 için triboloji haritası.....	72
Şekil 3.26	POLİ – 5 için triboloji haritası	72
Şekil 3.27	POLİ – 6 için triboloji haritası	73
Şekil 3.28	POLİ – 7 için triboloji haritası	73
Şekil 3.29	POLİ-1 polimer yüzey optik görüntüsü ve AFM yüzey morfolojisi	74
Şekil 3.30	POLİ-1 polimer adhezyon haritalandırması ve 3D görüntüsü.....	74
Şekil 3.31	POLİ-2 polimeri optik görüntüsü ve AFM yüzey morfolojisi.....	75
Şekil 3.32	POLİ-2 polimer adhezyon haritalandırması ve 3D görüntüsü.....	75
Şekil 3.33	POLİ-3 polimeri optik görüntüsü ve AFM yüzey morfolojisi.....	76
Şekil 3.34	POLİ-3 polimer adhezyon haritalandırması ve 3D görüntüsü.....	76
Şekil 3.35	POLİ-4 polimeri optik görüntüsü ve AFM yüzey morfolojisi.....	77
Şekil 3.36	POLİ-4 polimer adhezyon haritalandırması ve 3D görüntüsü.....	77
Şekil 3.37	POLİ-5 polimeri yüzey optik görüntüsü ve AFM yüzey morfolojisi	78
Şekil 3.38	POLİ-5 polimer adhezyon haritalandırması ve 3D görüntüsü.....	78
Şekil 3.39	POLİ-6 polimeri yüzey optik görüntüsü ve AFM yüzey morfolojisi	79
Şekil 3.40	POLİ-6 polimer adhezyon haritalandırması ve 3D görüntüsü.....	79
Şekil 3.41	POLİ-7 polimeri yüzey optik görüntüsü ve AFM yüzey morfolojisi	80
Şekil 3.42	POLİ-7 polimer adhezyon haritalandırması ve 3D görüntüsü.....	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1 Bazı önemli polimerlerin ilk üretim yılları	3
Çizelge 2.1 AFM cihazı için avantajlar ve dezavantajlar.....	35
Çizelge 2.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) kullanım alanları.....	38
Çizelge 2.3 Temas Modu AFM için avantajlar ve dezavantajlar	39
Çizelge 2.4 Temassız Mod AFM cihazı için avantajlar ve dezavantajlar	40
Çizelge 2.5 İndentasyon modu AFM cihazı için avantajlar ve dezavantajlar	42
Çizelge 2.6 Kullanım sıcaklığına göre PP'in kimyasal dirençleri	45
Çizelge 2.7 Deneyde kullanılan polimerlerin kodları ve yapısal özellikleri	46
Çizelge 3.1 Polimerlerin nanoindentasyon deneylerinden elde edilen elastik modül değerleri.....	69
Çizelge 3.2 POLİ-1 polimer AFM yüzey karakterizasyonu	74
Çizelge 3.3 POLİ-2 polimeri AFM yüzey karakterizasyonu	75
Çizelge 3.4 POLİ-3 polimeri AFM yüzey karakterizasyonu	76
Çizelge 3.5 POLİ-4 polimeri AFM yüzey karakterizasyonu	77
Çizelge 3.6 POLİ-5 polimeri AFM yüzey karakterizasyonu	78
Çizelge 3.7 POLİ-6 polimeri AFM yüzey karakterizasyonu	79
Çizelge 3.8 POLİ-7 polimeri AFM yüzey karakterizasyonu	80

SİMGELER DİZİNİ

T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_e	Erime sıcaklığı
T	Ortam sıcaklığı
nm	Nanometre
mm	Milimetre
µm	Mikrometre
N/m	Newton/metre
kHz	KiloHertz
µN	MikroNewton
E	Young modülü (Elastik modül)
F	Kuvvet
Δz	Uygulanan kuvvet sonucu yüzeyden içeriye doğru alınan yol miktarı
pN	PikoNewton
σ_{ys}	Ölçme gerilimi

KISALTMALAR DİZİNİ

SBR	:	Stiren bütadien kauçuk
PVC	:	Polivinil klorür
CR	:	Neopren
PMMA	:	Polimetilmetakrilat
PVA	:	Polivinil alkol
PS	:	Polistiren
PTFE	:	Politetraflroetilen
PE	:	Polietilen
IIR	:	Bütül kauçuk
PET	:	Polietilen tereftalat
ABS	:	Akrilonitril bütadien stiren
POM	:	Polioksümetilen
PP	:	Polipropilen
PC	:	Polikarbonat
PI	:	Poliimid
TPE	:	Termoplastik elastomer
PPA	:	Yüksek performanslı polyamide
UV	:	Mor ötesi ışın
ASTM D	:	American Society for Testing and Materials D Serisi Standart
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
TEM	:	Geçirgenlik elektron mikroskobu
STM	:	Taramalı tünelleme mikroskobu
AFM	:	Atomik kuvvet mikroskobu
FS	:	Kuvvet spektroskopisi

1. GİRİŞ

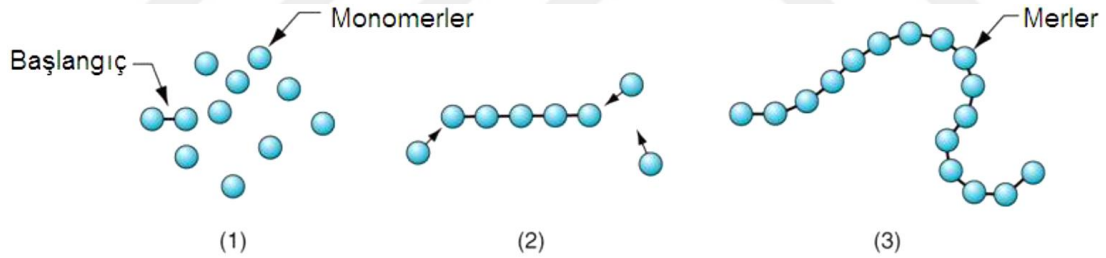
1.1. Polimer Nedir

1.1.1. Monomerler

Kelime anlamı olarak benzer ya da farklı moleküllerle bir araya gelerek polimerleri oluşturan yapı ve yapısal olarak bir polimerin içindeki tekrarlayıcı birimdir (McGraw-Hill, 2003). Genel olarak yapılarında çift bağ, üçlü bağ, iki ve daha fazla fonksiyonel gruplar bulundurulur (Huang vd., 2017).

1.1.2. Polimerler

Polimerler çok parçalı (-mer adı verilen)birim yapısından meydana gelmiştir. Polimerler, en basit tanımlarıyla çok sayıda aynı yapısal özellikte veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturdukları uzun zincirli, yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Polimerlerin yapısı.

Polimerler, monomer adı verilen küçük molekül yapılarının ardışık olarak dizilmesi ile oluşan uzun zincirli yapılar olduğundan tek bir polimer zincirinde binlerce ya da milyonlarca monomer bulunur. Polimer zincirini oluşturan monomerlerin özellikleri ve zincirlerin birbirleri ile olan etkileşimleri polimer malzemelerin karakterlerinde belirleyici olmaktadır (Napolitano vd., 2017).

Polimerler organik veya inorganik monomerlerden oluşabilir. Polimer zincirleri doğrusal yani lineer olabildiği gibi dallanmış yapıda da olabilir, bu durumda ana zincirden yan dallar ayrılmaktadır. Yan dallar başka ana zincirlere bağlanıyorsa oluşan polimerlere çapraz bağlı polimerler denilir ki, günümüzde kullanılan polimerlerin yarıya yakını çapraz bağlı yapıdadır.

Çapraz bağı polimerler hiçbir solvent ile çözünmezler ancak su emerek şişerler ve bir jel oluştururlar (Fontanals vd., 2015).

Bazı polimerlerden elektrik özellikleri nedeni ile yararlanılmaktadır. Bazı polimerler ise optik ve termal özellikleri nedeni ile malzeme olarak önem taşır. Buna karşılık bir başka grup, mekanik veya biyokimyasal özellikleri ile tercih edilmektedir. Her ne olursa olsun, polimer maddelerin kendilerine özgü veya diğer malzemelerin yerine geçen alanlarda kullanımlarına yol açan temel özellikleri, mekanik özellikleridir ve bu özellikleri esas alınarak malzeme bilimi açısından sınıflandırılırlar (Sastri vd., 2014). Günlük hayatımızın ve endüstrinin ayrılmaz bir parçası haline gelmiş olan polimerler, malzeme olarak çok değişik ve çeşitli özelliklere sahiptir.

1.2. Polimerlerin Tarihsel Gelişimi

İlerleyen yıllarda hayatımızda çok önemli bir şekilde yer almaya başlayacak olan polimerlerin hayatımıza girme hikâyesi on dokuzuncu yüzyılın başlarında başlamış ve organik kimya araştırmaları sırasında yüksek molekül ağırlıklı polimer maddelerin sentezlenmesiyle hız kazanmıştır. Bu gelişmeler doğrultusunda yirminci yüzyılın ortalarında polimer araştırmaları gelişmiş ve yeni polimer türleri geliştirilmiştir (Jeager vd., 2010). Yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin, yani makro moleküllerin varlığı ilk olarak 1920'li yıllarda Hermann Staudinger tarafından öne sürülmüş ve geçen 90 sene içinde polimerler günlük yaşamımızda kullanılır hale gelmiştir. Hermann Staudinger ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerinde etkilerini araştırmış ve bu alanda yaptığı çalışmalar sonucunda 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır.

Çizelge 1.1 Bazı önemli polimerlerin ilk üretim yılları (Stahl vd., 1981)

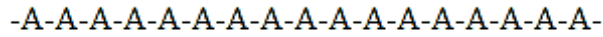
Polimerin İsmi	Üretim Tarihi	Polimerin İsmi	Üretim Tarihi
SBR	1930	Polisiloksan	1943
PVC	1936	PET	1944
CR	1936	Epoksiler	1947
PMMA	1936	ABS	1948
PVA	1936	PE (Düz zincir)	1955
PS	1937	POM	1956
66-Naylon	1939	PP	1957
PTFE	1941	PC	1957
Poliester	1942	İyonomer Reçine	1964
PE (Çapraz bağlı)	1943	PI	1965
IIR	1943	TPE	1970
6-Naylon	1943	PPA	1974

1.3. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler temel olarak yedi ana gruba ayrılmaktadır (Olatunji vd., 2015);

- Homopolimer, Kopolimer (Zincir yapılarına göre)
- Organik ya da anorganik olmalarına göre
- Doğal, Yapay (Doğada bulunup, bulunmamasına göre)
- Oligomer, Makro molekül (Molekül ağırlıklarına göre)
- Isıya maruz bırakıldıklarına buna karşı gösterdikleri davranışlara göre
- Düz, Dallanmış, Çapraz bağlı, Kristal, Amorf polimerler (Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre)
- Sentezlenme şekillerine göre

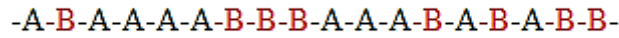
Homopolimer: Tek tür birimlerden oluşan polimer zincirleridir



Şekil 1.2 Homopolimer bağlantı yapısı örneği.

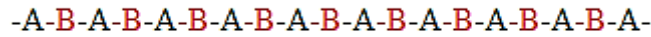
Kopolimer: İki ya da daha fazla monomer yapısı içeren polimerlerdir.

- i) Rastgele Kopolimer: Farklı monomerlerin düzensiz olarak birleşmesinden oluşan polimerdir.



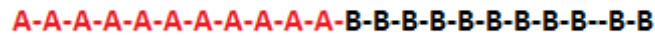
Şekil 1.3 Rastgele kopolimer oluşum yapısı örneği.

- ii) Alternatif Kopolimerler: Monomer birimleri birbiri ardına gelerek oluşan polimerlerdir.



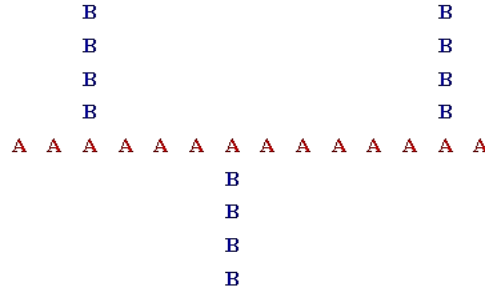
Şekil 1.4 Alternatif kopolimer oluşum yapısı örneği.

- iii) Blok Kopolimer: Farklı homopolimerlerin uzun segmentlerini içeren polimerlerdir.



Şekil 1.5 Blok kopolimer oluşum yapısı örneği.

- iv) Graft (Aşı) Kopolimer: Var olan bir polimer zincir üzerinde bir dallanma olarak ikinci bir monomer grubu içeren polimerlerdir.

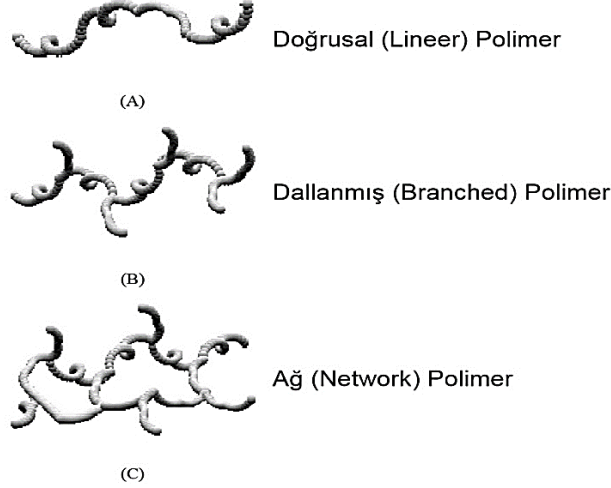


Şekil 1.6 Graft (aşı) kopolimer oluşum yapısı örneği.

v) Oligomerler: Polimerleşme reaksiyonları esnasında pek çok monomer, diğer monomerlerle ya da ortamda daha önce tepkime vermiş ve böylece belli bir moleküler ağırlığa ulaşmış bir molekül zinciri ile tepkime verebilir. Oluşan zincirlerin büyüklükleri, türlerin moleküler yapılarından, tepkime verme yollarına ve sentez şekillerine kadar pek çok faktöre bağlıdır. Polimer zincirleri yeterince büyümeyen polimerlerdir.

Doğal makro moleküller hayatın kendisini oluşturan temel elemanlardır. Bu makro moleküllere örnek vermek gerekirse proteinler, selüloz ve keratin doğal makro moleküllerdir.

Polimerler; doğrusal, dallanmış ve ağ yapılı olarak tanımlanabilir (Şekil 1.7).



Şekil 1.7 Polimerler moleküllerinde ortaya çıkabilecek dallanma tipleri.

Lineer polimerlerde hiçbir dallanma yoktur. Dallanmış polimerlere bir örnek, graft (aşı) polimerleridir. Ağ polimerler polifonksiyonlu monomer kullanıldığında meydana gelir. Yapısında çapraz bağ bulunduran ağ polimerler zincir hareketliliklerini kaybederler. Bundan dolayı erime ve akma özelliklerini kaybedip kalıpla şekillendirilemezler.

Anorganik polimerlerin zincir yapısı karbona dayalı değildir ve genellikle organik polimerlere kıyasla ısıya daha dayanıklı ve serttirler.

1.4. Polimerlerin Özellikleri

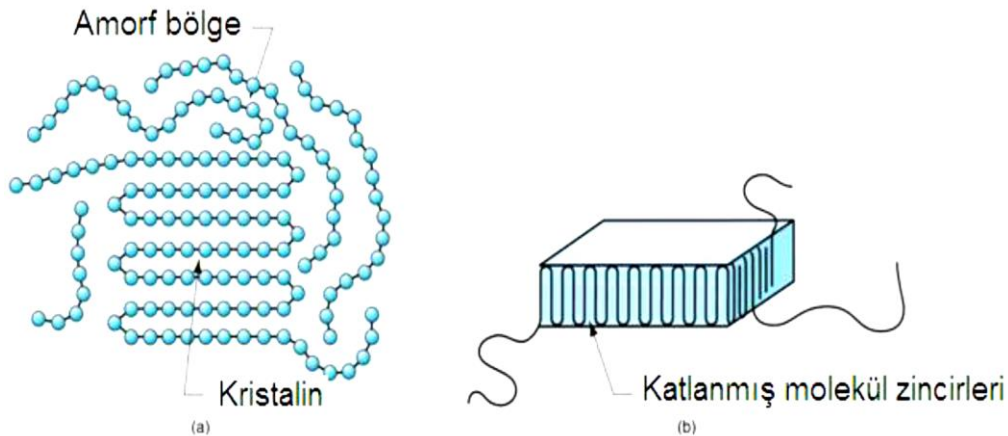
Yaşantımızın ve endüstriyel hayatımızın ayrılmaz bir parçası haline gelen ve varlığını devam ettirecek olan polimerler, malzeme olarak değişik ve çeşitli özelliklere sahiptir. Bazı polimerlerden elektrik özellikleri nedeniyle yararlanılmaktayken başka polimerlerin ise termal ve optik özelliklerinden yararlanılmaktadır. Bunlara karşılık olarak başka grup polimerler, mekanik veya biyokimyasal özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir (Billmeyer, 1984).

1.4.1. Polimerlerin Morfolojik Özellikleri

Polimer morfolojisi polimerlerin kristalinite ve zincir yapısına bağlı olarak uzayda kapladığı boyutuyla alakalıdır.

1.4.1.1. Kristalinite

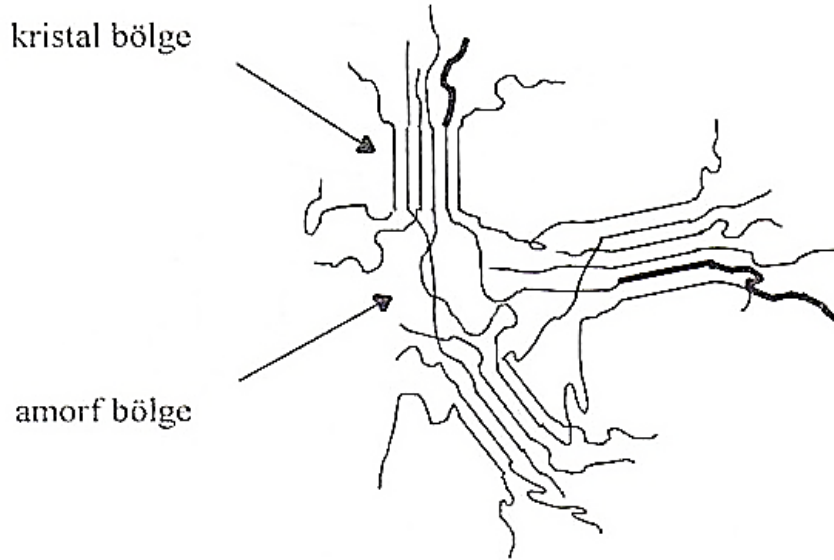
Tamamıyla sıvı halde bulunan bir polimerde de tüm polimer zincirlerinin belli bir geometride paketlenmesi gerekir. Polimer zincirlerinin iriliği ve uzunluğu göz önüne alınırsa böyle bir düzenlemenin ve/veya dizilim zordur. Polimerlerin, özel koşullarda tek kristalleri hazırlansa da genel anlamda yaşantımızın içinde tam kristal olmaları beklenemez (Saçak, 2002). Polimer yapısındaki kristal bölgeler malzemeye sertlik ve kırılma gibi özellikler verirler.



Şekil 1.8 Bir polimerdeki kristalinleşmiş bölgeler: (a) Amorf malzeme içinde bu malzemeyle rastgele karışmış durumda kristalin oluşturmuş uzun moleküller ve (b) Kristalin bölgenin tipik bir şekli olan katlanmış zincir tabakaları.

Polimer Tek Kristalleri: Polimer kimyasının gelişim yıllarında, polimerlerde kristal bölgelerin bulunduğu bilinmesiyle birlikte tüm polimer zincirlerinin tek kristal verecek şekilde düzenlenemeyeceği ve bundan dolayı tek kristallerinin hazırlanamayacağı düşünülmüştür. İlk kez 1957 yılında polietilenin tek kristali hazırlanmış, daha sonrasında polipropilen, poliesterler, poliamitler, selüloz asetat gibi çözünebilen çoğu polimerin kristalleri elde edilmiştir. Erimiş polimerin soğutulmasıyla veya yeterince seyreltik olmayan çözeltilerden yapılacak kristallendirme ile polimer tek kristalleri hazırlanamaz. Her iki halde de yüksek viskozite nedeniyle zincir hareketleri kısıtlanır ve zincirlerin belli geometrilere girmesi zorlaşır. Ayrıca polimer zincirleri birbirine yakın olacağından yoğun zincir dolaşimleri gözlenir. Bu olumsuz etkileri seyreltik polimer çözeltiler hazırlayarak kristallendirme işlemiyle gidermek olası bir durumdur. Örneğin, polietilenin tek kristali; kristallendirmesi ile hazırlanmış olan 1/2000 oranındaki sıcak çözeltisinin soğutulmasıyla elde edilebilmektedir (Pervaiz vd., 2017).

Yarı Kristalin Polimerler: Yarı kristal polimerin yapısı için öne sürülen ilk modellerden birisi iki fazlı saçaklı misel modelidir (Şekil 1.9)



Şekil 1.9 Yarı kristal bir polimer yapısı için öne sürülen iki fazlı saçaklı misel modeli. Koyu renkle gösterilen polimer zincirleri ya kristal ya da amorf bölgede bulunabilir.

1.4.1.2 Amorf Özellikler

Molekül zincirleri birbirine gelişigüzel şekilde bağlanmış şekilde bulunup yün yumaklarına benzetilebilir. Moleküller rastgele bağlanmış olduğundan dolayı kristalleşme ya da çapraz bağ yapısı görünmez ve çoğunlukla saydamdırlar (örneğin PMMA). Amorf yapılarından dolayı çekme zorlanmaları etkisi altında molekül zincirleri çekme kuvvetinin yönüne doğru bir yönelme göstermektedir. Bundan dolayı malzemeye çekme mukavemeti kazandırırılar (Cascaval ve Mija, 2008).

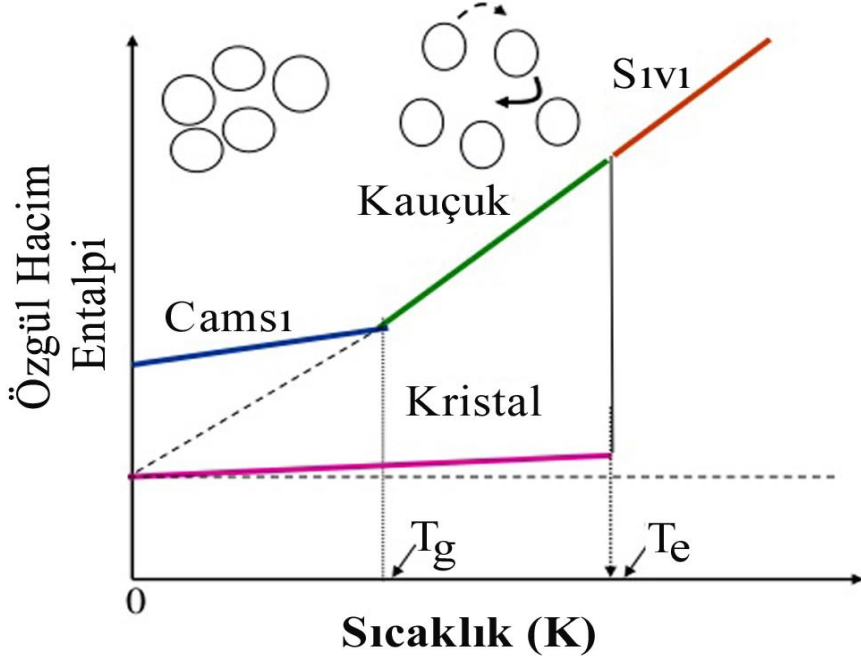
1.4.2. Polimerlerin Termal Özellikleri

Polimerlerin termal özellikleri arasındaki en önemli iki özellik camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristal erime sıcaklığıdır (T_e). Yarı kristal bir polimerin kristalize olmuş zincirlerinin erimeye başladığı sıcaklık polimerlerin erime sıcaklığı olarak kabul edilir. Amorf yapıda bulunan kısımların ise soğuma sırasında yumuşak kauçuğumsu yapıdan sert kırılğan ve katı (rijit) camsı yapıya geçtiği sıcaklığa ise camsı geçiş sıcaklığı denir (Roff ve Scott, 1971).

Polimerlerin ısı iletkenlikleri moleküllerin yanı sıra kristalinite derecesi ve yönelme gibi yapısal faktörlere bağlıdır. Kristalinite derecesi ve yönelme artarsa, ısı iletkenliği de artar. Başka bir ısısal özellik ise genişmedir. Polimer ürünlerden olan plastik malzemelerin işlenmesinde en büyük sorun ise ısı işleme tabii tutulması sonucunda karşılaşılan genişleme katsayısı, metallere göre çok daha büyüktür. Polimerlere uygulanacak ek destekler (örneğin plastiklere elyaf ilavesi) genişleme katsayısını önemli bir şekilde azaltmaktadır (Wietzke vd., 2009). Yarı kristal polimerler de amorf polimerler gibi camsı geçiş sıcaklıkları altında kırılığandırılar. Bu özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına (T_e) kadar termoplastik özelliklerini değıştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler (Erkek, 2007).

Tam kristal polimerler serttirler, camsı geçiş sıcaklıklarında (T_g) bu özelliklerini göstermezler, belli bir sıcaklığa ulaşıncaya erimeye başlarlar. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ise polimerler için ayırt edici bir özelliktir. Polimerler, T_g 'larının altındaki sıcaklıklarda sert ve kırılğanken, T_g 'larının üstündeki sıcaklıklarda ise yumuşak ve esnektirler. Polimerler için camsı geçiş

sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklıkları (T_e) polimer maddelerin kullanılabilirliklerini belirleyen bir faktördür. Polimerlerin katı olarak kullanılabilir olması için deneyler ve/veya çalışmalar sırasında ki ortam koşulları hem T_g , hem de T_e sıcaklığının altında bulunması gerekmektedir. Bir polimer T_e sıcaklığına ulaştınca katı halden sıvı hale geçerken, T_g sıcaklığında ise katı halden elastik hale dönüşüme uğrar (Billmeyer, 1984).



Şekil 1.10 Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristal erime sıcaklığı (T_e) grafiği.

1.4.2.1. Termoplastikler

Termoplastik polimerler basınç ve ısıya maruz bırakıldıklarında yumuşayan, akma özelliği kazanan, bunların yanı sıra bu özelliklere sahipken şekil verme amacıyla istenilen şekli alabilen ve soğuduğunda bu şekli koruyabilen polimerlerdir. Isı etkisinde şekil değiştirebilen termoplastikler tekrar aynı işleme maruz bırakıldığında aynı özelliği gösterebilen polimerlerdir. Şekil verme işlemi sırasında hiçbir kimyasal değişikliğe uğramazlar. Yapılarında çapraz bağ bulundurmadığından dolayı uygun kimyasal çözücülerde çözünme sağlanabilir. Termoplastiklerin çoğu birbirine kovalent bağ ile bağlı uzun karbon atom zincirlerine sahiptir. Termoplastikler, doğrusal (lineer) polimerlerdir ve süneklik özelliğine sahiptir (Li vd., 2008).

Süneklik: Bir cismin çekme gerilmesi altında çatlamaya veya kırılmaya uğramadan geri dönüşümsüz şekil değiştirme yeteneği, bu süreçte soğurabildiği enerji miktarına denir.

Termoplastik polimerlerin özellikleri ve açıklamaları aşağıdadır;

ABS (Akrilonitril bütadien stiren): Özelliklerinden dolayı endüstride çok fazla yer alan bir polimerdir. Sert, rijit ve tok bir malzemedir. Yüksek darbelere dayanıklıdır ve darbe sonu kırılması sünektir. Yüksek ısıya ve alevlenmeye karşı dayanıklıdır. Uzun süre güneş ışınları etkisinde kalması durumunda renk değişimi gerçekleşir, darbelere karşı mukavemeti ve sünekliliği azalır. Yapısında bulunan bütadien, malzemeye elastikiyet özelliği kazandırarak darbelere karşı mukavemetini artırırken, stiren ise malzemeye parlaklık sağlar. Çok katmanlı levha üretimi yapılabilmektedir. Kullanım alanlarına örnek olarak, müzik setleri çerçeveleri ve hafif olması gereken bazı oyuncak hava araçları (örneğin drone), koruyucu kasklar ve otomotiv parçaları verilebilir (Url-1).

PMMA (Polimetilmetakrilat): Amorf yapıya sahip bir polimerdir. Görünür ışığın yaklaşık olarak %92'sini geçirmektedir. Güçlü ve hafif bir materyaldir. Çevre şartlarına dayanımı nedeniyle dış çevre uygulamalarında tercih sebebidir. Çeşitli dolgu maddeleriyle modifikasyona uğrayabilir olması PMMA'nın kullanım alanlarını arttırmıştır. Kullanım alanlarına örnek olarak saat camı, sinyal lambaları, banyo gereçleri, helikopterlerin ön ve üst kısımları ve ışıklı reklam panoları gösterilebilir (Url-2).

PE (Polietilen) Alçak yoğunlukta ve yüksek yoğunlukta olmak üzere türleri mevcuttur. Beyaza yakın renkte, yarı opak, yumuşatılabilir ve oldukça dayanıklı bir polimerdir. Yoğunluğu arttıkça şeffaflığının arttığı görülmektedir. Yoğunluğu azaldıkça dallanma yapması maksimum düzeye çıkmaktadır. Dallanmanın uzun ya da kısa oluşu polimer özelliklerine de etki etmektedir. Yoğunluk arttıkça şeffaflık, sertlik ve mukavemet artar, yumuşama sıcaklığı yükselir. Hafif ve kullanım kolaylığı, esneklik, iyi kaynak özellikleri, çatlamaya karşı direnç, sıfır korozyon, kimyasal etkilere karşı direnç, düşük sürtünme ve basınç altında ek yerlerinden çatlama veya kopma olmaması en önemli özelliklerinden biridir. Kullanım alanlarına örnek olarak ev eşyaları, su boruları, basınçlı kanalizasyon boruları, ambalaj filmi ve oyuncaklar gösterilebilir (Url-3).

PS (Polistiren): Amorf yapıda bulunan bir polimer türüdür. Parlak ve berrak bir görüntüsü vardır. Enerji sönmülemeye oldukça başarılıdır. Rijit ve köpük olabilen çok yönlü ve amaçlı bir polimer türüdür. Pahalı olmamasına karşın hızlı yanar olması ve yanma işleminde ve sonrasında kuvvetli gaz kokusu yayması önemli dezavantajlarıdır. Bunun yanı sıra mor ötesi ışınlarına karşı iyi direnç gösterir. Kullanım alanlarına örnek olarak otomobil parçaları, tek kullanımlık bardaklar, ayran kapları ve paneller gösterilebilir (Url-4).

PVC (Polivinil klorür): Rijit ve yumuşak olmak üzere iki farklı türü mevcuttur. Hücreli PVC cinsi az tercih edilmekle birlikte köpük olarak da kullanılmaktadır. Ateşe dayanıklı oluşu, kendi kendini söndürebilir olması, elektrik yalıtkanlığının çok iyi olması başlıca tercih edilmesinin sebeplerindendir. Yapı sektöründe birçok alanda geleneksel yapı malzemeleri olarak sayılan ahşap, beton ve kilin yerini almıştır. Kullanım alanlarına örnek olarak su gider boruları, cam çerçeveleri, kablo izolasyonu, su şişeleri ve yapı malzemeleri verilebilir [5].

PP (Polipropilen): Çok iyi boyanma kabiliyeti, yorulmaya karşı çok iyi direnç göstermeleri, düşük maliyetli olması, kimyasallara karşı direnci ve elektrik yalıtımı özelliklerinden dolayı önemli avantajlara sahiptir. İçinden geçen sıvı maddelere tat ve koku bırakmaması, anti bakteriyel olması nedeniyle boru sistemlerinde çok kullanılır. UV ışınlarına karşı dayanımının az olması en önemli dezavantajı olup dış ortamlarda, güneş gören yerlerde kullanılamamaktadır. Otomotiv sanayisinde önemli bir yere sahiptir [6].

1.4.2.1. Termosetler

İsminde geçen termo sözcüğünden de anlaşıldığı gibi imalatı sırasında sıcaklığın ağ yapısını oluşturmasında büyük bir önemi vardır. Yapısında çapraz bağ bulundurduğundan dolayı tekrar şekillendirilemezler, kimyasala maruz bırakıldığında şişme yapar ve kimyasal özelliklerini kaybederler. Bu tip polimerlerde polimerleşme işlemi, monomerlerin bir araya getirildiği reaktörde başlar ve kalıplama ile sona erer (Akkurt, 1991).

Çok yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında bozunurlar bundan dolayı yeniden üretim çevrimine (geri dönüşüm prosesine) girmezler. Termoplastiklere göre mekanik özellikleri sıcaklığa daha az bağımlıdır. Yapısındaki çapraz bağlar eğme ve dönme hareketlerini engeller. Üstün elektrik yalıtımı, yanma sırasında düşük duman oluşturma, alevlenmeye karşı dayanım, yüksek ısı absorpsiyonu, üstün ses yalıtımı ve yüzey parlaklığı önemli avantajlarıdır (Li vd., 2014).

Çekme eğrilerine bakıldığı zaman elastik deformasyon sonucu akma sınırını geçtiklerinde hemen koptukları görülür.

Termoset polimerlere örnek olarak alkidler, epoksi reçineler ve poliüretan verilebilir.

1.4.2.2. Elastomerler

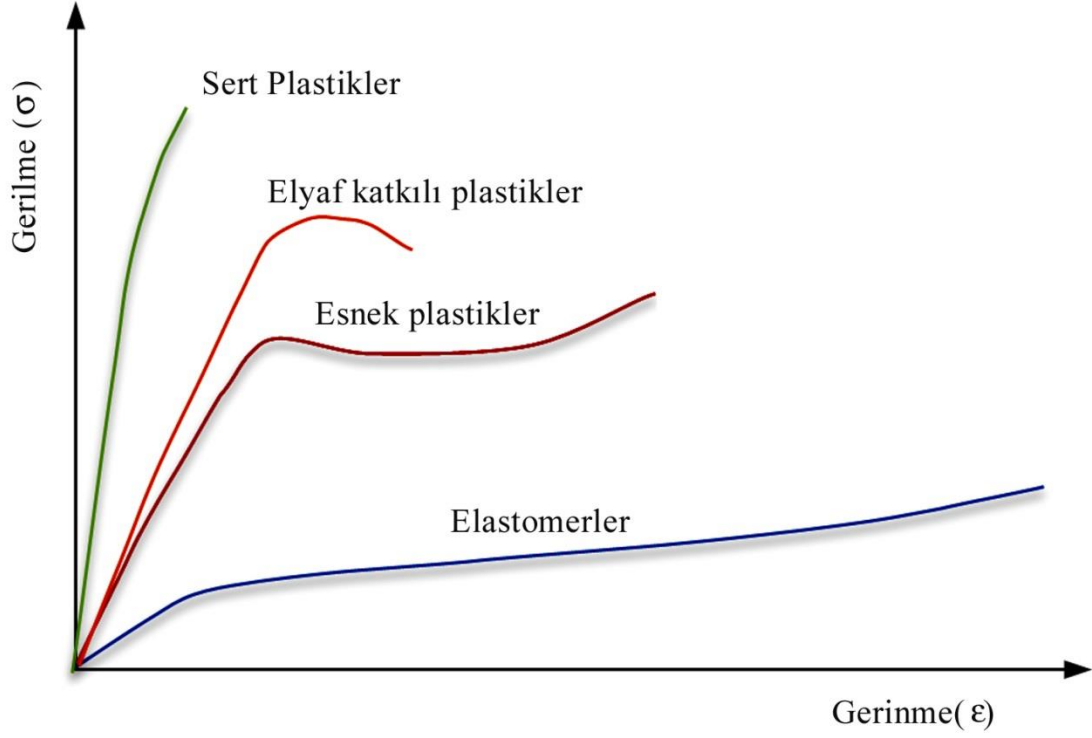
Temel olarak lineer polimerden biri olup asıl olarak termoplastiklerin bir alt üyesidir. Yapılarında viskozite ve elastikiyeti bir arada barındırırlar. Bu özellikler onlara yüksek oranda

birim şekil değiştirme kabiliyetini kazandırır. Uzama oranları yaklaşık olarak kendi boyutlarının on katı kadardır. Serbest zincir dönmeleri gözlenir. Mekanik zorlanmalar esnasında çapraz bağlar açılmaya başlayarak tamamen kaotik bir düzende zincirlerin zorlanma yönünde istiflenmelerini sağlar. Zorlama doğrultusunda düzenlenen bu zincir yapısı elastiklik modüllerinin de doğru oranda orantılı olarak artmasından kaynaklanır. Yük etkisi kaldırıldığında Hooke Kanunu'na aykırı olarak doğrusal olmayan davranış göstermesine sebebiyet verir. Yüksek sıcaklıklarda zincir kaymaları meydana gelmez, viskoz davranış göstermezler. Uzun süre boyunca uygulanan bir kuvvet sonucu malzemenin plastik şekil değiştirmeden kırıldığı görülmektedir. Endüstriyel olarak en fazla lastik teknolojisinde kullanılmaktadırlar (Garvey, 1960).

Hooke kanunu: Bir maddenin bozunumunun bozunuma sebep olan kuvvetle yaklaşık olarak doğru orantılı olduğunu açıklayan kanundur.

1.5.Polimerlerin Mekanik Özellikleri

Mekanik davranış terimi, polimer malzemeye yük uygulandığı zaman malzeme yapısında meydana gelen gerilme ve şekil değiştirme olaylarının incelenmesidir. Polimer malzemelerin mekanik özellikleri gerilme - birim uzama (stress – strain) grafiği ile tanımlanır. Standart polimer numuneler belli bir yönde gerdirilerek davranışları kaydedilmektedir (Şekil – 1.11).



Şekil 1.11 Polimer malzemelerde gerilme – uzama eğrileri.

Mekanik davranışlara göre polimer malzemeler elyaf (lifler ve fiberler), sert plastikler, esnek plastikler ve elastomerler olmak üzere 4 ana gruba ayrılırlar. Bu ana dört grubun altında çok miktarda polimer çeşidi bulunmaktadır (Akova, 2002). Polimerler kullanımları sırasında, değişik kuvvetlerin etkisi altında kalırlar. Polimer malzemeler dış etkenlerle üzerlerine uygulanan kuvvetlere farklı yanıt verirler ve uygulanan yükün büyüklüğüne bağlı olarak koparlar, uzarlar, bükülürler, yırtılırlar, kırılırlar ve parçalanırlar. Mekanik özellikler maddelerin çekme, sıkıştırma gibi kuvvetlere gösterdikleri tepkilerin tamamıdır (Narayanan vd., 1995).

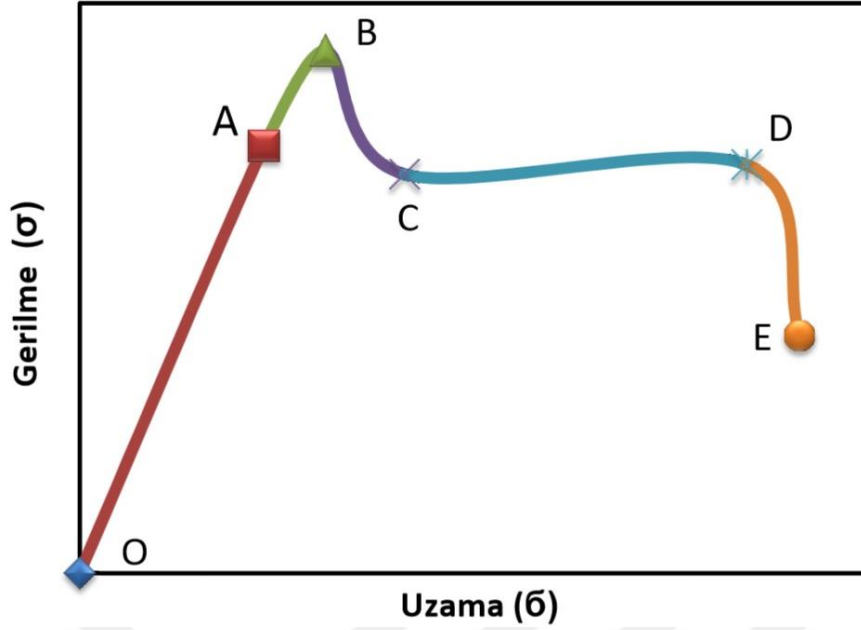
Polimer malzemelerin mekanik davranışlarına etki eden etmenler şunlardır:

- Yapısal olarak amorf veya kristalin halde bulunmaları,
- Amorf yapıda bulunan polimerler için T_g sıcaklığı;
 - $T < T_g$ ise camsı - katı yapıda
 - $T > T_g$ ise lastik veya sıvı halde bulunurlar.
- Ortam sıcaklığı (T) ve şekil değiştirme hızları

- Bazı polimer malzemeler için yük altında visko – elastik davranış sergilerler. Bu tarz polimerlerde sürünme ve gerilim gevşemesi (relaxation) görülür. Bu olaylar ise polimer malzemenin molekül ağırlığına, zincir uzunluğuna, çapraz bağlı yapı bulundurmasına ve zincir düzenlerine bağlıdır.

Sürünme: Polimerlere akma halinin altındaki gerilimler uzun süre uygulandığında gözlenen deformasyona uğrama davranışına denir. Amorf polimerlerde T_g 'nin altında sürünme yavaştır. Sürünme, sıcaklık (T) ile artar. Sürünme T_g 'nin altında molekül ağırlığı ile bağıntılı değildir. Çapraz bağ miktarı sürünmeyi azaltır. Kristal yüzdesi yüksek olması durumunda polimerin yatkinlığı düşüktür. Bu durumda tüm gerilim kristal bölgeler üzerindedir (Scott ve David, 2013).

Gerilim gevşemesi: Polimer malzemeler belirlenen gerilim altında deforme olurlar. Deformasyonun yarattığı gerilim direncinin zamanla değişimi gerilim gevşemesidir. Yarı kristal polimerlerde kristal yüzdesi gerilim gevşemesini etkiler. Gerilim gevşemesi değerlerine göre kristal yüzdesi hakkında yani polimer hakkında bilgi sahibi olabiliriz. Amorf polimerlerde gerilim gevşemesini T_g 'nin altında 0'a düşmesini beklemek yıllar sürer. Yarı kristal polimerlerde oda sıcaklığında T_g 'nin üzerinde ise gerilim direnci zamana karşı oldukça yavaş bir şekilde azalır ve çoğunlukla sifira inmez. Bu özellik kristal yüzdesine bağlıdır. Kristal yüzdesi arttıkça gerilim direnci de zamana bağlı olarak azalmaya başlar (Arıcıoğlu vd., 2000). Mekanik analizlerde polimerlerin her biri için uygun standart ve boyutta olması gerektiği gibi yukarıda belirtilen koşullara dikkat edilmesi ve sabit bir hızla çekilip ölçüm alınması gerekmektedir.



Şekil 1.12 Tipik bir polimer örneğinde beklenen gerilme – uzama grafiği.

Polimerlerin gerilme – uzama eğrilerine tipik bir örnek Şekil – 1.12’de gösterilmiştir.

O–A bölgesi: Gerilme – uzama eğrisi lineer bir doğrudur. Bu lineer davranış elastik deformasyondur. Doğru eğimi ise polimerin elastik modülünü verir.

A–B bölgesi: Gerilme kuvvetinde artış olmasına rağmen uzama miktarı daha az değişme göstermiştir.

B noktası: Polimerin akma noktasıdır.

B–C bölgesi: Polimerde boyun oluşmasının olduğu bölgedir. Plastik deformasyon ve akma çekme sürdükçe boyun üzerinden devam eder.

C noktası: Boyun oluşmasının tamamlandığı noktadır.

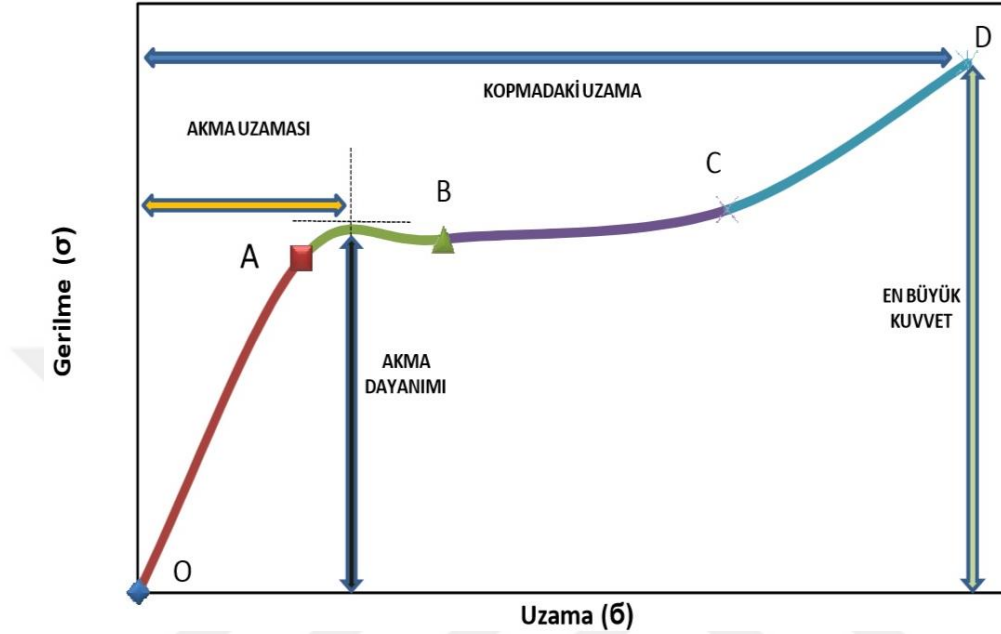
C–D bölgesi: Gerilme kuvvetinin hemen hemen sabit olduğu bölgedir. Polimer yapısında bulunan zincirlerde akma gözlemlenir. Gerilme kuvveti uygulandıkça uzama ve zincirler çekilme doğrultusunda yönlendirilir. Bu işlem türüne soğuk çekme veya soğuk akma denir.

D noktası: Zincir yönlendirmesinin ve uzamanın daha düzenli bir hal aldığı noktadır.

D–E bölgesi: Soğuk çekmenin veya soğuk akmanın bittiği ve deformasyon sertleşmesi sonucu polimerlerde gerilim direncinin hızla arttığı bölgedir.

E noktası: Bu noktada polimer yapısında kopma meydana gelir.

Polimerler için genel gerilme – uzama eğrilerinin sayesinde rijitlik, akma dayanımı, akma uzaması, elastiklik modülü ve kopmadaki uzama gibi mekanik özellikler değerlendirilebilmektedir.



Şekil 1.13 Lineer termoplastik polimeri için gerilme uzama grafiği örneği (Chow, 1992).

Akma uzaması: Elastik şekil değişiminin sona erdiği ve polimerin kalıcı şekil değişimine başladığı noktadır.

Akma dayanımı: Belli bir miktar kalıcı uzamanın oluşturduğu gerilme değerine karşı polimerin uyguladığı kuvvettir. Akma dayanımı, polimer malzemelerin kalıcı olarak şekil değiştirmeden çıkılabilecek en üst gerilme kuvvet sınırır.

Kopmadaki uzama: Polimer malzemelerde çekme dayanımına ulaşıldıktan sonra şekil değişimi devam eder ve sonunda kopma gözlenir.

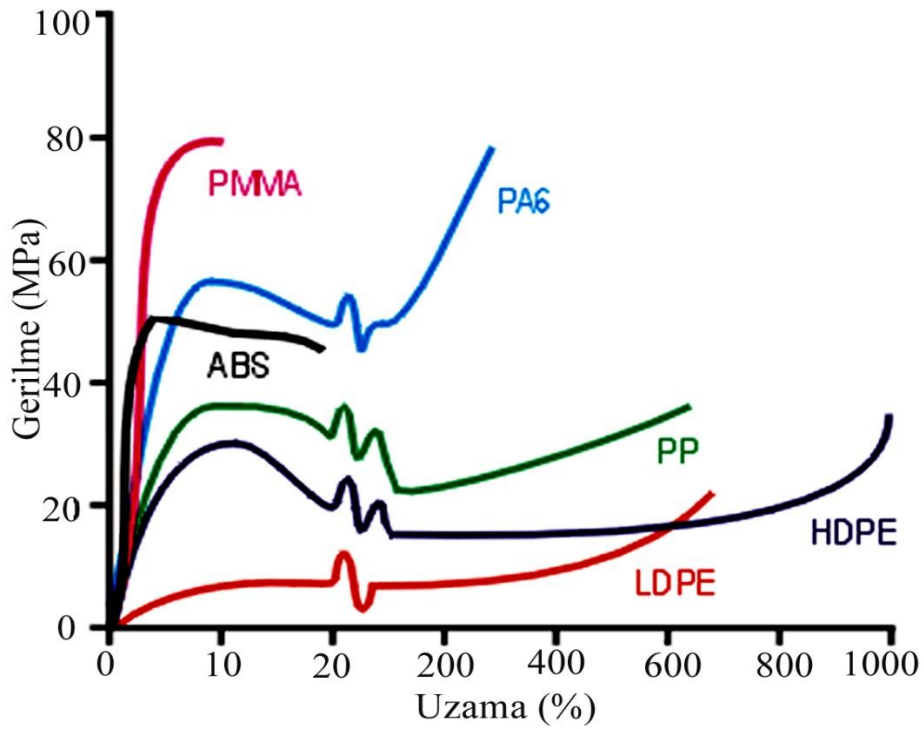
1.6. Polimerlerin Mekanik Analiz Yöntemleri

Polimerlerin mekanik özellikleri genel olarak makro ve mikro boyutta incelenebilmektedir. Bu tezde, geleneksel makro analiz tekniklerine alternatif olarak nanomekanik analizler gerçekleştirilmiştir. Geleneksel makro analiz teknikleri bu bölümde ayrıntılı olarak incelenmiştir.

1.6.1. Çekme Dayanımı Testi

Gerilme – uzama grafikleri polimerler hakkında çok yararlı bilgiler verir. Çekme testleri polimerlerin karakteristik özellikleri ve kendi aralarında karşılaştırılmalarından da öte kalite kontrol açısından önemlidir.

Polimerlerin yapısına bağlı olarak çekme dayanımları arasında büyük farklar vardır. Bir polimer malzemesinin çekme gerilmesi $350 - 710 \text{ kg/cm}^2$ arasında değişiklik gösterir (Yılmaz, 1990).



Şekil 1.14 Çeşitli polimerler için genelleştirilmiş gerilme – uzama eğrileri.

Çekme testlerinde elde edilen sonuçlar bir polimer malzemenin kullanım sınırları bilinmesi için gereklidir.

Çekme dayanımı testi uluslararası ASTM D 638 standartlarında tarif edilmektedir. Test prosedürlerine göre her iki ucu cihazın çenelerine yerleştirilip sıkıştırılan polimer numunesinin bir ucu ASTM D 638 standartlarına göre belli test hızlarında (0.2, 0.5, 2.0, ve 20.0 inç/dakika) uygulanmasıyla gerçekleşir (ASTM International, 2014). Kopma anında

uygulanan yük miktarı bilgisayar tarafından kayıt altına alınır. Bu test yöntemiyle polimerlerin akmadaki ve kopmadaki çekme değerleri hesaplanır (Baijal, 1982).

1.6.2. Basma Dayanımı Testi

Polimere uygulanan basma zorlanması ve buna karşı gösterilen dirençlerden öte uzun süreli yüklenme durumlarında polimerlerdeki mukavemeti ölçmek adına uygulanır. Baskı testlerinde alınan sonuçlara göre yapılan bir grafik çoğunlukla çekme eğrilerine benzer formdadır. Aynı çekme testlerinde olduğu gibi; Sert, yumuşak, gevrek gibi terimler kullanılır. ASTM D 695 standardında yöntem verilmektedir (ASTM International, 2015).

Polimer malzemelerin kabulü veya reddi için en fazla kullanılan testlerden biridir. Elastik modülü akma dayanımı ve basma dayanımı bu test ile ölçülebilir.

Cihazın tabanına paralel olarak yerleştirilen numune basma takımlarıyla sıkıştırılır. Kuvvet belli bir hız altında uygulanmaya başlar ve çatlak oluşuncaya kadar da devam eder. Uygulanan maksimum kuvvetin numunenin orijinal minimum kesit alanına bölünmesi ile sonuç elde edilir. Çekme ve basma testleri birbirleri ile uyumlu olsa da, çekme ve basma testleri arasında karakteristik fark gösteren polimerler mevcuttur. Örnek olarak; polistiren çekme testlerinde gevrek, basma testlerinde ise elastiktir (Palin, 1971).

1.6.3. Eğme Dayanımı Testi

Polimerlerin gerilme – zorlanma davranışları kadar, eğilme özellikleri de polimer malzemelerin kullanımını etkiler. Eğme durumu polimer malzemedeki en çok görülen gerilme çeşididir. Bazı polimer maddeler eğme gerilmesine uğramalarına rağmen kopma göstermez ve şekil değiştirebilirler. ASTM D 790 standardında tarif edilen yöntemde eğme dayanımı testleri yüzey gerilmesi %5 olana kadar devam ettirilir (Savaşçı ve Beşergil, 1990).

Eğme testlerinin diğer testlere oranla numunenin kolay hazırlanması ve numunede minimum deformasyon gibi avantajları vardır. Eğme testleri için hazırlanan polimer numunelerinin hazırlanması kolaydır (ASTM International, 2015). İsteğe ve ihtiyaca göre modifiye edilebilir bir test analiz yöntemidir. Polimerin molekül zincirleri ve yapıları bu testte karakteristik olarak anlaşılabilir ve tasarımı yapılacak olan polimer malzemenin üretiminde önemli bir yer edinir. Test sırasında ortam sıcaklığı en önemli etki faktörlerinden biridir. İki uçundan sıkıştırılan örnek ortasına uygulanan bir basınçla eğme gerçekleştirilir (3 nokta yükleme testi). Hızın sabit kalması durumunda eğilme dayanımı artan kalınlıkla artar (Shah, 1984).

1.6.4. Darbe Direnci Testi

Darbe direnci, cisme darbe veya şok şeklinde etki eden kuvvetlere karşı polimerin mukavemetleridir. Darbe direnci testi polimere uygulanan ani yükleme sonrasında kalıcı deformasyona girmeme özelliğini gösterir.

1.6.4.1. Sarkaç Tipi Darbe Testi

Sarkaç tipi darbe testlerinde genel amaç, sarkaçta biriken kinetik enerjiyi polimer numunesine ani olarak vererek numunenin darbe dayanımı ölçmektir. Sarkaçta biriken kinetik enerji polimer numunesinin kırılması için gerekli enerjiye eşit veya daha büyük olması gerekir. Izod ve Charpy darbe testleri ASTM D 256 standartlarında bulunmaktadır (ASTM International, 2010).

1.6.4.2 Yüksek Hızlı Gerilme Testi

Gerilme – uzama grafiğinin altında kalan alan malzemenin kırılması için gerekli enerjiyi verdiği için dolayı bu matematiksel sonuç direkt olarak malzemenin darbeye karşı direnciyle eşit orantılıdır. Bu test yöntemi çoğunlukla yumuşak polimerler için geliştirilmiştir (Kroschwitz, 1990).

1.6.4.3. Ağırlık Düşürmeli Darbe Testi

Ağırlık düşürmeli darbe testleri çoğunlukla levha halinde bulunan polimer numuneleri üzerinde uygulanır. Ağırlık bırakılma yüksekliği yavaş yavaş artırılarak test tekrarlanır (Fried, 2003).

1.6.4.4. Aletli Darbe Testi

Diğer test yöntemlerinin aksine kırma işlemi sırasında polimer numunesine uygulanan kuvvetleri ve bu kuvvetler karşısında polimerin nasıl bir direnç gösterdiği matematiksel olarak gözlemlenebilir. Yük – zaman grafiği analizi yapılan bu test yönteminde sonuç iki kere matematiksel olarak integrali alınarak yük – yer eğrileri çizilebilir. Darbe oranı, akmadaki ve kopmadaki yer değiştirme ve kuvvet – çatlak oluşumu enerjileri gibi çok kullanışlı veriler tek seferde alınabilir (Shah, 1984).

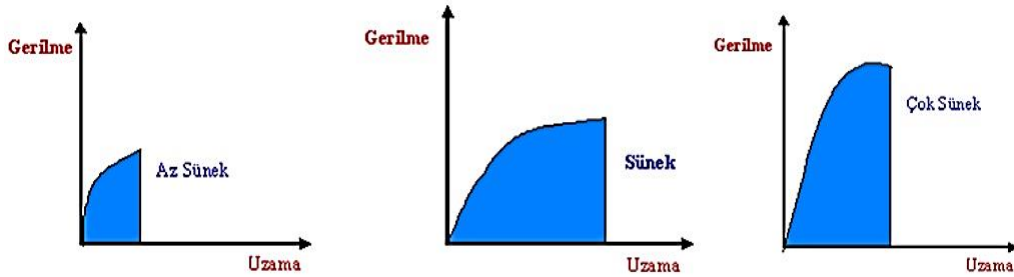
1.6.4.5. Yüksek Hızlı Darbe Testi

30 – 570000 inç/dakika hız aralığında analiz yapmamıza yardımcı olan bu test yöntemi, yük – uzama eğrisi ve toplam enerji absorpsiyonu gibi polimer malzemeler için önemli bilgileri analiz etmemize yardımcı olur. (Mahad ve Riley, 1971).

1.6.4.6. Kombine Darbe Testi

Şişirme ile kalıplama yöntemiyle üretilen termoplastiklere uygulanan bu yöntem ASTM D 2463 polimer numunesinin içine su doldurularak belli bir yükseklikten serbest düşme hareketiyle bir yüzeye bırakılır. (ASTM International, 2015).

Tokluk: Polimer malzemeyi koparmak için gerekli olan enerjinin ölçüsüdür. Tokluk gerilim – uzama eğrisinin altında kalan alan ile ölçülür.



Şekil 1.15 Uygulanan yükleme karşısında verdiği tepkilere göre sünek polimerler için genelleştirilmiş grafikler.

Süneklik: Bir cismin çekme gerilmesi altında çatlamaya veya kırılmaya uğramadan geri – dönüşümsüz olarak şekil değiştirme yeteneği ve bu süreçte soğurabildiği enerji miktarıdır.

1.6.5. Aşınma Testi

Aşınma: Triboloji biliminin temel alt başlıklarından biri olup, birbirine temas eden ve birbirine göre belirli iki hızda hareket yapan cisimlerin sürtünme etkisiyle oluşan malzeme ve kütle kaybıdır. Aşınma etkisiyle malzeme yüzey kalitelerinde ve boyutlarında değişiklikler meydana gelir.

Aşınma direnci polimer malzemelerin özellikleri, esnekliği eklenen polimerleştiricilerin ve katkı maddelerin miktarı ve cinsi gibi diğer faktörlerden de etkilenir (Mark, 1970).

Polimer numunesinin tabana yerleştirilmesinden sonra üzerine yerleştirilen bir diskin (yaklaşık olarak çapı 4 inç) numune üzerine sürtünmesiyle başlar ve 5000 devir'e ulaşana kadar devam eder. Daha sonra tartıma alınan polimer numunesinin ağırlık kaybı/devir cinsinden hesaplanarak test tamamlanır (Yaşar, 1992).

1.6.6. Sertlik Testi

Sertlik: Bir polimerin plastik deformasyona karşı direnç gösterme kabiliyetidir.

Polimerlerde sertlik 5 farklı metotla ölçülmektedir.

1.6.6.1. Rockwell Sertlik Ölçme Testi

Rockwell testi, ASTM D 785 standartlarında tarif edilmiştir (ASTM International 2015). Denede standart bir çelik bilye düşük kullanılarak 15 saniye yük uygulama 15 saniye bekleme tekrarları ile numuneye yük uygulanır. Yapılan yüklemelerden sonra numune üzerinde açılan deliğin veya oyuğun derinliği hesaplanır.

Aynı polimer cinsinin farklı türlerine uygulanabilirlik açısından avantajlı bir yapıya sahip olmasına karşın elastik bir polimerde bekleme yapılan sürede eski haline dönebilme ihtimali en büyük dezavantajdır.

1.6.6.2. Durometre Sertlik Ölçme Testi

Sertlikleri birbirine yakın yumuşak polimer malzemelerin sertliğinin ölçülmesinde ASTM D 2240 kullanılır (ASTM International, 2015). Durometre sertlik analiz cihazlarında ince uçlu bir ayak yapısı bulunur ve bu ince uçlu ayak yapısıyla polimer yüzeyine yük uygulanır. Durometre cihazında alınan sonucun birimsiz olması ve iğnenin polimere değdiği an alınan ölçüm ile daha sonra yük uygulanarak elde edilen sonuç arasında fark gözlenmesi yöntemin en büyük dezavantajıdır.

1.6.6.3. Bacrol Sertlik Ölçme Testi

Sert polimerlerin sertliğinin ölçülmesi için ASTM D 2583 kullanılmaktadır (ASTM International, 2013). Güçlendirilmiş ve güçlendirilmemiş sert polimerlere uygulanan bu test türünde keskin konik tipe sahip batıcı bir uc kullanılarak yük uygulanır. Keskin konik tipte ki batıcı ucun yüzeyde oluşturduğu derinliklerden hesaplanır.

1.6.6.4. Shore Sertlik Ölçme Testi

Ucu kesilmiş küt veya ucu yuvarlatılmış sivri bir iğne yardımıyla polimer numune üzerine baskı uygulanır. Yükleme süresinin 10 veya 60 saniye olarak kabul görmesi ve yumuşak polimerlerde uygulanması avantajlarıdır.

1.6.7. Kayma Dayanımı Testi

ASTM D 732 ile belirlenir (ASTM International, 2010). Çeneler arasına sıkıştırılan polimer numunesinin üzerine bir erkek zımba eklenmesiyle oluşur. Erkek zımbanın alt tabanları somun ile sıkıştırılıp zımbaya kuvvet uygulanarak polimer numunesi kaymaya zorlanır (Shah, 1984).

1.6.7.1. Dinamik Kayma Modülü Ölçüm Testi

Dinamik kayma modülü testleri ASTM D 4065 standartlarına göre mekanik sönümleme tayininde kullanılmaktadır (ASTM International, 2012). Polimer numunesinin test aşamasına getirilmesi için ince bir çubuk veya dikdörtgen kesitli bir blok haline getirilmesi gerekmektedir. Numunenin bir ucu sabitlenirken diğer taraftan serbest salınım yapan tork sarkacına tutturulur ve ayarladığımız yönde burmaya başlar (Charles, 1996).

1.6.8. Burulma Esneklik Testi

Bu test aşamasında polimer numuneler standartlara uygun olarak kesilir ve daha sonra test cihazına yerleştirilerek 720 derece burulur. Test süresi 30 saniye ile kısıtlanır ve numune ilk konumuna gelene kadar ki süre hesaplanarak bitirilir. Bir polimer malzemesi ne kadar kısa zamanda ilk konumuna dönebiliyorsa burulma özelliği o kadar iyidir (Carey, 1964).

Esneklik: Bir malzemenin esnekliği o malzemenin elastikiyeti veya üzerine uygulanan yük kalktıktan sonra eski konumuna dönme kabiliyeti olarak tanımlanır (Baijal, 1982).

1.7. Visko-elastiklik

Visko-elastik terimi genel olarak ne tam bir katı davranışı ne de ideal sıvı davranışı gösteren, fakat bu karışıklığının sonucunda kısmen her iki durumun karakteristiklerine sahip olan malzemeler için ifade edilen durumdur. Gerilme – şekil değiştirme hızı arasında lineer bir ilişki olduğunu kabul eden Newton Kanuna uyan viskoz akışkanların özellikleri ile ilişkili

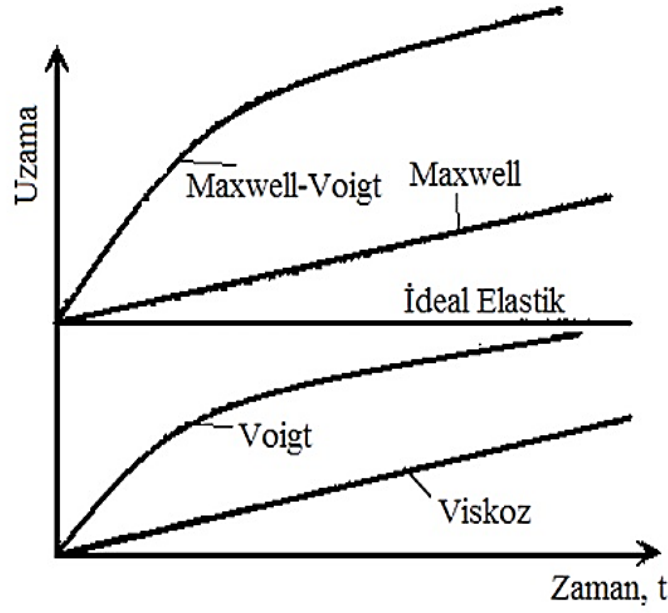
duruma “Hidrokinamik Teori” denir. Herhangi bir sıvı tam olarak Newton Kanuna uymadığı gibi, herhangi bir katı cisim de tam olarak Hooke Kanuna uymaz (Temiz, 1998). Viskoz davranış gösteren polimerler ve polimer malzemeler de normal sıcaklıklarında (25 °C) dahi sürünme ve gevşeme olayları görülmektedir. Amorf polimerler T_g camısı geçiş sıcaklığına bağılı olarak $T_{polimer} < T_g$ anında camısı veya lastik gibi ve $T_{polimer} > T_g$ durumda ise viskoz sıvı halinde bulunabilirler. Polimerlerin viskoz davranış göstermeleri;

- Molekül ağırlıklarına,
- Molekül zincirlerinin yapılarına,
- Çapraz bağ yoğunluğuna bağılıdır (Akkurt, 1991).

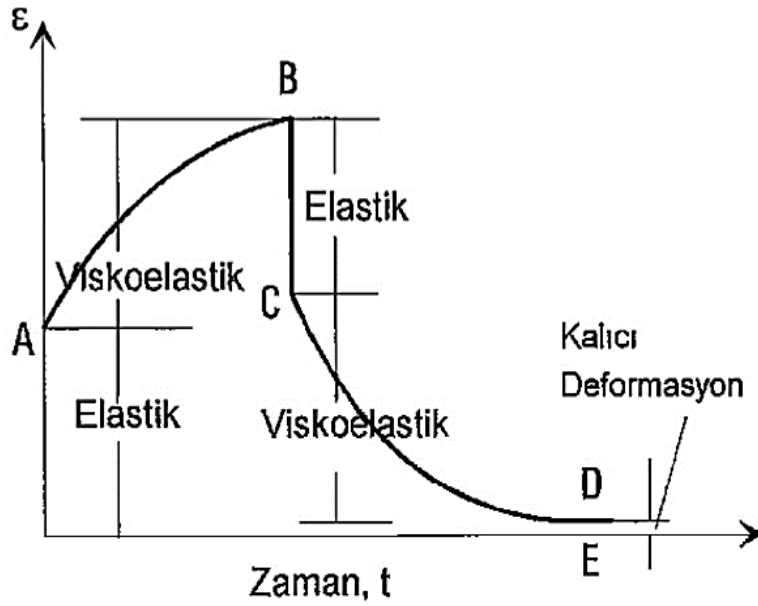
Visko-elastik yapı polimere uygulanan yükleme süresi - polimerin şekil değıştirme hızı lineer bir grafik çizmeyebilir. Visko-elastiklik modülü çizilirken daha farklı bir grafik karşımıza çıkması durumunda katı polimere uygulanan bu yüklemenin elastiklik sınırını aştığı söylenir. Bir lineer visko-elastik polimerin mekanik özelliklerini Hooke Kanununa uyan yay ve Newton Kanuna Damper Kombinasyonu ile modelleyebiliriz (Fried, 2003). Lineer durumda olmayan polimerleri de Maxwell, Voigt, Maxwell – Wiechert kombinasyonları açıklar (Fried, 2003).

1.7.1. Polimerlerin Sürünme ve Gevşeme Durumu

Polimerlerde visko-elastik davranış sistemi sürünme ve gevşeme olarak iki farklı şekilde meydana gelmektedir. Birbirine iki karşı durum olan bu davranışlardan bir yük veya yükleme sonrası gözlenen “sürünme” ve diğeri de sürünme sonrası polimerin visko-elastik davranış göstererek eski halini almaya çalışması ile gözlemlenen “gevşeme” durumudur.



Şekil 1.16 Viskoelastik polimerlerin genelleştirilmiş grafikleri.



Şekil 1.17 Yükleme uygulanan visko-elastik davranış gösteren polimerler için genelleştirilmiş durum (Temiz, 1998).

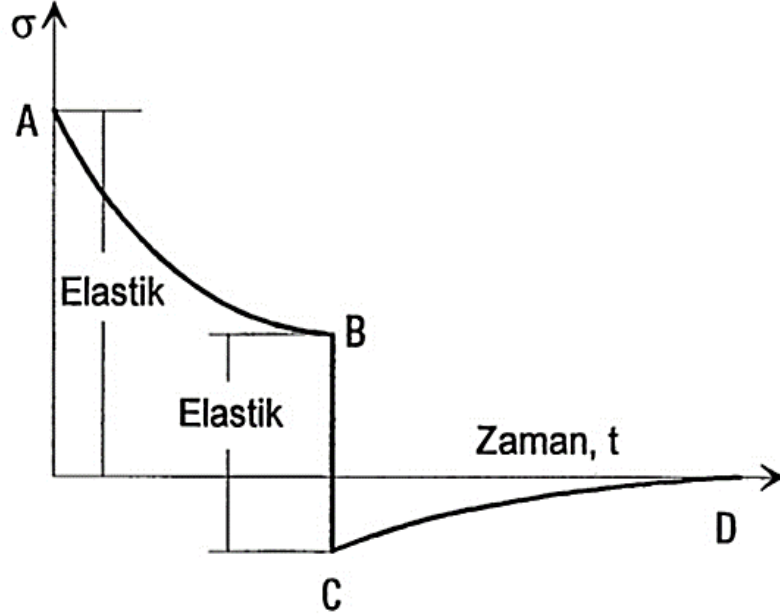
A noktasına kadar var olan yapı polimer örneğine ani bir gerilme yüklenir ve gerilme aynı değerde tutulur. Bu gerilme malzemede o anda elastik bir uzamaya neden olur. Bu elastik uzama miktarını gösterir.

A – B aralığında ise polimer örneğine aynı gerilme miktarı tutulmaya devam eder ve visko-elastik davranış gösterir ve deforme olarak sürünmeye maruz kalır.

B – C aralığında B noktasına kadar uygulanan sabit gerilme ani olarak kaldırılırsa C noktasına kadar elastik bir toparlanma yapar.

C – D aralığında ise visko-elastik toparlanma devam eder.

D – E aralığında ise polimer malzemesinde kalıcı deformasyon olduğu anlaşılır.



Şekil 1.18 Visko-elastik malzemenin gevşeme karakteristiği (Temiz, 1998).

Gevşeme testlerinde görüldüğü gibi yükleme ile deformasyona uğrayana kadar ani yükleme yapılan polimer şekil değişimine uğrasa bile zamanla deformasyona uğramadan eski halini alabilir.

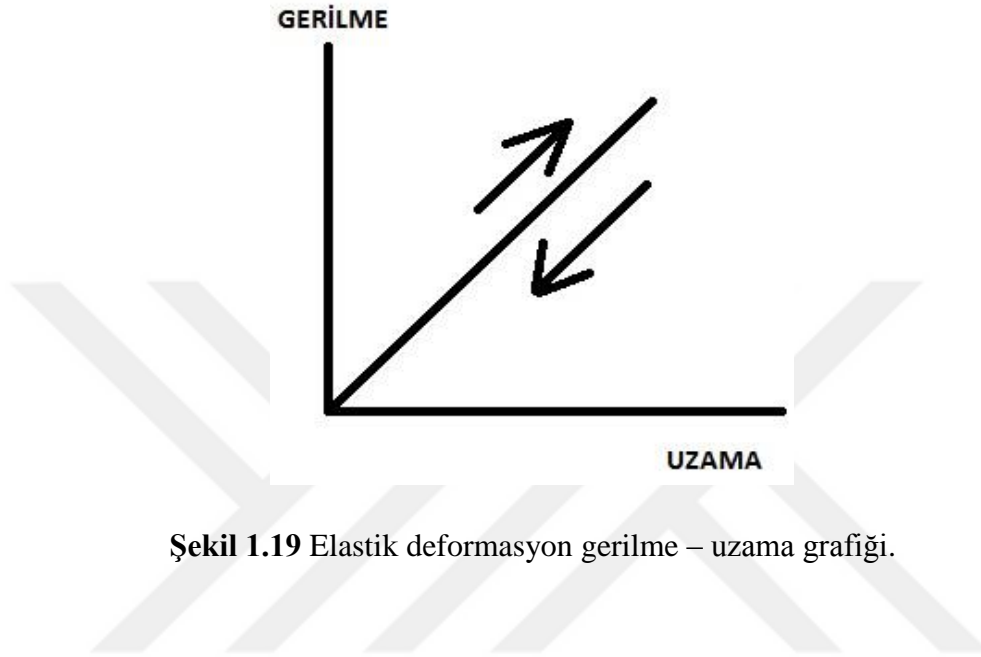
1.8. Polimerlerin Reolojik Özellikleri

Reoloji: Kelime anlamı olarak akış bilimi olarak geçer. Malzemelerin yük, şekil değiştirme ve zaman faktörleri altında davranışlarını inceleyen ve bunları modelleyen bilim dalıdır.

Polimerlerin dıştan gelen bir etki karşısında göstereceği mekanik davranış biçimleri iki farklı şekilde olabilir;

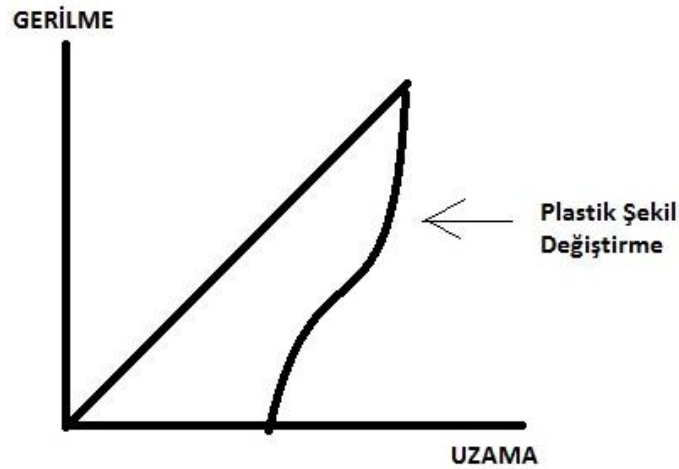
- Tersinir deformasyon (Elastik deformasyon)
- Tersinmez deformasyon (Viskoz deformasyon)

Tersinir Deformasyon (Elastik Deformasyon): Elastik deformasyon gerilimin fonksiyonudur. En önemli özelliği ise kullanılan enerjinin geri kazanılabilir olmasıdır. Bir lastik kauçuğunun uzatılıp serbest bırakılması tersinir bir davranış göstermektedir. Cam macununun belli bir gerilim altındaki davranışı genellikle vizkoz davranış göstermektedir (Kansu, 2005).



Şekil 1.19 Elastik deformasyon gerilme – uzama grafiği.

Tersinmez Deformasyon (Viskoz Deformasyon): Tersinmez deformasyonda ise akma sürekliliği ile enerji sürekliliği birbirine bağımlı olup bu fonksiyonda yapılan iş, mekanik olarak geri kazanılmaz ve ısı olarak yok olur. Tersinmez deformasyon gerilimin fonksiyonudur, ancak yalnız akma ile uygulanan gerilimi dengede tutmaktadır.



Şekil 1.20 Viskoz deformasyon gerilme – uzama grafiği.

Viskoelastiklik veya elastoviskozluk, polimerlerin zamana bağımlı deformasyonu (elastik) ile zamana bağımlılık göstermeyen (elastik) deformasyonların birlikte oluşumu sonucu ortaya çıkan mekanik bir davranış türüdür. Polimerde bağımlı deformasyon, polimer moleküllerinin denge konumundan ayrılıp yeni konumlar kazanmasıyla gerçekleşmektedir (Chanda ve Roy, 2007).

1.9. Polimerlerin Aşınma Mekanizmaları

Termoplastik malzeme ile rijit bir karşı yüzeye teması durumunda polimer üzerinde aşınma meydana gelmektedir.

1.9.1. Adhezyon Aşınma

Polimer türleri arasında en yaygın olan aşınma türüdür. Bir katı malzemenin polimer malzeme üzerinde kaydırılması veya polimer malzeme üzerine baskı yapması sonucu ortaya çıkar. Her ne kadar malzeme kaybı diğer yüzeye transfer olmuş partiküller şeklinde olsa da, bu partiküller şekillerini kaybedebilmektedir.

Temas eden yüzeylerin yapışma eğilimi, iki malzemenin yüzey atomları arasında mevcut olan çekme kuvvetinden kaynaklanır. İki yüzey ister normal, ister teğetsel şekilde bir araya gelip ayrılrsa da bu çekici kuvvetler malzemeyi bir yüzeyden diğerine çekecek şekilde etki eder. Bu şekilde malzeme orijinal yüzeyden uzaklaştığı için bir adhezyon aşınma parçası meydana gelir (Düzcükoğlu ve Demirci, 2008).

Adhezyon aşınmasında yükün etkisi altında kalan alanlarda, yüzeyde bulunan pürüzlülük seviyesinde oluşan küçük temas alanlarında ise uygulanan yük nedeniyle çok büyük bir basınç alanı oluşmaktadır. Polimer malzemelerde kaynak bağları adı altında mikroskobik seviyede bağlar oluşmaktadır ve bu bağların kopması sırasında meydana gelen aşınma kaybı adhezyon aşınmayı ifade eder.

Polimer türleri arasında adhezyon aşınma türüne karşı en dirençsiz olan polimerler;

- Naylon 66
- Naylon 6
- PTFE dir.

Yağlamalı polimer malzemelerde, sert katı yüzeye polimerin sıvanmasından sonra polimer sürtünmesinde meydana gelmektedir (Chichos, 1986).

1.9.2. Abraziv Aşınma

Çizilme aşınması olarak da bilinen, birbirine karşı belirli iki farklı hızda hareket eden iki cismin temas yüzeyleri arasına ortamdaki kaynaklanan, yabancı sert parçacıkların girmesiyle ortaya çıkar ve aşındırdığı yüzeylerde kesik ve çizikler şeklinde görülen aşınma türüdür. Polimer malzemeleri çizmelerinin yanı sıra abrazyona uğrayarak kopmasına neden olabilmektedir.

Abraziv aşınmanın meydana gelmesi için pürüzlülük değerleri çok önemlidir. Pürüzlülük değeri yüksek olan polimerlerde pürüz tepelerinin arasına giren malzemeler birikerek abraziv aşınmaya neden olmaktadır. Dışarıdan yüzeyler arasına giren toz, talaş ve bunun gibi makro, mikro veya nano boyutlu sert parçacıklar abrazyona neden olurlar.

1.9.3. Yorulma Aşınması

Polimerde oluşan deformasyonlardan biri de yorulmadır. Yorulma bir çatlak oluşması ve yayılması sonucu meydana gelmektedir. Polimerlerde kalıplama esnasında oluşan bu kusurlar sonucunda polimerlerde yorulma çatlaklarının yayılmasını önleyen koruyucu bir tabaka haline gelmektedir. Bu koruyucu tabaka haline gelen polimerler deforme olurlar ve yorulma aşamasına geçilir.

Polimerlerde yorulma iki farklı şekilde olmaktadır:

- Statik yorulma
- Isıl yorulma

Statik yorulma: Uygulanan yükleme sonucu kopma dayanımına eşit veya kopma dayanımından daha büyük yüklemeye maruz bırakılan polimerlerde kopma durumu gerçekleşir ve bunun statik yorulma olduğu kabul edilir (Murayama, 1978).

Statik yorulma uygulanan yüklemenin yanı sıra zamana bağlı olarak değişmektedir. Uzun süre boyunca kopma dayanımından daha küçük yükleme yapılan polimer malzemelerde de kopma deformasyonları görülmektedir.

Isıl yorulma: Polimerlerin çoğu, yüzeylerinde oluşan deformasyonlardan (çatlak, yırtılma vb.) değil; iç sürtünmelerden oluşan ısı ve bu ısının dışarı atılamamasından kaynaklanan polimer bünyesindeki yumuşama ile ısıl hasara uğramasıdır.

Polimerlere uygulanan yüklemeler tekrarlı hale gelmesinden kaynaklı mekanik enerjinin bir bölümü ısı enerjisine dönüşüp kaybolmaktadır. Bundan dolayı tekrar eden yüklemelerde temas yüzeylerinde oluşacak ısı yoğunlaşması ilk başta malzemede bozunmaya daha sonra da erimelere neden olmaktadır.

1.10. Mikromekanik Testlerde Kullanılan Cihazlar

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM): IBM araştırma merkezinde geliştirilen cihaz, atası olarak kabul edilen Tarama Tünelleme Mikroskobundan (STM) 10 kat daha küçük bir kuvveti ölçmek amacıyla geliştirilmiştir (Binnig ve Rohrer, 1983). AFM atomlar arası çekim kuvveti prensibine dayanarak yüzey analizleri yapmaktadır (Hoffmann vd., 2007). AFM, seramik bir mateyalin yüzeyi ya da metalik nanopartiküllerin dağılımı ya da yüksek oranda esnekliği bulunan polimerler, insan hücreleri ya da görüntülenmesi çok güç olan DNA moleküllerinin analizlerinde sıkça tercih edilmektedir (Eaton ve West, 2010). Cihaz içerisinde; piezoelektrik dönüştürücü, kuvvet transdüserleri, geri bildirim kontrolörü, analiz yapılacak materyalin yerleştirildiği zemin ve analiz gerçekleştirecek uç (tip) bulunmaktadır (Huang vd., 2006).

Profilometre: Üzerinde bulunan bir iğne uç sayesinde yüzey profilinin analizinin alınmasını sağlamaktadır. Malzeme yüzeyinin 2D ve 3D boyutlu haritalandırılmasının yanı sıra, yüzey pürüzlülük taraması, topografik analizi, film kalınlığı ölçme gibi testler uygulanabilmektedir (Oğuz, 1993). Cihaz içerisinde optik görüntüleyici, yüzeyden alınan verilerin analizini yapacak bir dedektör ve örneğin yerleştirildiği bir zemin bulunmaktadır (Thomas T.R., 1981).

1.11. Nanomekanik Testler

Literatürde, AFM'nin malzemenin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için kullanımıyla ilgili olarak sınırlı sayıda makale bulunmaktadır.

Nanoindentasyon, ince filmlerin kırılma dayanımlarının belirlenmesinde de tek ve uygun bir yöntemdir. Teğet kuvvet uygulanarak nano ölçekte çizme ve sürtünme testleri de gerçekleştirilebilir (Pharr vd., 1993). İnce nano-kompozit, hibrit kaplamalarda (Davies vd., 2009) alüminyum taban malzeme arasında farklı kalınlıklardaki epoksi yapıştırıcı tabakaların yapıştırma özelliğini incelemiştir. Shi ve diğ. (2009), ticari bir epoksi reçine içerisinde inorganik nano-katkı malzemesinin etkisini incelemiştir. Fe_2O_3 gibi nano parçacıkların bu tür epoksi kaplamaları içerisinde mekanik özelliklerin kayda değer derecede değiştirmedikleri bulunmuştur. Woo ve diğ. (2008), epoksi reçine içerisine katılan nano-kil parçacıkların yapay yaşlandırma testleri sonucu mekanik özelliklerindeki değişimi incelenmiştir. Benzer bir çalışmada ise farklı oranlarda çok duvarlı ve tek duvarlı karbon nanotüp içeren epoksi reçinede mekanik özellikler incelenmiştir (Li vd., 2008). Farklı filmlerin yapışmasının incelendiği bir diğer çalışmada ise, kesik alınmış numune üzerinde nanoindentasyon gerçekleştirilmiştir (Sun vd., 2001).

Gıda endüstrisinde AFM kullanılarak gerçekleştirilen bazı çalışmalar mevcuttur. Örneğin güvenlik, ekonomi, dini ve çevresel nedenlerden dolayı memeli harici canlı kaynaklı jelatin kullanımı önem kazanmıştır. (Wang vd., 2007). Kedibalığı deri jelatini AFM ile incelenerek karakterize edilmiştir. (Domke ve Radmacher, 1998). İnce domuz derisinin elastik özelliklerini ölçmüştür (Gebhard, 2006). Tek bir kazein mitelini immobilize ederek elastik özelliklerini belirlemiştir (Helstad vd., 2007). Kazein misellerini reolojisini AFM kullanarak belirlemiştir (Noda vd., 2008). Farklı açıl bileşiklerinin ve katyonların gellan sakızı moleküler düzenlenmesi ile nano yapı üzerine etkisini morfolojik olarak incelemiştir. (Funami vd., 2008a) Gıda ile ilgili bir diğer çalışmada patates ve pirinçten elde edilen nişasta örneklerinde morfolojik ve yapısal analiz gerçekleştirilmiştir.

AFM ile biyolojik moleküllerin nano yapısal özelliklerinin ve biyomekanik özelliklerini belirleme konusunda farklı çalışmalarda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalara örnek olarak hücre membranının mekanik özelliklerinin belirlenmesi (Horber ve Miles, 2003) hücrenin dayanımı (Greenleaf ve Woodside, 2007) ve hücrenin visko-elastisitesi (Charas ve Horton, 2002) verilebilir. Ayrıca AFM ile kuvvet spektroskopisinin bir arada kullanılması ile hücrelerin adhezyonu (Dufrene, 2004) ve reolojisi (Xia, 1997) hakkında da çalışmalar mevcuttur.

Literatürde polimer malzemelerin elastik modüllerinin belirlendiği çeşitli çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalar arasında bazı ticari polimerler (Chizhic vd., 1998). Fiber ile

güçlendirilmiş polimer malzemeler ara yüzeyleri (VanLandingham vd., 1997) polietilen ve polietilen karışımları kristalin bölgeler (Bischel vd., 2000) aerojel, toz parçacıkları (Starki vd., 1998) ince polimer filmler (Domke ve Radmacher, 1998) ve polidimetilsiklohegzanın içi ve yüzeyi arasında farklılıkların (VanLandingham vd., 1997) incelendiği çalışmalar bulunmaktadır.



2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Cihazlar ve Polimerler

2.1.1. Kullanılan Cihazlar

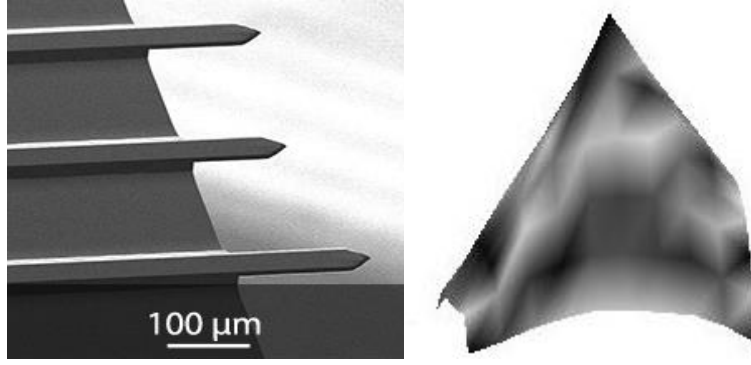
Bu çalışmada, malzemenin topografik özellikleri ile mekanik özellikleri Park System XE-100™ AFM cihazı (Suwon, Kore) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fiziksel özellikler olarak ses yalıtımlı bir kabin içerisinde bulunan cihaz teknik özellikler bakımından:

- Yüksek duyarlılıkta 'z' yönünde yönün de tarama
- Ölçülebilir örnek boyutu: 80 mm x 80 mm ve 500 g. ağırlık (maksimum değer)
- Lazer diyotu 650 nm.
- Lüminesans diyotu 835 nm
- Katı yüzey açısı: 58° konik açı
- Optik büyütme miktarı 780x
- Maksimum görüntü boyutu 4096 x 4096 piksel
- Yazılım: XEP ve XEI
- Desteklediği özellikler: Temas mod, temassız mod, faz spektroskopisi, litografi, manyetik kuvvet spektroskopisi, indentasyon.

Analizler boyunca temas modu ile çalışılmıştır. Kullanılan uç Park System'e ait olan NSC 36 model numaralı sivri uçtur.

NSC 36 model AFM ucunun özellikleri şu şekildedir:

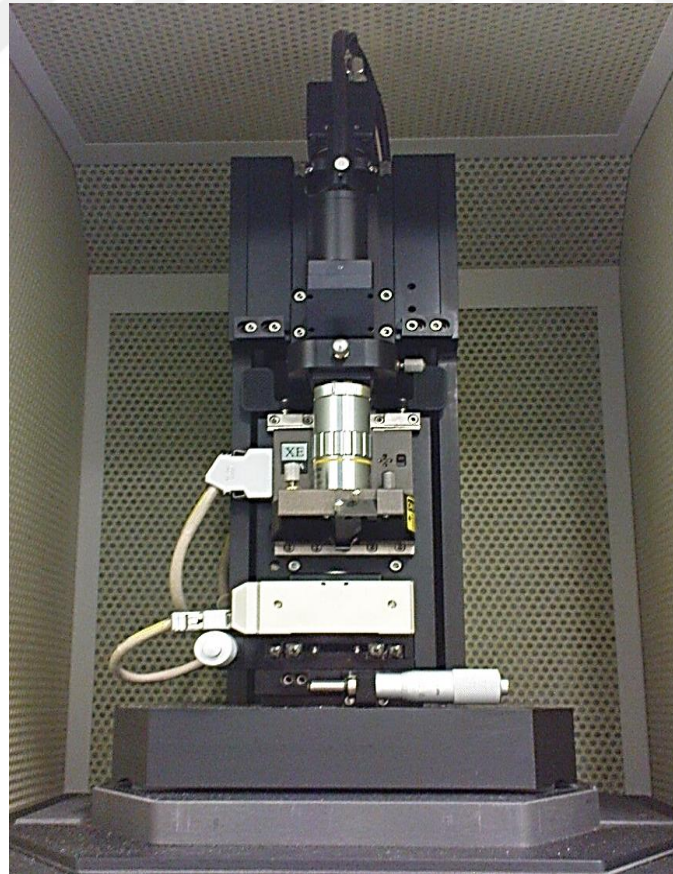
- Kalınlığı: 1 µm.
- Ortalama genişliği: 32.5 µm.
- Uzunluğu 90 µm.
- Uygulayabileceği kuvvet miktarı: 9 N/m (maksimum); 0.2 N/m (minimum)
- Rezonans frekansı: 240 kHz (maksimum); 45 kHz (minimum)



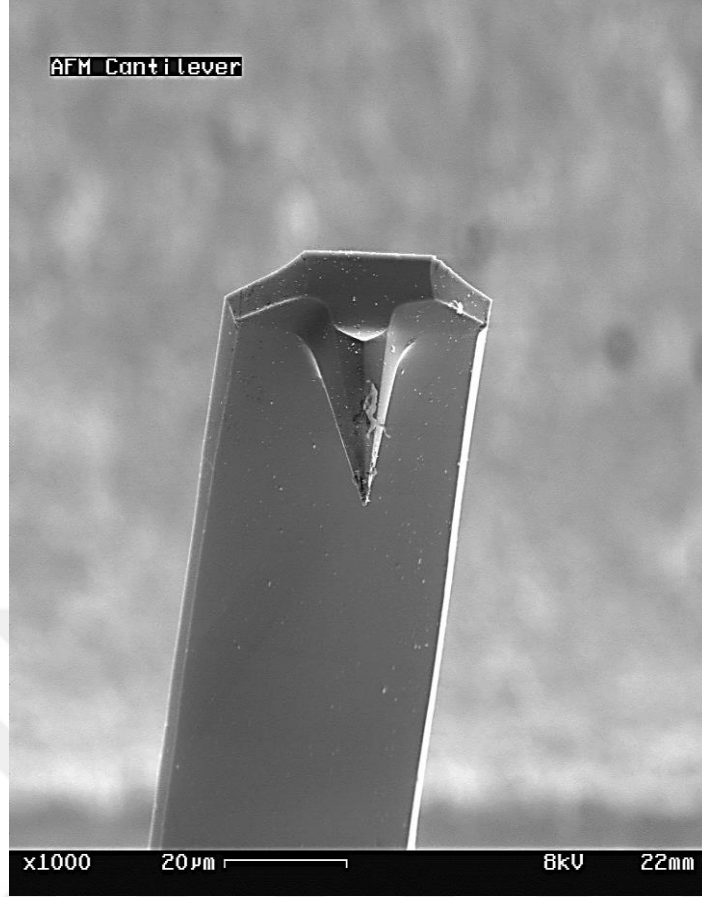
Şekil 2.1 Park System NSC 36 tip görüntüsü ve 3D modellemesi.

2.1.1.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Park System XE 100 model AFM cihazı ile polimer örneklerinin topografi ve nano-mekanik özellikleri incelenmiştir. AFM problu analiz yöntemlerinden biri olup atomlar arası çekim kuvveti prensibiyle çalışmaktadır. 1986 yılında Binning, Quate ve Gerber tarafından IBM araştırma laboratuvarı (Zürih) geliştirilip 1989 yılında ticari anlamda piyasaya sürülmüştür. Nano boyutta görüntüleme, ölçme vemaleme işleme konusunda gelişmiş araçlardan birisidir.



Şekil 2.2 AFM görüntüsü (Park System XE 100).



Şekil 2.3 Tipik bir AFM mikro yay ve sivri ucu.

AFM cihazı aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır:

- Optik görüntülemeyi sağlayan mikroskop,
- Bilgi toplamayı ve analiz yapmayı sağlayan uç,
- Numuneyi yerleştirdiğimiz bir zemin,
- Analiz yapan ucun hareketlerini algılayan bir piezoelektrik öğeler bulundurur ve
- Çoğunlukla ortam koşullarından izole olmasını sağlayan yalıtımlı bir kap altında bulunur.

Çizelge 2.1 AFM cihazı için avantajlar ve dezavantajlar

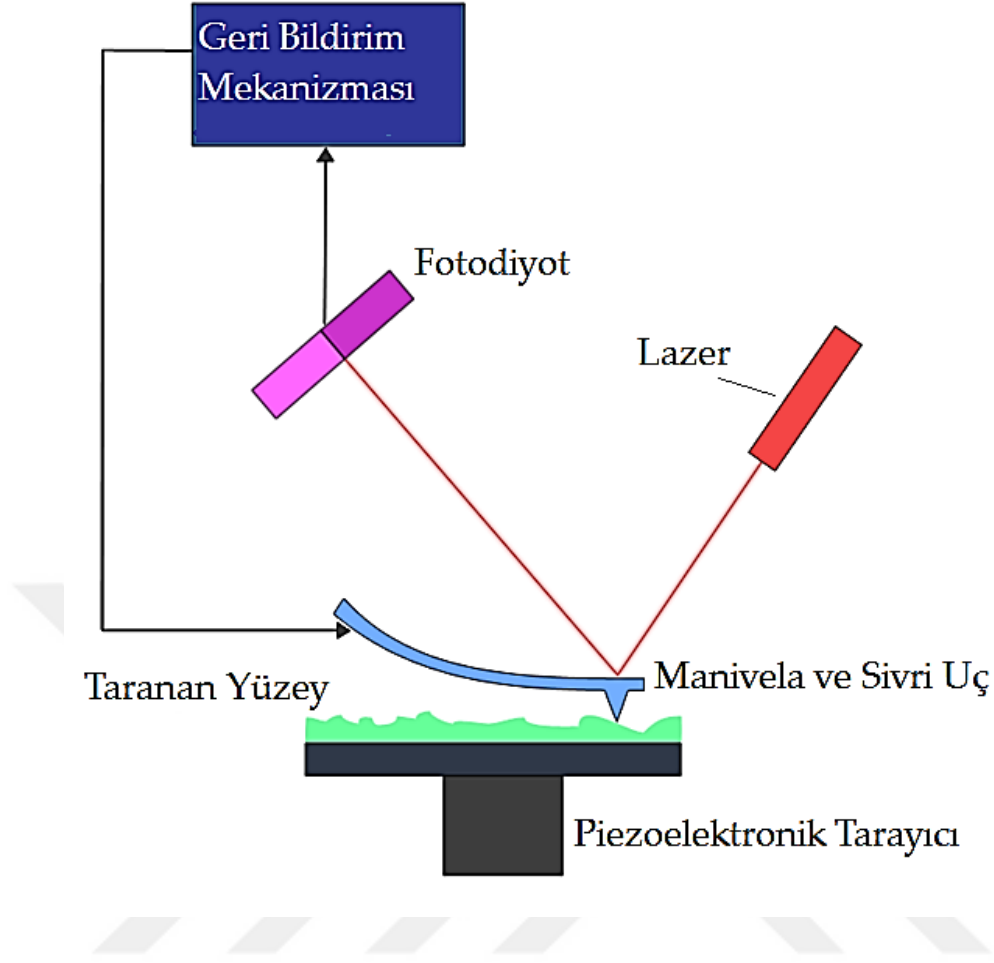
Avantajları	Dezavantajları
<ul style="list-style-type: none">- Hem iletken hem de yalıtkan malzemelerde analiz alabilir.- 3D (3 boyutlu) görüntü alabilmektedir.- Muadili olan görüntülüne ve analiz cihazlarına göre ucuzdur. (örneğin: SEM ve TEM)- Vakum ortamına gerek yoktur.- Sıvı ve Biyolojik örneklerle çalışma imkânı vardır.- Numune hazırlamak kolaydır.	<ul style="list-style-type: none">- Diğer optik mikroskoplara göre yavaştır.- Tarama alanı maksimum 150x150 mikrometredir.- Çözünürlüğü düşüktür.- Dikey menzili (z yönü) kısıtlıdır. Numuneler film tabaka haline getirebilir veya derişimi azaltılması gerekir.

2.1.1.2. Atomik Kuvvet Mikroskobunun Çalışma Prensibi

AFM'nin analiz almasına yardımcı olan uç yüzeye yaklaştırılarak temas kurulur. Yüzeyle etkileşen uç yüzey şekillerine göre bir bükülme ve/veya alçalma – yükselme hareketi yapar. Uçun hem kalibrasyonunda hem de analizinde yardımcı olan lazer ışınlarının fotodiyota yansmasıyla analiz gerçekleşir. Yüzey karakterizasyonun olan yükselti veya çukurlarda z yönünde hareket eden piezo-elektrik düzenek analiz yaparken, analiz alınacak alan 'x' ve 'y' yönünde hareketi sağlayan zeminde yer değiştirilerek analiz alınır. Topografi, faz farkı, malzeme sertliği vb. konularda bilgi veren AFM cihazı üzerinde ki uç sayesinde analiz yapmamıza olanak sağlar (Binnig vd., 1986).

AFM de bulunan yay (kantilever), nanometrik veya nanometre altı mesafelerde ortaya çıkan, Van Der Waals (Stigter vd., 1992), elektrostatik ve elektronik çekme ve itme (Charrier ve Baudau, 2005) kuvvetleri olarak adlandırılan; prob ve numune yüzeyi arasında oluşturulan etkileşim kuvvetlerini tayin eder.

Görüntüleme modlarına göre temas modu (contact mode) ve temassız mod (non-contact mode) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bunun dışında nano – mekanik özelliklerinin analizlerini yapmayı sağlayan indentasyon (indentation) modu olarak çeşitli türlerde analiz yapılmaktadır. Bahsedilen analiz türleri 2.1.1.4. konu başlığı altında detaylı olarak anlatılacaktır.



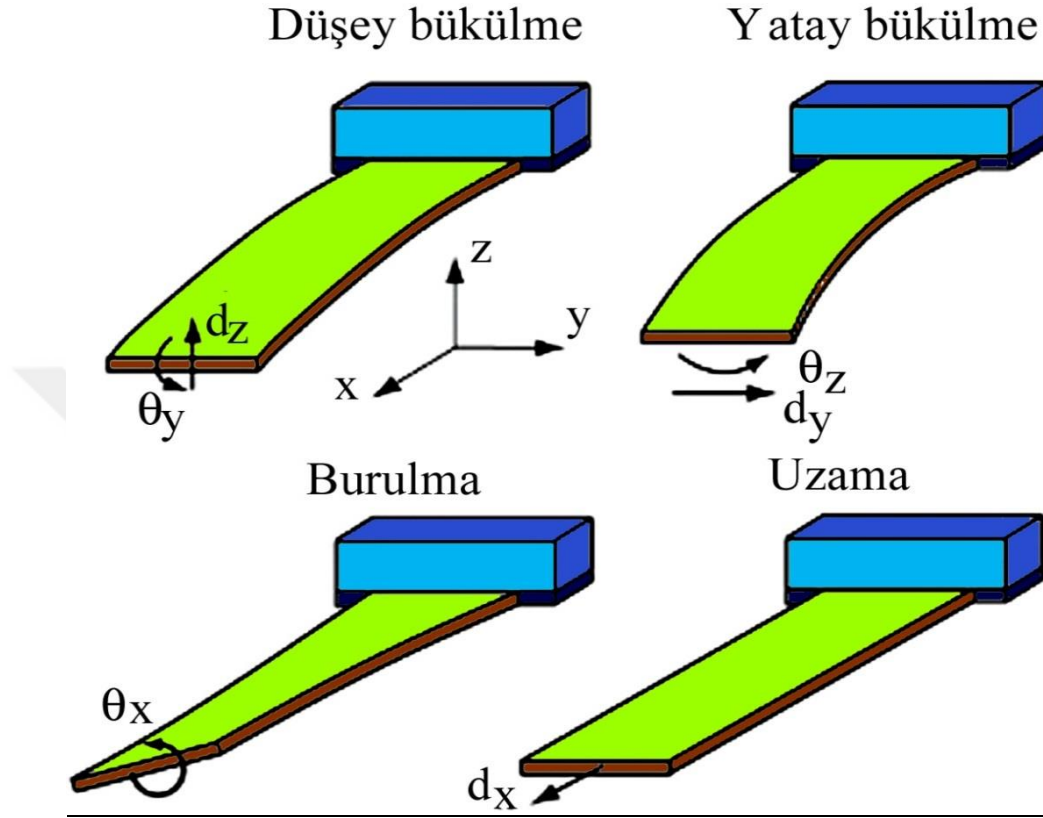
Şekil 2.4 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) çalışma prensibi.

AFM modlarında çalışırken nicel büyüklükler elde etmek için, yayın cevabı ile AFM ucunumune etkileşimleri arasındaki ilişkinin de belirlenmesi gerekir. Bu amaçla kantileverin yüzey ile etkileşimli dinamiklerini kesin bir şekilde simüle edebilen analitik ve numerik modeller mevcuttur (Enachescu vd., 2004).

AFM yay yapısında dört farklı deformasyon şekli bulunmaktadır.

- Düşey bükülme: z eksenini etrafında bükülme olarak tanımlanabilir. Bu tür bir bükülme ile temas modunda çalışılırken karşılaşılır ve geri besleme sinyali olarak alınır. Geri besleme sinyali (θ_y) ile normal sapma (dz) miktarlarıyla hesaplanır.
- Yatay Bükülme: y eksenini etrafında bükülme olarak tanımlanabilir. Bu tür bir bükülme olayı ile temas modunda çalışılırken karşılaşılır. Rotasyon açısı (θ_z) ve düşey sapma (dy) olarak hesaplanır. Bu tarz bir bükülme yay sertliklerinin çok olması nedeniyle oldukça küçük bir değerdir.

- Torsiyon (Burulma): x ekseninde gerçekleşir. AFM sivri ucu ile numune yüzeyi arasında olan sürtünme kuvveti ile orantılı bir burulma açısı (θ_x) ortaya çıkmaktadır.
- Uzama: x ekseninde boyunca yaşanır. Yay'ın uzunlaşmasına neden olmaktadır (dx). Hızlı tarama esnasında temas modunda gerçekleşir.



Şekil 2.5 Dikdörtgen yapıdaki bir yay yapısında gerçekleşen dört deformasyon olayı. Düşey bükülme, bükülme açısı (θ_y) ve normal bükülme miktarı (dz) ile ilgilidir. Yatay bükülme, rotasyon açısı (θ_z) ve yatay bükülme miktarı (dy) ile ilgilidir. Burulma açısı (θ_x) yay'ın burkulması nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Uzama ise yay'ın uzunlaşmasına yer değiştirmesi sonucu görülmektedir

(Roa vd., 2011).

2.1.1.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu Kullanım Alanları

Gün geçtikçe daha fazla alanda kendini gösteren AFM çeşitli modifikasyonlarla ya da yapısında yapılacak değişikliklerle çok farklı alanlar da çalışma imkânı sunmaktadır.

Genel anlamda dört farklı konu başlığı olan AFM:

- Görüntüleme: Yüzeyin topografik görüntülerini oluşturur.
- Hissetme: Bazı maddelerin ortamda olup olmadığını anlamamıza yardımcı olur.
- Atom yer değiştirilmesi: Yüzeydeki atomların yerini değiştirebiliriz.
- Ölçme: Malzemelerin karakteristik özellikleri hakkında bilgi toplamamıza yardımcı olur.

Çizelge 2.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) kullanım alanları

Kullanım Alanları	İncelediği Malzemeler	Uygulama Alanları
<ul style="list-style-type: none">• Elektronik• Biyoloji• Kimya• Otomotiv• Uzay• Enerji• Tekstil• Nanoteknoloji• Biosensör	<ul style="list-style-type: none">• Seramikler• Kompozitler• Camlar• Metaller• Polimerler• Yarı iletkenler	<ul style="list-style-type: none">• Aşınma• Temizlik• Sürtünme• Kaplama• Parlaklık• Korozyon• Lif yapısı• Litografi• Tanı sistemi

2.1.1.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu Analiz Yöntemleri

Gerektiği şekilde modifikasyonlara izin veren AFM cihazı kendi bünyesinde 3 temel analiz aşaması barındırmaktadır.

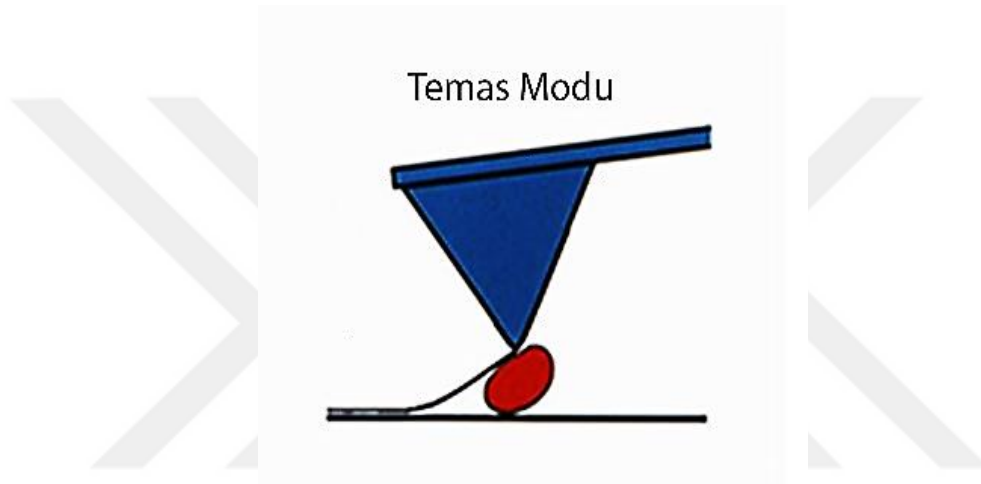
- Temas Mod
- Temassız Mod
- İndentasyon mod

Analiz çeşidine göre ve malzemenin yapısına göre seçtiğimiz analiz türü ile analizimiz alınmaktadır.

2.1.1.4.1. Temas Modu (Contact Mode)

Yüzey ile arasında atom düzeyinde çekme – itme kuvveti oluşturan uç yüzey ile aralarında ki kuvvet sabit kalacak şekilde tarama yapar. Tarama anında karşılaşılan bir yükselti (peak) veya çukur (valley) karşısında z yönünde yükselme alçalma hareketi yaparak numuneye zarar

verme ve/veya analizde hata olmasını engeller. AFM cihazının cinsine göre numune zemininin ısıtılması, ucun ısıtılması vb. özelliklere sahip olunur. Temas modu kullanılırken yüzeyin kullanıcı tarafından iyi seçilmesi esastır. Tecrübe gerektiren bu analiz yönteminde sıvı örnekle çalışılacaksa uç ile sıvı örneğin menüsküs noktası oluşturmamasına özen gösterilir. Menüsküs oluşması durumunda analiz iptal edilip tekrar yüzeye yaklaşma sağlanır. Yüzey hakkında detaylı bilgiler aldığımız bu metot da topografik özellikler, faz farkları ve yanal kuvvetler detaylıca ölçülür. Topografi özelliklerini detaylıca görebilir ve 3D olarak inceleyebiliriz. Yanal Kuvvetler (Lateral Force) kısmında uç üzerinde gerçekleşen bükülme ve burkulma hareketleri sayesinde yüzey görüntüsü elde ederiz.



Şekil 2.6 AFM cihazı temas modu görseli.

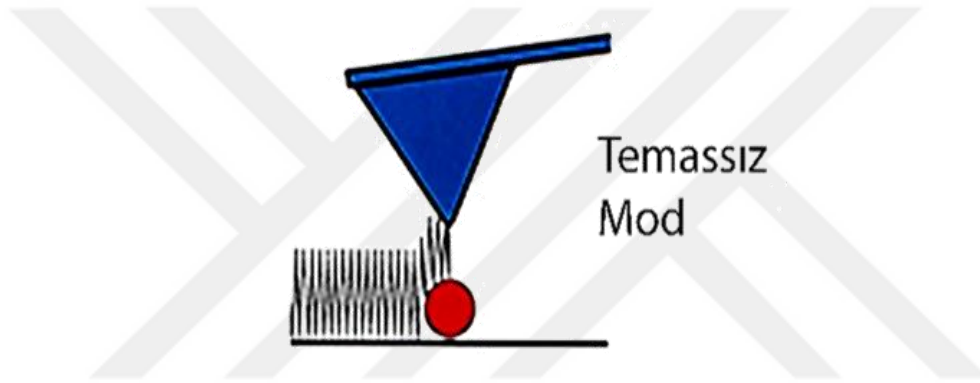
Temas modunda dikkat edilmesi en büyük hususlardan biri sivri ucun sivriliğini kaybetmesi ve fotodiota geri dönen lazerin kalibrasyonunun iyi sağlanması gerekmektedir.

Çizelge 2.3 Temas Modu AFM için avantajlar ve dezavantajlar

Avantajlar	Dezavantajlar
<ul style="list-style-type: none"> • Hızlı tarama yapılması. • Sürtünme analizleri için çok ideal olması. • Kaba örnekler için ideal bir analiz türüdür. • Numune hazırlamak kolay bir süreçtir. 	<ul style="list-style-type: none"> • Yumuşak örneklerde çizme gerçekleşebilir. • Analiz almak tecrübe gerektirir. • Dış ortamdan gelen her hangi bir gürültü (elektrik aksamındaki faz değişimleri, sonik gürültüler, cep telefonu sinyali ve insan kaynaklı sesler) analizde sapmalara yol açar.

2.1.1.4.2. Temassız Modu (Non-Contact Mode)

Yüzey ile atomlar arası çekme – itme kuvveti kuran sivri uç belli bir salınım frekansında yüzey üzerinde analiz almaktadır. Salınım frekansı ucun çeşidine göre ayarlanmaktadır. Temas modu ile benzerlik gösteren tarafları vardır ki bunlar; analizi yapılan alanda bir yükselti (peak) veya çukur (valley) ile karşılaşılması durumunda uç z yönünde hareket etmektedir. Salınım frekansı cihazın yazılımında bulunmaktadır. Seçim yapılan uç türüne göre salınım frekansını otomatik veren yazılım da seçtiğimiz frekansta uç salınımına başlar. Genlik ayarı, uca uygulanan kuvvet ve yüzeye uygulayacağı kuvvetler gibi ayarlamaların kullanıcı tarafından da yapılabilmesi avantaj sağlamaktadır. Vakum ortamında daha güzel sonuçlar alınmaktadır.



Şekil 2.7 AFM cihazı temassız mod görseli.

Temassız Mod da çalışırken en çok dikkat edilmesi gereken şey ucun üzerinde herhangi bir kirlilik (korozyon, aşınma, yabancı madde birikimi vb.) olaylarının olmaması gerekmektedir. Bu tarz oluşumlar nedeniyle uç kendi salınım frekansından şaşarak analiz hataları yaşanmaktadır.

Çizelge 2.4 Temassız Mod AFM cihazı için avantajlar ve dezavantajlar

Avantajlar	Dezavantajlar
<ul style="list-style-type: none">• Yumuşak numuneler üzerinde kolay çalışma• Ucun daha az zarar görerek ömrünün uzaması• Numuneye düşük kuvvet uygulanması• Numunenin zarar görmemesi	<ul style="list-style-type: none">• Düşük çözünürlük• Temiz yüzeyde çalışma zorunluluğu• Ultra yüksek vakum ortamında çalışma zorunluluğu• Ucun sürekli temizlenmesi

2.1.1.4.3. İndentasyon (Indentation Mode)

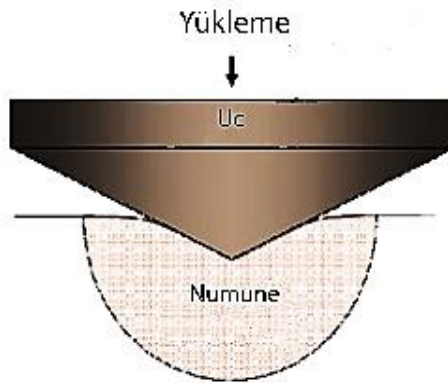
İlk kez 1992 yılında sertlik ve elastik modülü ölçmek için tanıtılan indentasyon tekniği küçük ölçeklerdeki malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde ve karakterizasyonunda kullanılmıştır (Oliver ve Pharr, 1992).

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F/A}{\Delta l/L_0}$$

Malzemelerin dayanımlarını, adhezyon kuvvetlerini, sertlik modüllerini, Gerilim – gerinim eğrilerini, geri kazanım derinliklerini, restorasyon oranlarını, kırılma tokluklarını, akma dayanımlarını, delinme dirençlerini, yapışma – yapışkanlık özelliklerini, plastik ve elastik deformasyon miktarlarını öğrenebildiğimiz bir analiz türüdür. Belirli yazılımlarla birlikte numunenin farklı noktalarından alınan analizleri birleştirerek sertlik haritası ve adhezyon haritası oluşturmamıza da yardımcı olabilmektedir.

Sivri ucun numune yüzeyine ayarlanan yükleme kuvvetinde baskı uygulaması ve/veya batma derinliğinin ayarlanması gibi işlemlerin ayarlama yapılmasıyla analiz yapılmaya hazır hale getirilip daha önceden taraması yapılan (kullanıcının tam olarak hangi lokasyonları taradığını anlaması için bir tavsiyedir) alan üzerinde seçilen noktalarda analiz yapılır.

Maksimum yükleme miktarı, batma ve çekme anında uca uygulanan kuvvetler, adhezyon enerjisi, batma miktarı ve çekme miktarı bilgisayar yazılımı tarafından direkt olarak verilmektedir. Batma ve çekme miktarlarındaki farklar numunenin elastikiyet modülünü vermektedir.



Şekil 2.8 AFM cihazı indentasyon modu görseli.

İndentasyon analizleri yapılırken sivri ucun yapısında deformasyon olmamasına dikkat edilir. Sivri ucun numune yüzeyinin yukarısında kalmayıp numuneye tam olarak değmesi gerektiğinin unutulmaması gerekmektedir.

Çizelge 2.5 İndentasyon modu AFM cihazı için avantajlar ve dezavantajlar

Avantajlar	Dezavantajlar
<ul style="list-style-type: none">• Numuneler hakkında detaylı olarak bilgi sahibi olmamızı sağlar.• Tek bir analizde birden fazla hesaplama yapmamıza olanak verir.	<ul style="list-style-type: none">• Sivri ucun ömrünün kısılması ve deforme olması kaçınılmaz bir sonuçtur.• Analizi yapılan numuneler üzerinde deformasyona (çizilme, çukur açılması) sebep olmaktadır.

Nanoindentasyon testlerinde sertlik; maksimum yükleme miktarının (P_{max}) sivri ucun temas alanına (A_c) oranı ile hesaplanır (Anthony ve Fischer, 2011).

$$Sertlik = \frac{Yük}{Alan} = \frac{P_{max}}{A_c}$$

2.1.4.3.1. Kuvvet Spektroskopisi (FS)

Kuvvet spektroskopisi (FS) modu, temel bir AFM modudur. Bu yöntemde AFM ucu, μN ile birkaç pN arasında dikey kuvvetler uygulayabilmektedir. Bu işlem sırasında AFM ucu numune yüzeyinden içeriye doğru belirli Δz mesafesinde itilir, etkileşim gerçekleştirdikten sonra da AFM ucu yeniden başlangıç pozisyonuna getirilir. Bu işlemde yüksek bir kuvvet çözünürlüğünde tüm malzemeler için nano mekanik ölçümler gerçekleştirilir. Elde edilen veri kuvvet eğrisidir ve numunenin elastik ve plastik özelliklerinin belirlenmesini sağlar.

Numune yüzeyine uygulanan kuvvet (F) arttırıldıkça numuneye baskı uygulanır ve numunede hem elastik hem de plastik deformasyon gözlemlenebilir. Mekanik testler malzemelerin karakterizasyonunda ve kalite kontrolünde sıkça kullanılmaktadır. Ancak farklı ölçeklerde gerçekleştirilen ölçümler kendi arasında karşılaştırılabilir değildir ve sonuçlar deneysel yönetime bağlıdır.

Günümüzde AFM, döngüsel yük altında oluşan yüzey deformasyonunun belirlenmesinde, seramik ve polimerik malzemelerin yapısal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. AFM yalnızca yüksek çözünürlüklü topografik görüntü vermez, aynı zamanda malzemede oluşan deformasyonla ilgili kuvvetleri de ölçer. Nanoindentasyon cihazı olarak AFM'nin en temel sorunu AFM ucunun gerçek çapının ölçülmesidir. Nanoindentasyon yöntemi malzemelerin mekanik özelliklerinin incelenmesinde kullanılmaktadır.

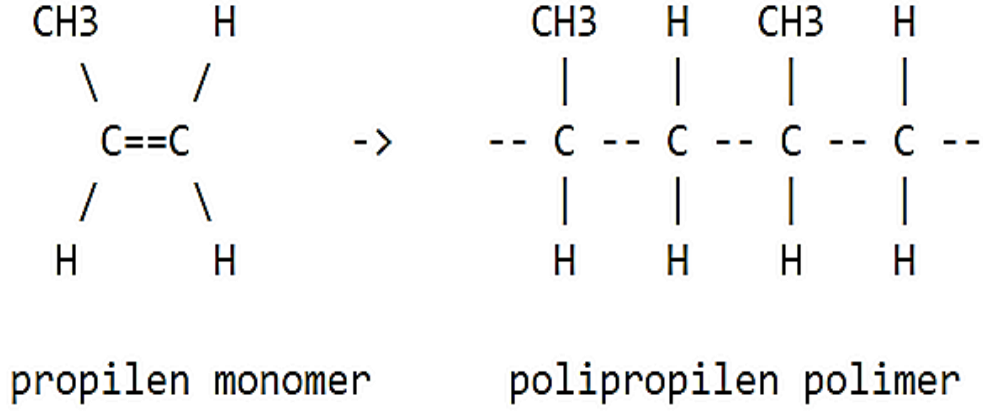
Nanoindentasyon (veya birçok makalede belirtilen şekli ile pikoindentasyon) işleminde AFM'nin, bir başka deyişle atomik kuvvet mikroskopisi – kuvvet spektroskopisinin (AFM-FS) kullanılmasının birçok avantajı bulunmaktadır. Örneğin, ölçümler oldukça lokaldir (numune ve prob arasında birkaç nm²'lik küçük temas alanı bulunur) ve farklı alanlarda ölçüm gerçekleştirilerek, numuneye ait mekanik özelliklerin ortalamasının alınması sağlanabilir ve haritalandırma uygulanabilir.

Ayrıca, bu yöntem derinliğe bağlı bir algılama sağlar ve bu şekilde ölçme gerilimine (σ) etki etmeksizin farklı daldırma derinliklerinde bir malzemenin karakterizasyonun gerçekleştirilmesine olanak tanır. Son olarak, indentasyon testleri sırasında oluşan baskı izinin görüntülenmesi ve karakterize edilmesi gerekmez ki bu işlem E değerlerinin hesaplanmasını kolaylaştırır. Belirtilen avantajların ışığında, pikoindentasyon birkaç nN'dan pN seviyesine kadar değişen yükler uygulanırken (F), E (Young Modülü) değerlerinin ölçülmesi konusunda uygun ve güvenilir bir teknik olarak ortaya çıkmaktadır.

Kuvvete karşılık yerdeğiştirme eğrileri (F-z), bu eğrilerin klasik makroskopik veya nanoskopik indentasyon testlerinden elde edilen eğriler ile benzerlik göstermesi nedeniyle sert malzemelerin elastik özellikleri hakkında bilgi edinilmesine neden olmuştur. Pikoindentasyon ile ilgili temel farklılıklar düşük uygulanan kuvvet ve nanometre mertebesindeki temas alanıdır (A_c).

2.1.2. Kullanılan Polimerler

Polipropilen (PP): Propilen gazının polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Yapısal olarak yüksek yoğunluklu polietilene (HDPE) göre daha gevrektrir.



Şekil 2.9 Polipropilenin kimyasal gösterimi.

Polipropilenin bazı avantajları bulunmaktadır:

- Yorulma direnci yüksektir,
- Darbe dayanımı yüksektir,
- Kimyasal direnci yüksektir,
- Sürtünme kuvveti düşüktür,
- Leke tutmayan yapısal özelliktedir,
- Zehirsizdir.

Aynı zamanda erime sıcaklığı (T_e) 160 °C olduğundan dolayı termoplastik işleme koşullarına uygundur.

Bu avantajların yanında;

- Yanıcı olması
- UV ışın dayanımının az olması
- Kaplama yapılamaması
- Kolay oksitlenmesi

gibi dezavantajlarının olması dikkat edilmesi gereken hususlardandır.

Sanayide küçük ev aletleri, masa ve sandalye yapımı, boru yapımı ve otomotiv parçaları olmak üzere birçok yerde karşımıza çıkmaktadır.

Çizelge 2.6 Kullanım sıcaklığına göre PP'in kimyasal dirençleri

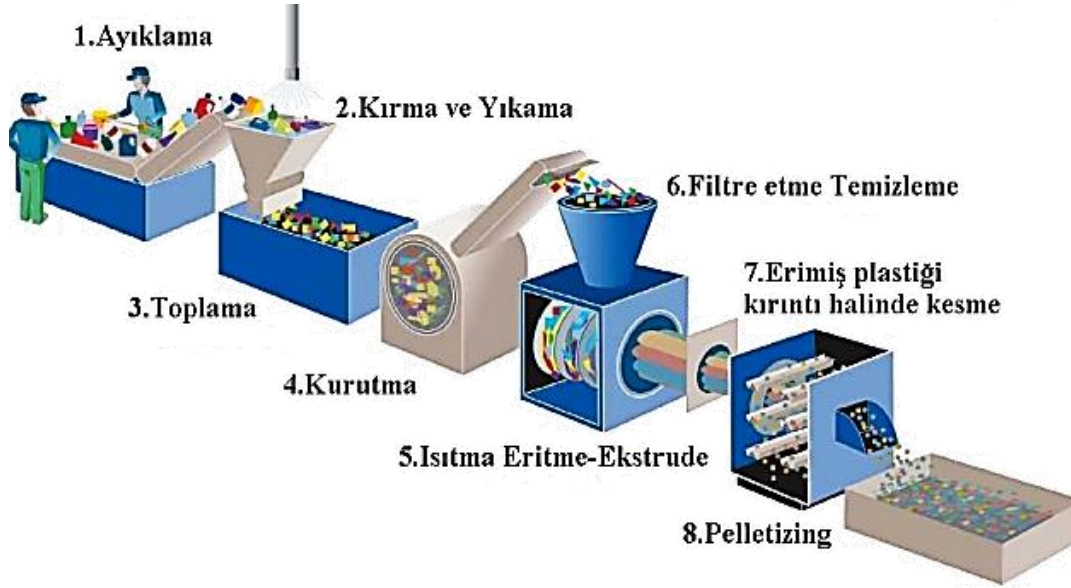
Kimyasalın Adı	Kullanım sıcaklığı	
	20 °C	40 °C
Benzin	Dayanıklı	Dayanıklı
Benzoik Asit	Sınırlı dayanıklı	Dayanıksız
Etanol	Dayanıklı	Dayanıklı
Formik Asit	Dayanıksız	Dayanıksız
Üre	Dayanıklı	Dayanıklı
Meyve Suyu	Dayanıklı	Dayanıklı
Nitrik Asit	Sınırlı dayanıklı	Dayanıksız
Tuzlu Çözeltiler (Sodyum Klorür)	Dayanıklı	Dayanıklı
Dizel	Dayanıklı	Dayanıklı
Sülfürik Asit	Sınırlı dayanıklı	Dayanıksız
Sitrik Asit	Dayanıklı	Dayanıklı

Geri dönüşüm olarak kullanılabilen PP'in geri dönüşüm kodu 05 tir. Geri dönüşümde hammadde olarak;

- Ketçap ve benzeri kutular,
- İlaç kutuları,
- Şişe kapakları gibi başlıca ürünler kullanılır.

Geri dönüşümü sağlanan PP malzemeler başlıca olarak;

- Sinyal lambaları
- Palet
- Kutu
- Artık su boruları (evsel artık) olmak üzere kullanılır.



Şekil 2.10 PP geri dönüşüm ünitesi genel görünümü.

2.1.3. Deneyde kullanılan polimerler ve kodları

Tez çalışmasında kullanılan geri dönüşümlü polimerlere ait yapısal özellikler ve deney sırasında kullanılan kodları Çizelge 2.7.'de verilmiştir.

Çizelge 2.7 Deneyde kullanılan polimerlerin kodları ve yapısal özellikleri

Polimer kodu	Özellikleri
POLİ – 1	Ana karışımına (masterbatch) herhangi bir pigment maddesi eklenmemiş
POLİ – 2	Ana karışımına (masterbatch) gri renkte pigment maddesi katkısı vardır
POLİ – 3	Ana karışımına (masterbatch) kırmızı renkte pigment maddesi katkısı vardır
POLİ – 4	Ana karışımına (masterbatch) hardal renkte pigment maddesi katkısı vardır
POLİ – 5	Ana karışımına (masterbatch) yeşil renkte pigment maddesi katkısı vardır
POLİ – 6	Ana karışımına (masterbatch) Mor renkte pigment maddesi katkısı vardır
POLİ - 7	Ana karışımına (masterbatch) Siyah renkte pigment maddesi katkısı vardır

2.2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Ortalama 1 ila 1.5 cm. kalınlığında, 0.85 ila 1 cm. çapa sahip polimer örnekleri cam slayt üzerine sabitlenerek analizleri yapılmıştır. İlk başta yüzey karakterizasyonu yapılan polimer örnekleri için temas modunda çalışılmıştır. Yüzey karakterizasyonu yapılırken yüzey pürüzlülüğü, örnek üzerinde yükselti durumları hesaplanmıştır. Her örnek için 5 farklı noktada yüzey karakterizasyonu yapılmış ve seçim yapılan 1 nokta üzerinde 15 farklı nokta seçilerek indentasyon testi yapılmış ve Young modülleri (elastik modül) hesaplanmıştır. AFM ile tarama hızı 1 Hz olarak alınmıştır. İndentasyon işleminde batma hızı ile geri çekme hızları sabit tutularak tüm numunelerde viskoelastik özelliklerin etkisinin, deney sonuçlarına yansımaları minimize edilmiştir. AFM ucu ile alınan F-z eğrileri Hertz modeline uydurularak kullanılan malzemenin Young's modülleri hesaplanmıştır.

2.2.1. Temin Edilen Polimer Taneciklerin Temizlenmesi

Polipropilen masterbatch ürünleri, boru yapımında kullanılan ve geridönüşümlü olan malzemeler arasından seçilmiştir. Polimerler, içerisinde kullanılan dolgu ve pigment türleri ile yoğunlukları dikkate alınarak 7 ayrı gruba sınıflandırılmıştır. Poli1-Poli7 şeklinde sınıflandırılan polimerler tanecik formunda ıslak yöntemle yıkanarak temizlenmiştir. Su ve etil alkol ile yıkanan polimerler, kurutma sıcaklığı Tg sıcaklığının altında olacak şekilde etüvde kurutulmuştur.

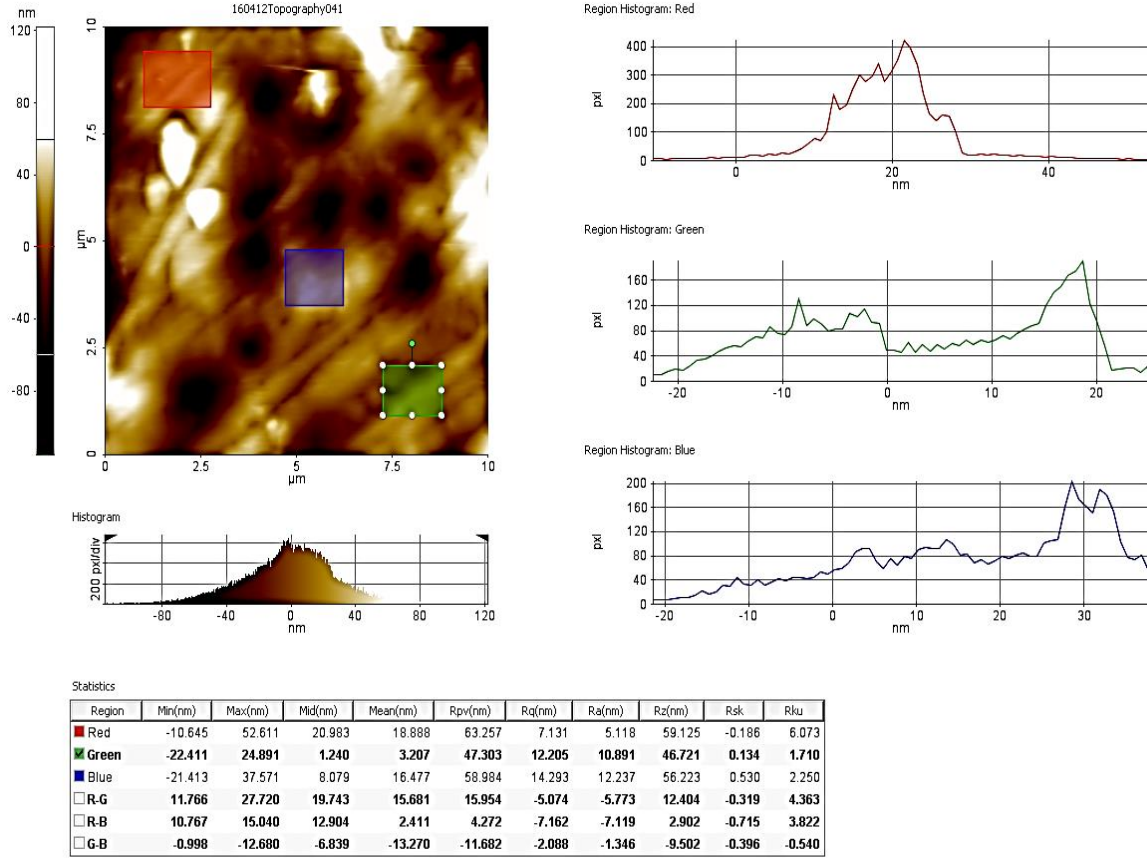
2.2.2. Temizlenmiş Polimer Malzemelerin Yüzey Topoğrafisinin Elde Edilmesi

Temizlenmiş polimer malzemelerin yüzey topoğrafisi, AFM kullanılarak elde edilmiştir. Topoğrafi ölçümleri, tekrarlanabilirlik açısından 5 rastgele seçilmiş tanecik numunesi kullanılarak 10 farklı noktada, 45 µm x 45 µm alan ila 1 µm x 1 µm alanlık bölgelerde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla temassız mod (NCLR) AFM ucu kullanılmış ve taramalar, numuneye bağlı olarak 1 Hz veya daha düşük hızlarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler bir sonraki basamakta yüzey karakterizasyonu ve pürüzlülük karakterizasyonu aşamalarında kullanılmıştır.

2.2.3. Yüzey Pürüzlülük Analizleri

Polimer taneciklerden elde edilen topoğrafi ve ilişik veriler (faz, hata ve lateral kuvvet), AFM yazılımına ait XEI yüzey pürüzlülük analizleri bölgesel (alan) ve çizgisel olarak

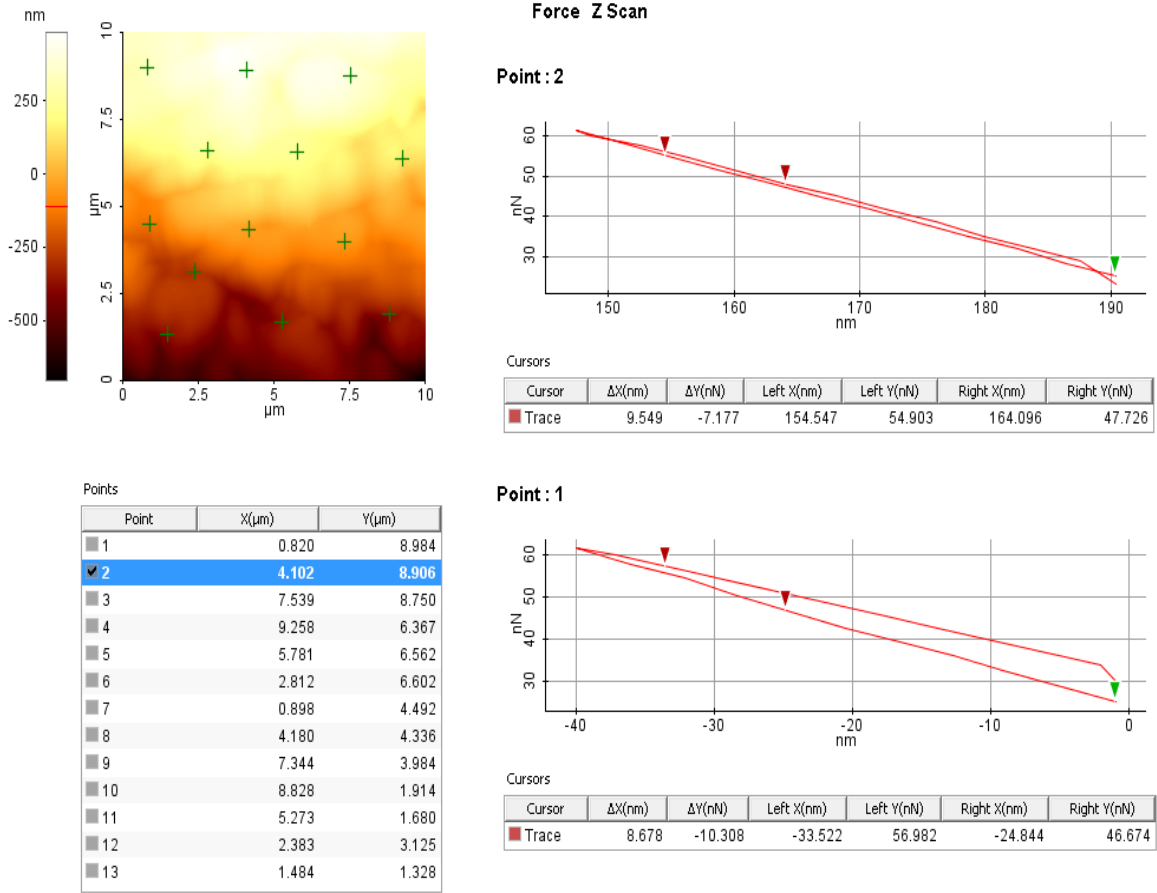
gerçekleştirmiş ve istatistiki olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca tanecik analizi de yapılarak polimerler karakterize edilmiştir



Şekil 2.11 XEI yazılımı ile yüzey pürüzlülük analizleri (örnek).

2.2.4. Nanoindentation Çalışmaları

Çalışmanın bu basamağında ise, nano-indentasyon işlemi ile polimerlerin elastik davranışları karakterize edilmiştir. Bu amaçla numunelede, $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 'lik alanda rastgele seçilmiş 10 noktada, farklı dalma mesafelerinde ve dalma kuvvetlerinde indentasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.12). Alanlar her bir tanecik için 5 farklı bölgede belirlenmiştir. Her bir polimer için toplamda rastgele seçilmiş 5 numunede indentasyon gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.12 Nanoindentasyon işlemi ve elde edilen F-z eğrileri (örnek).

2.2.5. Elastik Davranışın İncelenmesi

İndentasyon işlemi sonucunda elde edilen F-z eğrileri kullanılarak elastik bölge belirlenmiştir. Elastik bölge F-z eğrilerinde doğrusal olan bölgedir. Bu bölgede (nN) cinsinden uygulanan kuvvet ve (nm) cinsinden yerdeğiştirme verileri dikkate alınarak Young's Modülü hesaplanmıştır. Konik uçlu AFM yay için Hertz indentasyon modeli aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$F = \frac{E_{etkin}}{1-\vartheta} \frac{2 \tan \alpha}{\pi} \delta^2$$

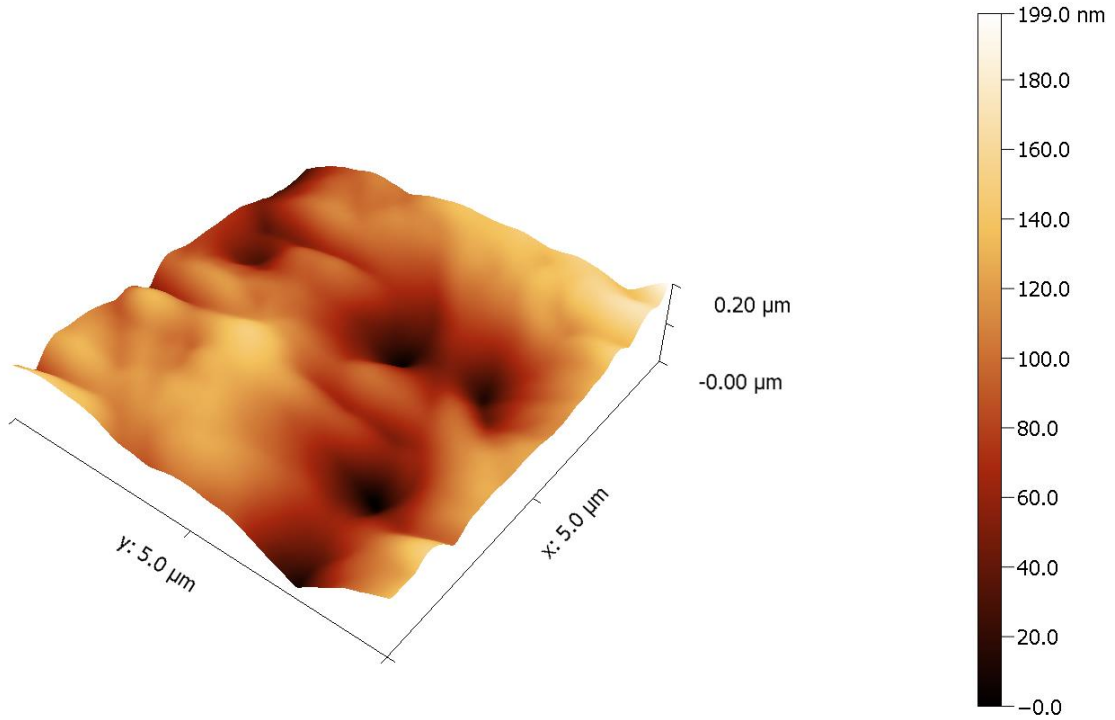
Burada E_{etkin} , ölçülen Young's Modülü, ϑ , malzeme için Poisson oranı (0.45), α , AFM ucunun tipik yarı tepe açısı (20°), δ , indentasyon derinliği ve F , nN cinsinden uygulanan kuvvettir. Bu işlemin ardından farklı bölgelerden alınan ölçümlerden belirlenen Young Modülü değerleri istatistiki olarak değerlendirilmiştir.

3. BULGULAR

3.1. Polimer Yüzeylerinin Topoğrafik Ve Tanecik Dağılımı Açısından Karakterizasyonu

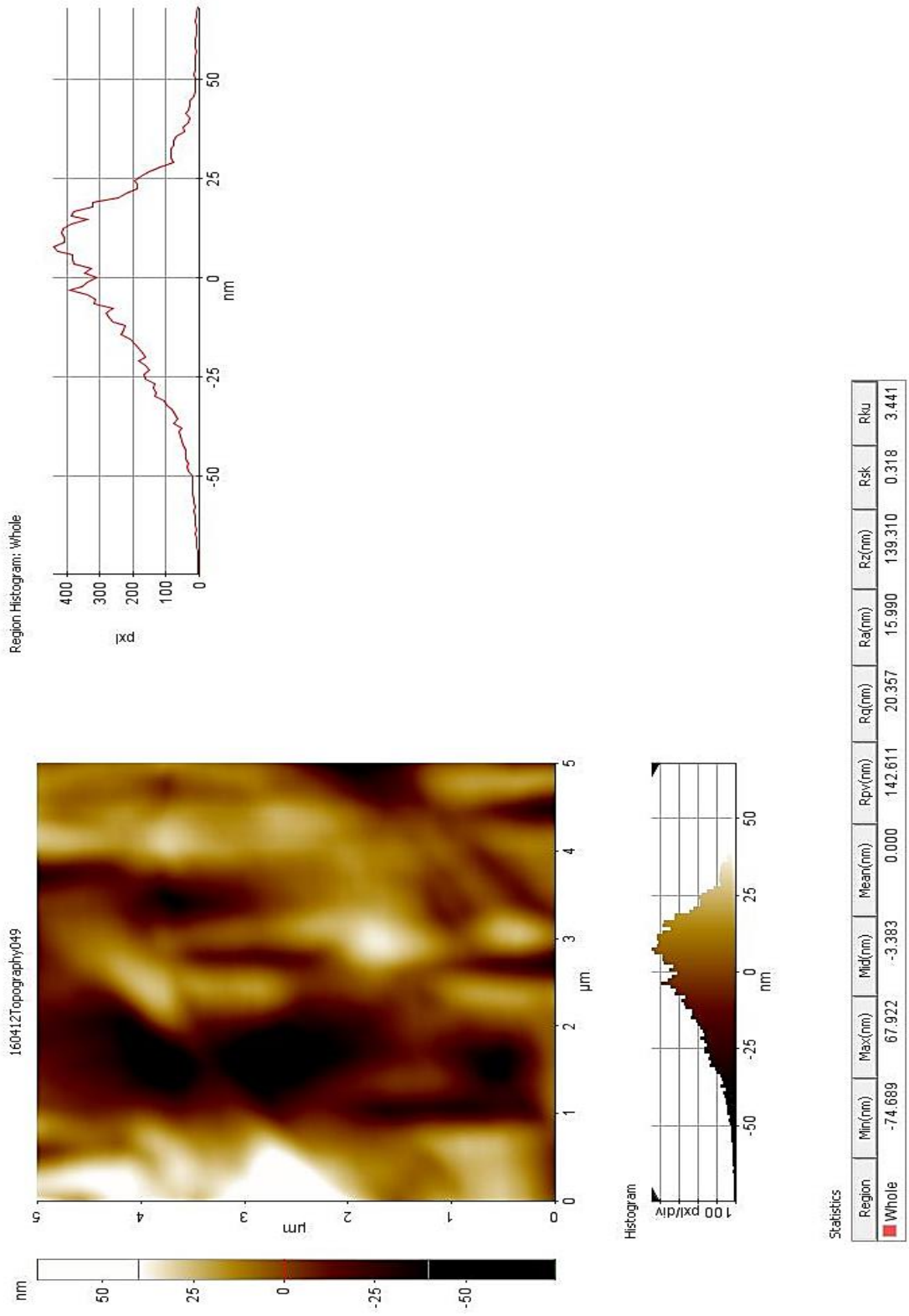
3.1.1. POLİ – 1

POLİ – 1'e ait AFM görüntüleri Şekil 3.1'de verilmiştir. Polimer1, doğrusal polimerin kristal özelliklerini göstermektedir. Ayrıca amorf bölgelerin oldukça az olduğu ve yapısal boşlukların ise minimal olduğu görülebilir. Ekstrüzyon işlemi sırasında kristal yapıların yönlendiği ancak vida hareketleri neticesinde yapıya çapraz yönde kristallenmenin olduğu da gözlenmektedir. Örnek olarak verilen topoğrafik haritada 200 nm maksimumda yükseltilerin olduğu, ayrıca polimerin oldukça düzgün bir yüzeye sahip olduğu da söylenebilir.



Şekil 3.1. POLİ – 1 için topoğrafî örneği.

Polimerin yüzey pürüzlülük ve tanecik analiz sonuçları ise Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te verilmiştir.

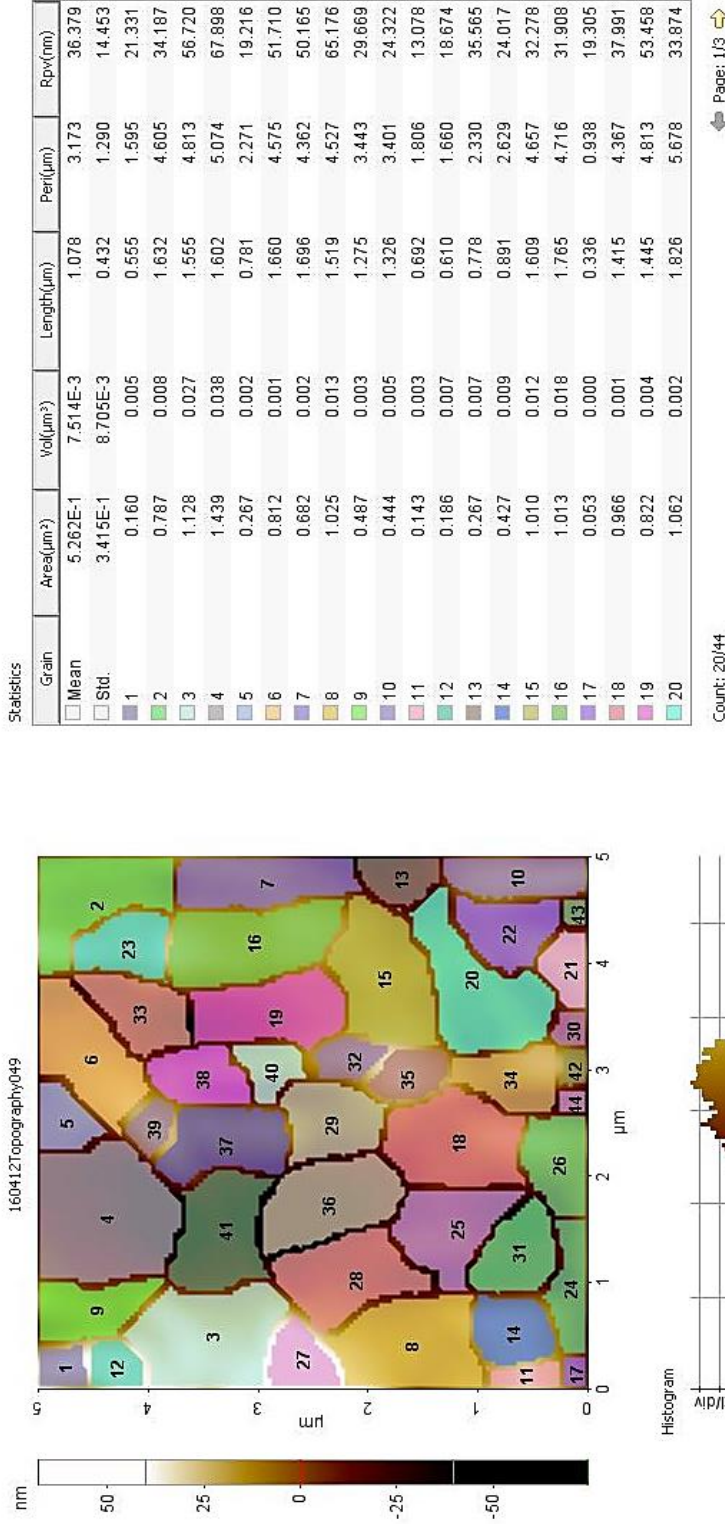


Şekil 3.2. POLİ – 1 için yüzey pürüzlülük analizi (örnek).

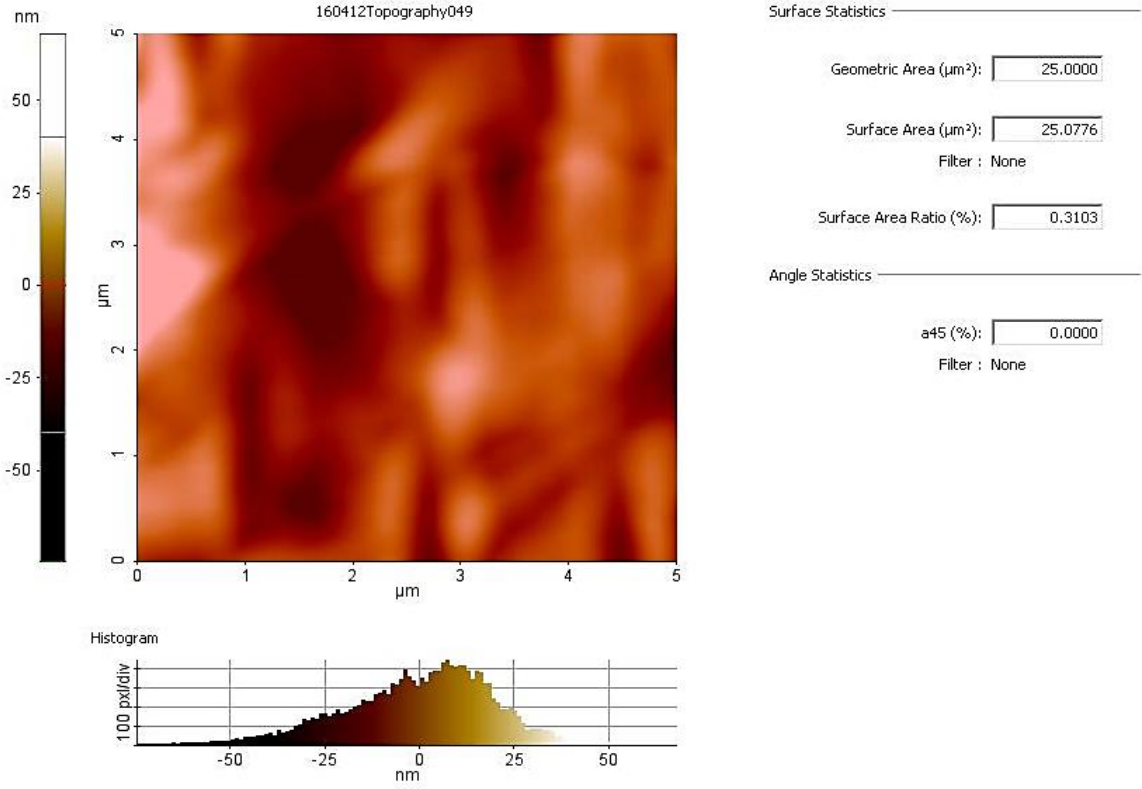
POLİ – 1 için gerçekleştirilen yüzey pürüzlülük analizlerinde Rpv (tepe-çukur arası yükseklik farkı- maksimum), Rq (RMS pürüzlülük ortalaması) ve Ra (Ortalama pürüzlülük) değerleri dikkate alınmıştır. Polimer1 için Rpv 136.7±4.8 nm, Rq 21.3±2.1 nm ve Ra 16.3±1.2 nm olarak belirlenmiştir. Rpv değeri malzemenin işleme sırasında değişen kaba yükseklik farkını verirken RMS pürüzlülük değeri, yapı üzerindeki kristal yapıların (veya mevcutsa pigment vb. küçük yapıların) oluşturduğu yükseklik farkını vermektedir. Polimer yüzeyindeki yapıların 20 nm civarında olduğu söylenebilir.

Şekil 3.3'te verilmiş olan tanecik analiz sonuçlarına göre, PP kristallenmesi yaklaşık $1\mu\text{m}^2$ altında özellikle de $0.5\mu\text{m}^2$ veya daha düşük taneciklerden oluşmuştur. $0.5\mu\text{m}^2$ ve daha düşük yüzey alanına sahip tanecikler, toplam taneciklerin %50'sinden fazlasını oluşturmaktadır. Taneciklerin ortalama hacimleri $0.05\mu\text{m}^3$ 'ten küçüktür ve tekli dağılım göstermiştir.

Son olarak, incelenen malzemenin toplam yüzey alanı dikkate alınmıştır. Bu değer yüzey şekilleri ile birlikte malzemenin ortaya koyduğu toplam yüzey alanı/tarama yüzey alanı oranı şeklinde hesaplanmaktadır. Diğer polimerler için bu işlem aynı şekilde gerçekleştirildiğinden, yalnızca bir adet örnek Şekil 3.4'te verilmiştir. Elde edilen alan oranı %0.30'dur ve malzemenin oldukça düz bir yüzey oluşturacak şekilde kristallenmiş olduğunun da bir göstergesidir.



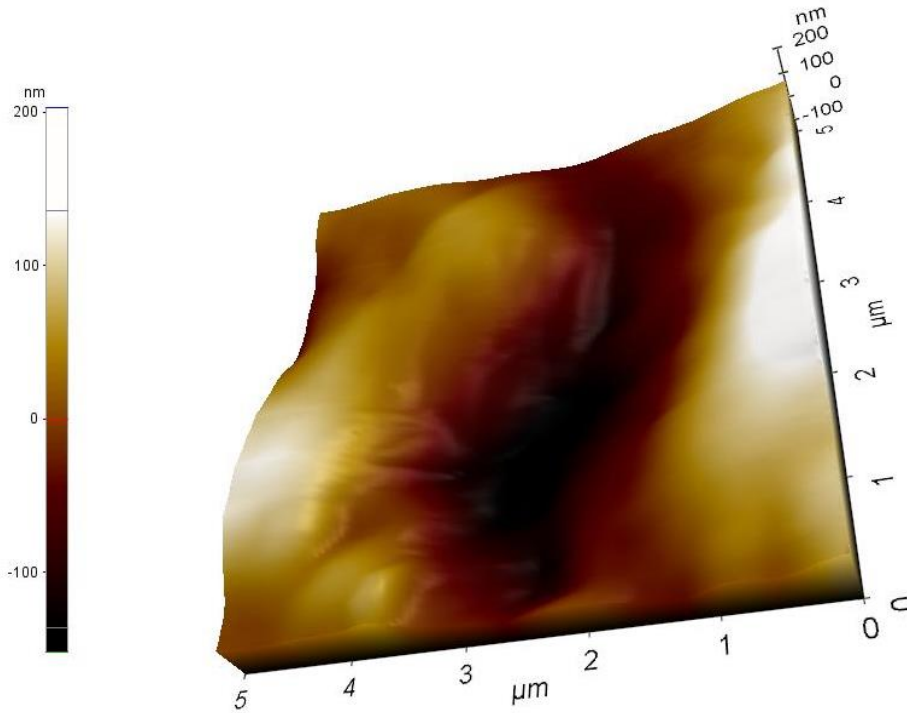
Şekil 3.3. POLİ – 1 için tanecik analizi (örnek).



Şekil 3.4. POLİ – 1'e ait yüzey alanı analizi.

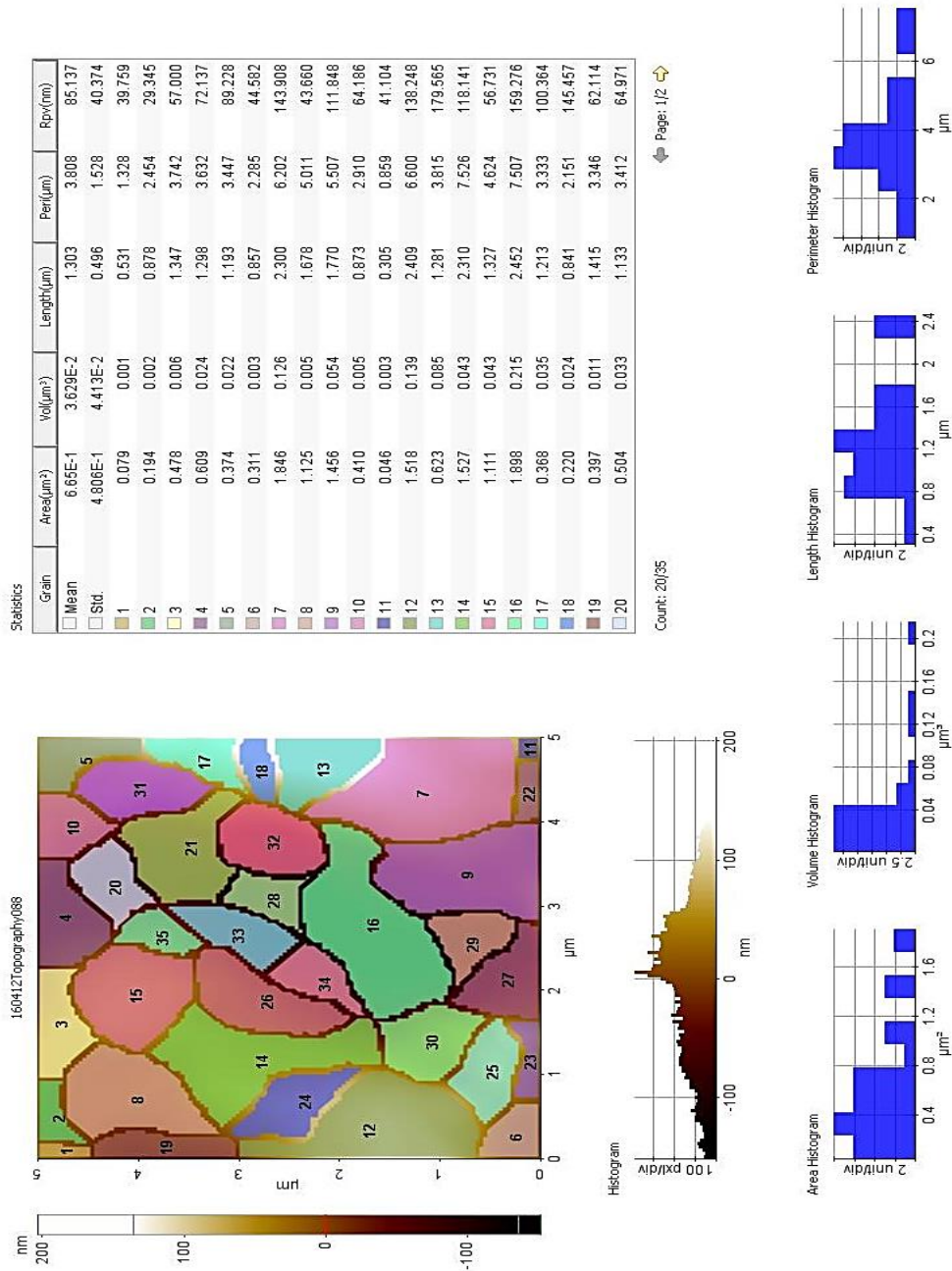
3.1.2. POLİ – 2

POLİ – 2 için topoğrafi analizleri Şekil 3.5-3.7 arasında verilmiştir.



Şekil 3.5. POLİ – 2 için topoğrafi örneği.

POLİ – 2, makro yüzey pürüzlülüğü açısından yüksek ancak mikro pürüzlülük açısından düşük bir yapı göstermiştir (Şekil 3.5). Bu polimer için yapılan yüzey pürüzlülük analizleri Rpv 357.3±3.2 nm, Rq 72.1±2.3 nm ve Ra 55.9±1.3 nm değerlerini vermiştir. Polimer için elde edilen %0.89'lük yüzey alanı ise, yüzeydeki taneciklerin düşük sayıda olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde, PP yüzey için tanecik analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6). Tanecik analizi sonucu 3 farklı büyüklükte yoğunlaşmış tanecik dağılımı gözlenmektedir. Diğer polimerler gibi, yüzey alanı 0.4 µm² civarında yoğunlaşmış tanecik dağılımı mevcutken, ayrıca 1.5 ve 1.7 µm² civarında yüksek yüzey alanlı tanecikler de mevcuttur.

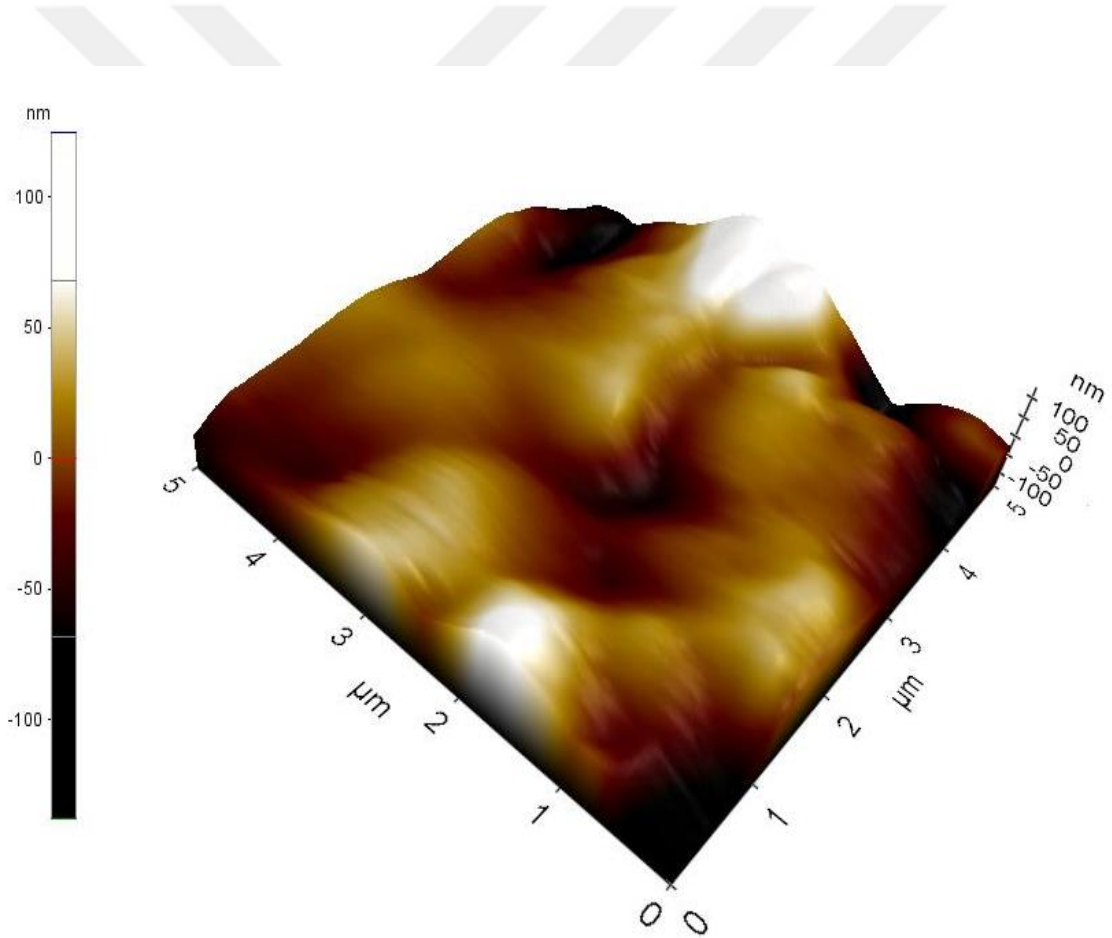


Şekil 3.6. POLİ – 2 tanecik analizi.

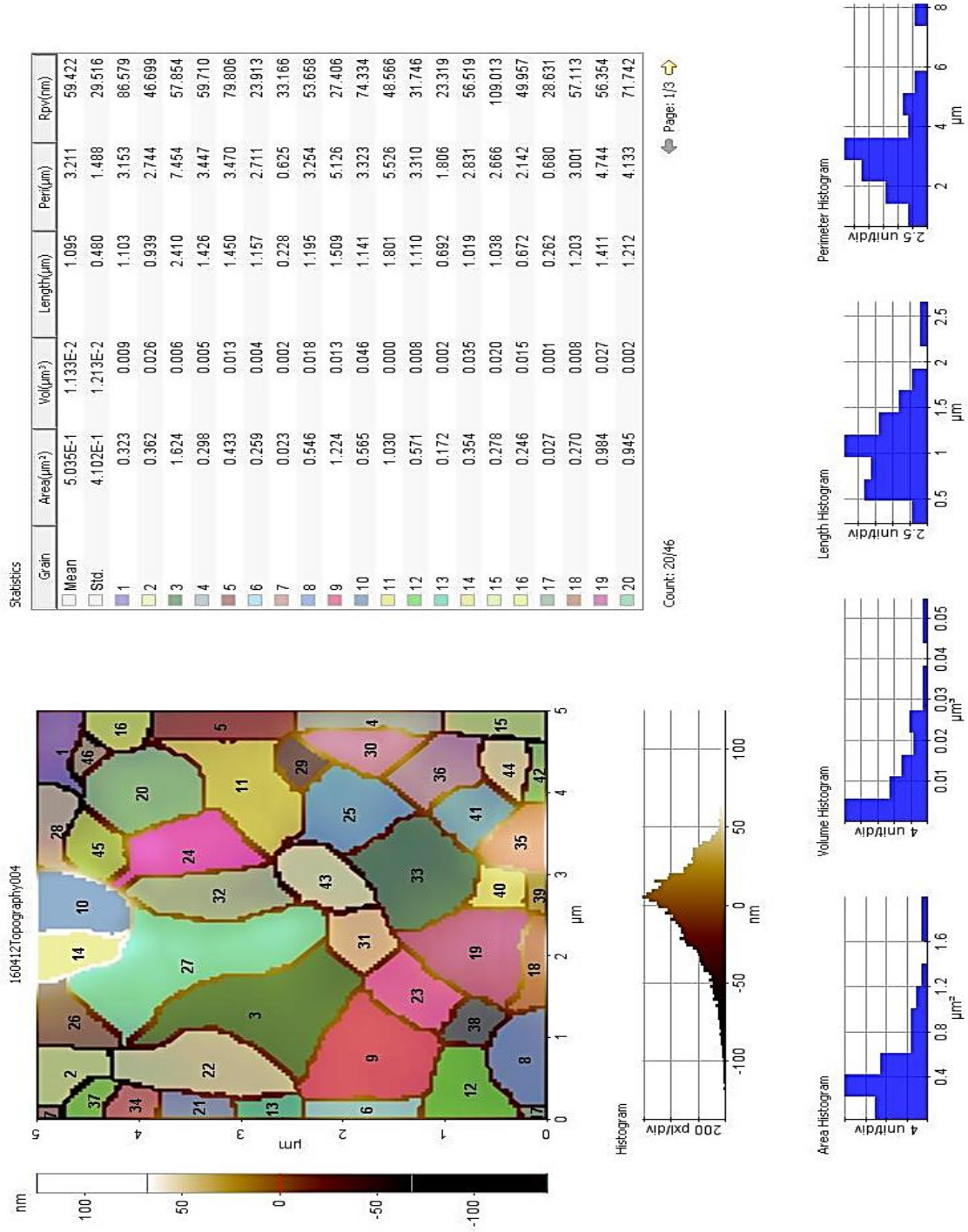
Hacimsel olarak tanecikler, diğer polimerlerde olduğu gibi $0.04 \mu\text{m}^3$ civarında dağılım göstermiştir.

3.1.3. POLİ – 3

POLİ – 3, içerisinde kırmızı pigment içeren bir geridönüşüm PP'dir. Yapısal olarak POLİ – 6'ten daha düşük profilli yükseltilere sahip ancak tanecik çapları nispeten daha küçük olan bir kristallenme göstermektedir (Şekil 3.7). Rpv değeri 263.7 ± 3.5 nm olan bu polimerde, Rq değeri 35.2 ± 2.2 nm ve Ra değeri 25.1 ± 2.1 nm olarak belirlenmiştir. Bu polimerde kristal taneciklerinin boyutları, Poli-1'den büyük ancak diğer polimerlerden düşük çıkmıştır. Ayrıca Rpv değerinin nispeten düşük olması, Tg geçişinin polimerin relakse olmasına yetecek sürede gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.7. POLİ – 3 topoğrafik analizi.

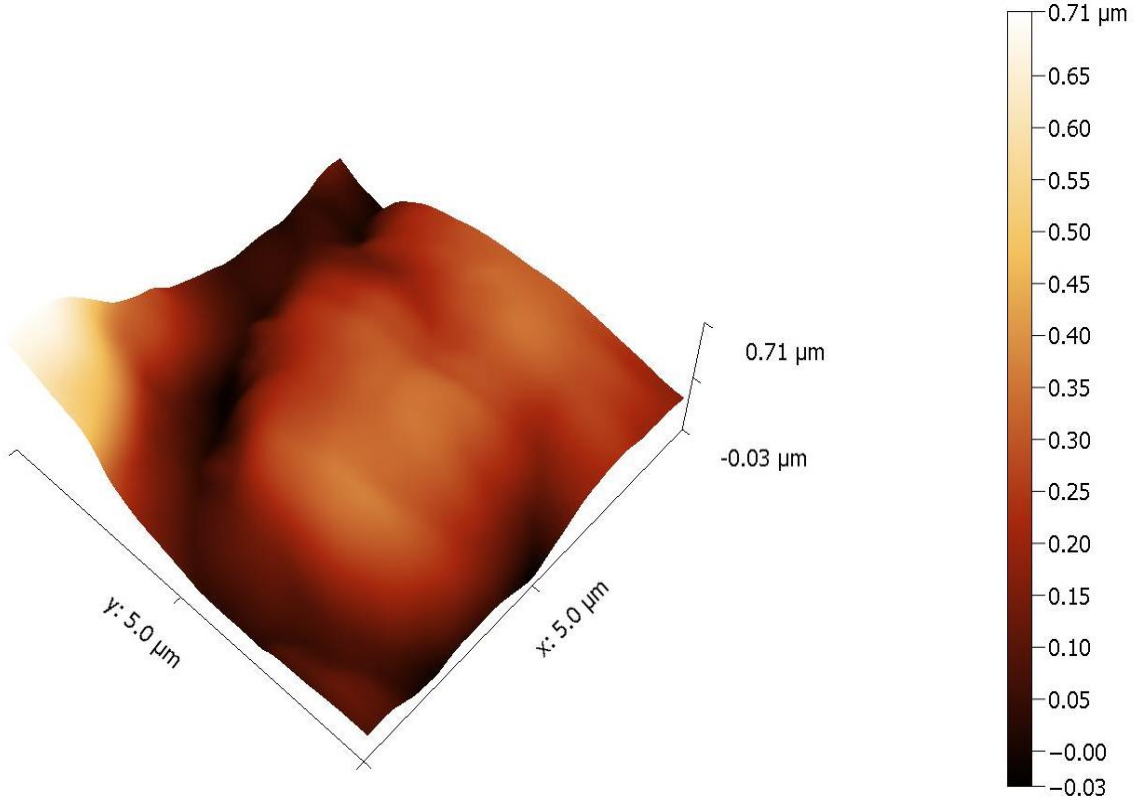


Şekil 3.8. POLI – 3 tanecik analizi.

Tanecik analizi ise $0.4 \mu\text{m}^2$ alana sahip taneciklerin yoğun olduğu (diğer PP örneklerinde olduğu gibi) ve $0.01 \mu\text{m}^3$ 'ten daha düşük hacimde tanecik yapılarının olduğunu göstermiştir. Tanecik dağılımında $1.8 \mu\text{m}^2$ alana sahip tanecik oluşumları olsa da, genel dağılım diğer PP örnekleri ile uyumludur. Ayrıca, %0.56'lık yüzey alanı oranı, polimer yüzeyinin oldukça düz olduğunu da göstermiştir.

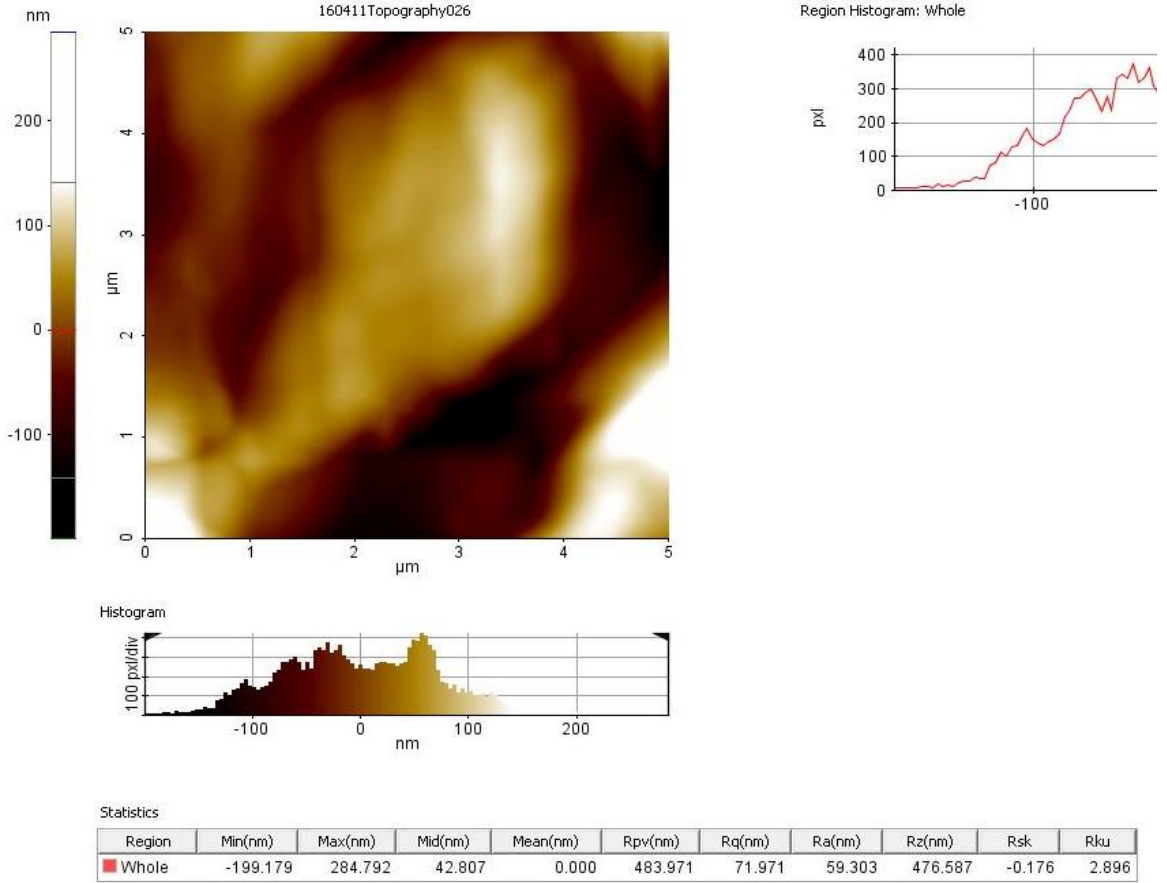
3.1.4. POLİ – 4

POLİ – 4 için topoğrafi analizleri Şekil 3.9-3.11 arasında verilmiştir.



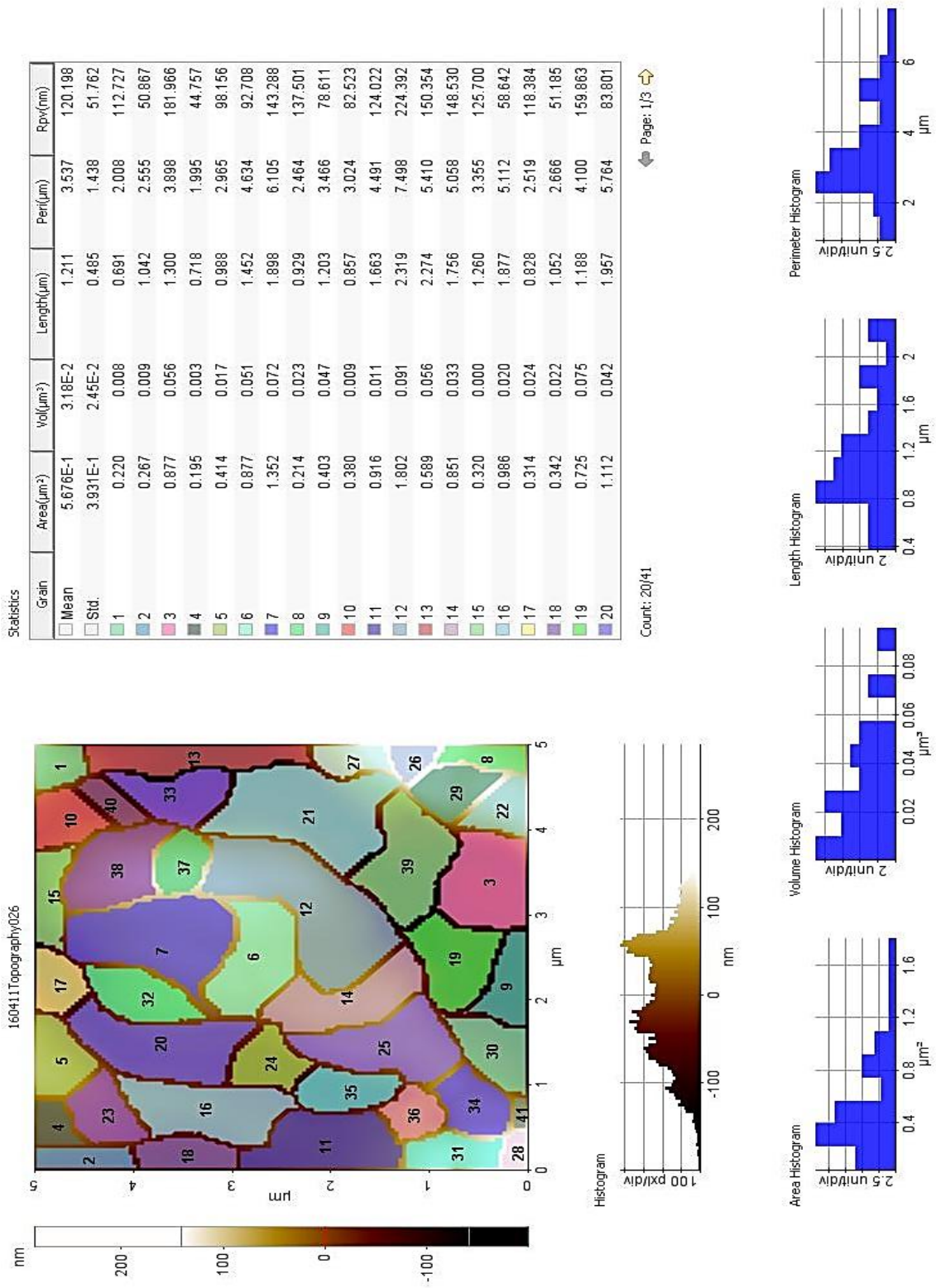
Şekil 3.9 POLİ – 4 için topoğrafi örneği.

POLİ – 4, geri dönüşümlü polimer olmasına rağmen pigment durumu ve kalitesi açısından POLİ – 1'e oranla daha düşük yoğunluklu bir PP'dir. Topoğrafisi incelendiğinde, yüzeyin POLİ – 1'e oranla daha büyük birikimler içerdiği ve kristallenmenin daha amorf olduğu görülebilir. Polimer üzerinde yönlenmiş bir kristal formasyonu gözlenmemektedir.



Şekil 3.10. POLİ – 4 için yüzey pürüzlülük analizi örneği.

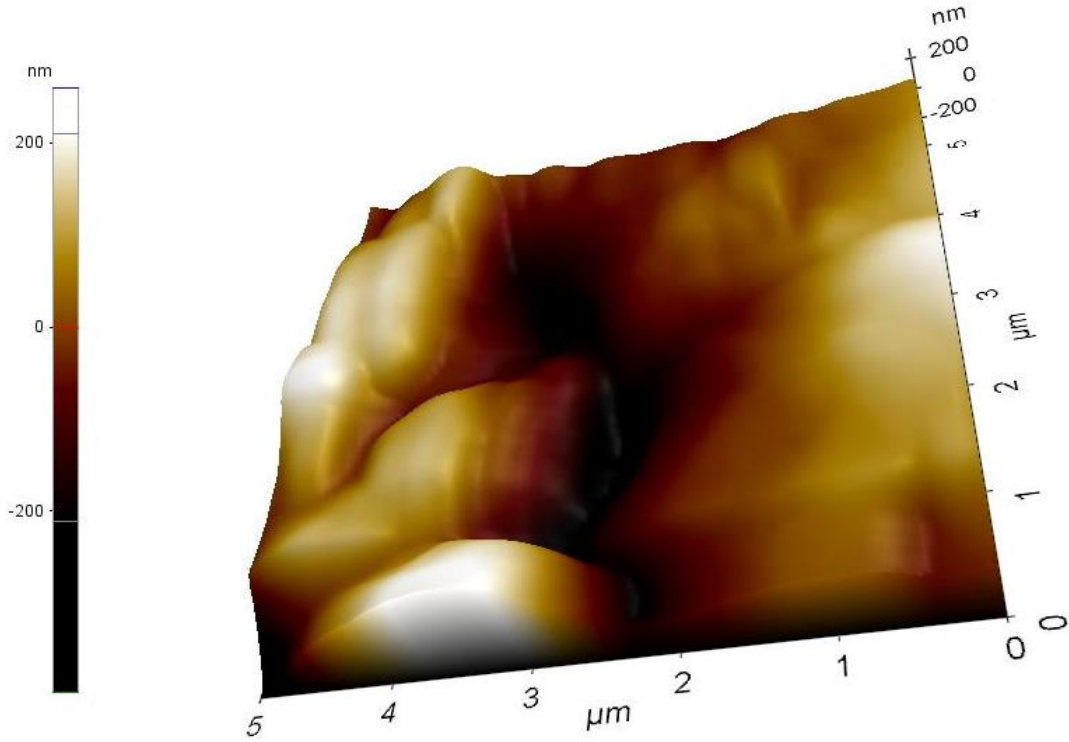
Bu polimer için Rpv değeri 452.4 ± 8.7 nm çıkarken, Rq değeri 78.7 ± 5.1 ve Ra değeri 61.4 ± 2.7 nm olarak bulunmuştur. Polimerin işlem sırasında da büyük tanecikler oluşturacak şekilde kristallendiği ve ekstrüzyon sonrası yüzeydeki ortalama şekil büyüklüklerinin (kristal taneciklerine bağlı olarak) POLİ – 1'e oranla 4 kata yakın büyük olduğu gözlenmiştir. Tanecik analizleri ise (Şekil 3.11) $0.4 \mu\text{m}^2$ civarında yoğunlaşmış tanecik alanı ve $0.02 - 0.01 \mu\text{m}^3$ hacimlerinde yoğunlaşmış hacim dağılımı vermiştir. Kristal taneciklerinin dağılımı POLİ – 1'e oranla daha geniştir (Şekil 3.11 histogramlara bakınız). Yüzey alanı oranının ise %2.03 olduğu bulunmuştur. Bu durum POLİ – 4'ün, POLİ – 1'e oranla daha pürüzlü bir yüzeye sahip olduğunu göstermiştir.



Şekil 3.11. POLİ – 4 için tanecik analizi.

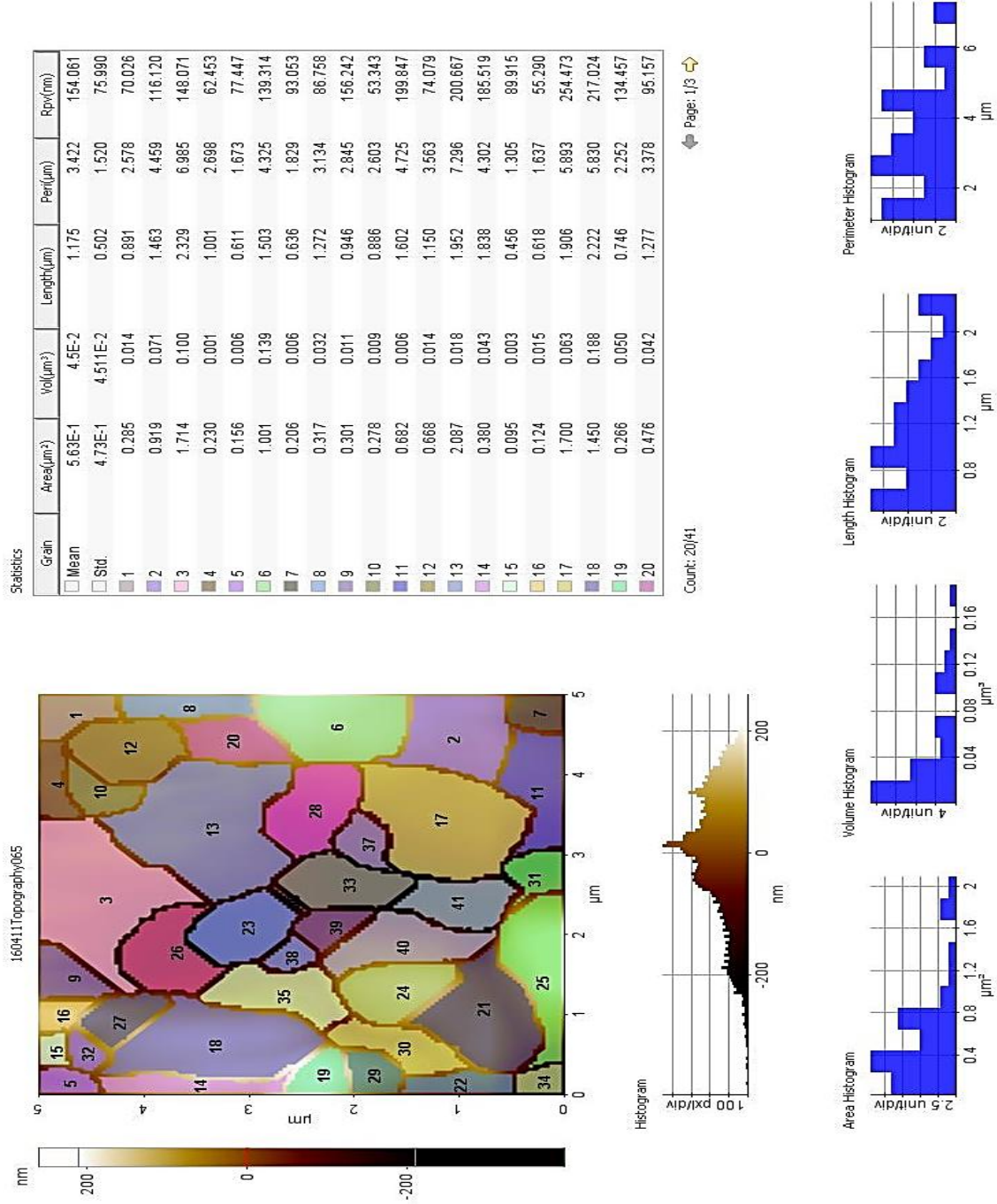
3.1.5. POLİ – 5

POLİ – 5'in oluşturduğu geniş tanecikler Şekil 3.12'de görülmektedir. Beklendiği üzere malzeme üzerinde küçük boyutlu oluşumlar (pigment kusması gibi) yoktur. Yüzey pürüzlülük analizlerinde maksimum yükseklik farkı (Rpv) 657.4 ± 5.9 nm, RMS pürüzlülük ve ortalama pürüzlülük değeri ise (Rq ve Ra) sırasıyla 110.5 ± 4.1 nm ve 84.4 ± 4.3 nm olarak bulunmuştur. POLİ – 5, kristal tanecik büyüklükleri en yüksek olan polimerlerden birisidir. Ayrıca bu geniş tanecikli yapıdan dolayı yüzey alanı oranı en yüksek olan polimer de %4.28 ile POLİ – 5 olmuştur.



Şekil 3.12. POLİ – 5 Yüzey topoğrafisi.

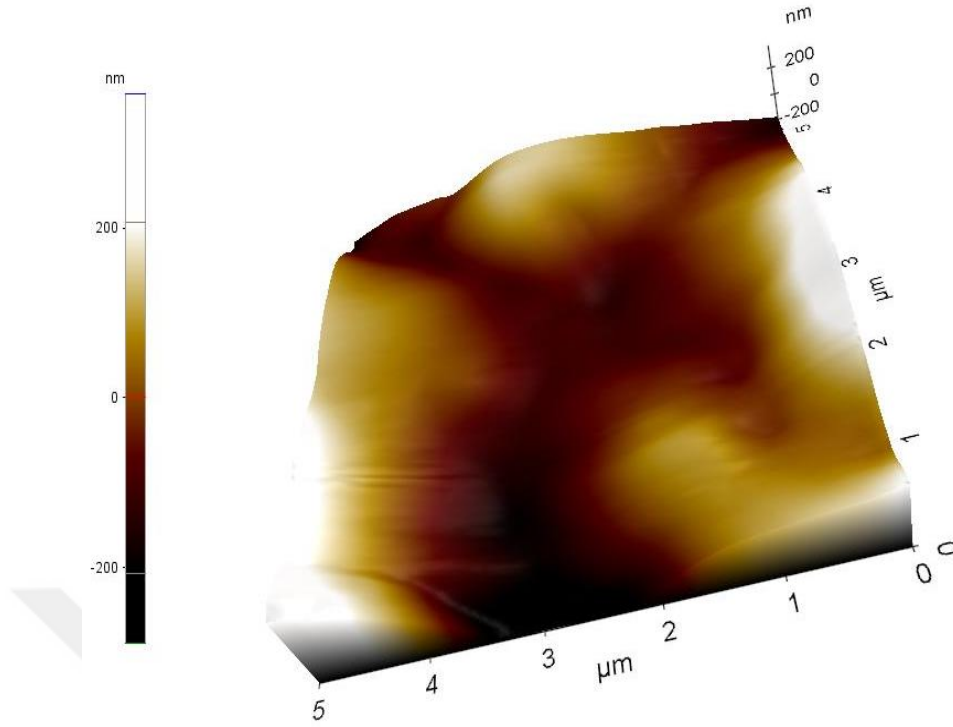
Bu durum tanecik analizlerinde de gözlenmektedir (Şekil 3.13). Tanecik yüzey alanları $0.4 \mu\text{m}^2$ ve $0.8 \mu\text{m}^2$ 'lik iki genel boyut dağılımına sahiptir. Ayrıca geniş tanecikler de mevcuttur. Hacimsel olarak üç farklı boyut dağılımında tanecikler mevcuttur. Taneciklerin çoğunluğu $0.04 \mu\text{m}^3$ hacimde iken diğer yığılma $0.08 \mu\text{m}^3$ bölgesindedir.



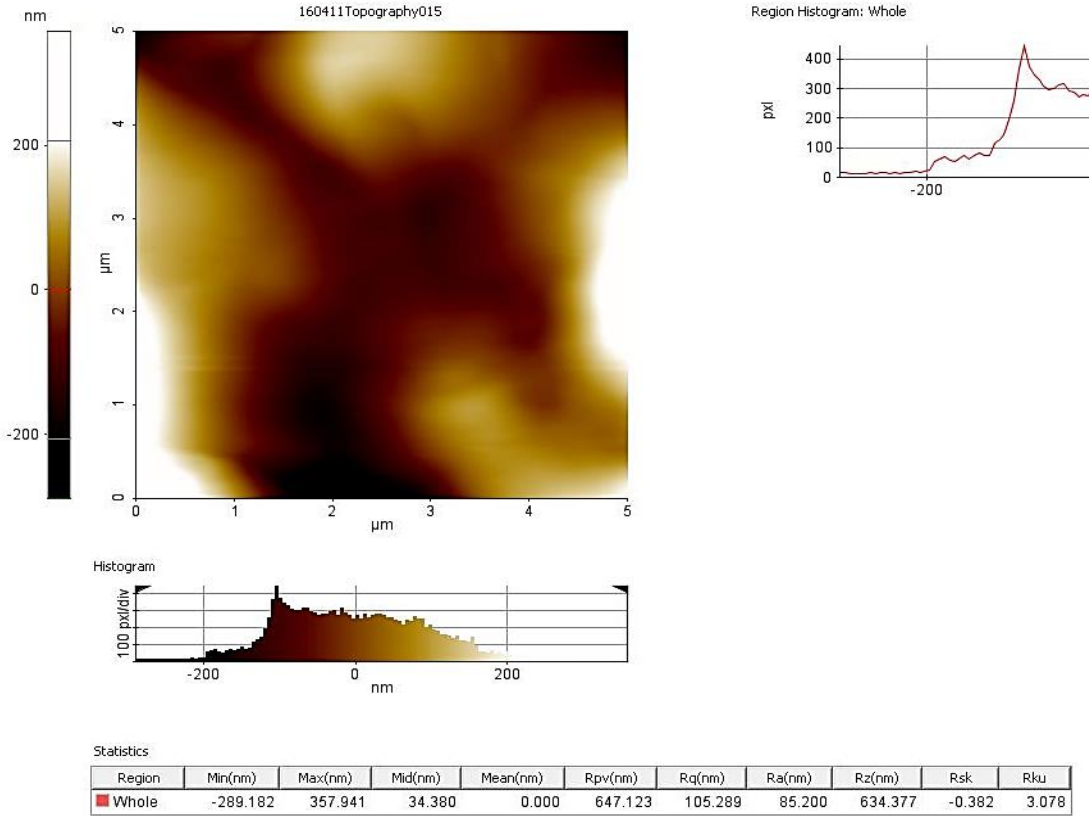
Şekil 3.13 POLİ – 5 tanecik analizi.

3.1.6. POLİ – 6

POLİ – 6 yüzey görünümü açısından daha az tanecikli yapı ortaya koymaktadır. Ancak maksimum yüzey şekli ile minimum derinlik arasındaki mesafe (Rpv) 654.4 ± 2.7 nm olarak bulunmuştur.

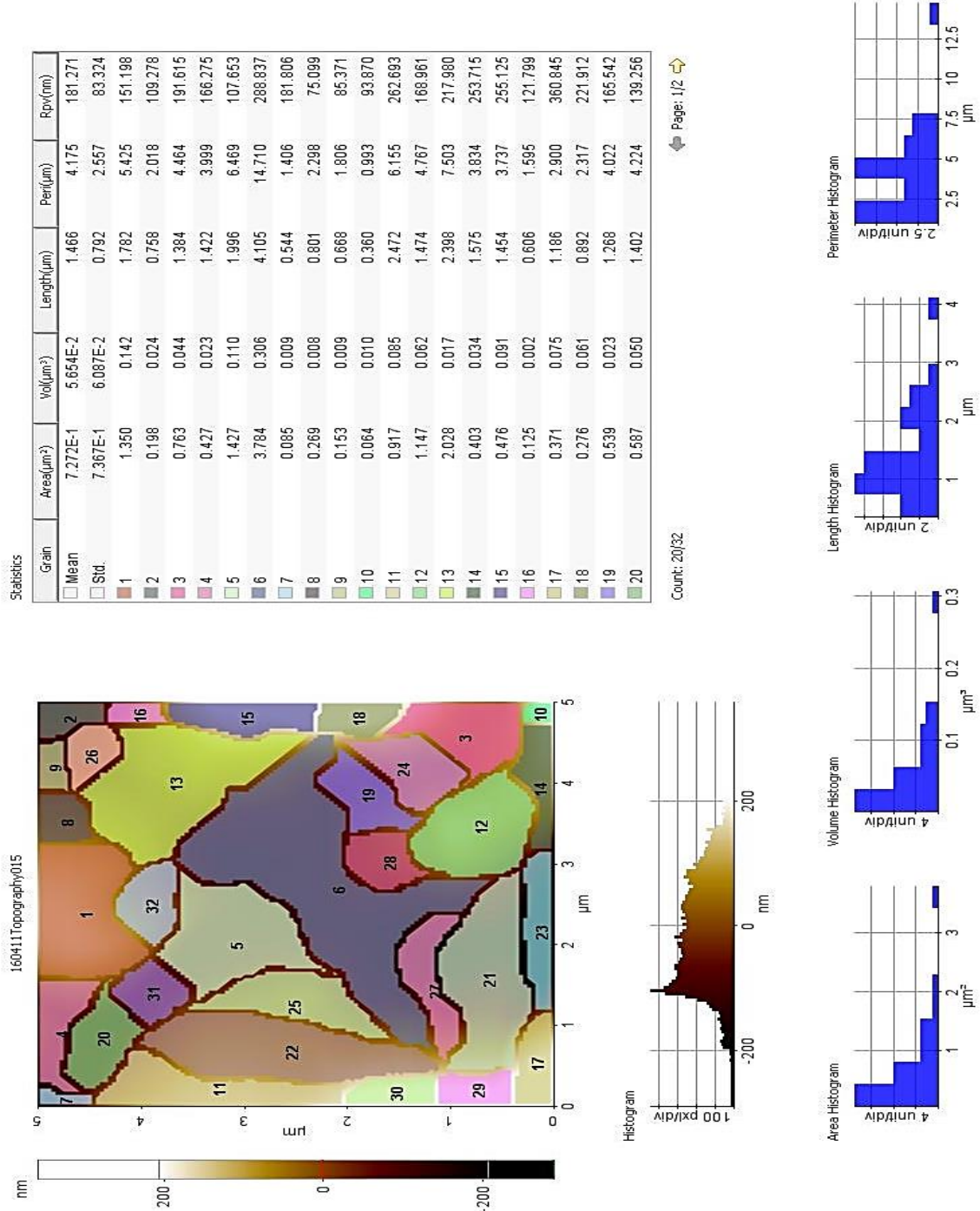


Şekil 3.14. POLİ – 6 Topoğrafi analizi.



Şekil 3.15. POLİ – 6 pürüzlülük analizleri.

Rq değerinin ise 104 ± 4.5 nm olarak belirlenmiş olması, polimer yüzeyinde kristal taneciklerinin geniş bir şekilde oluştuğu ve işleme sırasında da malzemenin yüzey pürüzlülüğünün pigment ve geri dönüşümlü PP malzemenin yapısından dolayı yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

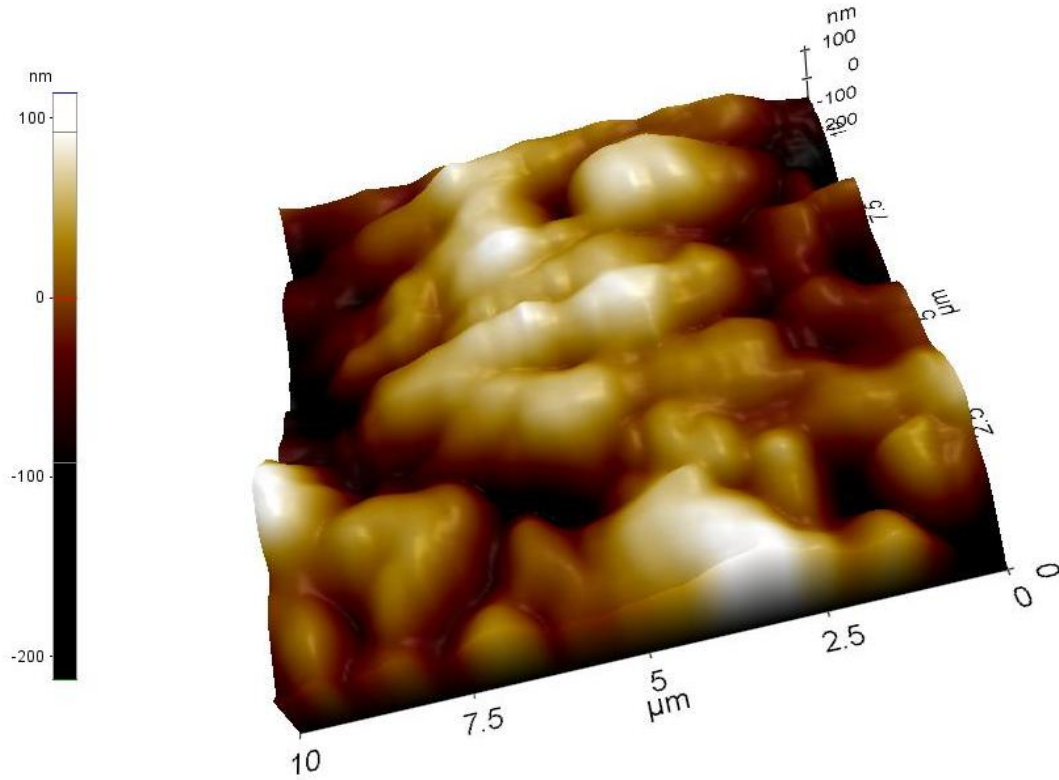


Şekil 3.16. POLI – 6 tanecik analizi.

POLİ – 6 için tanecik analizi, çoğunluğu $1\mu\text{m}^2$ 'nin altında (yaklaşık $0.5\mu\text{m}^2$) alana sahip olacak şekilde bir dağılıma sahip taneciklerin olduğunu göstermiştir. Ancak dağılımda $3\mu\text{m}^2$ yüzey alanına sahip tanecikler de mevcuttur. Bu durum, pigment içerikli bu polimerde camısı geçiş sıcaklığının (T_g) altına çabuk inildiğinin veya ekstrüzyon işleminde yeterli basıncın uygulanmadığının bir göstergesi olabilir. Genel olarak hacimsel dağılım diğer PP örneklerine uymaktadır. POLİ – 6 için elde edilen yüzey alanı oranı %2.59'dur. Bu değer, POLİ – 4'e yakın çıkmıştır.

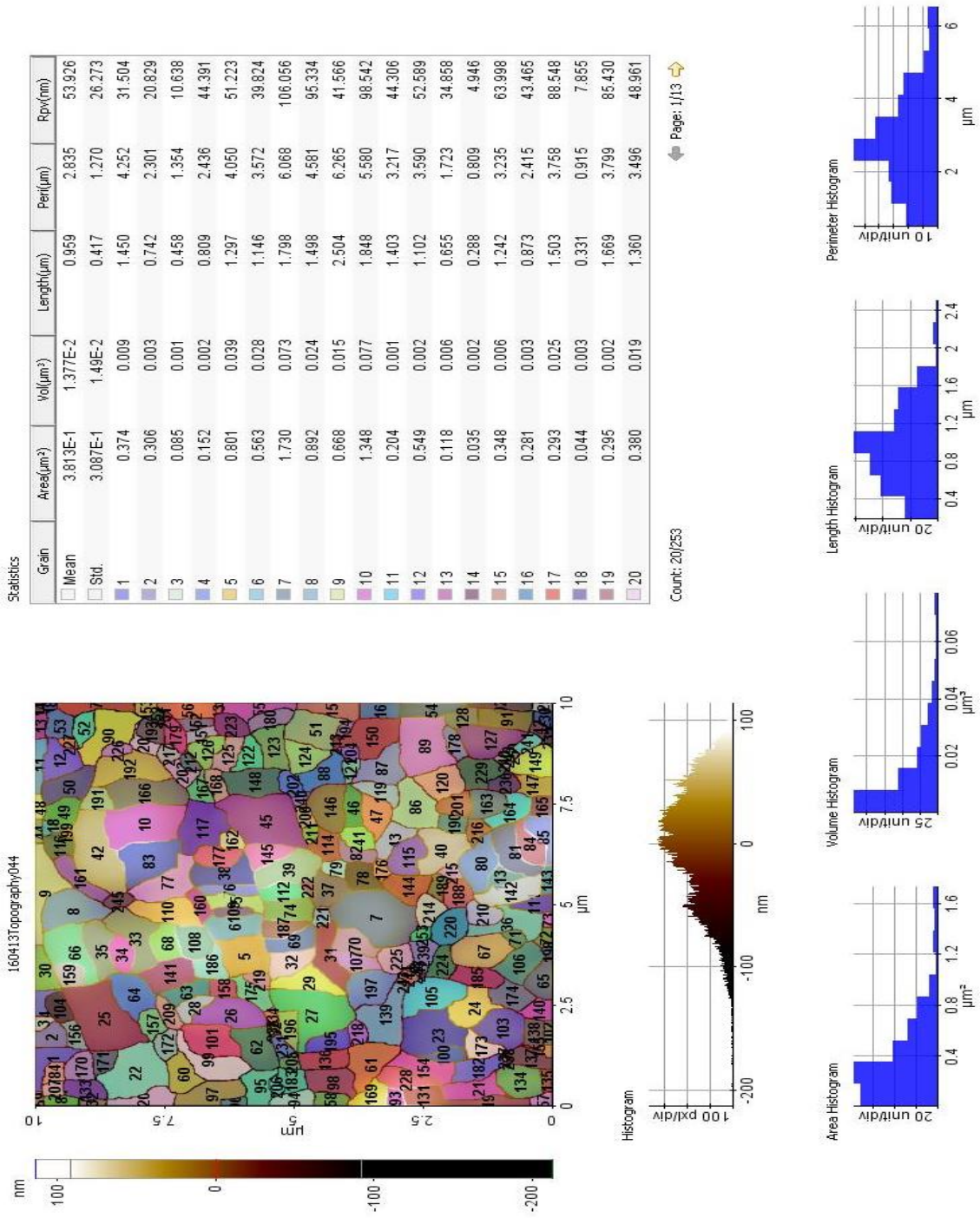
3.1.7. POLİ – 7

POLİ – 7, içeriğinde karbon siyahı içeren ve mekanik olarak yüksek dayanımlı borulların üretiminde kullanılan bir geri dönüşüm PP'dir. Diğer gruplardan farklı olarak bu polimerde taneciklerin küçük ve sık olduğu görülmektedir (Şekil 3.17). Ayrıca maksimum yükseklik farkı (R_{pv}) 378.3 ± 8.4 nm iken RMS ortalama pürüzlülük (R_q) 48.0 ± 2.2 nm ve ortalama pürüzlülük (R_a) 38.2 ± 2.1 nm olarak bulunmuştur. Taneciklerin nispeten yönlü olduğu topoğrafiden görülebilir. Bir diğer durum da, taneciklerin ortalama 48 nm boyutunda olmasına rağmen yüzey alanı oranının %0.58 çıkması, malzeme yüzeyinde boşlukların olmadığını göstermektedir.



Şekil 3.17. POLİ – 7 yüzey topografisi.

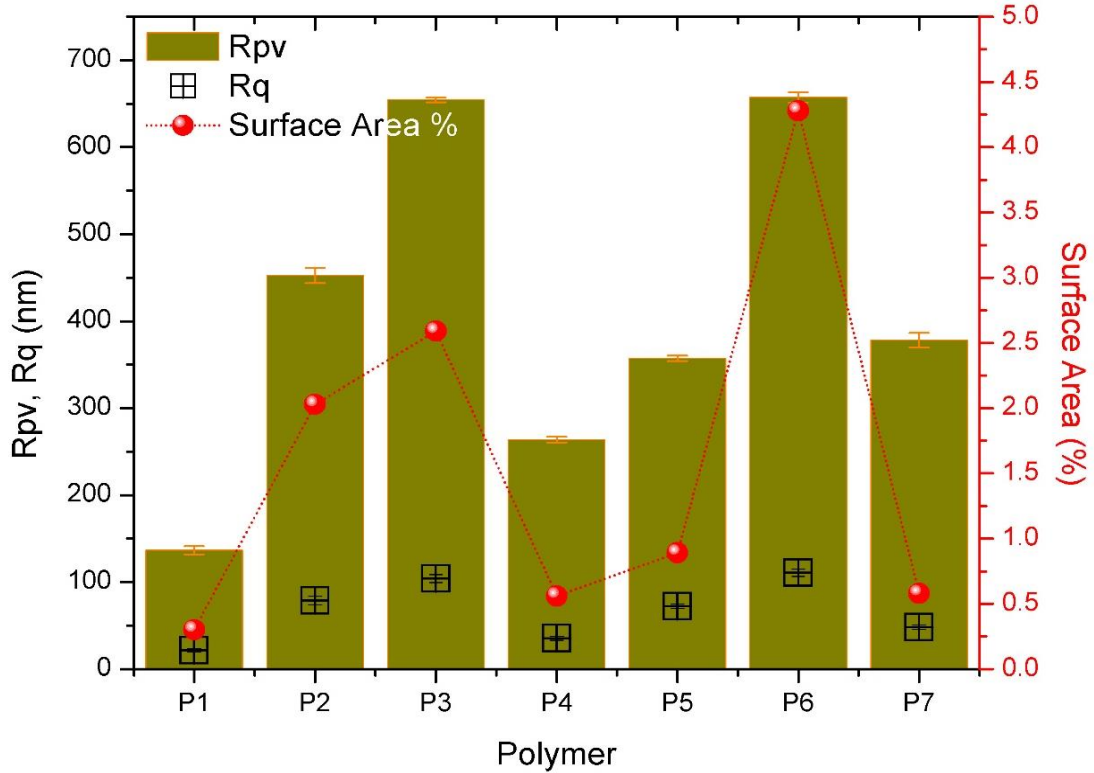
Tanecik analizi, taneciklerin yaklaşık uniform olduğunu ve yüzey alanına göre dağılımlarının $0.2 \mu\text{m}^2$ civarında yoğunlaştığı görülmektedir. Hacimsel olarak bakıldığında ise $0.02 \mu\text{m}^3$, ve daha küçük tanecik dağılımının yoğun olduğu görülmektedir. Bu durum, PP kristallenmesinin daha küçük paketler halinde olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 3.18. POLI – 7 tanecik analizi.

3.2. Polimerlerin Topoğrafik Karşılaştırılması

Polimerlerin yüzey alanları ile tepe-çukur maksimum yükseklik farkları ve RMS pürüzlülük değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 3.19’da verilmiştir. Görüldüğü üzere tanecik yapısı ile polimerlerin yüzey pürüzlülükleri arasında bir korelasyon mevcuttur. Ayrıca kristal taneciklerinin küçük olduğu durumda polimerin genel yüzey şekillerinin yüksekliği de düşük çıkmaktadır. POLİ-1 (P1) ve POLİ-4 (P4) ışık geçirgen yapıdadır ve çok düşük miktarda pigment içermektedir. POLİ-6 (P6) ve POLİ-7 (P7)’de ise karbon siyahı bulunmaktadır. Kırmızı pigment içeren PP masterbeç ürünü (P3), karbon siyahı ve titanyum içeren gri PP masterbeç ürününe (P6) yakın pürüzlülük değerine sahiptir. Karbon siyahı içeren ürün ise oldukça düzgün bir kristallenme göstererek, P1, P4 ve P5 ile yaklaşık aynı değerleri vermiştir.

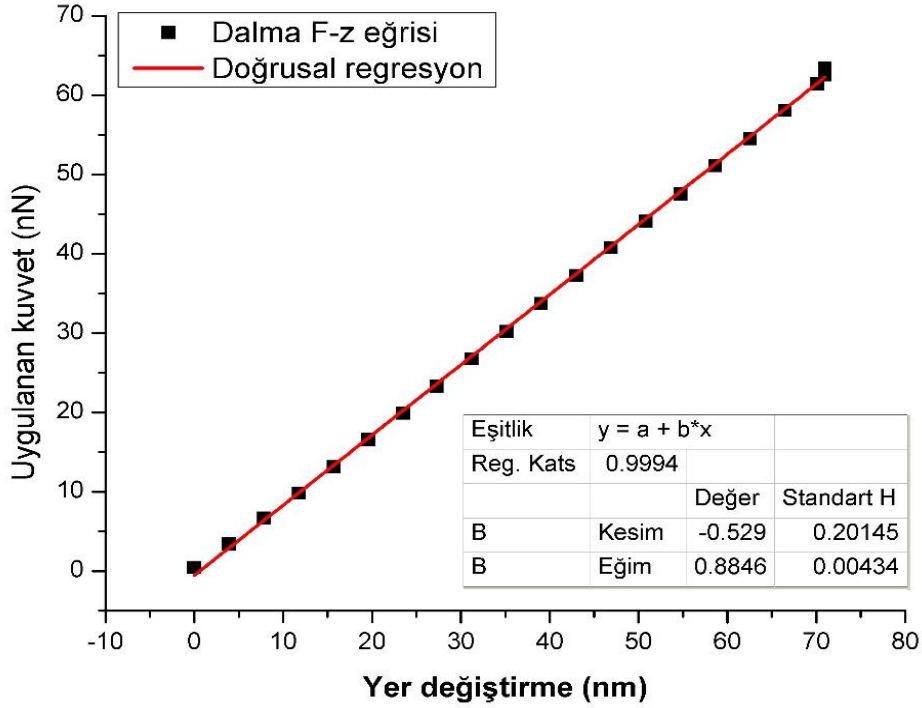


Şekil 3.19. Polimerlerin pürüzlülük ve yüzey analizi karşılaştırması.

3.3. Polimerlerin Mekanik Davranışlarının Karşılaştırılması

Polimerler ile gerçekleştirilen bir diğer çalışma, AFM ucunun bir delici (indenter) olarak kullanılması ile gerçekleştirilen delme deneyleridir. Bu çalışmada, AFM ucunun yüzeye dalması sırasında gerçekleşen kuvvet ölçümü (nN mertebesinde) ve dalma derinliği ölçümü

(nm mertebesinde) sonucu F-z eğrileri elde edilmiştir. F-z eğrilerine örnek Şekil 3.20’de verilmiştir. Dalma aşamasında (trace) F-z eğrisinin elastik deformasyon sırasındaki durumu 0.99 veya daha yüksek bir regresyon katsayısı ile doğrusal çıkmaktadır.



Şekil 3.20. F – z eğrilerinin doğrusal bölgesi (örnek olarak verilmiştir).

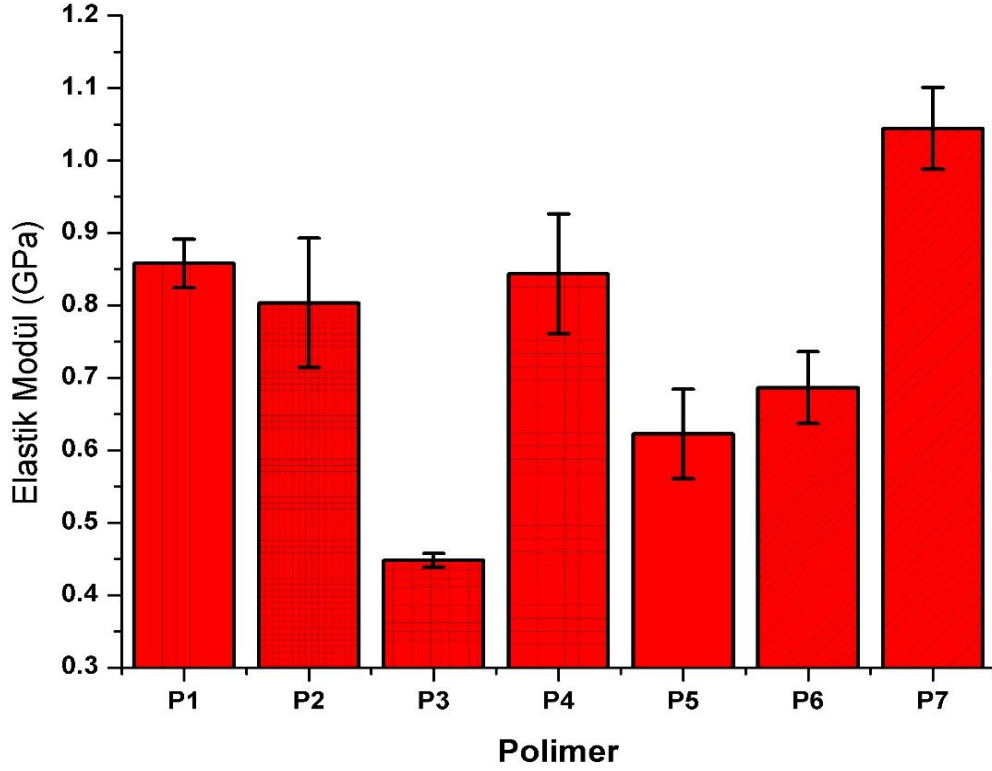
F-z eğrilerinden elde edilen veriler Hertz elastik indentasyon modeline uygulandığında, numuneye uygulanan kuvvete (nN) karşı yerdeğiştirme miktarının karesi grafiğinden malzemenin elastik modülü belirlenebilmektedir. Kullanılan modelde konik AFM ucunun açısı 40°, ve malzemenin Poisson katsayısı 0.42 olarak (PP için ortalama değer) alınmıştır. Bu değerler ile yapılan ölçümm sonucu hesaplanan elastik modül değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Elde edilen veriler makromekanik testler ile uyum içerisindedir. Ancak malzemedeki boşluklar ve çatlaklar gibi makro yapısal problemler AFM ile gerçekleştirilen nanoindentasyon sırasında değerlendirilmeye girmediğinden, burada belirlenen mekanik özelliklerin makro testlere oranla daha yüksek çıkması muhtemeldir. Malzemenin uniformluğu ise standart sapma değerlerinden gözlenmektedir. Mikronaltı ölçekte malzeme özelliklerinin konuma bağlı olması muhtemeldir. Bazı örneklerde 0.09 GPa civarında elde edilen standart sapma değeri, halen ana ölçümün %10’u civarında kalsa da, malzemeye bağlı

olarak elde edilen bu fark oldukça yüksektir (POLİ-3 için 10 kat daha düşük olduğuna dikkat edilmelidir).

Çizelge 3.1. Polimerlerin nanoindentasyon deneylerinden elde edilen elastik modül değerleri

Polimer	Young Modülü (GPa)	Standart Sapma (GPa)
POLİ – 1	0.85788	0.03362
POLİ – 2	0.62252	0.06162
POLİ – 3	0.84358	0.08275
POLİ – 4	0.80345	0.08948
POLİ – 5	0.68646	0.04951
POLİ – 6	0.44834	0.00949
POLİ – 7	1.04433	0.05664

Young Modülü değerleri grafiksel olarak da karşılaştırılmıştır (Şekil 3.22). Malzemenin tanecik yapısı ve pürüzlülük değerleri ile yaklaşık olarak ters orantılı bir elastik modül bağıntısı elde edilmiştir. Malzemeyi oluşturan kristal taneciklerin yüzeydeki ortalama boyutu (R_q) değerleri karşılaştırmada yüksek olan malzeme (PP) için elastik modül düşük çıkmıştır. P5, P6 ve P7’de malzemenin karbon siyahı ve TiO_2 gibi yoğun pigment içermesi nedeniyle belirtilen davranıştan farklı bir davranış elde edilmiştir. Karbon siyahı içeren yüksek kalite geri dönüşüm PP malzemenin Young Modülü, 1 GPa çıkmıştır. En düşük elastik modüle sahip olan polimer P3, kırmızı pigment içeren ve poli etilen ile harmanlanmış geri dönüşüm polimerdir. P1 (yüksek kalite pigmentsiz geri dönüşüm PP) ve P4 (pigment içeren geri dönüşüm PP) yaklaşık aynı değerlerde elastik davranış göstermiştir. P5 ve P6 farklı pigmentler içeren ancak opaklık amacıyla dolguya da sahip geri dönüşüm PP’lerdir ve 600 MPa civarında elastik modül elde edilmiştir.



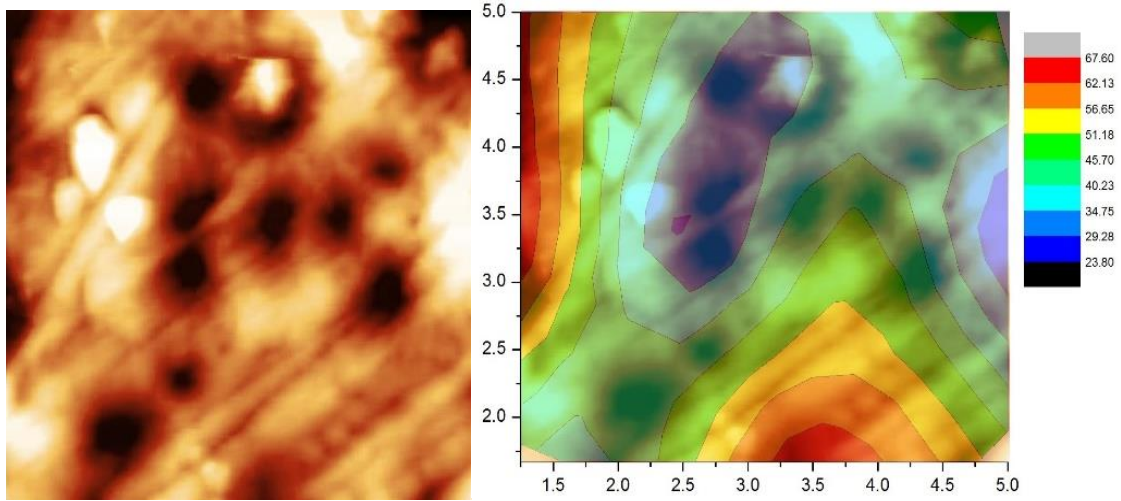
Şekil 3.21. Polimerlerin elastik modül karşılaştırmaları.

3.4. Polimerlerin Tribolojik Özellikleri

Çalışmanın son basamağında ise, ticari polimerlerin SiC malzemeden imal edilmiş olan AFM ucu ile tribolojik özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla farklı hızlarda ve farklı normal yüklerde gerçekleştirilen tribolojik testlerde AFM yayının yatay bükülmesinden kaynaklanan sinyal, Silikon (100) yüzeyde kalibre edilerek sürtünme katsayıları ve sürtünme kuvvetleri incelenmiştir. Tezde, her bir bileşene ait sürtünme katsayılarını sunmak yerine, polimerlerden alınan birer örnek için yüzey triboloji haritaları sunulmuştur. Triboloji haritalandırması, topoğrafik görüntüler ile üst üste bindirilerek sunulmuştur. Tarama yapılan bir alanda, sürtünme kuvvetlerinin haritalandırılmasının mümkün olduğu görülmüştür.

3.4.1. POLİ – 1

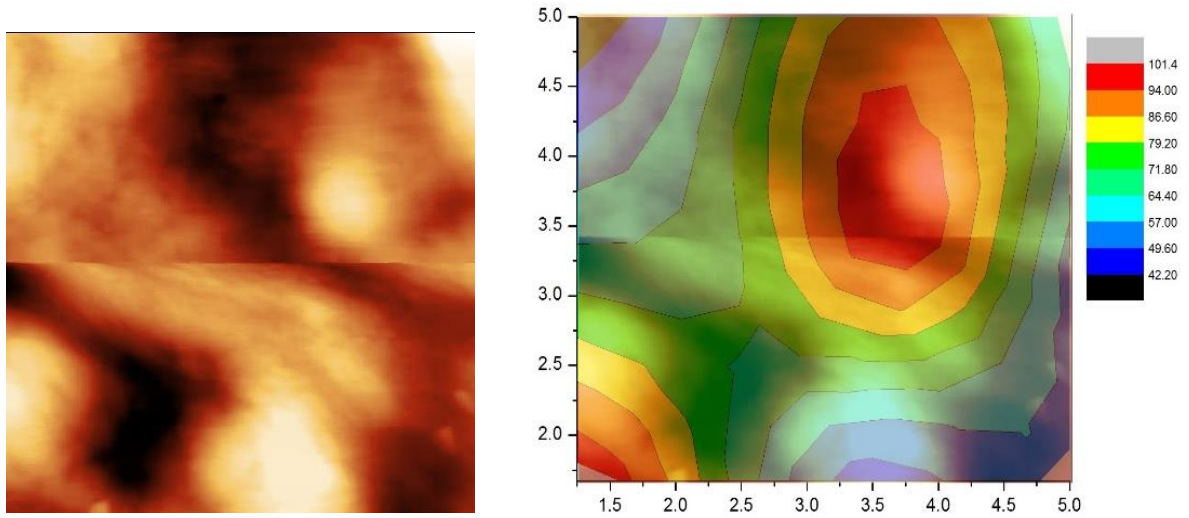
POLİ – 1'e ait triboloji haritası ve yalnızca topoğrafi Şekil 3.23'te verilmiştir. AFM ucunun yüzey üzerinde hareketi sırasında belirli bir hız ve belirli bir normal yük için elde edilen haritalandırmaya göre sürtünme kuvvetine (nN cinsinden) yüzey şeklinden daha çok kristal yönelmesinin etki ettiği görülmektedir.



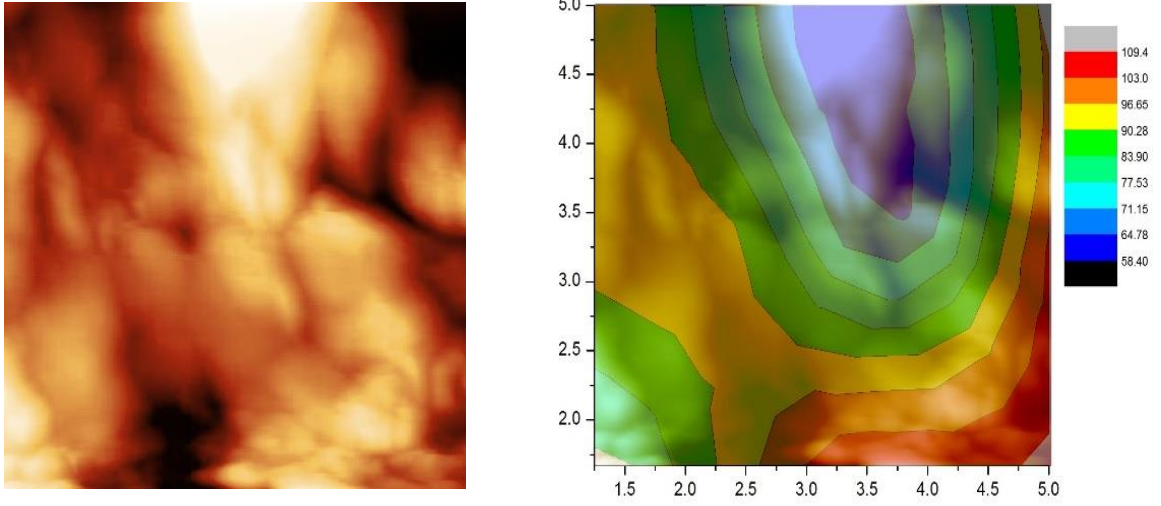
Şekil 3.22. POLİ – 1 için 20 nN ve 5 $\mu\text{m/s}$ hızda gerçekleştirilen deney için elde edilen triboloji haritası.

3.4.2. POLİ – 2 ve Diğerleri

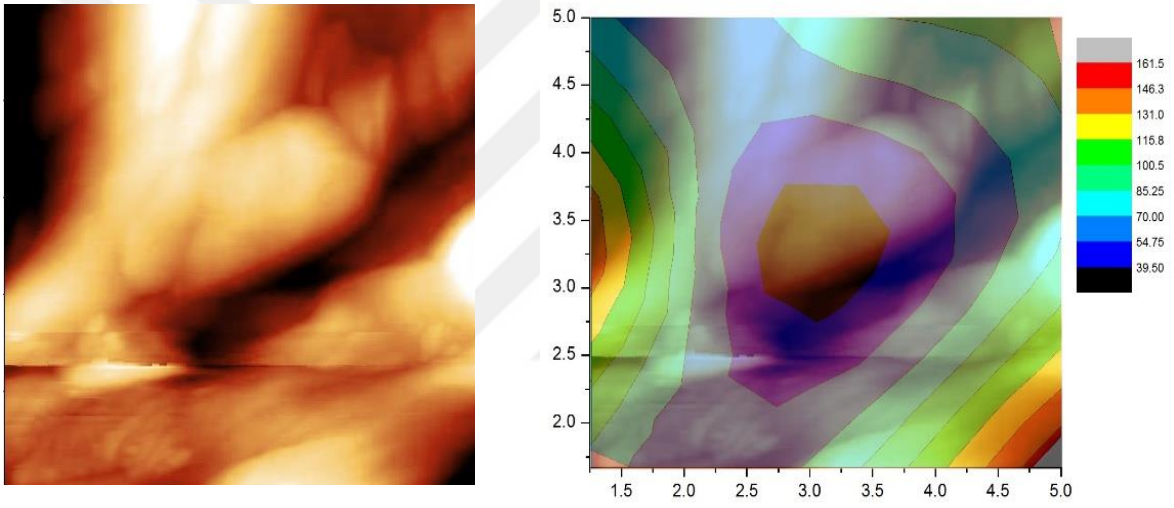
POLİ – 2'ye ait triboloji haritası ve yalnızca topoğrafi Şekil 3.23'te verilmiştir. Benzer şekilde yüzey formasyonunu takip eden bir sürtünme davranışı gözlenirse de, dikkatli bir şekilde incelendiğinde kristal yönelimlerinin sürtünme kuvveti ile doğrudan bağlantılı olduğu gözlemlenmiştir. Diğer polimerler ait triboloji haritaları ise, Şekil 3.24-3.28 arasında verilmiştir.



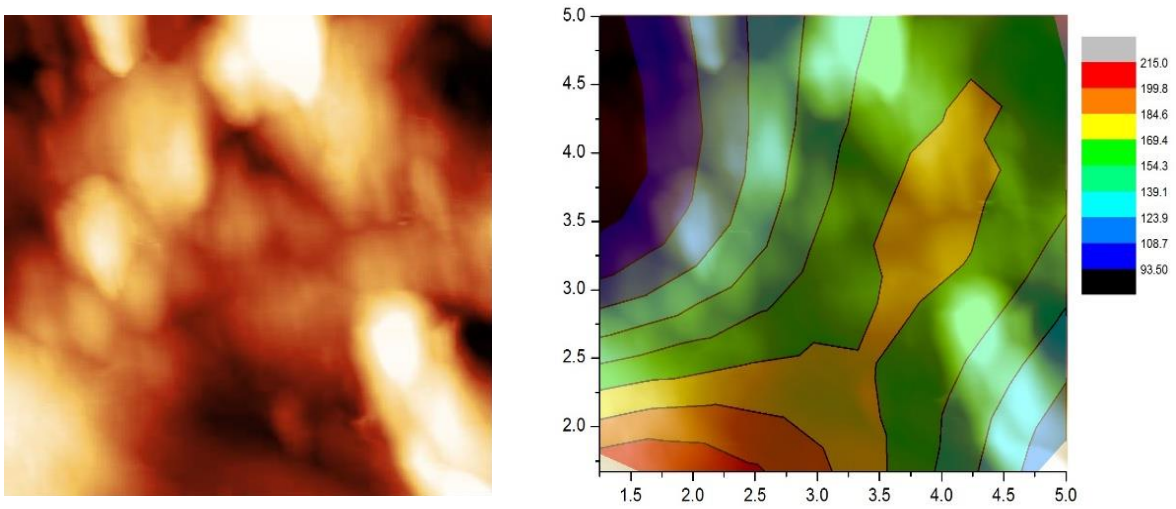
Şekil 3.23. POLİ – 2 için triboloji haritası.



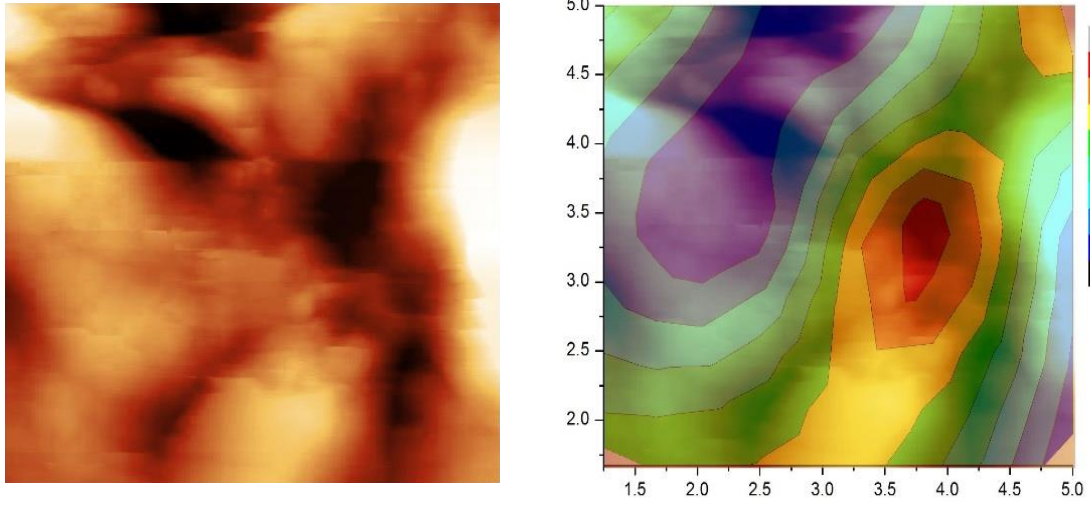
Şekil 3.24. POLİ – 3 için triboloji haritası.



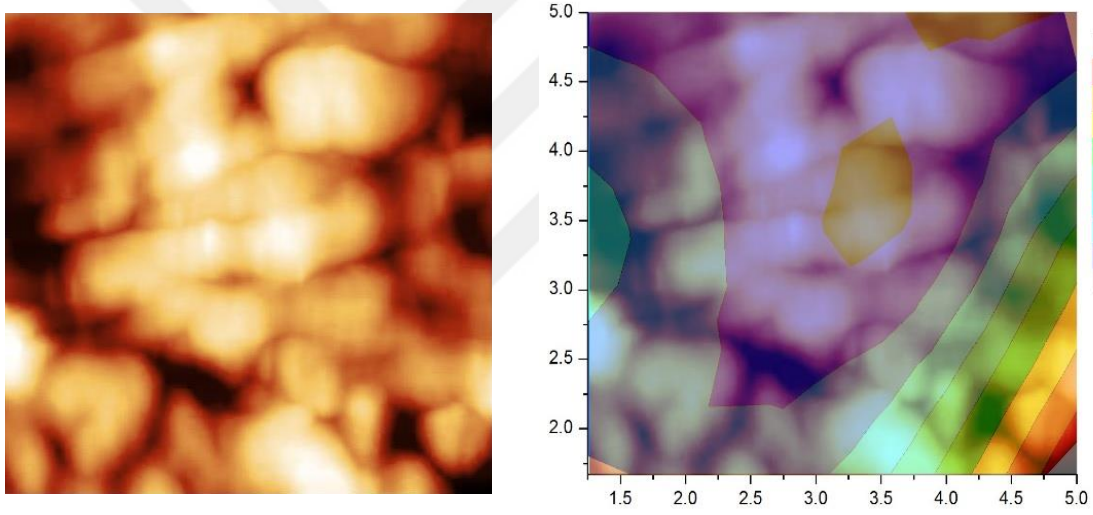
Şekil 3.25. POLİ – 4 için triboloji haritası.



Şekil 3.26. POLİ – 5 için triboloji haritası.

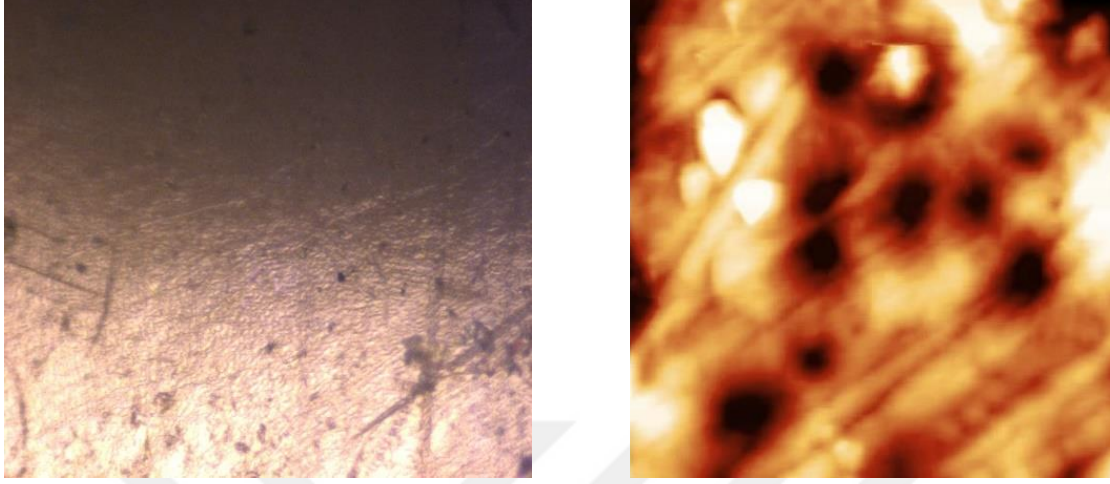


Şekil 3.27. POLİ – 6 için triboloji haritası.

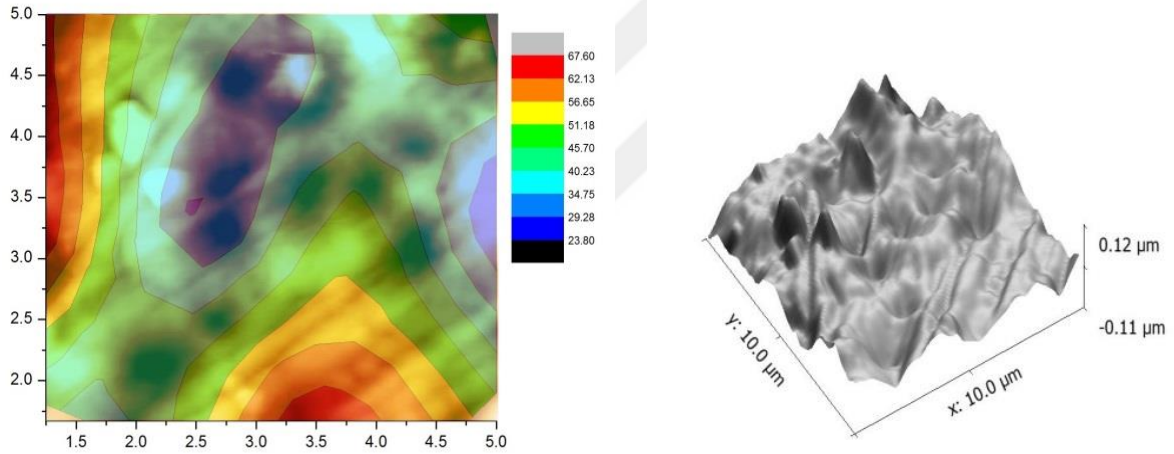


Şekil 3.28. POLİ – 7 için triboloji haritası.

POLİ-1 polimeri yüzey optik görüntüsü ve AFM yüzey morfolojisi Şekil 3.29’da verilmiştir. POLİ-1 adhezyon haritalandırması ve 3D görüntüsü ise Şekil 3.30’da verilmiştir. Analiz genel olarak 10x 10 µm kesit alanı ve 1 Hz tarama hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.29. POLİ-1 polimer yüzey optik görüntüsü ve AFM yüzey morfolojisi.



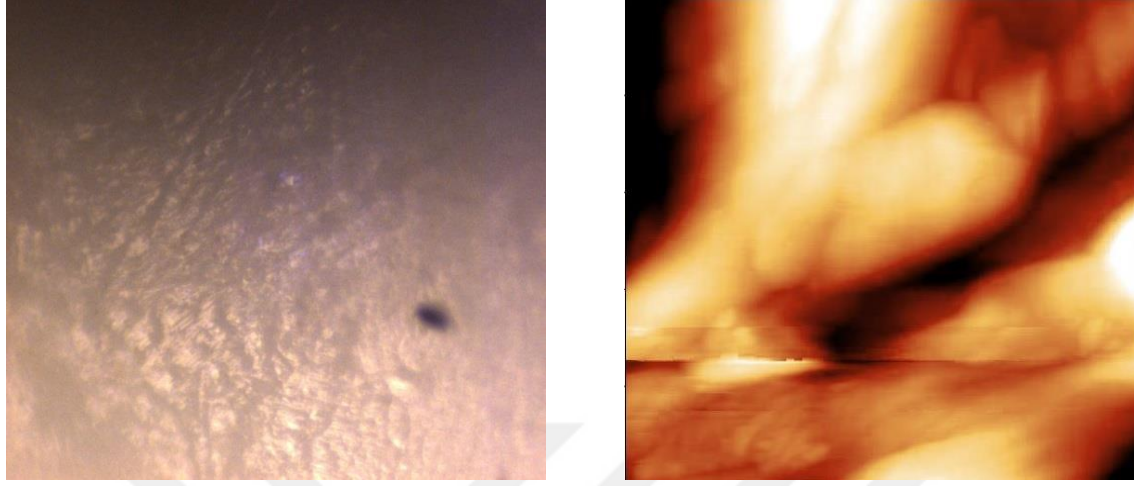
Şekil 3.30. POLİ-1 polimer adhezyon haritalandırması ve 3D görüntüsü.

Çizelge 3.2 POLİ-1 polimer AFM yüzey karakterizasyonu

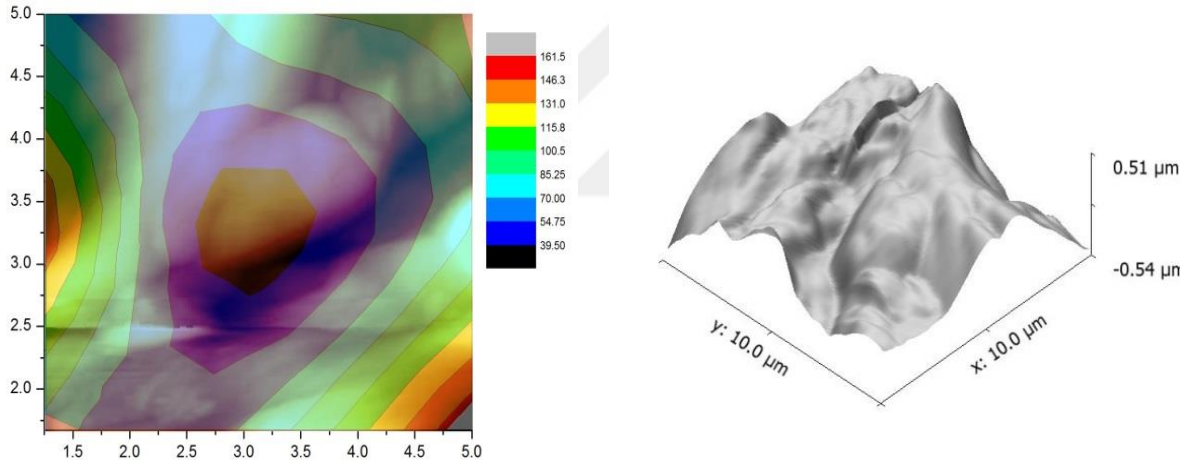
Tepe noktası (nm.)	Dip noktası (nm.)	Toplam yükselti boyutu (nm.)	Pürüzlülük değeri (nm.)
122.119	115.567	237.687	30.466

Yapılan analiz sonucunda yükselti farkının çok olmadığı gözlemlenmiştir. Pürüzlülük değerinin çok düşük olduğu ve yaklaşık olarak 2.5 µm. genişliğinde bloklardan oluştuğu gözlemlenmiştir.

POLİ-2 polimeri yüzey optik görüntüleri ve AFM yüzey morfolojisi Şekil 3.31’de verilmiştir. POLİ-2 adhezyon haritalandırması ve 3D görüntüsü ise Şekil 3.32’de verilmiştir. Analiz genel olarak 10 x 10 µm kesit alanı ve 1 Hz tarama hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.31. POLİ-2 polimeri optik görüntüsü ve AFM yüzey morfolojisi.



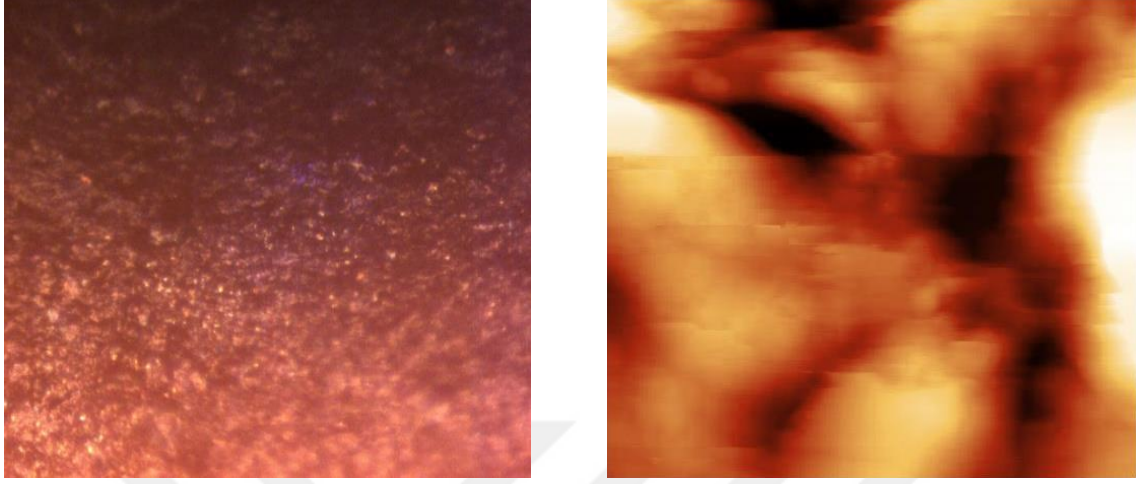
Şekil 3.32. POLİ-2 polimer adhezyon haritalandırması ve 3D görüntüsü.

Çizelge 3.3 POLİ-2 polimeri AFM yüzey karakterizasyonu

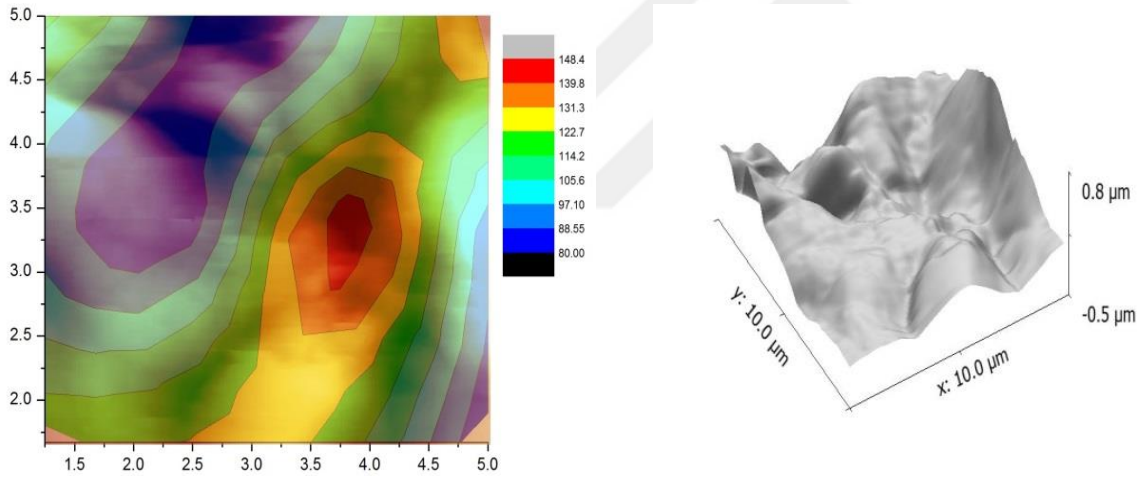
Tepe noktası (nm.)	Dip noktası (nm.)	Toplam yükselti boyutu (nm.)	Pürüzlülük değeri (nm.)
507.091	557.843	1064.933	158.651

POLİ-2 polimeri yüzeyinde yükselti farkının çok olduğu ve yüzeyinin pürüzlü olduğu yapılan analiz sonucunda ortaya çıkmıştır. Yüzeyinde bulunan blok yapıların birbirlerinin üstüne doğru kayma yaşadığı ortaya çıkmıştır.

POLİ-3 polimeri optik görüntüsü ve AFM yüzey morfolojisi Şekil 3.33’de verilmiştir. POLİ-3 polimer adhezyon haritalandırması ve 3D görüntüsü 3.34’te verilmiştir. Analiz genel olarak 10 x 10 µm kesit alanı ve 1 Hz tarama hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.33. POLİ-3 polimeri optik görüntüsü ve AFM yüzey morfolojisi.



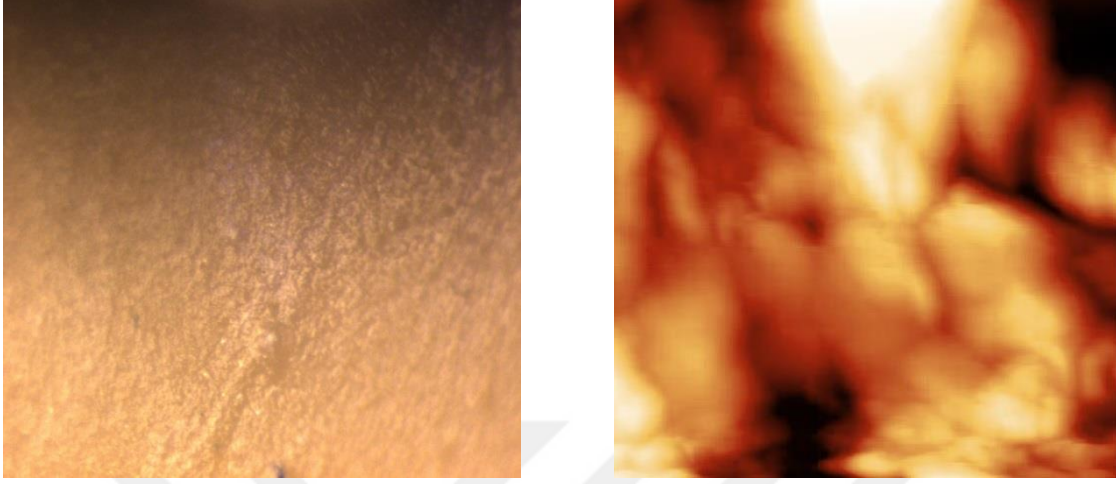
Şekil 3.34. POLİ-3 polimer adhezyon haritalandırması ve 3D görüntüsü.

Çizelge 3.4 POLİ-3 polimeri AFM yüzey karakterizasyonu

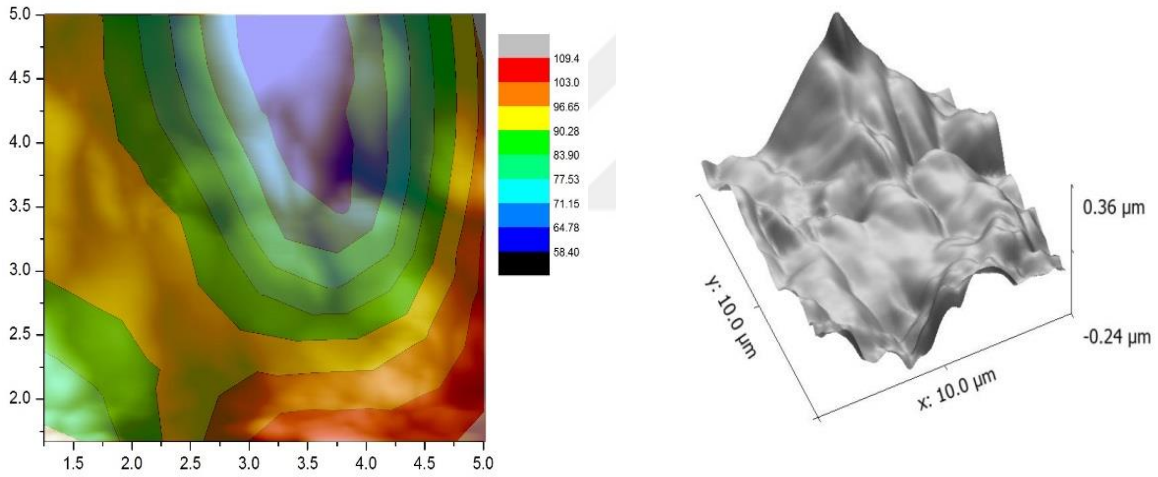
Tepe noktası (nm.)	Dip noktası (nm.)	Toplam yükselti boyutu (nm.)	Pürüzlülük değeri (nm.)
830.581	467.572	1298.153	167.244

POLİ-3 polimeri kristalleşmenin kötü bir şekilde gerçekleştiği yüzeyde yükselti farkının fazla olduğu ve pürüzlülük değerinin yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

POLİ-4 polimeri optik görüntüsü ve AFM yüzey morfolojisi Şekil 3.35’de verilmiştir. POLİ-4 polimer adhezyon haritalandırması ve 3D görüntüsü Şekil 3.36’da verilmiştir. Genel olarak 10 x 10 µm kesit alanı ve 1 Hz tarama hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.35. POLİ-4 polimeri optik görüntüsü ve AFM yüzey morfolojisi.



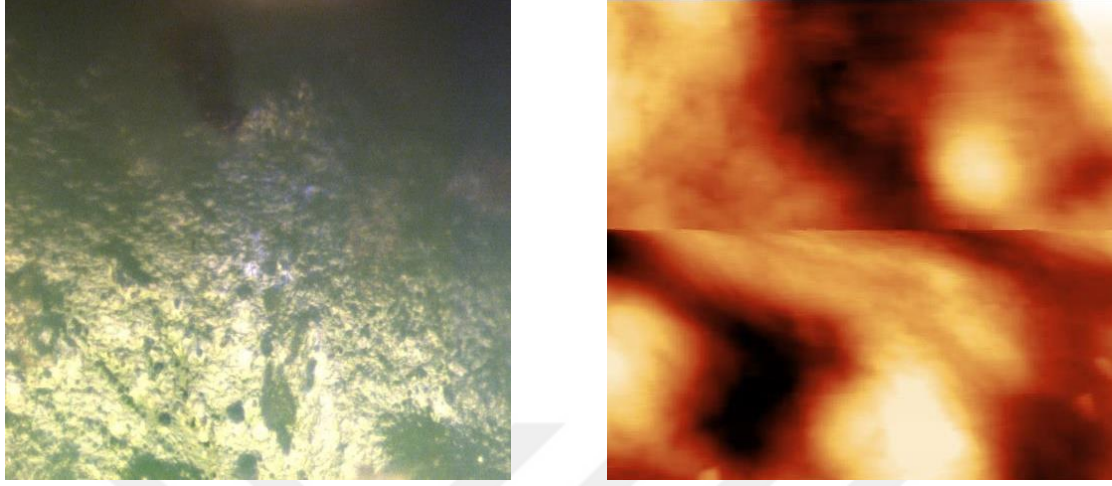
Şekil 3.36. POLİ-4 polimer adhezyon haritalandırması ve 3D görüntüsü.

Çizelge 3.5 POLİ-4 polimeri AFM yüzey karakterizasyonu

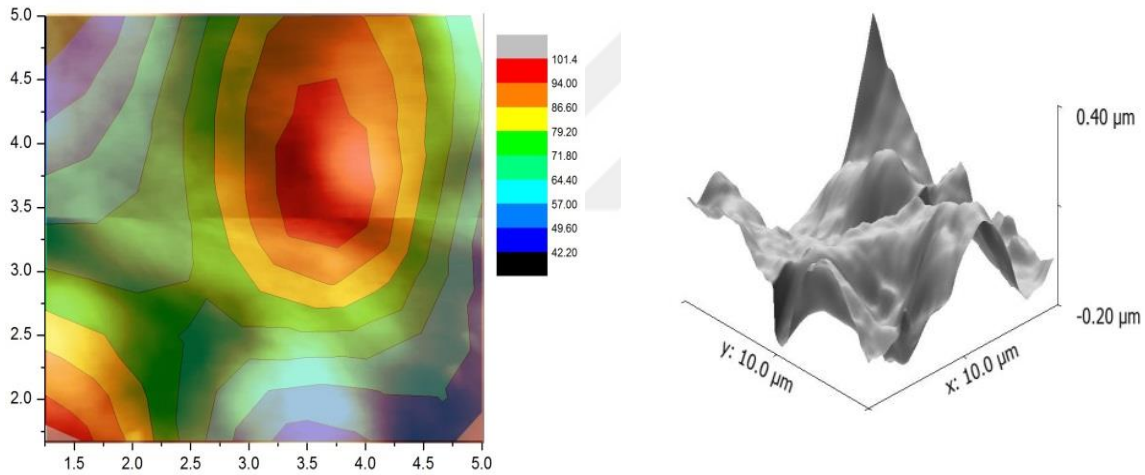
Tepe noktası (nm.)	Dip noktası (nm.)	Toplam yükselti boyutu (nm.)	Pürüzlülük değeri (nm.)
361.104	244.616	605.720	78.452

POLİ-4 polimeri yükselti farkının çok fazla olmadığı gözlemlenmiş ve pürüzlülük değerinin düşük olduğu anlaşılmıştır. Kristalleşmenin yaklaşık olarak aynı boyutlarda olduğu gözlemlenmiştir.

POLİ-5 polimeri yüzey optik görüntüsü ve AFM yüzey morfolojisi Şekil 3.37’de verilmiştir. POLİ-5 polimer adhezyon haritalandırması ve 3D görüntüsü Şekil 3.38’de verilmiştir. Analiz genel olarak 10 x 10 µm kesit alanı ve 1 Hz tarama hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.37. POLİ-5 polimeri yüzey optik görüntüsü ve AFM yüzey morfolojisi.



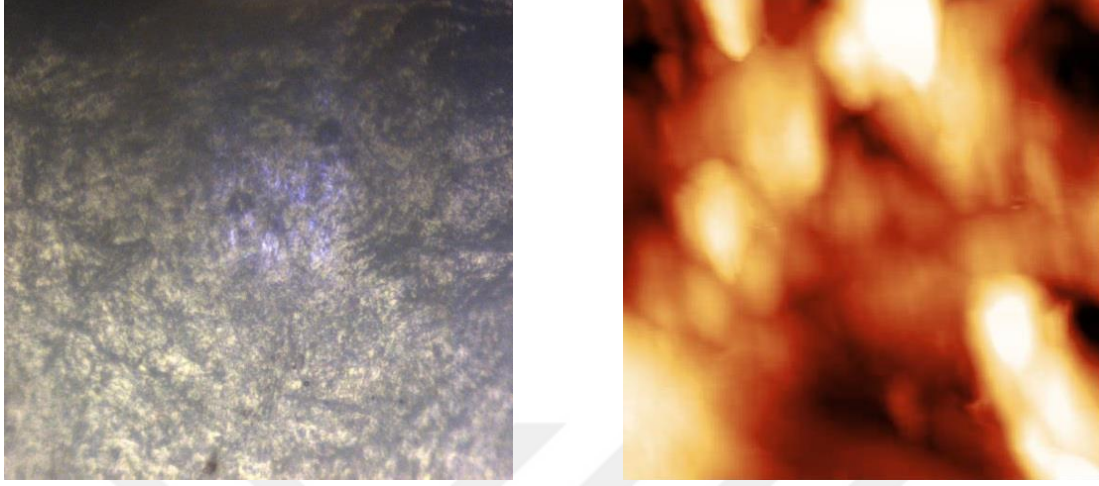
Şekil 3.38. POLİ-5 polimer adhezyon haritalandırması ve 3D görüntüsü.

Çizelge 3.6 POLİ-5 polimeri AFM yüzey karakterizasyonu

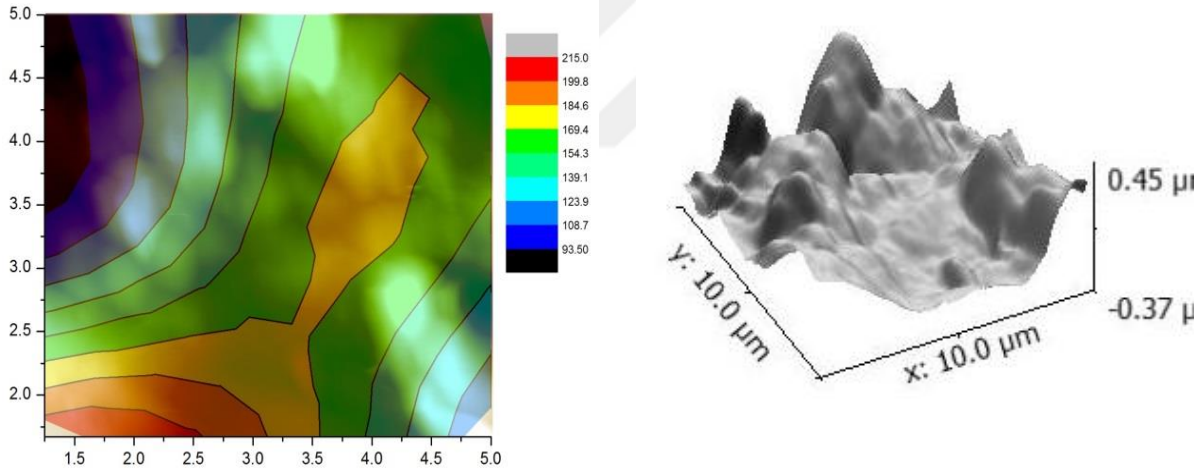
Tepe noktası (nm.)	Dip noktası (nm.)	Toplam yükselti boyutu (nm.)	Pürüzlülük değeri (nm.)
402.007	195.221	597.228	81.750

Yapılan analiz sonucunda yükselti farkının bulunmasına karşın pürüzlülük değerinin düşük olduğu görülmüştür. Yapısal olarak 2.5 ile 5.5 µm. genişliğinde bloklardan oluştuğu gözlemlenmiştir.

POLİ-6 polimeri yüzey optik görüntüsü ve AFM yüzey morfolojisi Şekil 3.39’da verilmiştir. POLİ-6 polimer adhezyon haritalandırması ve 3D görüntüsü Şekil 3.40’da verilmiştir. Analiz genel olarak 10 x 10 µm kesit alanı ve 1 Hz tarama hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.39. POLİ-6 polimeri yüzey optik görüntüsü ve AFM yüzey morfolojisi.



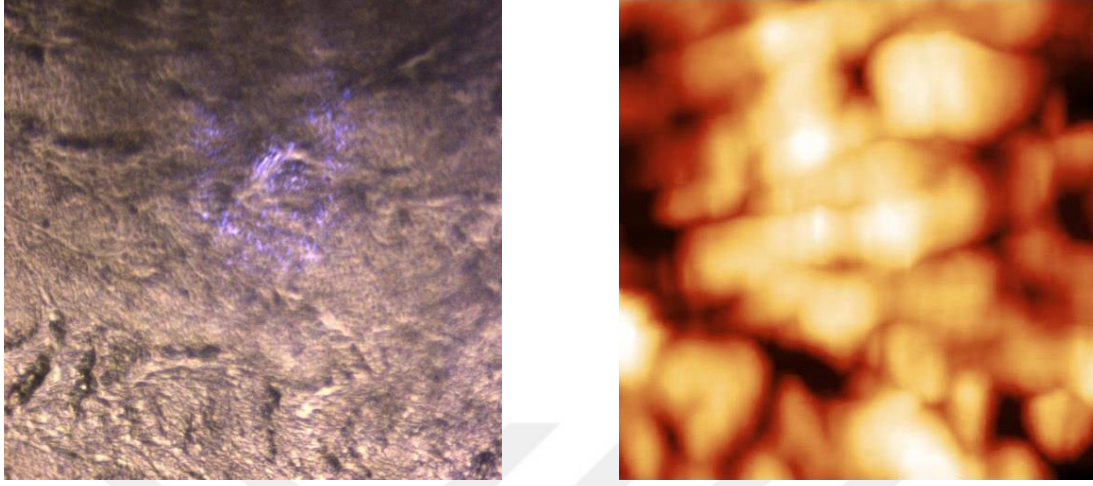
Şekil 3.40. POLİ-6 polimer adhezyon haritalandırması ve 3D görüntüsü.

Çizelge 3.7 POLİ-6 polimeri AFM yüzey karakterizasyonu

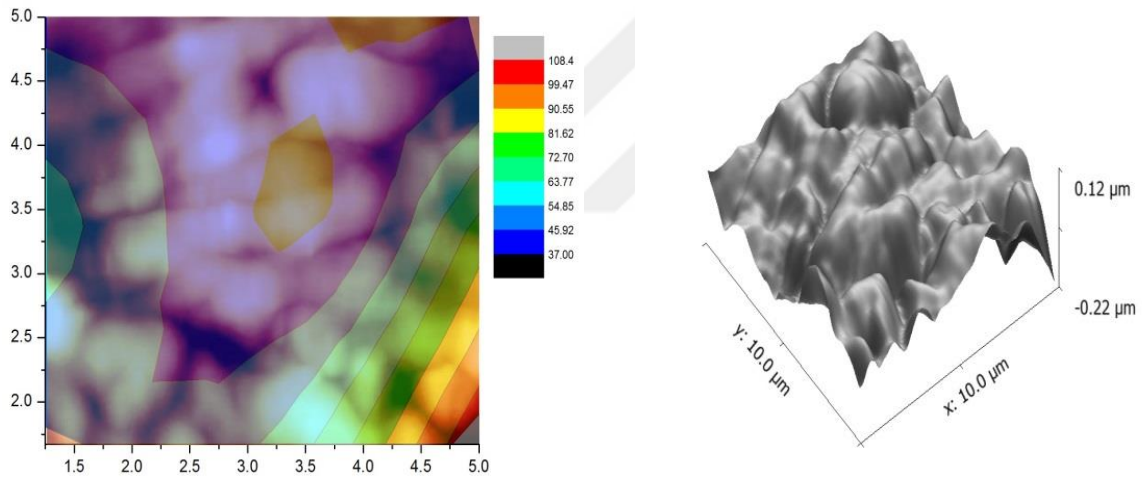
Tepe noktası (nm.)	Dip noktası (nm.)	Toplam yükselti boyutu (nm.)	Pürüzlülük değeri (nm.)
451.896	366.930	818.826	150.822

Analiz sonucunda yaklaşık 5 µm. genişliğinde yapılardan oluştuğu gözlemlenmiştir. Yükselti boyutunun fazla olduğu ve pürüzlü bir yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır.

POLİ-7 polimeri yüzey optik görüntüsü ve AFM yüzey morfolojisi Şekil 3.41’de verilmiştir. POLİ-7 polimer adhezyon haritalandırması ve 3D görüntüsü Şekil 3.42’de verilmiştir. Analiz genel olarak 10 x 10 µm kesit alanı ve 1 Hz tarama hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.41. POLİ-7 polimeri yüzey optik görüntüsü ve AFM yüzey morfolojisi.



Şekil 3.42. POLİ-7 polimer adhezyon haritalandırması ve 3D görüntüsü.

Çizelge 3.8 POLİ-7 polimeri AFM yüzey karakterizasyonu

Tepe noktası (nm.)	Dip noktası (nm.)	Toplam yükselti boyutu (nm.)	Pürüzlülük değeri (nm.)
118.572	217.411	335.983	46.720

Yapılan analiz sonucunda yaklaşık olarak 1.5 – 2.5 µm. genişliğinde bloklardan oluşan polimer örneğinde yükselti farkının yüksek olmadığı ve pürüzlülük değerinin düşük olduğu gözlemlenmiştir.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, ticari olarak üretilmiş olan geri dönüşümlü polipropilen için AFM kullanılarak mekanik özelliklerin belirlenmesi ve mikronaltı ölçekte yüzey özellikleri ile malzemenin mekanik davranışının incelenmesi amaçlanmıştır. AFM cihazının topoğrafik açıdan yüksek çözünürlüğü nedeniyle malzeme karakterizasyonunda kullanıldığı bilinmektedir. Bu çalışmada ayrıca nanoindentasyon yönteminde AFM kullanılarak elastik davranış da incelenmiş ve Hertz modeli uygulanarak tüm malzemelerin Young's modülleri belirlenmiştir. Genel olarak nanoindentasyon ile ölçümlerin E değerleri, batırma derinliğinin azalması ile artma eğilimini göstermektedir. Bu $E(\text{yüzey}) > E(\text{yığın})$ durumu uca yakın bölgede ucun deforme olmasından veya düşük yük/yer değiştirme seviyelerinde azalan sinyal/gürültü oranından kaynaklanabilir. Ayrıca nanoindentasyon ile elde edilen E değerleri gerilme testleri veya dinamik mekanik analizle ölçülen E modülüne oranla yüksek çıkmaktadır (Lucas, 1998). Örneğin Politetrafloroetilen (PTFE) için $E(\text{nanoindentasyon}) = 1.2 \text{ GPa}$, $E(\text{gerilme}) = 0.4 \text{ GPa}$ ve $E(\text{dinamik}) = 0.5 \text{ GPa}$ değerleri bulunmuştur. (Lucas, 1998).

Ancak bu şekilde gerçekleştirilen bir karşılaştırma, mikro yapı yarı kristalin, morfoloji, anizotropi moleküler kütle, çapraz bağ yoğunluğu ve benzer özelliklerin farklılık göstermesi ile çok anlamlı değildir. Bu nedenle farklı yöntemler ile elastik modül değerlendirilecek ise aynı kimyasal yapıda, moleküler ağırlıkta ve işleme süreçleri aynı olan polimer numunelerin değerlendirilmesi gerekir (VanLandingham vd., 2001).

AFM ile gerçekleştiren çalışmalarda sunulan çalışmada olduğu gibi, elde edilen elastik modül (E) değerleri, ortalama yay sabitleri ve ideal uç şekilleri dikkate alınarak hesaplandığında elde edilen relatif ölçümlerdir. Ayrıca viskoelastik davranışın dikkate alınmadığı Hertz modelinin kullanıldığı unutulmamalıdır.

Bu çalışmada ilaveten, farklı kayma hızları ve gerilimlerinde malzemeye ait tribolojik özellikler de belirlenmiş ve polimerler için örnek triboloji haritaları oluşturulmuştur. AFM, malzemelerin nanoölçekte mekanik özelliklerinin belirlenmesi konusunda hassas ve başarılı bir ekipman olduğunu da kanıtlamıştır.

KAYNAKÇA

- Anthony, C., Fischer C.** (2004). Nanoindentation, *Mechanical Engineering Series Springer*.
- Akkurt, S.** (1991). Plastik Malzeme Bilgisi, *Birsen Yayınevi*, İstanbul.
- Akkurt, S.** (1991). Plastik Malzeme Bilgisi II. *Birsen Yayınevi*, 7s, İstanbul.
- Akovaıı, G.** (1984). Temel ve Uygulamalı Polimerler. *TÜMKA*, Ankara
- Arıcıoğlu, M.K, Mert, B., Soydan Y.** (2000). Polimerik Malzemelerin Mekanik Analiz Yöntemleri. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 4 (1-2), 51-58.
- Anonim** (2010). ASTM D732-10, Standard Test Method for Shear Strength of Plastics by Punch Tool, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Anonim** (2010). ASTM D256-10e1, Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, *ASTM International*, West Conshohocken, PA.
- Anonim** (2012). ASTM D4065-12, Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Anonim** (2013). ASTM D2583-13a, Standard Test Method for Indentation Hardness of Rigid Plastics by Means of a Barcol Impressor, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Anonim** (2014).ASTM D638-14: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, *ASTM International*, West Conshohocken, PA,
- Anonim** (2015). ASTM D790-15e2: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, *ASTM International*, West Conshohocken, PA,
- Anonim** (2015). ASTM D695-15, Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics, *ASTM International*, West Conshohocken, PA.
- Anonim** (2015). ASTM D2463-15, Standard Test Method for Drop Impact Resistance of Blow-Molded Thermoplastic Containers, *ASTM International*, West Conshohocken, PA,
- Anonim** (2015). ASTM D785-08, Standard Test Method for Rockwell Hardness of Plastics and Electrical Insulating Materials, *ASTM International*, West Conshohocken, PA,
- Anonim** (2015). ASTM D2240-15, Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Bajjal, M.** (1982). Plastics Polymer Science and Technology. *John Wiley & Sons*, 779-879p, Ohio.
- Billmeyer, F.W.** (1984). Testbook of Polymer Science. *John Wiley & Sons*, 229-253p, New York.
- Binning, C.F., Quate, C.F., Gerber, C.** (1986). Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56, 930-933p.

- Brydson, J.** (1999). *Plastics Materials*, Butterworth Heinemann Publishing, Oxford.
- Binnig, G.; Rohrer, H.**, (1983). Scanning tunneling microscopy, *Surface Science*, 126 (1), 236-244p.
- Bischel, M. S., VanLandingham M. R., Eduljee, R. F., Gillespie J. W.**, (2000). On the Use of nanoscale indentation with the AFM in the identification of phases in blends of linear low density polyethylene and high density polyethylene, *Journal of Materials Science*, 35, 221p.
- Chizhik, S. A., Huang, Z., Gorbunov, V. V., Myshkin, N. K., Tsukruk, V. V.**, (1998). Micromechanical Properties of Elastic Polymeric Materials As Probed by Scanning Force Microscopy, *Langmuir*, 14, 2606p.
- Chow T. S.**, (1992). Stress-strain behavior of polymers in tension, compression, and shear View Affiliations, *Journal of Rheology*, 36, 1707p.
- Carey, R.** (1964). Simulated Service Testing in the Plastics Industry, *American Society for Testing and Materials*, 1-81p, Chicago.
- Chanda, M., Roy, S.K.** (2007). *Plastics Technology Handbook*. CRC Press, Florida.
- Charles, A.** (1996). *Handbook of Plastics Elastomers and Composites*, Herper Technology Inc. Published, 20-36p, Lutherville.
- Charrier A, Th. Baudau F.**(2005). Main Phase transition in supported lipid single. Blayer. *Biophys Journal*, 89, 1094-1100p.
- Chichos, H.** (1986). *Advances in Composite Tribology*. Composite Materials Series, 27p, Amsterdam.
- Cascaval, C.N., Mija, A.** (2008). Liquid Crystalline Epoxy Thermosets, *Materiale Plastice*, 45 (4), 339-344p.
- Charras G. T., Horton M. A.**, (2002). Single cell mechanotransduction and its Modulation analyzed by Atomic Force Microscope Indentation, *Biophysical Journal*, 82, 2970-2981p.
- Dufrene, Y. F.**, (2004). Using Nanotechniques to Explore Microbial Surfaces, *Nature Reviews Microbiology*, 2, 451-460p.
- Düzçükoğlu, H., Demirci M.T.** (2008). Östemperlenmiş Küresel Grafitli Dökme Demirin Aşınma Davranışlarının incelenmesi, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, Ankara.
- Davies, P. Sohier, L., Cognard, J. Y., Bourmaud, A., Rinnert, E.**, (2009). Influence of adhesive bond line thickness on joint strength, *International Journal of Adhesion*, 29, 724p.
- David J. Shuman, André L.M. Costa.** (2006). Calculating the elastic modulus from instrumented indentation reload curves. *17 ° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, PR, Brasil.
- Dangi J. M. C., Braet, F. Copeland, L.**, (2006). Nanostructural Analysis of starch Components by Atomic Force Microscopy, *Journal of Microscopy*, 224, 181-186p.
- Domke J. Readmacher, M.**, (1998). Measuring the Elastic Properties of Thin Polymer Films with the Atomic Force Microscopy, *Langmuir*, 14, 3320-3325p.

- Eaton, P., West, P.,** (2010). Atomic Force Microscopy, *Oxford Press*.
- Enachescu M., Capric R. W, Ogletree D.F.** (2004). Polydiacetylene films: A review of recent investigations into chromagenic transitions and nanomechanical properties, *Journal Phys candens maters*, 16 (23), 679-697p.
- Erkek, S.** (2007). Karbon siyahı/yağ ve karbon siyahı/dolgu maddesi oranının farklı vulkanizasyon sistemlerinde epdm, nbr ve sbr elastomerlerinin fiziko-mekaniksel özellikleri üzerine etkisi. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yüksek Lisans Tezi)*. Adana.
- Erkoç, Ş.** (2008). Nanobilim ve Nanoteknoloji, *ODTÜ Yayıncılık*, Ankara.
- Ezdeşir, A., Taşkırı İ., Erbay, E.** (1999). Polimerler 1. *PAGEV Yayınları*, İstanbul.
- Funami, T., Noda, S., Nakauma, M., Ishihara, S., Takahashi, R., Ikeda, S., Phillips, G. O.,** (2008a). Molecular Structures of Gellan Gum Imaged with Atomic Force Microscopy in Relation to the Rheological Behavior in Aqueous Systems in the Presence or Absence of Various Cations, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 8609-8618p.
- Funami, T., Noda, S., Nakauma, M., Ishihara, S., Takahashi, R., Ikeda, S., Phillips, G. O.,** (2008b). Molecular Structures of Gellan Gum Imaged with Atomic Force Microscopy in Relation to the Rheological Behavior in Aqueous Systems in the Presence of Sodium Chloride, *Food Hydrocolloids*, 23, 548-554p.
- Fried, J.R.** (2003). Polymer Science and Technology. *Prentice Hall*, New Jersey.
- Fontanals, N., Marcé, R.M., Borrull, F., Cormack, P.A.G.** (2015). Hypercrosslinked materials: Preparation, characterisation and applications. *Polymer Chemistry*, 6 (41), 7231-7244 pp.
- Jaeger, W., Bohrisch, J., Laschewsky, A.** (2010) Synthetic polymers with quaternary nitrogen atoms-Synthesis and structure of the most used type of cationic polyelectrolytes. *Progress in Polymer Science*, 35 (5), 511-577pp., Oxford
- Garvey, B. S.,** (1960). Elastomers, *Materials of Construction Review*, 52 (10), 889-891p.
- Greenleaf, W.J., Woodside, M.T.,** (2007). High-Resolution, single-molecule measurements of biomolecular motion, *Annu. Rev. Biophys Biomolecular Structure*, 36, 171-190p.
- Gebhardt, R., Doster, W., Friendrich, J., Kulozik, U.** (2006). Size distribution of pressuredecomposed casein micelles studied by dynamic light scattering and AFM. *Eur. Biophys. J. Biophys. Lett.*, 35, 503-509p.
- Horber, J. K., Miles M. J.,** (2003). Scanning Probe Evolution, *Biology. Science*, 302, 1002-1005p.
- Huang, J., Turner, S.R.** (2017). Recent advances in alternating copolymers: The synthesis, modification, and applications of precision polymers. *Polymer*, 116, 572-586p, United Kingdom.
- Hoffmann, R.; Baratoff, A.; Hug, H. J.; Hidber, H. R.; von Lohneysen, H.; Guntherodt, H. J. G.,** (2007). Mechanical manifestations of rare atomic jumps in dynamic force microscopy, *Nanotechnology*, 18 (39), 1-9p.

- Herbert, E. G., Oliver, W. C. Pharr, G. M.,** (2008). Nanoindentation and dynamic characterization of viscoelastic solids. *Journal of Phys. Applied Phys.*, 41, 1172p.
- Helstad, K., Rayner M. Paulsson, M., Dejmek, P.,** (2007). Liquid Dropletlike Behaviour of Whole Casein Aggregates Absorbed on Graphite Studied by Nanoindentation with AFM, *Food Hydrocolloids*, 21, 726-738p.
- Huang, Q.; Gonda, S.; Misumi, I.; Sato, O.; Keem, T.; Kurosawa, T.,** (2006). Nonlinear and hysteretic influence of piezoelectric actuators in AFMs on lateral dimension measurement Sensors and Actuators, *A Physical*, 125 (2), 590–96p.
- Kansu, Y.** (2005). Cam Küre, CaCO₃ ve Talk Dolgulu Polipropilen Hibrit Kompozitlerin Mekanik ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. *İstanbul Sempozyumu*, 6-9 Nisan, İstanbul.
- Kroschwitz, J.** (1990). Polymers: Polymer Characterization and Analysis. *John Wiley & Sons*, 339-351p, Toronto.
- Li, B., Jia, He., Guan, L., Bing, B., Dai, J.** (2009). A Novel Intumescent Flame-Retardant System for Flame-Retarded LLDPE/EVA Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 114 (6), 3626-3635p.
- Li, C., Coons E., Strachan, A.** (2014). Material Property Prediction of Thermoset Polymers by Molecular Dynamics Simulations, *Acta Mech* 225, 1187–1196p.
- Lucas B.N.** (1998). Thin-Films-Stresses and Mechanical Properties VII, *Materials Research Society*, 97p.
- Li, X. F., Lau, K. T. Yin, Y. S.,** (2008). Mechanical properties of epoxy-based composites using coiled carbon nano-tubes, *Comp. Scie. Tech.*, 68, 2876p.
- Mahad, J., Riley, M.M.** (1971). Handbook of Plastics Test Methods. *Wiley Published*, 18-429p, London.
- Malayoğlu, U., Akar, A.** (1995). Killerin Sınıflandırmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranan Kriterlerin İrdelenmesi. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 21-22 Nisan, 125-132, İzmir.
- Mark, H.** (1970). Encyclopedia of Polymer Science and Technology. *Wiley Published*, 596-623p, New York.
- McGraw-Hill Editorial Staff** (2003). 2003 Yearbook of Science & Technology. *McGraw-Hill*, 750p, New York.
- Murayama, T.** (1978). Dynmaci Mechanical Analysis of Polymeric Material, *Elsevier Scientific Publishing Company*, 1-231p, Amsterdam.
- Narayanan V., Lawrence E., Landel N., Landel R. F.,** (1995). A review of: “Mechanical Properties of Polymers and Composites, *Materials and Manufacturing Processes*, 10(4), 43p.
- Noda, S. Funami, T., Nakauma, M. Asai, I., Ikeda, S., Phillips, G.,** (2008). Molecular Structures of Gellan Gum Imaged with Atomic Force Microscopy in Relation to the Rheological Behavior in Aqueous Systemss Gellan gum with Various Acyl Contents in the Presence or Absence of Potassium, *Food Hydrocolloids*, 22, 1148-1159p.
- Napolitano, S., Glynos, E., Tito, N.B** (2017). Glass transition of polymers in bulk, confined geometries, and near interfaces *Reports on Progress in Physics* (3) 80, Belgium.

- Oliver W.C., Pharr, G.M.** (1992). An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments. *Journal of Materials Research*, 7 (6), 1564-1583p.
- Olatunji O.** (2015). Classification Of Natural Polymers. *Natural Polymers*, 1-17p.
- Oğuz B.,** (1993). Aşınma Sorunları ve Dolgu Kaynakları, *OERLIKON Yayınları*, 32-33p.
- Oliver W. C. Pharr, G. M.,** (1992). An Improved Technique for determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments. *Journal of Materials Res.*, 7, 1564p.
- Pharr, G. M., Harding D. S., Oliver W. C.,** (1993). Measurement of Fracture toughness in thin films and small volumes using nanoindentation methods. *NATO ASI Series*, 223, 449p.
- Palin, G.** (1971). Teknolojide Plastikler. *Makine Mühendisleri Odası Yayınları*, 64, 1-139s, Ankara.
- Pervaiz, M., Faruq, M., Jawaid, M., Sain, M.** (2017). Polyamides: Developments and Applications Towards Next-Generation Engineered Plastics. *Current Organic Synthesis*, 14 (2), 146-155p.
- Roa J. J., Oncins G., Diaz J., Sanz F., Segerra M.** (2011). Colculation of Young's Modulus Volue by Means of AFM, *Recent Patenets on Nanotechnology*, 5, 27-36p.
- Roff, W.J., Scott, J.R.** (1971). Fibres, Films, Plastics and Rubbers. *Polymer International*, 4 (3), 267-268p.
- Saçak, M.** (2002). Polimer kimyası. *Gazi Kitapevi*, 92s, Ankara.
- Sahoo, S.K., Parveen, S., Panda J.J.** (2007). The Present and Future of Nanotechnology in Human Health Care. *Nanomedicine*, 3, 20-31p.
- Sastri, V.R.** (2014). Commodity Thermoplastics: Polyvinyl Chloride, Polyolefins, and Polystyrene. *Plastics in Medical Devices (Second Edition)*, 73–120p
- Savaşçı, Ö., Uyanık, N., Akovalı, G.** (2002). Ana hatlarıyla Plastikler ve Plastik Teknolojisi. *PAGEV Yayınları*, İstanbul.
- Savaşçı, T., Beşergil, B.** (1990). Kısa Açıklamalarıyla En Yaygın Uygulanan Plastik Testler. *PAGEV Yayınları*, 1 (1), 32-37s, İstanbul.
- Shah, V.** (1984). Handbook of Plastics Testing Technology, *Performance Engineered Products Inc. Published*, 1-487p, California.
- Starki R. W. Drobeki T. Wethi M. Fricke, J.,** (1998). Determination of elastic properties of single aerogel powder particles with the AFM. *Ultramicroscopy*, 75, 161-169p.
- Stahl G. A.** (1981). A Short History of Polymer Science. *Polymer Science Overview*, 25-44p.
- Shah, V.** (1984). Handbook of Plastics Testing Technology. *Performance Engineered Products Inc.*, 1-148p, California.
- Stigter D., Mingins J., Dill K. A.** (1992). Phospolipid interaction in model membrane systems. *Biophys Journal*, 61, 1616-1629p.

- Stupp, S.I., Pralle, M.U., Zubarev, E.R.** (2002). Scaffolding of Polymers by Supramolecular Nanoribbons. *Advanced Materials*, 14 (3), 198-203p.
- Scott J. S., David W.**, (2013). Creep Behavior of Fiber-Reinforced Polymeric Composites, *A Review of the Technical Literature Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 14(6), 588-614p.
- Sun, B., Scherban, T., Pantuso, D., Elizalde, R.**, (2001). Crosssectional Nanoindentation; A Novel Technique to measure Thin Film; Interfacial Adhesion, *10th. ICF*.
- Shi, X., Nguyen, T. A., Sou, Z., Liu, Y., Avci, R.**, (2009). Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating. *Surface Coating Technical*, 2004, 237p.
- Schiffmann, K. I.**, (2011). Determination of fracture toughness of bulk materials and thin films by nanoindentation: comparison of different models. *Philos Mag.*, 91, 1163p.
- Temiz, V.** (1998). Çeşitli Katkılı ve Katkısız Polimer Yatakların Sürtünme ve Aşınma Karakteristiklerinin Deneysel Tayini, *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları*, İstanbul.
- Thomas, T. R.**, (1981). Characterization of Surface Roughness. *Precision Engineering*, 3(2), 97-104p.
- Uricanu, V. I., Duits, M. Mellema, J.**, (2004). Hierarchical networks of Casein Proteins: An Elasticity Study Based on Atomic Force Microscopy, *Langmuir*, 20, 5079-5090p.
- VanLandingham M. R., McKnight, S. H., Palmese, G. R., Elings, J. R., Huang, X., Bogetti, T. A., Eduljee, R. F., Gillespie J. W.**, (1997). Nanoscale indentation of polymer systems using the atomic-force microscope, *Journal Adhesion*, 64(1-4), 31p.
- VanLandingham M. R., Dagastine R. R., Eduljee, R. F., Gillespie J. W.**, (1999). Characterization of nanoscale property variations in polymer composite systems: 1. Experimental results, *Composites*, 30(1), 75p.
- VanLandingham M. R., Villarrubia, J. S., Mayers, G. F.**, (2001). Nanoindentation of Polymers: An Overview, *Macromolecular Symposia*, 167, 15-43p.
- Yaşar, H.** (1992). Plastikler Dünyası. *Makine Mühendisleri Odası Yayınları*, 142, 1-264p., Ankara.
- Yılmaz, S.** (1990). Plastik Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi* (Lisans Tezi), 28s, İzmir.
- Wietzke, S., Jansen, C., Jung, T., Chatterjee, S., Dempwolf, W., Menzel, H., Koch, M.** (2009). Determining the Glass Transition Temperature of Polymers With Terahertz Time-Domain Spectroscopy, *34th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, IRMMW-THz*.
- Wang, Y., Wang, Y.**, (2008). Characterization of Fish Gelatin at Nanoscale using Atomic Force Microscopy, *Food Biophysical*, 3, 269-272p.

Wang, Y., Wang, Y., (2009). Effects of Concentration on nanostructural images and physical Properties of Gelatin from Channel Catfish Skins, *Food Hydrocolloids*,23, 577-584p.

Wang, Y., Wang, Y., Regenstein, J. M., (2007). Nanostructural Characterization of Catfish Skin Gelatin Using to Atomic Force Microscopy, *Journal of Food Science*, 72, 430-440p.

Wang, Y., Wang, Y., Regenstein, J. M., Zhou, P., (2008). Effects of Alkaline and Acid Pretreatment on the Physical Properties and Nanostructures of the Gelatin From Channel Catfish Skins, *Food Hydrocolloids*, 22, 1541-1550p.

Woo, R. S. C., Zhu, H. Kim, J. K., (2008). Environmental degradation of epoxy organoclay nanocomposites due to UV exposure: Part 2 residual mechanical properties, *Comp. Sci. Tech.*, 68, 2149-2155p.

Xui J. Hooker, I., Chen, W., (1998). Fundamentals of Nanoindentation and Nanotribology, *Materials Research Society*, 522, 217p.

Xia, Y. (1997). Extending Microcontact Printing as a microlithographic Technique, *Langmuir*, 13, 2059-2067p.

Url-1 <<http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics-1148/engineering-plastics/abs.aspx>>, alındığı tarih: 22.02.2017

Url-2 <<http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics-11148/engineering-plastics/pmma.aspx>>, alındığı tarih: 22.02.2017

Url-3 <<http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics-11148/polyvinyl-chloride.aspx>>, alındığı tarih: 22.02.2017

Url-4 <<http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics-11148/polyolefins/polypropylene.aspx>>, alındığı tarih: 22.02.2017



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı Mert Muhammed Koç
Doğum Yeri ve Tarihi İstanbul, 03.03.1991
Medeni Hali Bekar
Yabancı Dil İngilizce, Arapça
İletişim Adresi Cumhuriyet Üniversitesi Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü Oda
No: 219 58140 Sivas
E-posta Adresi mertmuhammedkoc@gmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise Bakırköy Lisesi, 2009
Lisans Cumhuriyet Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, 2015
Yüksek Lisans Cumhuriyet Üniversitesi, Nanoteknoloji Mühendisliği, 2017

İş Tecrübesi

AVEA Kurumsal Saha Satış Elemanı, 2008
Mystaff İK Mihmandarlık, Tercümanlık, Supervisor, 2009
Anadolu Tıp A.Ş. Stajyer Mühendis, 2013
Sivas İl Halk Sağlığı Lab. Stajyer Mühendis, 2014

Kongreler ve Bildiriler

Ulusal UKMK, 2016
Uluslararası NANOTR12 (2016), Biosensor (2016)