



## Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretilmiş polikarbonat malzemelerin çevresel gerilme çatlaması davranışlarının incelenmesi

### Environmental stress cracking behavior of polycarbonate materials produced by injection molding method

Hacı Abdullah Taşdemir<sup>1,\*</sup> 

<sup>1</sup> İstanbul Teknik Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 34437, İstanbul, Türkiye

#### Öz

Bu çalışmada, iki farklı polikarbonat ve bir adet polikarbonat/akrilonitril bütadien stiren karışımı reçinelerden üretilmiş numunelerin ÇGÇ davranışı analiz edilmiştir. Araştırma için plastik enjeksiyon kalıplama yöntemi ile endüstride yaygın olarak kullanılan farklı bileşiklere sahip Lexan EXL9330, Lexan EXL5689 ve CYCOLOY Cx 7240-701 reçinelerden deney numuneleri üretilmiştir. Üretilen numunelerin ÇGÇ davranışlarının incelenmesi için çekme testi, ÇGÇD testi gibi mekanik testler uygulanmıştır. Analiz ve ölçüm yöntemleri olarak sırasıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve Yüzey Gerilimi / Temas Açısı ölçümü kullanılmıştır. ÇGÇ testlerinde sıvı olarak distile saf su, Polietilen Glikol 400 (PEG400) ve saf gliserin kullanılmıştır. Yapılan testler neticesinde PEG400 ortamında numunelerin çok hızlı bir şekilde hasara uğradıkları gözlemlenmiştir. Hasar mekanizması ÇGÇ olarak değerlendirilmiş, FTIR sonuçları hasar oluşumunda kimyasal bir etkinin olmadığını göstermiştir. Meydana gelen hasarın gevrek kırılma davranışı gösterdiği, malzemenin sünekliğinin ve yüzeyin hidrofilik olmasının hasarda etken olduğu değerlendirilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Çevresel gerilme çatlaması, Polikarbonat, FTIR

#### 1 Giriş

Polimerler uzun zincir yapılı kovalent bağlara sahip plastik mühendislik malzemeleridir. Polimer moleküllerinin zincir yapıları birleşik veya birleşmemiş yapıda ya da üç boyutlu geometri oluşturacak şekilde çapraz bağlı olabilir [1]. Polimerler temelde oluşturdukları zincir geometrisine göre kategorilendirilirler. Zincir yapısı birleşik veya birleşmemiş yapıda olan polimerlere termoplastikler (ısı yumuşar), çapraz bağlı olanlara ise termoset (ısı sertleşir) plastikler adı verilir [2]. Termoplastiklerin termosetlerden farkı erime-dondurma ve tekrar kullanıma katılabilme durumuna müsait olmalarıdır. Termoplastik malzemelerin görece düşük üretim maliyetleri, eritilip tekrar kalıplanarak geri dönüşüme uygun olmaları, düşük yoğunlukları nedeniyle hafiflikleri ve kolay şekillendirilebilmeleri nedeniyle amaca uygun olarak çeşitli formlarda imal edilebilmeleri gibi benzersiz özellikleri sebebiyle

#### Abstract

In this study, Environmental Stress Cracking (ESC) behavior of samples produced from two different Polycarbonate and one Polycarbonate/Acrylonitrile Butadiene Styrene mixture resins were analyzed. Experimental samples were produced from Lexan EXL9330, Lexan EXL5689 and CYCOLOY Cx 7240-701 resins by plastic injection molding method. Mechanical tests such as tensile test and environmental stress cracking test were applied to examine the ESC behavior of the produced samples. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Surface Tension / Contact Angle measurement were used as analysis and measurement methods. In ESC tests, distilled water, Polyethylene Glycol 400 (PEG400) and pure glycerin were used as liquids. As a result, it was observed that the samples were damaged very quickly in the PEG400 medium. The damage mechanism was evaluated as ESC, and FTIR results showed that there was no chemical degradation effect in damage formation. It has been evaluated that the resulting damage shows brittle fracture behavior, the ductility of the material and the hydrophilicity of the surface are factors in the damage.

**Keywords:** Enviromental stress cracking, Polycarbonates, FTIR

günümüzde otomobil, uçak, biyomedikal, elektronik ve diğer birçok sektörde mühendislik malzemesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır [3, 4].

Bir grup amorf termoplastik polimer olan polikarbonatlar (PC), yüksek tokluk, şeffaflık, yüksek darbe direnci, yüksek sıcaklık direnci, iyi elektrik yalıtımı, UV direnci, sürünme direnci ve hafiflik gibi çekici mekanik özellikler sahiptirler [5]. PC'ler enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon, şişirme, termoform gibi seri üretim yöntemleri ile kolaylıkla işlenebilirler [5, 6]. Bu özelliklerinden dolayı PC'ler, far lenslerinde, uçak panellerinde, kasklarda, ev aletleri muhafazalarında, CD'lerde, kateter konektörlerinde, fiş anahtarları için kapaklarda, araç tamponlarında ve şeffaf filtre yuvalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar [7-9]. Bununla birlikte, PC gibi amorf polimerlerden yapılan maddeler, düşük uzama altındayken bir sıvıya maruz kaldıklarında kendiliğinden çatlayabilir veya bozulabilir.

\* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: tasdemirh@itu.edu.tr (H. A. Taşdemir)

Geliş / Recieved: 19.12.2022 Kabul / Accepted: 24.04.2023 Yayınlanma / Published: 15.07.2023

doi: 10.28948/ngumuh.1221428

Polimer malzemelerde görülen, malzeme türü, malzemeye uygulanan gerilme, ortam sıcaklığı, malzemenin temasta olduğu kimyasal sıvı gibi çeşitli parametrelere bağlı olarak erken çatlak oluşumu ve ilerlemesi olgusuna Çevresel Gerilme Çatlama (ÇGÇ) denmektedir [10,11].

Polimerlerde ÇGÇ içerdiği faktörlerden dolayı oldukça karmaşık bir olgudur. Temel olarak ÇGÇ davranışına malzemeye uygulanan çekme gerilmesi ve malzemenin maruz kaldığı sıvı ajanın ortak çalışması neden olur. Çekme gerilmesinin etkisi ile polimerik malzeme içerisinde oluşan serbest hacme sıvının emilmesi bölgesel olarak şişmeye ve zincir hareketliliğine neden olur. Emilen sıvı, malzemeyi yerel olarak plastikleştirir ve plastikleşen malzemenin akma mukavemeti ve camsı hale geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) düşer. Düşen değerlerle birlikte malzemenin sıvı ile temas noktasında çatlak oluşumu başlar. Oluşan çatlığa emilen sıvı yeni yüzey oluşumu için gerekli enerji değerini düşürür yeni çatlakların oluşmasına yardım ederek nihayetinde malzemenin mekanik hasara uğramasına neden olur [12]. Diğer taraftan polimere emilen sıvı ajan doğrudan molekül yapısını bozacak kimyasal bir etkide bulunmaz, bunun yerine polimer zincirlerini birbirine bağlayan moleküller arası kuvvetleri zayıflatarak moleküler çözünme meydana getirir. Sürünme çatlak oluşumuna benzer şekilde, ÇGÇ süreci de sıvı emiliminin başlamasına ek olarak, plastikleşme, sıvı çatlak oluşumu, çatlak büyümesi ve son olarak kırılma hasarını içermektedir. ÇGÇ süreci kimyasal ortamın polimer yapısı üzerindeki etkisine bağlı olduğundan, sıvı ajanın polimer malzemeye emilme hızı çatlak başlangıç süresi ve çatlak ilerleme hızı üzerinde etkili bir parametredir [13]. Sıvı çevrenin hızlı emilmesi bozulmayı ve çatlama hızlandıracaktır. Yüksek düzeyde lokalize sıvı emilimi genellikle yüksek dilatasyonel gerilmeler oluşan bölgelerde meydana gelir [14].

ÇGÇ, tüm plastik bileşen arızalarının %15-30'undan sorumludur [15]. Bu keskin yüzde nedeniyle ÇGÇ aynı zamanda "Plastik Katili" olarak da adlandırılır. Amorf yapı polimerler bünyelerinde daha fazla boş alan barındırdıklarından yarı kristal ve kristal yapı polimerlere göre ÇGÇ'ye karşı daha hassastırlar. Moleküler ağırlığı ve moleküler ağırlık dağılımı daha yüksek olan polimerlerin ÇGÇ direncinin de yüksek olduğu bilinmektedir. Moleküler ağırlığı büyük olan sıvıların boş kısımlara dolması küçük moleküllere nazaran daha zor olacağı için ÇGÇ oluşturma riski daha azdır [16, 17]. Aromatik hidrokarbonlar, eter, keton, ester gibi orta hidrojen bağlı akışkanlar çeşitli malzemelerle çözünürlük uyumluluğu sebebi ile yüksek hidrojen bağlı (su, alkol) ve hiç hidrojen bağlı akışkanlardan ÇGÇ oluşturma açısından daha tehlikelidir. Tüm bunların yanı sıra üretim parametreleri, kalıcı gerilmeler, kullanılan polimer reçinenin türü, üretim yöntemi, kalıcı gerilmeler, fiber dolgular, micro-nano katkıları ve maruz kalınan gerilme veya şekil değiştirmenin seviyesi ÇGÇ davranışını etkileyen önemli parametrelerdir [18-21].

Bu çalışmada, endüstride yaygın olarak kullanılan farklı bileşiklere sahip iki farklı polikarbonat (PC) ve bir polikarbonat/akrilonitril bütadien stiren (PC/ABS) reçineden plastik enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilmiş deney numunelerinin gerçek kullanım ortamında maruz kalma

ihtimallerinin yüksek olduğu 3 farklı kimyasal sıvıya karşı ÇGÇ davranışları incelenmiştir. Test numuneleri sabit bir eğilme gerinmesi (şekil değiştirme) altında çevresel gerilme çatlama direnci (ÇGÇD) testlerine ve mekanik özellikleri belirlemek için çekme deneyine tabi tutulmuştur. Oluşan hasarların analizi için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), optik mikroskop ve temas açısı ölçümü testleri yapılmıştır.

## 2 Materyal ve metot

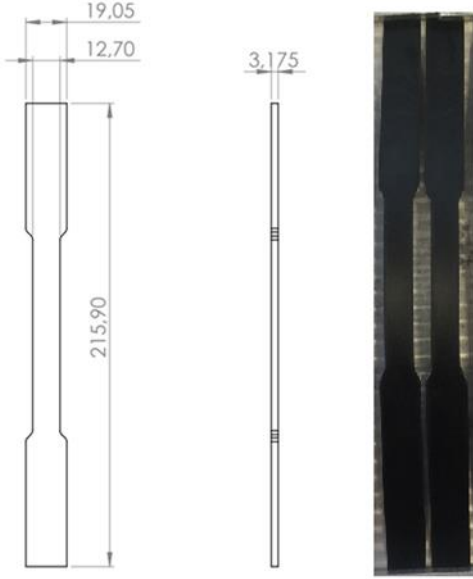
Bu çalışmada yapılacak olan testlerde Sabic EXL 9330, Sabic EXL 5689 ve CYCOLOY Cx 7240-701 olmak üzere üç farklı polimer reçine çeşidi kullanılmıştır. Sabic EXL 9330 reçine, özellikle mükemmel işlenebilirlik için tasarlanmış opak bir polikarbonat-siloksan kopolimeridir. Sabic EXL 5689, cam elyaf takviyeli bir PC reçinesi olan alev geciktirici enjeksiyon kalıplama kopolimer karışımıdır. CYCOLOY Cx 7240 reçinesi, ince duvar uygulamaları için iyi bir aday olan enjeksiyonla kalıplanabilir bir PC/ABS karışımıdır. Bu çalışmada kullanılan tüm polimer reçineler pelet formundadır. Numuneler, ASTM 8.50 inçlik çekme çubuğu ve ASTM D683 standardına göre Hastek BT 120 marka plastik enjeksiyon kalıplama makinesi ile üretilmiştir. Üretim parametreleri Tablo 1'de verilmiş olup, bu değerler malzemelerin tavsiye edilen üretim parametrelerine göre seçilmiştir. Plastik enjeksiyon kalıplama yönteminde kullanılan kalıp ayırıcı kimyasalların ÇGÇ üzerine negatif etkileri bilindiğinden [22,23], bu çalışmada kullanılan deney numunelerinin üretimin esnasında herhangi bir kalıp ayırıcı sıvı kullanılmamıştır. Üretilen numunelerin boyutları Şekil 1'de gösterilmiştir.

**Tablo 1.** Numunelerin imalat parametreleri

	EXL 5689	EXL 9330	CYCOLOY Cx 7240-701
Kurutma Sıcaklığı	120 °C	120 °C	90 °C
Kurutma Süresi	4 Saat	4 Saat	4 Saat
Kalıp Sıcaklıkları			
Şartlandırıcı	80 °C	80 °C	80 °C
Kalıp Yüzeyi	70 °C	70 °C	70 °C
Silindir Sıcaklıkları			
Meme	315 °C	290 °C	270 °C
1	310 °C	285 °C	265 °C
2	305 °C	280 °C	260 °C
3	295 °C	260 °C	255 °C
Enjeksiyon Hidrolik Basınç Sınırı	120 bar	130 bar	128 bar

Üretilen numunelerin ÇGÇ testleri için sıvı ajan olarak saf su, polietilen glikol 400 (PEG400) ve saf gliserin olmak üzere üç farklı sıvı madde kullanılmıştır. Deneyde kullanılan bu sıvılar günlük hayatta ve endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılan malzemeler olup, üretilen polimer numunelerin günlük hayatta kullanımında bu sıvılara maruz kalmaları oldukça yüksektir. PEG400, düşük moleküler ağırlığa sahip berrak, renksiz, viskoz bir sıvı olup kişisel temizlik ürünlerinde, farmasötik ürünlerde ve birçok endüstriyel uygulamada çözücü, yağlayıcı ve dağıtıcı olarak kullanılan suda çözünür polieter alkollerdir. Su ile homojen bir karışım oluşturabilen gliserin başta sabun olmak üzere birçok temizlik malzemesinde, farmasötik ürünlerde ve

gıdalarda kullanılmaktadır. Bu iki sıvının yanında testler distile saf su ile de yapılmıştır.



**Şekil 1.** Numunelerin boyutları (ölçüler mm'dir) ve gerçek numuneler

Enjeksiyon kalıplama ile üretilen numunelerin ÇGÇD performansını anlamak için ASTM 8.50 inçlik çekme çubuğuna tam uyumlu basit bir test düzeneği tasarlanmıştır. Her bir PC ve PC/ABS malzemesinden üç numune, numunelerin orta noktasındaki gerinim %1,5'da sabit olacak şekilde düzeneğe yerleştirildi. Numunelerin kalınlığı  $h$  ve düzeneğe numunelere verilen eğriliğin yarıçapı  $R$  olmak kaydıyla düzeneğe numunelere verilen gerinim ( $\epsilon_x$ ) aşağıdaki **Denklem (1)** ile hesaplanmıştır [4].

$$\epsilon_x = \frac{h}{2R + h} \quad (1)$$

Deney düzeneğine yerleştirilen numuneler ters çevrilerek **Şekil 2**'deki gibi sıvı maddeye daldırılmıştır. Deney düzeneğinde sadece numunelerin tepe noktalarının sıvı ile temas etmesi sağlanmıştır. Tüm test süreçleri boyunca 25 °C sıcaklıktaki fırına yerleştirilen sıvıda numuneler zorlanmaya maruz bırakılmıştır. Test düzeneği, çatlak veya hasar oluşumu için belirli aralıklarla fırından çıkarılarak çıplak gözle gözlem yapılmış ve tekrar fırına yerleştirilmiştir. ÇGÇD testi, numunelerin en az üçte ikisi hasara uğradığında sonuçlandırılmıştır. Test edilen yüzeylerde optik mikroskoplarla çatlak analizleri yapılmıştır.

ASTM D683 standardına göre üretilen numunelerin mekanik davranışlarının belirlenmesi için ASTM D638 standardına uygun olarak çekme deneyi gerçekleştirilmiştir. Çekme deneyi 25 °C oda sıcaklığında ve  $10^{-2}$  (1/s) gerinim hızında yapılmıştır. ÇGÇD testlerinde sıvıya maruz bırakılan numunelerde herhangi bir kimyasal değişim olup olmadığını belirlemek adına test edilen numuneler üzerinde FTIR analizleri yapılmıştır. Test edilen numunelerde sapma veya bozulma olup olmadığının karşılaştırmasında referans değer

olarak kullanılmak için herhangi bir sıvıyla test edilmemiş numunelerde FTIR analizine tabii tutulmuştur.



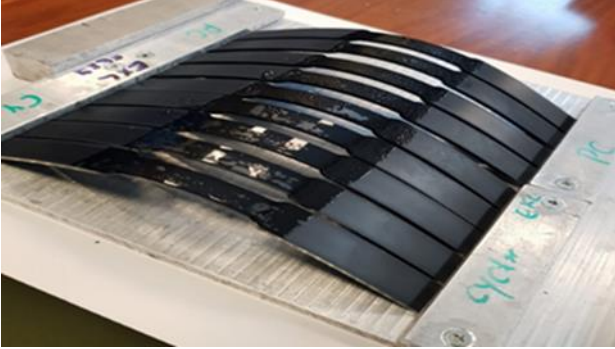
**Şekil 2.** ÇGÇD deney düzeneği

Sıvıların bir katı yüzeyle etkileşim süreci olan ıslanırılık özelliği için sıvı, hava ve katının bulunduğu ara yüzdeki temas açısı en önemli parametredir [24]. Temas açısı yüzeyin sıvı tarafından ıslanma olasılığının bir ölçüsüdür. Düşük temas açısı değerleri sıvının yayılma ve yüzeye yapışma eğilimini (hidrofilik) gösterirken, yüksek temas açısı değerleri yüzeyin sıvıyı itme eğilimini (hidrofobik) gösterir. Temas açısı ölçümü için yüzeye PEG400, saf gliserin ve saf su sıvıları damlatılarak yüzey ıslatma testi yapılmıştır.

### 3 Deney sonuçlarının değerlendirilmesi ve tartışmalar

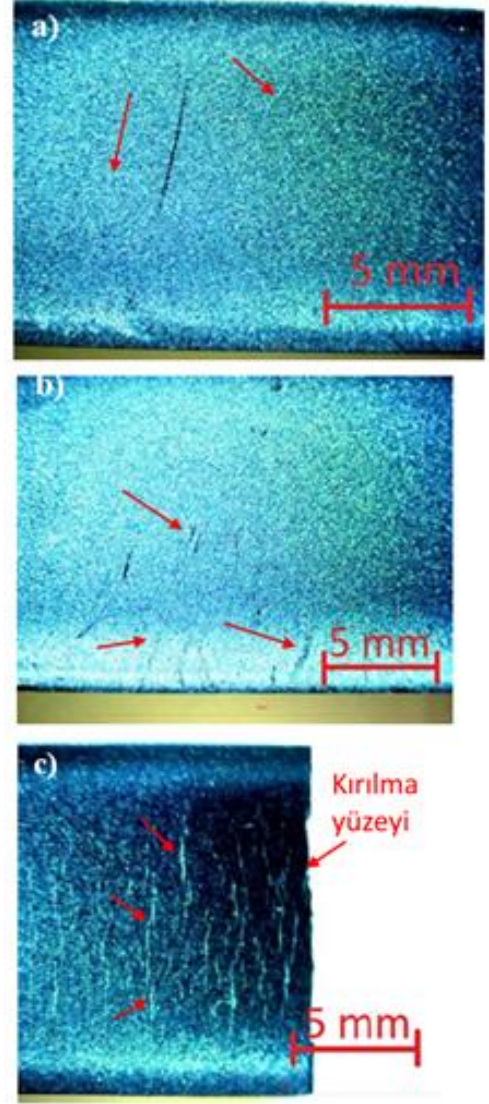
ÇGÇD testi ile numuneler sabit bir gerilme altında sabit sıcaklıkta test sıvılarına maruz bırakılarak nasıl bir davranış sergilediği gözlemlenmiştir. Saf su ve gliserin içerisinde ÇGÇD testine tabii tutulan numunelerden elde edilen sonuçlara göre, bir hafta süren deneyin ardından çıplak gözle yapılan incelemelere göre numunelerin hiç birinin hasara uğramadığı gözlemlenmiştir. **Şekil 3**'te görüldüğü üzere sabit gerinim altında bir hafta boyunca gliserine maruz bırakılan numunelerin hiç birinde hasar gözlenmemiştir. Diğer taraftan PEG400 sıvısına maruz kalan numunelerin ikinci günün sonunda hasara uğrayarak iki parçaya ayrıldıkları gözlemlenmiştir. **Şekil 4**'te ikinci günün sonunda deneye giren CYCOLOY Cx 72404-701 numunelerinin tamamının kırıldığı ve iki parçaya ayrılmış olduğu, üçer adet EXL 9330 ve EXL5689 numunelerinden ikişer adedinin kırıldığı gözlemlenmiştir. ÇGÇD sonuçları, gerilim altında PEG400 ile temas ettirildiğinde tüm polimer reçine türlerinin

hızla hasara uğradığını ancak CYCOLOY Cx 72404-701'in EXL 9330 ve EXL 5689'dan daha savunmasız olduğunu göstermektedir.

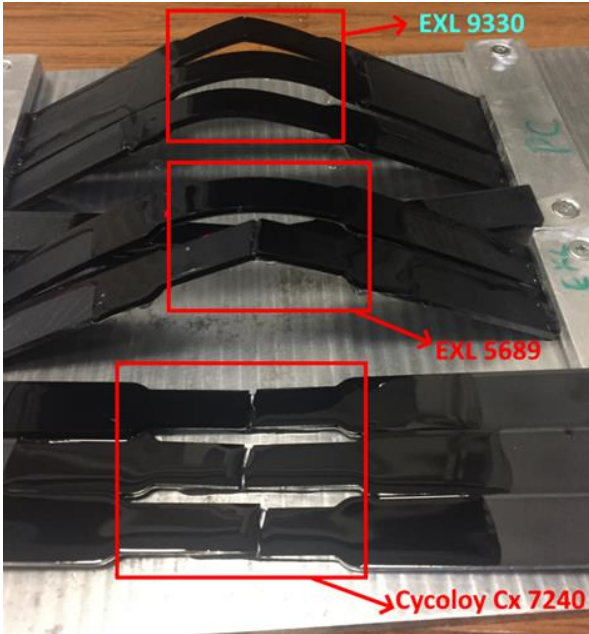


Şekil 3. Gliserin ile yapılan ÇGÇ testi sonrası numunelerdeki hasar durumu

ÇGÇD testleri sonunda optik mikroskopla yapılan gözlemlerde saf su ve gliserin ile yapılan deneylerde numunelerin yüzeylerinde Şekil 5a ve 5b'de görüldüğü gibi kılcal çatlakların oluştuğu görülmüştür. Bu tür kılcal çatlakların numunelerin deney düzeneğine yerleştirilirken verilen %1.5 seviyesindeki gerinim nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir. PEG400 ile yapılan deneylerde numunelere verilen çekme gerilmesi nedeniyle dikey yüzeylerde yani kırılma yüzeyine paralel düzlemlerde (Şekil 5c) derin çatlaklarının oluştuğu görülmüştür. Şekil 5c'de görüldüğü üzere PEG400 ile yapılan ÇGÇD deneyi sürecinde öncelikle sırt çatlakları oluşumu devamında derin çatlakların oluşumu ve son olarak kırılma hasarının meydana geldiği anlaşılmaktadır. Yapılan gözlemlerde kırılma yüzeyine yakın yerlerde herhangi bir sünek uzama davranışının gözlemlenmediği ve hasarın gevrek bir davranış neticesinde gerçekleştiği değerlendirilmiştir.



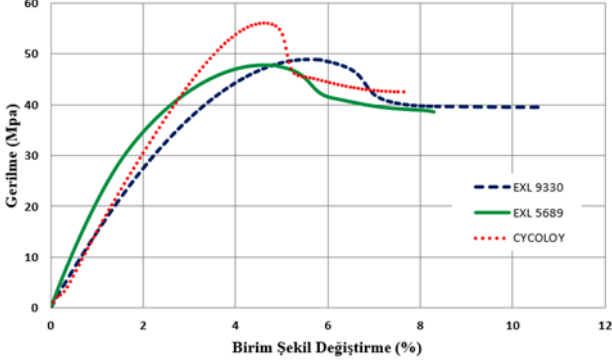
Şekil 5. PEG400 ile yapılan ÇGÇ testi sonrası numunelerdeki hasar durumu



Şekil 4. PEG400 ile yapılan ÇGÇ testi sonrası numunelerdeki hasar durumu

Çalışmada kullanılan numunelerin mekanik davranışlarının ÇGÇ'ye etkisini anlamak için çekme deneyi yapılmıştır. Şekil 6'da EXL 9330 ve EXL 5689'un ilk eğimden sonra non-lineer gerilme-birim şekil değiştirme davranışı gösterdikleri görülmektedir. EXL 9330 ve EXL 5689 birbirlerine oldukça yakın oranda akma gerilmesi ( $\sigma_y$ ) değerine sahipken EXL 5689'un elastiklik modülünün ( $E$ ) EXL 9330'dan daha yüksek olduğu görülmüştür. CYCOLOY Cx 72404-701 numuneleri diğer numunelere oranla daha lineer bir gerilme-birim şekil değiştirme davranışı göstermiş ancak aynı zamanda akma noktasından önce lineer davranıştan saptığı görülmüştür. CYCOLOY Cx 72404-701 bariz bir şekilde diğer numunelerden daha yüksek  $\sigma_y$  değerine sahipken elastiklik modülü değerinin EXL 5689'dan küçük, EXL 9330'dan büyük olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan EXL 9330 numunelerinin diğer numunelerden daha sünek bir davranış gösterdiği anlaşılmaktadır. Diğer numunelerle kıyaslandığında, akma

mukavemeti yüksek ancak sünekliği az olan CYCOLOY Cx 72404-701 numunelerinin ÇGÇD neticesinde tüm numunelerinin hasara uğraması göz önüne alındığında, sünek davranış gösteren polimerlerin ÇGÇ dirençlerinin daha yüksek olduğu değerlendirilmiştir.



**Şekil 6.** Çalışmada kullanılan numunelerin çekme deneyi neticesinde elde edilen gerilme-birim şekil değiştirme eğrileri

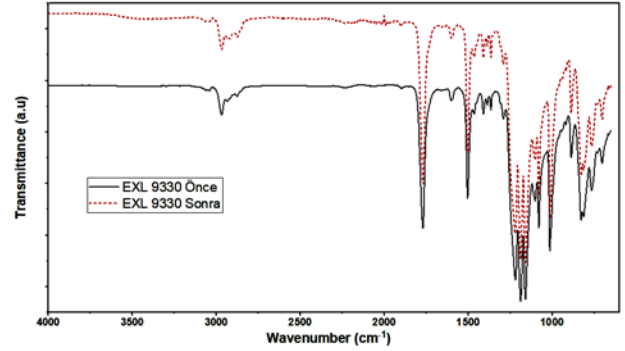
ÇGÇ süreci sıvı çevrenin polimer yapısı üzerindeki etkisine bağlı olduğundan, sıvı çevrenin emilme hızı çatlak başlangıç süresi ve çatlak ilerlemesi üzerinde etkili bir parametredir. Sıvı çevrenin hızlı emilmesi bozulmayı ve çatlamayı hızlandıracaktır. ÇGÇ davranışının anlaşılabilmesinde yüzey ıslanmasının önemli olduğu düşünülmektedir. Çünkü temas açısı ne kadar düşerse sıvı yüzeye o kadar iyi tutunup yayılacak ve numune içerisine emilmesi daha hızlı olacaktır. Böylelikle ÇGÇ'nin meydana gelme olasılığı yükselecektir. Numuneler üzerinde yapılan ıslatma testi ölçümleri neticesinde elde edilen ortalama temas açıları değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Yapılan tüm ölçümlerde temas açıları 90°'nin altında olduğu ve deneyde kullanılan sıvıların yüzeylere yapışma eğilimi gösterdiği yani yüzeylerin hidrofilik davranış gösterdiği görülmüştür. Tablo 2'ye dikkatli bakıldığında PEG400 ile yapılan temas açısı ölçümlerinin diğerlerinden daha düşük açısal değer gösterdiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlar PEG400'ün yüzeylere daha iyi tutunup yayıldığı ve netice olarak numune içerisine daha hızlı emildiği anlaşılmaktadır. ÇGÇD ve temas açıları ölçümleri birlikte değerlendirildiğinde PEG400'le yapılan deneylerde numunelerin hızlıca hasara uğramalarında sıvı-katı ara yüzünün daha hidrofilik davranış göstermesi ÇGÇ hasarının hızlanmasında etkili olduğu gözlemlenmiştir.

**Tablo 2.** Deney sıvılarının polimerik malzemeler üzerindeki temas açılarının ortalamaya değerleri

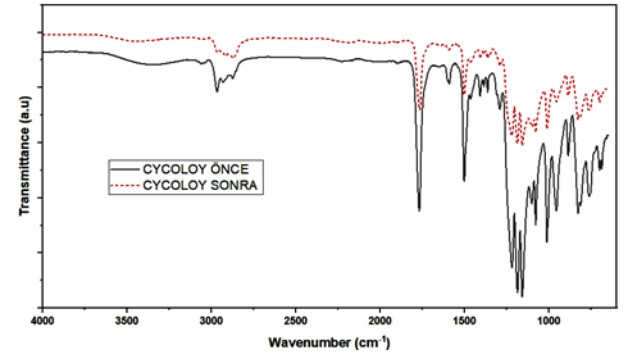
	Distile Saf Su	Gliserin	PEG400
EXL 9330	78.27°	81.42°	62.92°
EXL 5689	89.07°	82.30°	68.30°
CYCOLOY Cx 72404-701	82.17°	84.64°	57.12°

PEG400 sıvısı ile yapılan deneylerde EXL 9330, EXL5689 ve CYCOLOY Cx 7240-701 numunelerinin hasara uğrayarak iki parçaya ayrıldıkları gözlemlenmiştir.

Hasar nedeninin kimyasal bir reaksiyon sonucunda meydana gelip gelmediğini anlamak için PEG400 ile yapılan testlerden önce ve sonra tüm numunelerin FTIR spektrumları elde edilerek moleküler gruplar arasındaki farklar karşılaştırılmıştır. PEG400 ile yapılan testlerde hasara uğrayan numuneler distile suda bekletilerek PEG400'den arındırılmış daha sonra yumuşak bezlerle kurulandıktan sonra hasar bölgelerinden FTIR spektrumları alınmıştır. Bu analizler sonrasında elde edilen FTIR grafikleri Şekil 7, Şekil 8 ve Şekil 9'da verilmiştir. Her üç FTIR grafiğinde 3000 cm<sup>-1</sup> civarında görülen pikler C-H aromatik halka bağı, 1769 cm<sup>-1</sup> civarında görülen pikler C = O bağı göstermektedir. 1504 cm<sup>-1</sup> civarında görülen pikler C - H bağı, 1220 cm<sup>-1</sup> civarında görülen pikler C - O - (C - O) - O - C bağı, 1158 cm<sup>-1</sup> civarında görülen pikler C - O bağı işaret etmektedir. 828 cm<sup>-1</sup> civarında görülen pikler ise C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bağı işaret etmektedir [4, 25, 26].



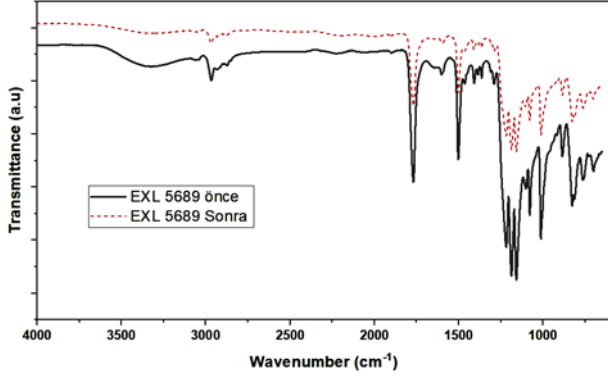
**Şekil 7.** EXL 9330 polikarbonat numunelerinin FTIR spektrumu analizleri; PEG400 ile yapılan ÇGÇD'den önce ve sonra



**Şekil 8.** CYCOLOY Cx 72404-701 polikarbonat numunelerinin FTIR spektrumu analizleri; PEG400 ile yapılan ÇGÇD'den önce ve sonra

Testlerden önce sıvıya temas etmemiş orijinal numuneler ile PEG400 sıvısında hasara uğramış numuneler üzerinde yapılan detaylı karşılaştırmalarda hiç bir numunede deney sonrasında farklı pik noktalarının oluşmadığı görülmüştür. Şekil 7, Şekil 8 ve Şekil 9'da tüm pik noktalarının birebir örtüşükleri görülmektedir. Karşılaştırılmalı bir şekilde yapılan incelemelerde sıvıyla temas etmemiş ve sıvıyla hasara uğramış numuneler arasında herhangi yeni bir kimyasal bağ oluşumu gözlemlenmemiştir. Var olan tüm bağlar ilgili polimer için bilinen ve literatür ile uyumlu

bağlardır [4, 25, 26]. FTIR grafikleri neticesinde PEG400 sıvısının deney numunelerine kimyasal olarak saldırmadığı, hasara uğrayan numunelerin kimyasal yapısında herhangi bir değişim veya bozulmaya sebep olmadığı görülmüştür.



**Şekil 9.** EXL 5689 polikarbonat numunelerinin FTIR spektrumu analizleri; PEG400 ile yapılan ÇGÇD'den önce ve sonra

Distile su ve saf gliserinle yapılan testlerle kıyaslandığında PEG400 sıvısıyla yapılan deneylerde neden daha hızlı hasar oluşumu gözlemlendiğini açıklayabilmek adına sıvıların ve kullanılan numunelerin Hansen çözünürlük parametreleri (HÇP) araştırılmış ve karşılaştırılmıştır. HÇP teorisine göre, polimerik malzemenin çözünürlük parametresi kimyasalın çözünürlük parametresine ne kadar yakınsa, polimerik malzemenin kimyasal varlığında hasara uğrama şansı o kadar fazladır. C. M Hansen'e göre [27] polimer ve sıvı arasında emme oranı yüksekse polimer sıvı içerisinde çözülür. Buna karşın, düşük çözülme oranlarında polimer plastikleşir ve ÇGÇ riski artar. Yani  $|\delta_p - \delta_s|$  değeri arttıkça ÇGÇ direnci artmaktadır. Burada  $\delta_p$  ve  $\delta_s$  sırasıyla polimerin ve sıvının çözünürlük parametrelerini ifade etmektedir.

**Tablo 3.** Temas çiftleri ve Hansen çözünürlük parametreleri farkı

Temas Çifti	$ \delta_p - \delta_s  (MPa^{\frac{1}{2}})$
EXL 9330 / Saf Su	26.60
EXL 9330 / Gliserin	14.90
EXL 9330 / PEG400	2.30
EXL 5689 / Saf Su	26.60
EXL 5689 / Gliserin	14.90
EXL 5689 / PEG400	2.3
CYCOLOY Cx 72404-701 / Saf Su	26.79
CYCOLOY Cx 72404-701 / Gliserin	15.09
CYCOLOY Cx 72404-701 / PEG400	2.11

Literatür taraması neticesinde temas eden çiftlerin  $|\delta_p - \delta_s|$  değerleri Tablo 3'te verilmiştir [28-31]. Tablo 3'e göre ÇGÇ'ye maruz kalma ihtimali en yüksek olan çift CYCOLOY Cx 72404-701 / PEG400 çiftidir. Bununla birlikte her üç polimer için de aynı sıvıya karşılık gelen parametre farkı değerleri çok yakın olduğu için polimerleri kendi aralarında ÇGÇ riskine göre sınıflandırmak mümkün değildir. Fakat her üç polimer için de en tehlikeli sıvının

sırasıyla PEG400, Gliserin ve Saf su olduğu söylenebilir. Son olarak EXL 9330 ve EXL 5689'un Hansen çözünürlük parametreleri aynı olmasına rağmen EXL 5689 cam elyafla takviye edildiği için aynı sıvı için ÇGÇ direncinin EXL 9330'dan daha yüksek olduğu düşünülmektedir.

#### 4 Sonuçlar

Mühendislik uygulamalarındaki genel polimer hasarlarının temel faktörlerinden biri olan ÇGÇ mekanizması uygulanan gerinim, emilim, sıvı difüzyonu, yerel plastikleşme, yüzey uyumluluğu, çözünürlük ve malzemenin mekanik özelliklerini içeren karmaşık bir mekanizmadır. Bu çalışmada yapılan testlerin sonucu olarak polikarbonat malzemeler için ÇGÇ kapsamında en tehlikeli sıvı olarak sırasıyla PEG400, saf gliserin ve saf su belirlenmiştir. Elde edilen test sonuçları Hansen çözünürlük parametresi tahmini ile yüksek oranda tutarlılık sergilemektedir. FTIR analizlerinde ÇGÇ mekanizmasının kimyasal ayrışma süreci içermediği, hasara uğrayan numunelerde herhangi yeni bir kimyasal bağ oluşumu olmadığı gözlemlenmiştir. Daha gevrek bir mekanik davranışa ve daha hidrofilik bir yüzeye sahip olan CYCOLOY Cx 7240-701 numunelerinin daha hızlı hasara uğraması neticesince gevrekliğin ve hidrofilikliğin ÇGÇ direnci üzerinde negatif bir sonuç doğurduğu sonucuna varılmıştır.

#### Teşekkür

Çalışmada kullanılan hammaddelerin temini ve numunelerin üretimi için ASELSAN Akademi Programına çok teşekkür ederiz.

#### Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

#### Benzerlik oranı (iThenticate): %6

#### Kaynaklar

- [1] L. Mascia, *Polymers in industry from A to Z: A concise encyclopedia*. John Wiley & Sons, 2012.
- [2] M. Gilbert (ed.), *Brydson's plastics materials*. William Andrew, 2016.
- [3] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel and K. W. Leong, *Biomedical applications of polymer-composite materials: a review*. *Composites science and technology*, 61(9), 1189-1224, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(00\)00241-4](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00241-4)
- [4] A. K. Bhalla, *Environmental Stress Cracking of Interior Polymers used in the car*. MS thesis. NTNU, 2018.
- [5] D. Kyriacos, *Polycarbonates*. *Brydson's Plastics Materials*. Butterworth-Heinemann, 457-485, 2017.
- [6] P. Mitschang and K. Hildebrandt, *Polymer and composite moulding technologies for automotive applications*. *Advanced materials in automotive engineering*. Woodhead Publishing, 210-229, 2012. <https://doi.org/10.1533/9780857095466.210>
- [7] M. M. Ferreira and V.D.F.C Lins, *Failure in automobile headlight lenses*. *Engineering Failure Analysis*, 104, 844-855, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2019.06.051>

- [8] P.R. Lewis, Environmental stress cracking of polycarbonate catheter connectors. *Engineering Failure Analysis*, 16.6:1816-1824, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2008.08.026>
- [9] A. Kausar, A review of filled and pristine polycarbonate blends and their applications. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 34.1: 60-97, 2018. <https://doi.org/10.1177/8756087917691088>
- [10] L. Andena, M. Rink, C. Marano, F. Briatico-Vangosa and L. Castellani, Effect of processing on the environmental stress cracking resistance of high-impact polystyrene. *Polymer Testing*, 54: 40-47, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.06.017>
- [11] M. L. Robeson, Environmental stress cracking: A review. *Polymer Engineering & Science*, 53.3: 453-467, 2013. <https://doi.org/10.1002/pen.23284>
- [12] S. Koch, M. Meunier, C. Hopmann and D. Alperstein, A combined experimental and computational study of environmental stress cracking of amorphous polymers. *Polymers for Advanced Technologies*, 31.2: 297-308, 2020. <https://doi.org/10.1002/pat.4769>
- [13] L.F. Al-Saidi, K. Mortensen and K. Almdal, Environmental stress cracking resistance. Behaviour of polycarbonate in different chemicals by determination of the time-dependence of stress at constant strains. *Polymer Degradation and Stability*, 82.3:451-461, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00199-X](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00199-X)
- [14] J. Nomai and A. K. Schlr, Environmental stress cracking (ESC) resistance of polycarbonate/SiO<sub>2</sub> nanocomposites in different media. *Journal of Applied Polymer Science*, 134 (43), 45451 2017. <https://doi.org/10.1002/app.45451>
- [15] J. Jansen, The plastic killer. *Advanced materials and Processes*, 50-53, 2004,
- [16] C.D. Wright, *Environmental stress cracking of plastics*. iSmithers Rapra Publishing, 1996.
- [17] V. Altstädt, The influence of molecular variables on fatigue resistance in stress cracking environments. *Intrinsic Molecular Mobility and Toughness of Polymers II*, 105-152, 2005. <https://doi.org/10.1007/b136975>
- [18] J. Nomai, On the Effect of Nanofillers on the Environmental Stress Cracking Resistance of Glassy Polymers. 2019.
- [19] M. Contino, L. Andena, M. Rink, G. Marra and S. Resta, Time-temperature equivalence in environmental stress cracking of high-density polyethylene. *Engineering Fracture Mechanics*, 203, 32-43, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2018.04.034>
- [20] B. H. Choi, M. Cassidy and P. Jimenez, Improvement of the test procedure of an environmental stress cracking resistance test of high-density polythelene. *Experimental Techniques*, 33 (4), 43-51, 2009. <https://doi.org/10.1111/j.1747-1567.2008.00366.x>
- [21] H. T. Wang, B. R. Pan, Q. G. Du and Y. Q. Li, The strain in the test environmental stress cracking of plastics. *Polymer testing*, 22 (2), 125-128 2003. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(02\)00042-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00042-9)
- [22] M. Şengül and H.A. Tasdemir, The effect of mold release agents used in injection on environmental stress cracking behavior of polycarbonates. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38(1), 331-343, 2023. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.947761>
- [23] M. Şengül and H.A. Taşdemir, The evidence of mold releasing agent for environmental stress cracking of polycarbonates. 5. International Conference on Material Science and Technology (IMSTEC 2020), 16-18 October 2020
- [24] A. Kibar, Süperhidrofobik ve hidrofobik yüzeyler üzerinde sıvı damlası gaz kabarcığı ve sıvı jeti dinamiğinin incelenmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 22 (7), 613-619, 2016. <https://doi.org/10.5505/pajes.2016.07088>
- [25] J. Li, F. Chen, L. Yang, L. Jiang and Y. Dan, FTIR analysis on aging characteristics of ABS/PC blend under UV-irradiation in air. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 184, 361-367, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.04.075>
- [26] C. M. Delpech, F. M. B. Coutinho and M. E. S. Habibe, Bisphenol A-based polycarbonates: characterization of commercial samples. *Polymer testing*, 21 (2), 155-161, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00063-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00063-0)
- [27] C. M. Hansen, On predicting environmental stress cracking in polymers. *Polymer degradation and stability*, 77 (1), 43-53, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00078-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00078-2)
- [28] H. W. Milliman, D. Boris and D. A. Schiraldi, Experimental determination of Hansen solubility parameters for select POSS and polymer compounds as a guide to POSS-polymer interaction potentials. *Macromolecules*, 45 (4), 1931-1936, 2012. <https://doi.org/10.1021/ma202685j>
- [29] V. N. S. Pendyala and S. F. Xavier, Prediction of a synergistic blend composition range based on polymer-solvent interactions. *Polymer*, 38 (14), 3565-3572, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(96\)00920-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00920-2)
- [30] M. H. Alqarni, N. Haq, P. Alam, M. S. Abdel-kader, A. I. Foudah and F. Shakeel, Solubility data, Hansen solubility parameters and thermodynamic behavior of pterostilbene in some pure solvents and different (PEG-400+ water) cosolvent compositions. *Journal of Molecular Liquids*, 331, 115700, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115700>
- [31] Surface Tension, Hansen Solubility Parameters, Molar Volume, Enthalpy of Evaporation, and Molecular Weight of Selected Liquids. (2022b). [https://www.accudynetest.com/solubility\\_table.html](https://www.accudynetest.com/solubility_table.html)

