

Amorf Polimerler

Özge Kılınç^{1*} , Nil Toplan¹ 

¹ Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya, Türkiye
*ozgekilinc1998@gmail.com

Özet

Amorf polimerler, moleküllerin düzenli ve yapılandırılmış bir düzenlemesine sahip olan kristalin polimerlerin aksine, rastgele ve düzensiz bir molekül düzenlemesine sahiptir. Amorf polimerler, kristal kristalli bir yapıya sahip olmadıklarından daha esneklerdir. Bu malzeme grubu; şeffaflık, esneklik ve darbe direncinin önemli olduğu uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. Kristalli yapıya sahip olmadıkları için ışığı dağıtmazlar ki bu da onları lensler veya ekranlar gibi optik netliğin önemli olduğu uygulamalarda kullanım için ideal kılar. Amorf polimerlerin yapısal eksiklikleri (düzensiz moleküler yapı, düşük sertlik, erime noktası ve mekanik dayanıklılık, yavaş kristallenme eğilimi gibi) işlemede tekdüzelik elde etmeyi zorlaştırabileceğinden, işlenmeleri kristal polimerlere göre daha zor olabilir. Ayrıca kristal polimerlerden daha düşük erime noktalarına sahip olduklarından, yüksek sıcaklıklarda deformasyona veya erimeye karşı daha duyarlıdır. Teknoloji ilerledikçe ve yeni malzemeler geliştirildikçe, amorf polimerler, ambalajdan elektroniğe ve tıbbi cihazlara kadar uzanan endüstrilerde büyük olasılıkla önemli rol oynamaya devam edecektir. Bu makale kapsamında amorf ve kristalin polimerlerin yapısı ve çeşitleri araştırılmış, kıyaslamalı bir şekilde polimerlerdeki amorf ve kristalin düzen incelenmiş, polimerlerin genel olarak sınıflandırılması yapılmış ve fiziksel özelliklerine de yer verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Amorf, Polimer, Amorf Polimerler, Kristalin Polimerler

Amorphous Polymers

Abstract

Amorphous polymers have a random and disordered arrangement of molecules, unlike crystalline polymers, which have an ordered and structured arrangement of molecules. Amorphous polymers are more flexible as they do not have a crystalline structure. This material group is commonly used in applications where transparency, flexibility, and impact resistance are important. Since they do not have a crystalline structure, they do not scatter light, making them ideal for use in applications where optical clarity is important, such as in lenses or displays. Amorphous polymers can be more difficult to process than crystalline polymers, as their structural deficiencies can make it difficult to achieve uniformity in processing. Also, since they have lower melting points than crystalline polymers, they are more susceptible to deformation or melting at high temperatures. As technology advances and new materials are developed, amorphous polymers will likely continue to play an important role in industries ranging from packaging to electronics to medical devices. Within the scope of this article, the structure and types of amorphous and crystalline polymers were investigated, and they have been included in the article in a comparative way. The amorphous and crystalline orders of the polymers were investigated. Polymers have been broadly classified, and their physical properties have been studied.

Keywords: Amorphous, Polymer, Amorphous Polymers, Crystalline Polymers.

1. GİRİŞ

Amorf polimerler, düzenli bir yapıya sahip olmayan türde polimerik malzemelerdir. Oldukça düzenli, tekrar eden bir yapıya sahip olan kristalli polimerlerin aksine, amorf polimerler düzensiz, rastgele bir molekül yerleşimine sahiptir. Genellikle daha esnek ve şeffaf olmak gibi kristal polimerlerden farklı mekanik ve fiziksel özelliklere sahiptirler. Amorf polimerler, paketlenme, elektronik, otomotiv ve tıbbi cihazların dahil olduğu çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılırlar. Çok çeşitli şekil ve boyutlarda kalıplanabilirler ve benzersiz özellikleri (şeffaflık, esneklik, gelişmiş darbe mukavemeti ve elektriksel yalıtım, kolay işlenebilirlik, düşük yoğunluk ve kimyasal direnç gibi) onları belirli uygulamalar için ideal kılar. Örneğin, polikarbonat, darbelerle karşı yüksek direnciyle bilinen ve yaygın olarak kullanılan amorf bir polimerdir ve bu özelliği sayesinde güvenlik camları, elektronik bileşenler ve dayanıklılığın önemli olduğu diğer uygulamalarda kullanılabilir [1, 2].

Moleküler yapısı kristallere özgü periyodik ve düzenli bir yapıdan oluşmayan bütün maddeler amorf olarak bilinir. Dolayısı ile amorf bir katıda onu oluşturan atom veya moleküllerde belirli bir düzen mevcut değildir. Amorf katılar, bir sıvıyı katılaştırma noktasının altına soğutarak ve molekülün hareketliliğini engelleyerek/azaltarak elde edilebilirler. Örneğin silika, kristal bir katının kafesini oluşturan polar yapıya kovalent bir moleküldür. Silikanın kristal yapısının füzyon işlemi sırasında yok edilmesi ve iyonlarının serbestçe hareket etmesine izin verilmesi durumunda amorf hale dönüştürülebilir. Erime formunun soğumasıyla, viskozite yükselerek kristalin yeniden oluşmasını engeller. Malzeme soğuduktan sonra katı hale geri döner ancak iç yapısı farklıdır ve düzensiz hale gelmiştir [1]. Amorfizasyon, kristal halin amorf hale dönüşmesi olarak tanımlanabilir. Amorfizasyon çeşitli yollarla gerçekleştirilebilir (örneğin, yüksek enerjili elektronlar veya iyonlarla bombardıman, kısa lazer darbeleriyle ışınlama ve katı faz reaksiyonları vb. gibi). Kristal bir katı, malzemenin erime noktasının altındaki bir sıcaklıkta sıkıştırıldığında, olası kristal faz değişiklikleri başlayamaz veya bitemez ki bu durum, basınca bağlı amorfizasyon (PIA) olarak bilinir [1]. Mevcut derleme makalesinde amorf polimerlerin yapısı ve özellikleri kapsamlı olarak incelenmiş ve polimerlerdeki amorf ve kristalin bölgelerin polimere sağladığı avantaj ve dezavantajlar yorumlanarak potansiyel kullanım alanları konusunda bilgiler verilmiştir.

2. POLİMERLER

Polimerler birden fazla molekülün bir araya gelerek oluşturduğu monomerlerin tekrarlanır şekilde bir zincir halinde dizilmesiyle oluşan makromoleküler yapılardır. Latince’de “poly” çok ve “mer” parçacık anlamına gelir. Bu şekilde birçok molekülün bir araya gelerek polimerik yapıyı oluşturması mekanizmasına polimerizasyon denmektedir [3]. Polimerler, yüksek moleküler ağırlıklarından dolayı diğer malzeme türlerinden farklıdır. Atomların farklı faz hallerinde nasıl davrandıkları polimer boyutunun önemli bir sonucudur. Daha küçük molekülü bileşikler, maddenin üç durumuna (katı, sıvı ve gaz) sahiptir. Bir katının tanecikleri birbirine yakın şekilde istiflenmiş ve çok az hareketliliğe sahipken, bir sıvının parçacıkları daha gevşek şekilde paketlenmiştir ve birbirleri arasında kolaylıkla kayabilirler. Bir gazın parçacıkları ise çok daha gevşek bir şekilde paketlenmiş olup, çok büyük bir enerjiyle hareket ederler. Polimerler sadece katı olarak düşünülmezler ve amorf ve kristalin olmak üzere iki türe ayrılırlar. Bazı polimerik katılar aynı anda hem amorf hem de kristalin (kısmi kristalin yapı) olabilir [4]. Tamamen kristalin yapıda bir polimer olmamasına rağmen, bazı polimerler belli koşullar altında %100 amorf olabilir ve yine aynı sebeple, amorf bölgelerin yanı sıra kristalin bölgelere de sahip olan polimerlere yarı kristalin polimerler denir [5].

2.1 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerik malzemeler; elde edilişlerine, kimyasal bileşimlerine, yapılarına, üretim yöntemlerine, bağ yapılarına, işleme şekilleri ve/veya çözücülere karşı gösterdikleri tepkilere ve fiziksel durumlarına göre farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Molekül zincirlerinin dizilişlerine göre düzenlenme şekilleri polimerlerin fiziksel yapısını meydana getirir ki bu sebeple polimerler; amorf, kristalin ve kısmi kristalin

olmak üzere üç kısma ayrılırlar. Genel olarak termoplastikler, termosetler ve elastomerler olmak üzere üç farklı polimer çeşidi bulunmaktadır.

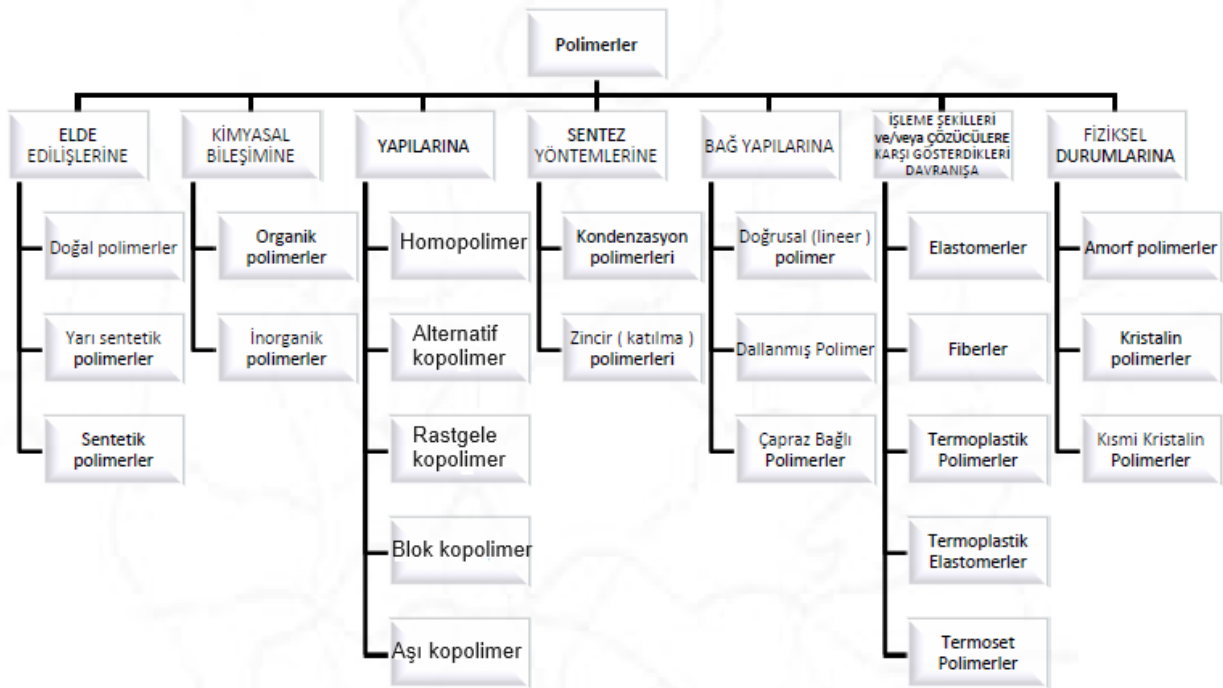
Termoplastikler: Bu türdeki polimerler genellikle kristalin veya amorf halde bulunurlar. Genellikle esnek olmalarına rağmen, dayanıklılıkları düşüktür ve genellikle plastik üretiminde kullanılırlar. Propilen (C_3H_6), fosil yakıtlardan elde edilebilen bir termoplastik polimerin monomeridir [1]. Termoplastik polimerler ısıtıldıklarında şekillendirilebilen veya kalıplanabilen ve soğutulduğunda önemli bir kimyasal değişime uğramadan katı duruma dönebilen bir polimer kategorisi olup belli bir erime noktasına sahiptirler. Bu özellik, termoplastiklerin ekstrüzyon, enjeksiyonlu kalıplama ve şişirmeli kalıplama gibi yöntemlerle işlenmesine ve farklı şekillerde üretilmesine olanak tanımaktadır [6].

Termosetler: Termosetler, yüksek sıcaklıkta bir kimyasal reaksiyonla sertleşerek (polimerizasyon) ısının etkisiyle kalıcı olarak şekil değiştiren malzemelerdir. Bu reaksiyon sonucunda moleküler zincirler arasında çapraz bağlar oluşur ve polimer daha yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve mekanik olarak dayanıklı hale gelir. Bu nedenle, termosetler bir kez sertleştiklerinde, yeniden ısıtıldıklarında erimez veya şekil değiştirmezler. Termosetler, örneğin epoksi reçineleri, fenolik reçineler, poliüretanlar ve bazı polyesterler gibi birçok farklı malzeme türünü içerir. Termoplastiklere göre daha dayanıklı olup, araç, yedek parça, araba tamponları ve çamurluk parça üretiminde kullanılırlar. Dayanıklı olsalar da aşırı ısıyla karşılaşmaları halinde ufak darbelerde bile parçalanabilirler. Termoset ürünler dikkatli kullanıldıklarında uzun yıllar sağlamlığını koruyabilir [7, 8, 9].

Elastomerler: Elastomerler, elastik özelliklere sahip olan polimer malzemelerdir [10]. Moleküller arası kuvvetleri küçük (elastomerlerin esnekliğini sağlayan zayıf kovalent bağlar veya van der Waals kuvvetleri), bağ enerjileri düşük ve moleküllerinde esnek zincirler bulunması halinde bir polimer, elastomer özellik gösterir [11]. Elastomerler, oda sıcaklığında kuvvet uygulanması halinde uzama gösteren ve kuvvet kalktığına da eski haline dönebilen malzemelerdir (paket lastiği, kauçuk vb. gibi). Arabaların lastik, şasi süspansiyonu, motor ve şanzıman parçaları, contalar ve sızdırmazlık elemanları, direksiyon gibi kısımlarında büyük oranda elastomer bulunmaktadır [7, 12].

Polimerleri Şekil 1'deki gibi çeşitli şekilde sınıflandırmak (elde edilişlerine, kimyasal bileşimine, yapılarına, sentez yöntemlerine, bağ yapılarına, işleme şekillerine, fiziksel durumlarına göre) mümkündür. Elde edilişlerine göre polimerler doğal, yarı sentetik ve sentetik olmak üzere 3'e ayrılabilir. Doğal polimerlere selüloz, nişasta, keratin ve lateks (kauçuk) örnek verilebilir. Sentetik polimerlere polietilen, polipropilen, polivinil klorür ve naylon; yarı sentetik polimerlere ise selüloit, rayon ve yarı sentetik kauçuklar örnek verilebilmektedir [13]. Polimerler kimyasal bileşimine göre organik (örn. polietilen, polipropilen, polivinil klorür, polistiren ve poliakrilonitril) ve inorganik (örn. silikon kauçuk, polisiloksanlar, fosfor, bor ve titanyum polimerleri) olarak da sınıflandırılabilir [14]. Yapılarına göre sınıflandırılabilen polimerler kapsamındaki alt gruplar homopolimerler, alternatif kopolimerler, rastgele kopolimerler, blok polimerler ve aş polimerlerdir. Homopolimerler, aynı türden tek bir monomer biriminin zincir halinde birleşmesiyle oluşurlar ve örnek olarak polietilen ve polipropilen verilebilir. Alternatif kopolimerler, iki veya daha fazla farklı monomer türünün sırayla zincirde birleştiği polimerler olup örnek olarak stiren-bütadien-stiren verilebilir. Rastgele kopolimerler, farklı monomer türlerinin rasgele sıralandığı polimerlerdir ve örnek olarak akrilonitril-stiren verilebilir. Blok kopolimerler, iki veya daha fazla farklı monomer türünün ardışık olarak ayrı bloklar halinde zincirde birleştiği polimerlerdir ve polistiren-bütadien bir blok kopolimer örneğidir. Aş polimerleri, bir ana zincir üzerine farklı bir monomerin uygulandığı ve bu monomerin yan zincirlerle ana zincire bağlandığı polimerlerdir ve polistiren-graft-polietilen örnek olarak verilebilir [15]. Sentez yöntemlerine göre sınıflandırılan kondenzasyon polimerleri, sentez sırasında monomerlerin birleşmesi sonucu çeşitli yan ürünler (su gibi) oluşturan türde polimerler olup bu tür polimerler, monomerler arasında çift bağların veya reaktif grupların bulunması nedeniyle oluşmaktadır. Bunlara örnek olarak naylon, polyester, poliüretan ve polikarbonat verilebilir. Diğer bir alt başlık ise zincir (katılma) polimerleri olup sentez sırasında monomerlerin birleşerek polimer zincirlerini oluşturduğu bir tür polimerdir. Bu tür polimerlerde reaksiyonlar sonucu yan ürünler genellikle oluşmamaktadır ve örnek olarak polietilen, polipropilen ve polivinil klorür verilebilir

[16, 17]. Bağ yapılarına göre doğrusal (lineer) polimerlere yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), dallanmış polimere örnek olarak düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), çapraz bağlı polimere ise vulkanize kauçuk örnekleri verilebilir. İşleme şekilleri ve/veya çözücülere karşı gösterdikleri davranışlara göre polimerler elastomerler, fiberler, termoset polimerler, termoplastik polimerler ve elastomerler olarak 5'e ayrılır. Fiziksel durumlarına göre ise amorf, kristalin ve kısmi kristalin olmak üzere 3'e ayrılmaktadırlar [18].



Şekil 1. Polimerlerin sınıflandırılması [18]

2.2 Polimerlerin Fiziksel Özellikleri

Polimerlerin kristalin, ısı, çözünürlük, akışkanlık direnci (viskozite), uçuculuk, yüzey gerilimi, sürtünme ve mekanik özellikler olmak üzere çeşitli fiziksel özellikleri mevcuttur [19]. Çoğu fiziksel özellik, polimeri oluşturan moleküller arası kuvvetlere bağlıdır. Kuvvetli polar gruplara sahip bir molekülün komşuları üzerindeki çekim kuvveti yüksektir ve bu durum, erime ve kaynama noktalarının yükselmesine sebep olur. Bir polimerde moleküller arası kuvvetler büyükse, bağ enerjileri yüksek ve kalabalık yan gruplar mevcut ise tipik plastik özelliği gözlenir ki bu durum; polimerin bağ enerjisinin yüksek olmasına, gerilmeye karşı direnç göstermesine ve iyi mekanik özelliklere sahip olmasına yol açar [20]. Fiziksel özellikler; polimerin kristal, yarı kristal ve amorf denilen yapıları, ısı iletkenliği, genleşmesi ve ısıya karşı dayanıklılığı ile erime/sertleşme noktası ve yanma oranı gibi ısı davranışlarının yanı sıra çözünürlükleri ile de ilgilidir [19].

2.2.1 Polimerlerin kristalleşmesi

Gerçekte polimerlerin çoğu kristal katı ile viskozitesi yüksek sıvı amorf yapı (şekilsiz, düzensiz dizilim) karışımlarından oluşur. Genellikle tekrarlanan birimleri özdeş ve küçük olan zincirler bir kristal örgüsü oluşturabilirken, çeşitli büyüklükteki birimlerin rasgele bağlanmasıyla elde edilen zincirler ise kristalleşmezler [19].

Kristalin yapı, polimere sertliğin yanı sıra ısı ve mekanik dayanıklılık sağlarken, polimerin çözünürlük, yayılma, geçirgenlik, boyanabilirlik, plastikleştiriciyi kabul etme gibi özelliklerinde önemli oranda azalmaya neden olur. Örneğin %5-10 kristalin bir polimerde hala yüksek oranda esneklik vardır ve

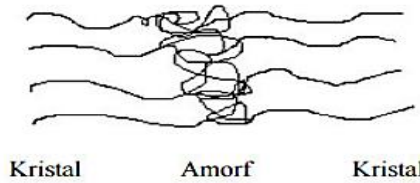
malzeme yumuşak ve kauçuğumsu iken; %20-60 kristalin yapıdaki polimerik bir malzeme ise toktur ve %70-90 kristalin yapıya sahip bir malzeme ise sert ve dayanıklı bir yapıdadır. Kısacası bir polimerin kristalleşme derecesi moleküllerindeki yapısal birimlerinin kristal düzenine kolayca girebilmesine, zincirleri arasındaki çekim kuvvetlerine ve zincirlerinin sertliğine bağlı olup; ısı, mekanik ve diğer fiziksel özelliklerini de büyük ölçüde etkiler [19].

Molekül ağırlığı, sıcaklık, soğutma hızı, basınç ve çekirdekleştirici ajanlar gibi faktörler polimerlerde kristalleşmeyi etkilemektedir [20]. Yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler daha uzun zincirlere sahip oldukları için daha kolay kristalleşme eğilimindedir ve daha sıkı bir şekilde bir araya gelebilirler [21]. Bir polimer eriyiğinin veya bir çözeltinin soğutulması kristal bölgelerin oluşumunu teşvik ederek kristalleşmeyi tetikleyebilmektedir. Yavaş soğutma hızı ile polimer zincirlerinin kristal yapılar halinde düzenlenmeleri zaman almaktadır. Yüksek basınç, özellikle yüksek performanslı malzemelerde kristalleşmeyi desteklemektedir. Çekirdekleştirici ajanlar olarak bilinen katkı maddeleri, kristal yapıların ilk oluşumu için alanlar sağlayarak kristalizasyon sürecini geliştirmek için kullanılmaktadır [22].

Polimer ana zincirine bağlı fonksiyonel gruplar, C-C bağı etrafındaki dönmeyi engelleyerek zinciri sertleştirir ki bu da kristalleşmeyi engeller. Polistiren (PS), poli (metil metakrilat) (PMMA) ve poli (vinil klorür) (PVC) gibi polimerlerde kristalleşme eğilimi çok düşüktür. Sert ve halkalı gruplar ile esnek olmayan zincirler kristalleşmeyi güçleştirir. Örneğin poli (etilen tereftalat) ve selüloz zincirlerinde bulunan aromatik ve halkalı gruplarla, yan zincirdeki polarite sertlik (politetrafloroetilen (teflon)'deki F atomları, PVC'deki Cl atomları, poliakrilonitril (PAN)'deki $C\equiv N$ yan grupları esnekliği düşürür) oluşturur. Dolayısıyla hareketliliği engelleyen gruplar ile sert ve halkalı gruplar ve çapraz bağlar, kristalleşmeyi önler. HDPE zincirinde yinelenen birimler küçük ve özdeş olduğundan kolayca kristalleşebilir. Zincirler arasındaki çekim kuvveti zayıf olduğu halde, zincirlerin esnek olması kristalleşmeye yardım eder. LDPE'de olduğu gibi kısa dallanma, düzeni azaltarak, kristal oranını düşürür. Dallanma düzenli ise (polipropilendeki gibi) kristalin yüzdesi artar. Bir polimerde kristal yüzdesi ve kristalleşme türü, deneysel olarak; yoğunluk, X-ışınları, nötron kırılması, elektron difraksiyonu, kızılötesi (IR) ve nükleer manyetik rezonans (NMR) yöntemleri ile bulunabilirken, elektron mikroskobu ile de kristalin ve amorf bölgeleri gözlenebilir [19, 23].

2.2.2 Polimerlerin moleküler düzeni

Polimerler katı, sıvı veya çözelti halinde bulunabilirler. Bu durumlardaki yapı farklılıkları mekanik, ısı ve fiziksel özellikleri ile ilgilidir. Polimerlerin bu yapılarıdaki kimyasal formülü ve morfolojisi önemlidir. Morfoloji; polimerin katı halinde bulunan kristalin veya amorf bölgelerin varlığı, yerleşme düzeni, büyüklüğü gibi özelliklerini kapsar. Katı haldeki bir polimerde iki temel düzen vardır ki bunlar, amorf yapı ve kristalin yapıdır [24]. Şekil 2'de bir polimer zinciri üzerindeki kristalin ve amorf bölgeler temsili olarak gösterilmiştir.



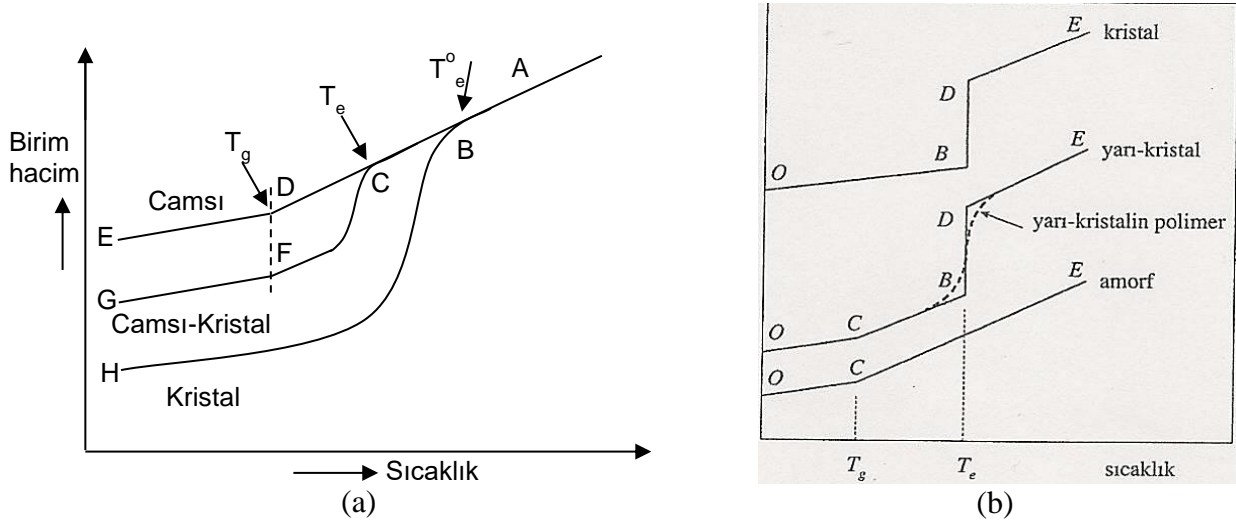
Şekil 2. Polimer zinciri üzerindeki kristal ve amorf bölgeler [18]

2.2.3 Polimerlerin ısı davranışı

Amorf yapıya sahip polimerler ısıtıldıklarında aniden erimezler. Bunun yerine, malzemenin daha az camsı ve daha çok kauçuğa benzediği veya tam tersi olduğu bir sıcaklık aralığına ulaşırlar. Amorf polimerlerin bir erime noktası yoktur ve bir camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahiptirler. T_g , uzun menzilli koordineli moleküller hareket nedeniyle polimerin yumuşadığı sıcaklıktır. T_g 'nin altındaki sıcaklıklarda amorf

polimer zincirlerinin uzayda hareket edemediği söylenebilir. Bu durum sert ve kırılğan olan camısı durumu ortaya çıkarır. Sıcaklık T_g 'nin üzerine çıktığında birbirine dolanmış haldeki zincirler hareket edebilir. Bu durumda amorf bir polimer yumuşak ve esnek, kauçuğumsu bir durum oluşturur. Yüksek kristalliğe eğilimli olan polimerler; sert, yüksek erime noktasına sahip ve solvent (çözücü) penetrasyonundan (nüfuziyetinden) daha az etkilenirken, yüksek amorfliğe eğilimli olanlar ise daha yumuşak bir yapıya ve camısı geçiş sıcaklığına sahiptir [4,25]. Kristal yapıya sahip bir polimer sağlam bir yapıda iken, amorf yapıdaki ise kolay şekil alabilen bir yapıdadır. Bir polimer soğutulursa kristalleşme ve camılaşma olmak üzere birbirinden farklı iki mekanizma ile kristallenir [18].

Bazı polimerler tamamıyla amorf olduğu için erime sıcaklığından (T_e) söz etmek mümkün değildir. Teorik olarak, tamamen kristalin yapıdaki polimerlerde de T_g yoktur. Ancak, genellikle, polimerler yarı kristal yapıda olduğundan, çoğu polimerde bu iki sıcaklık da gözlenir [18,26]. Polimerlerin hacim-sıcaklık davranışı Şekil 3'teki gibi olup, burada, erimiş halde bulunan sıcak haldeki polimer soğutulursa, T_e 'nin altındaki sıcaklıklarda kristalleşme başlar ve bir miktar şekilsiz madde içeren çok kristalli bir kütle elde edilir. Soğutma hızlı yapıldığında ise polimerin çoğu kristalleşmeden T_e 'nin altına inebilir ve termodinamik bakımdan yarı kararlı aşırı-soğumuş ve şekilsiz bir madde elde edilir. Moleküllerin dönme ve bükülme hareketleri sürdüğü için polimer yumuşak ve kauçuğumsu bir haldedir. Sıcaklık daha da düşürülürse, moleküllerin dönme ve bükülme hareketleri yavaşlar ve T_g 'nin altında da tamamen durur.



Şekil 3. (a) Bir polimerin hacim ve sıcaklık eğrisi ve (b) Amorf, yarı kristal ve kristal maddelerin sıcaklık-özgül hacim değişimi [19]

Polimer zinciri farklı yapı birimlerinden oluşuyor ise, yani amorf yapıda bir polimer söz konusu ise, hacim değişimi ACD eğrisini izler ve sadece T_g geçişi gözlenir. Yapıda kristalin bölgeler bulunmadığı için erime noktası gözlenemez. Tümüyle kristal bir polimer ise ABH eğrisini izleyip, sadece T_e^o 'e geçişi gösterir. Düzensiz zincirleri olmadığı için T_g gözlenemez. Polimerlerin çoğu T_e sıcaklığında bir miktar kristalleştiği için genellikle her iki geçiş sıcaklığını da gösterir (ACFG eğrisi) çünkü hem kristalin hem de amorf halleri bulunur (Şekil 3.a). Şekil 3.b'de amorf, yarı kristal ve kristal maddeler için özgül hacim-sıcaklık ilişkileri verilmiştir. Kristal yapıdaki maddelerin özgül hacimleri erime noktasına kadar OB doğrusundaki gibi belirli bir hızla artar. Erime noktasına ulaşıldığında (B noktası) kristal yapı bozunarak madde erir. Erime sırasındaki katı-sıvı faz değişimi nedeniyle hacimde belirgin bir artış (BD doğrusu) gözlenir [18].

2.2.4 Polimerlerin çözünürlüğü

Lewis asit gruplarını içeren polimer molekülleri, Lewis bazı niteliğinde olan çözücülerde kolayca çözünür. Kristal yapıdaki polimerlerin çözünürlüğü, amorf olanlarıkinden çok daha düşüktür. Polar

olmayan kristal yapıları bir polimer ise Te'nin altında hiçbir çözücünde çözünmez. Polimer ile çözücünün kohezif enerji yoğunluğu (KEY) değerleri aynı olsa bile, çözünme olayı yeterince ısı alan (endotermik) olduğu için, polimerin çözünmediği görülür. Bu durumda çözücü, amorf bölgelere nüfuz ederek polimeri şişirse de kristal yapıyı çözemeyeceğinden polimerin çözünebilmesi için polimer/çözücü karışımının kristallerin erime noktasına kadar ısıtmak da gerekir [19].

Yapılan bir çalışmada HDPE, polipropilen, polibütadien ve polietilentereftalat kullanılarak çözünürlük üzerinde kristalin bölgelerin önemli bir parametre olduğu doğrulanmıştır. Çalışmada yavaş soğutulan yarı kristal polimerlerin kristallığı daha yüksek olduğu için daha düşük bir yayılma göstermiştir. Örneğin en düşük çözünürlüğe sahip olan HDPE hızlı soğutulduğunda 17,5 mg/g çözünürlüğe sahipken yavaş soğutulduğunda 11,9 mg/g çözünürlüğe, en yüksek çözünürlüğe sahip olan PET hızlı soğutulduğunda 74,3 mg/g, yavaş soğutulduğunda ise 37,7 mg/g çözünürlüğe sahip olmuştur [27].

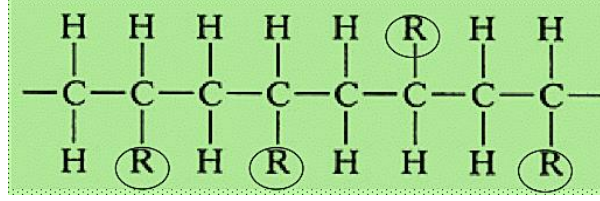
2.3 Mikromekanik Davranış

Yük altındaki amorf polimerler; çatlaklar, deformasyon bantları veya kayma bantları gibi şekil değiştirme (deformasyon) çeşitleri sergiler. Amorf polimerlerde görülen tipik deformasyon türü craze olup, bunlar genellikle yansıyan ışıkta çıplak gözle görülebilir ve çatlak benzeri bir görünümü oluşturur. PMMA ve PS yükleme altında çatlaklar sergileyen tipik birer amorf camsı polimer örnekleridir. Bu çatlakların ince yapısı elektron mikroskopunda yalnızca yüksek büyütmelemlerde görülebilir [28].

Yapılan bir çalışmada polistiren homopolimerinin moleküler ağırlığına ve karışım bileşimine bağlı olarak, çok çeşitli morfoloji ve mikromekanik davranışları ortaya çıkarmıştır. Sabit bir moleküler ağırlıkta (yaklaşık 100.000 g/mol) ve sabit bir bileşimde, diblok kopolimerlerde gözlemlenen tüm temel morfolojilerin zincir mimarisindeki bir değişiklik yoluyla üretilebileceği görülmüştür. Dolayısıyla işleme koşullarındaki değişiklikler, morfolojiyi ve mikromekanik davranışını önemli ölçüde değiştirmektedir. Özellikle homojen plastik akışından (mikro boyun oluşturma ve çekme), craze benzeri deformasyon bölgelerinin oluşumuna (deformasyonun lokalizasyonu) geçiş, polistiren katmanlarının kalınlığı kritik bir değeri aştığında ortaya çıkmaktadır. Gelecekteki çalışmalarda, blok kopolimer mimarisinin ve işleme koşullarının morfoloji oluşumu ve mikromekanik davranış üzerindeki etkisine odaklanmak gereklidir [29].

3. AMORF POLİMERLER

Amorf polimerler, X-ışını veya elektron saçılma deneylerinde kristal yapı sergilemeyen polimerler olarak tanımlanır. Termoplastikler, reçineler (polyesterler ve epoksiler gibi) ve elastomerler (kauçuk) amorf polimerler ailesine aittir [28]. Amorf polimerler, moleküler zincirleri rastgele birbiri içine geçmiş yün yumakları şeklindedir. Moleküller kendi aralarında rastgele bağlanmış durumda olup, kristalleşme veya çapraz bağlar mevcut değildir. Amorf yapıdaki plastikler, çekme zorlamaları etkisi altındayken molekül zincirleri çekme yönünde bir yönelme gösterir ki bu nedenle, çekme mukavemetleri yüksektir [18]. Polimerler tamamen amorf olabilecekleri gibi hem amorf hem de kristalin bölgelere de sahip olabilirler. Amorf polimerler, yapıları ve sıcaklıkları nedeniyle farklı mekanik ve fiziksel özelliklere sahip olabilir. Tg'nin altında, amorf polimerler camsı, sert ve kırılabilir özellik gösterirler iken, sıcaklık arttıkça, amorf polimerler çapraz bağlar oluşturur, yumuşar ve elastik özellik gösterirler (poliizobütilen, polibütadien gibi). Polimerin Tg üzerine ısıtılması devam ederse; polimer, kauçuğumsu davranışı bırakıp, yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır. Doğal kauçuk (lateks) ve stiren-bütadien kauçuğu (SBR) Tg'nin altındaki amorf polimerlere iyi birer örneklerdir [5,18]. Polimer zinciri üzerindeki grupların, örneğin metil gruplarının, rastgele yer aldığı yapı ataktik yapı olarak adlandırılır. Amorf polimerler ataktik polimer zincirlerinden oluştuğu için yapıları zayıftır. Şekil 4'te ataktik zincir yapısının temsili gösterimi mevcuttur [30].



Şekil 4. Ataktik zincir yapısının gösterimi [24]

Polimerizasyon ve üretim prosesinden etkilenen kristalinite derecesi amorf polimerlerde bulunmadığı için bunlar, kristalin polimerlere kıyasla daha düşük bir yoğunluğa sahiptirler ve bu nedenle, kimyasal dirençleri düşük olup, yapıları da şeffaftır [31]. Amorf polimerler genellikle anizotropik özelliklere sahiptir, çünkü zincirlerinin düzenlenmesinde belirli bir yön yoktur ki bu da aşağıdaki durumlara sebep olur;

- **Hatalı erime sıcaklığı:** Erime, molekül içi bağların kırılmasından ziyade viskozitedeki azalmaya bağlı olduğundan, erime, geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşir.
- **Yanlış katılma sıcaklığı:** Katılma da yine geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Sıcaklık yükseldiğinde bu polimerler elastik özellik gösterir.
- **Yüksek kırılma indeksi:** Camların kırılma indeksi yüksektir, bu sebeple şeffaftırlar [1].

Amorf polimerler, görünüşte rastgele ve sarmal bir moleküler yapıya sahip olan ve ısıtıldığında hemen erimeyen bir polimer türü olup, bunların işlenmesi daha kolaydır. Ek olarak, amorf polimerler daha iyi boyutsal kararlılık sunar ve akışta izotropiktir, daha az büzülme sağlamak için daha eşit şekilde erir. Amorf polimerler, camsı, kırılğan polimerler (PS, PMMA, döngüsel olefin kopolimeri (COC), stiren akrilonitril (SAN) gibi) ve sünek polimerler (PC ve PVC gibi) dahil olmak üzere geniş bir malzeme grubunu oluşturur. Amorf blok kopolimerler ve polimer karışımları da amorf polimerlerdir [28].

3.1 Polimetakrilat (PMMA)

PMMA, işlenmesi kolay ve film, çubuk, tüp ve levha gibi birçok yarı mamul ürüne dönüştürülebilen, oldukça şeffaf, amorf, sentetik, ticari olarak kolayca temin edilebilen termoplastiklerden birisidir. Yüksek Tg'ye (398 °K), iyi mekanik özelliklere ve mükemmel hava koşullarına dayanıklılığa sahip ve yüksek hacimli amorf bir termoplastiktir. Bunun yanında, oldukça kırılğan bir yapıda olan PMMA, düşük darbe dayanımına ve yorulma direncine sahiptir. Dayanıklılığını artırmak için PMMA genellikle çekirdek-kabuk yapısında kauçuk veya diğer darbe düzenleyiciler ile modifiye edilebilir [31].

Su absorpsiyonu düşük olduğu için uzun süre neme maruz kalması ya da tamamen suya daldırılması ile mekanik ve optik özelliklerinde önemli bir değişiklik görülmez. Hava ve güneş ışığına dayanıklılığı sebebiyle UV stabilizatörü olarak da kullanılır. PMMA'nın IUPAC adı, poli (metil 2-metilpropenoat) olup [32], Tablo 1'de bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 1. PMMA'nın bazı fiziksel özellikleri [32]

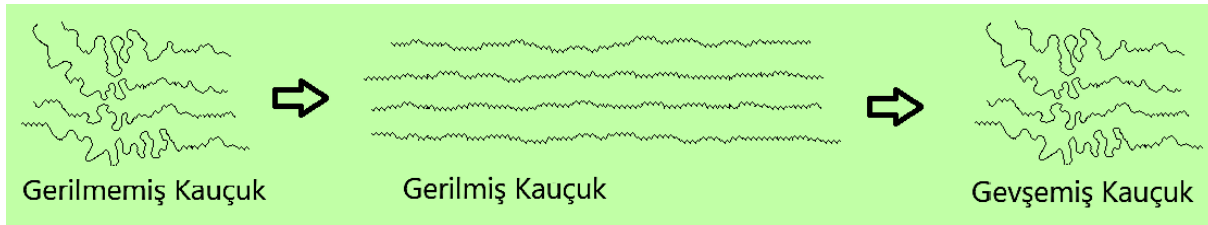
Özellik	Ortalama Değer
Çekme Dayanımı (MN/m ²)	55-80
Kopma Uzaması	<% 10
Bükülme Dayanımı (MN/m ²)	100-150
Özgül Isısı (kJ/kg/°C)	1,25-1,7
Isıl Genleşme Katsayısı (°C) ⁻¹	5-10×10 ⁻³
Özkütlesi	1,0-1,2
Su Absorpsiyonu	%0,1-0,5

İmplant olarak diş hekimliğinde ve sanatsal ve estetik olarak da farklı şekillerde kullanım alanlarına sahiptir [32]. PMMA veya polikarbonat gibi yalnızca amorf yapıya sahip olan termoplastikler saydamlığın önemli olduğu uygulamalarda özellikle tercih edilirler. Amorf termoplastikler genellikle kimyasallara karşı düşük direnç göstererek kimyasal ortamlardaki çevresel faktörler sebebiyle çatlamaya başlayabilirler. Yarı-kristal termoplastikler ise çözücülere ve diğer kimyasallara karşı daha dirençli olup; kristalleri ışığın dalga boyundan büyük olması sebebiyle opaklırlar ve bu sebeple optik uygulamalarda tercih edilmezler [33]. PMMA, metil metakrilatın organik peroksitler kullanılarak polimerizasyonu ile üretilir. Bu amaçla üç farklı üretim süreci kullanılır ki bunlar; süspansiyon polimerizasyonu (organik peroksitlerle), toplu (yığın) polimerizasyon (organik peroksitlerle) ve emülsiyon polimerizasyonudur [34].

3.2 Kauçuk

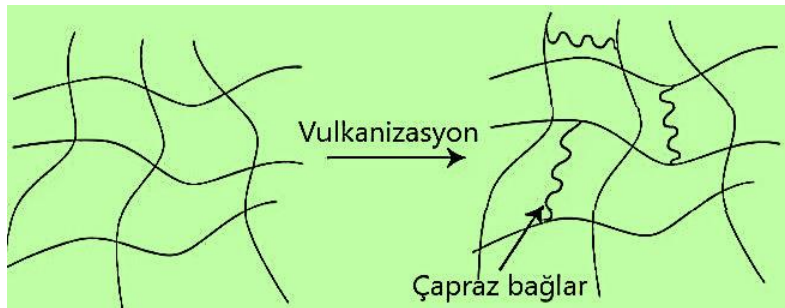
3.2.1 Doğal kauçuk

Kauçuğun amorf bir polimer olması nedeniyle sarmal polimer zincirleri gerilerek düzleştirilebilir. Gerilmiş yapıdaki daha yüksek sıralı zincirler entropik olarak kararsızdır ve gevşemelerine izin verildiğinde orijinal sarmal durumlarına geri dönerler (Şekil 5).



Şekil 5. Gerilmemiş ve gerilmiş kauçuktaki uzun zincirli moleküller [35]

Charles Goodyear tesadüf eseri kükürt ve kauçuğun karıştırılmasıyla kauçuk özelliklerinin daha sert, soğuk-sıcağa dayanıklı ve elastikiyetinin daha da arttığını keşfetmişti ve bu durum vulkanizasyon olarak adlandırıldı. Kükürt vulkanizasyonu, kauçuğu veya ilgili polimerleri kükürt veya eşdeğer iyileştiricilerle ısıtarak daha dayanıklı malzemelere dönüştüren ve kauçuk zincirleri arasında çapraz bağlar oluşturan kimyasal bir işlemdir. Bu işlem, doğal kauçuğun elastik özelliklerini geliştirir. Vulkanize edilmemiş kauçuğa (ham kauçuk) bir kuvvet uygulandığında gerilir ve ardından kuvvet ortadan kaldırılırsa, kauçuk tamamen orijinal boyutlarına geri dönemez. Yani, vulkanize edilmemiş kauçuk, basitçe plastik gibi davranır. Ancak vulkanize kauçuk, bir kuvvet uygulandığında esneyecek ve kuvvet kaldırıldığında orijinal durumuna (veya orijinal durumuna çok yakın bir hale) geri dönecektir. Bunun nedeni vulkanize kauçukta bulunan çapraz bağlardır. Çapraz bağlanmanın %2-3 civarında gerçekleşmesi, ısıtma ve soğutma sırasında gözlenen artık yapışkanlık ve kırılabilirlik sorunları yaşamayan kullanışlı yumuşak bir kauçuk yapısı elde edilirken, %25-35 çapraz bağlanmada sert bir kauçuk ürün oluşur [36]. Şekil 6, vulkanizasyon işlemiyle kükürtle çapraz bağlanmış amorf kauçuğun temsili kesitini göstermektedir.

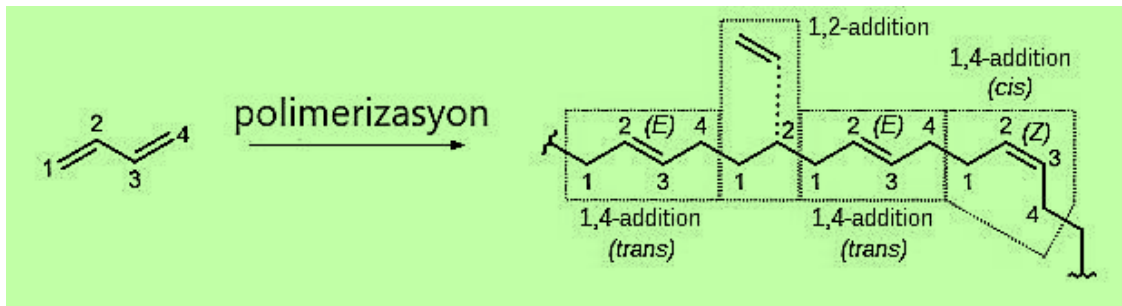


Şekil 6. Vulkanizasyon işlemiyle kükürtle çapraz bağlanmış amorf kauçuğun temsili kesiti [35]

Doğal kauçuğa gerilim uygulandığında, kauçuk molekülleri kuvvetin yönü boyunca düzenlenir ki bu nedenle, kauçuğun bazı bölgeleri kristalleşir ve bu duruma “gerilim kaynaklı kristalleşme” denir. Doğal kauçuk, dolgu maddesi olmadan bile yüksek çekme özellikleri gösterir [37].

3.2.2 Polibütadien kauçuk (PBR)

Polibütadien, aşınmaya karşı direnci yüksek olan ve lastik imalatında kullanılan sentetik bir kauçuktur. Yüksek elektrik direnci sayesinde elektronik kaplamalarda da kullanılabilir. Polibütadien, 1,3-bütadien monomerinin polimerizasyonundan oluşan bir polimerdir. 1,3-Bütadien, basit bir konjuge dien hidrokarbon olan organik bir bileşiktir (dienlerin iki karbon-karbon çift bağı vardır). Polimer zincirinin bağlanabilirliği açısından, bütadien cis-, trans- ve vinil olarak adlandırılan üç farklı şekilde polimerleşebilir. Cis- ve trans- formları, bütadien moleküllerinin uçtan uca bağlanmasıyla ortaya çıkar ve söz konusu polibütadien izomerik formlarının özellikleri birbirlerinden farklıdır. Örneğin, "yüksek cis-" polibütadien yüksek bir esnekliğe sahiptir. Polibütadienler dallanma ve moleküler ağırlıkları açısından da farklılıklar gösterir. Polimerizasyon sırasında oluşan trans- çift bağlar (Şekil 7), polimer zincirinin oldukça düz kalmasına izin vererek, polimer zincirlerinin bölümlerinin malzemede mikro kristalli bölgeler oluşturmak üzere hizalanmasını kolaylaştırırken; cis- çift bağları ise polimer zincirinde bükülmeye neden olarak, onların kristalin bölgeler oluşturmak için hizalanmasını önler ki bu durum da daha büyük amorf polimer bölgelerinin oluşumuyla sonuçlanır [38].



Şekil 7. 1,3-Bütadienin polimerizasyonu [38]

3.2.3 Etilen-propilen-dien monomer (EPDM)

Diğer kristalleşmeyen polimerik malzemeler gibi, dolgunsuz EPDM kauçuklarının mekanik özellikleri de çok zayıftır ve dolayısıyla takviye dolgu maddelerinin eklenmesi kauçuğa mukavemet kazandırmak için önemlidir. EPDM kauçuklarının uygulama alanları genellikle kimyasal ve asidik ortamları ya da su ve gaz sistemleri olduğundan, yüksek değerlere sahip fiziksel özellikler gerekli değildir. EPDM bileşiklerinde genelde kolay işlenebilen yarı takviye edici karbon siyahı kullanılır. EPDM kauçukları, galvanik kaplama endüstrisi gibi uygulamalarda nitrik asit ve kromik asit aşındırıcı ortamları işleyen proses endüstrileri için önemlidir. Piyasada yağ ile genişletilmiş başka EPDM çeşitleri de mevcuttur ki bunlar, darbe aşınmasının baskın olduğu alanlarda düşük sertlikteki bileşikler için kullanılabilir. EPDM, yüksek yırtılma direncine sahip olduğu için “çatlaksız kauçuk” olarak da anılır. EPDM kauçukları için genel bir kürlenme sistemi, bir tiuram ve/veya bir ditiokarbamat içeren bir tiyazol (merkaptobenzotiyazol veya MBTS) hızlandırıcıdan oluşur. EPDM molekülünün ana zincirlerinde çift bağ yoktur ve bu nedenle EPDM, güneş ışığına veya yüksek ozon konsantrasyonuna uzun süre maruz kaldıktan sonra bile moleküler bölünme nedeniyle bozulmaz ve dolayısı ile ozon, ısı direnci, ultraviyole radyasyon ve nem gibi diğer atmosferik şartlara maruz kalma dirençleri mükemmeldir. Moleküler yapısından dolayı ve uygun şekilde birleştirilirse, EPDM bileşikleri her türlü hava koşullarına karşı dayanıklıdır. Mükemmel elektriksel yalıtım özellikleri ve yüksek dielektrik dayanımı nedeniyle EPDM, çelik endüstrisindeki galvanik kaplama tanklarında yaygın olarak tercih edilen bir kauçuk kaplama bileşimidir [39].

EPDM yalnızca katalitik ekleme polimerizasyonu kullanılarak üretilir. Monomerlerin rastgele birleşmesi, EPDM'nin amorf, elastomerik karakterini açıklamaktadır. Klasik vanadyum bazlı Ziegler-Natta (ZN)

katalizörleri uzun yıllardır EPDM üretiminde kullanılmaktadır. Mükemmel elastomerik özelliklere sahip, homojen, tamamen amorf EPDM'ler üretilebilmektedir. EPDM'in yüksek uzun zincir dallanmasına sahip olması, hızlı karıştırma ve yüksek ekstrüzyon oranlarına olanak tanıyarak onu yoğun otomotiv profilleri, radyatör hortumları ve pencere contalarının üretiminde tercih edilen polimer haline getirmektedir. Yapılan bir çalışmada yüksek molekül ağırlıklı, amorf 5-vinil 2-norbornen-EPDM'ler, bina ve inşaat pencere contalarında karbon siyahı, beyaz dolgu maddesi, yağ ve peroksitten oluşan bir formülasyonda değerlendirilmiştir [40].

3.2.4 Akrilonitril-bütadien kauçuk (NBR)

Akrilonitril bütadien kauçuk (NBR), akrilonitril ve bütadien monomerlerinin bir kopolimeridir. Fonksiyonel bir gruba ($C\equiv N$) sahip akrilonitril nedeniyle, NBR yüksek dielektrik sabitine sahip olan özel bir polar kauçuktur. NBR; geniş bir sıcaklık uygulama aralığı, bağlanma performansı, mükemmel yağ ve solvent (çözücü) direnci ve nispeten düşük maliyet gibi faydalı özelliklere sahip olduğu için endüstriyel ve otomotiv kauçuk ürünlerinde yaygın olarak kullanılır. Bununla birlikte, rastgele kopolimerlerin düzensiz moleküler yapısından dolayı gerinim kaynaklı kristalleşme yapmadığından, NBR kendi kendini güçlendirme davranışları sergilemez ki bu da nispeten zayıf mekanik özelliklere sahip olması ile sonuçlanır. Bu nedenle, iyi mekanik özelliklere sahip yüksek performanslı ürünler elde etmek üzere NBR için uygun bir dolgu maddesi seçilmelidir [41].

3.3 Akrilonitril-Bütadien Stiren (ABS)

Akrilonitril Bütadien Stiren plastik opak bir termoplastik olup, ABS, en yaygın olarak emülsifikasyon işlemiyle veya tipik olarak tek bir üründe bir araya gelmeyen birden fazla ürün birleştirilerek polimerize edilir [42,43]. Akrilonitril-bütadien-stiren kopolimeri, akrilonitril, bütadien ve stirenden oluşan üç monomerden oluşur ve amorf plastiklere aittir. ABS, iyi darbe dayanımına, boyutsal kararlılığa ve doğruluğa sahiptir. Bu amorf plastik, iyi bir ısı ve kimyasal direncine de sahiptir ve işlenmesi kolaydır. Galvanizlenmesi, boyanması ve basılması kolaydır [44]. ABS, darbelere dayanıklı amorf bir mühendislik termoplastiğidir. Akrilonitril, sentetik bir monomer olup, propilen ve amonyaktan üretilir. Bu bileşen, ABS'nin kimyasal direncine ve ısıl stabilitesine katkıda bulunur. Bütadien, buhar kırıclardan etilen üretiminin bir yan ürünü olarak elde edilir. Bu bileşen, ABS'ye tokluk ve darbe dayanımı özelliklerini sağlar. Stiren, etil benzenin dehidrojenasyonu ile üretilir ve ABS plastiğine işlenebilirlik ve sertlik özelliklerini sağlar. ABS, emülsiyon veya sürekli kütle tekniği ile üretilir. ABS'nin kimyasal formülü $(C_8H_8 \cdot C_4H_6 \cdot C_3H_3N)_n$ 'dir. Doğal olarak opak fildişi rengindeki bu malzeme, pigmentler veya boyalarla kolayca renklendirilebilir [45].

3.4 PVC

PVC, moleküler yapısındaki polar klor atomları ile doğrudan ilişkili olan amorf bir yapıya sahiptir. PVC, moleküler yapı veya mekanik özelliklerinde çok az değişiklik gösteren ve kimyasal olarak kararlı bir malzemedir. Bununla birlikte, uzun zincirli polimerler viskoelastik malzemeler olduklarından, uygulanan kuvvet akma noktalarının çok altında olsa bile sürekli dış kuvvet uygulamasıyla deforme olabilirler ki buna sürünme deformasyonu denir. PVC'nin sürünme deformasyonu normal sıcaklıkta sınırlı moleküler hareketi nedeniyle diğer plastiklere kıyasla düşüktür. PE ve PP'nin amorf bölümlerinde daha fazla moleküler hareketlilik vardır. PVC faz geçişi olmayan amorf bir plastik olduğu için, yani soğuma sırasında belirgin şekilde büzülmediğinden, kalıplarda üretilen PVC ürünler, kalıplanmış boyutlarını korurlar. PVC; bükme imalatında, kaynakta, yüksek frekanslı birleştirmede ve vakumla şekillendirmede ikincil işlenebilirlik özelliğine sahiptir. Slush kalıplama, serigrafi ve kaplama gibi macun reçine işleme yalnızca PVC ile mümkün olan işleme teknikleridir. Bu işleme yöntemleri döşeme, duvar kaplama ve astarlamada kullanılır [46].

Bir çalışmada PVC'nin %15 civarında kristalin bölgeye sahip olduğu görülmüştür. PVC'nin kristalleşme davranışının, benzer yüzde kristalin bölgeye sahip PET ile karşılaştırıldığında, PVC'nin çok daha hızlı

kristalleşmesi açısından farklılık gösterdi görülmüştür. PVC, ortam sıcaklıklarında diklorlu hidrokarbonlarda çözünmemektedir [47].

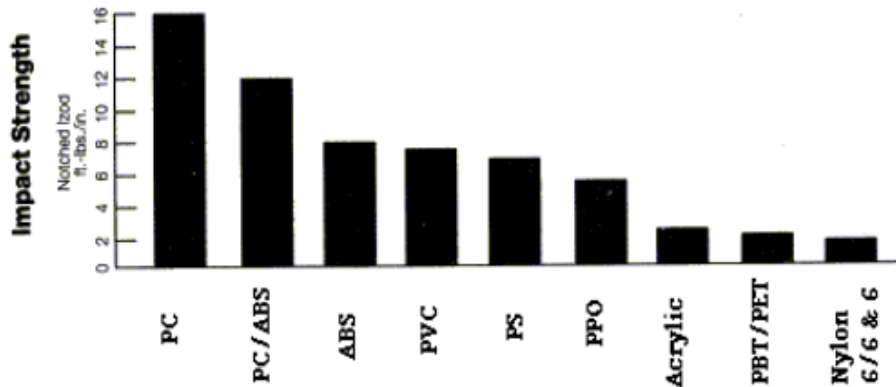
PVC'deki kristalin bölgelerin varlığı, polimerin mukavemetine ve esnekliğine önemli ölçüde katkıda bulunur. PVC'de bir trombosit veya düz iğne benzeri katmanlı kristalit (birincil) ve eriyiklerden veya çözeltilerden elde edilen saçaklı misel kristalit (ikincil) olmak üzere iki farklı kristalit yapısı tanımlanmaktadır. Her iki kristalit de gevşek ve çapraz bağlar oluşturmaktadır. Kristalitler reolojik özellikler üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Erime fazındaki birincil kristalit ağlar, elastik modülde bir azalmaya neden olmaktadır. Birincil kristalitler çok geniş bir sıcaklık aralığında (120-260 °C) erimektedir. Polimer soğudukça, dayanıklılık ve esneklik sağlayan fiziksel çapraz bağlar olan ikincil kristalitler oluşur [48, 49].

3.4.1 Polistiren

Polistiren (PS), işlenmesi kolay ve köpükler, filmler ve levhalar gibi çok sayıda yarı mamul ürüne kolaylıkla dönüştürülebilir berrak, amorf ve polar olmayan bir termoplastiktir [50]. $(C_8H_8)_n$ formülüne sahip olan PS, uzun bir hidrokarbon zincirinin üzerinde her iki karbondan birine fenil grubunun bağlanmasıyla oluşur. Vinil bazlı bir monomerdan sentezlendiği için polimerizasyonu da serbest radikal vinil polimerizasyonu ile gerçekleşir. Sonuçta oluşturulan polimer, izotaktik polistiren (iPS) olsa da endüstride iPS üretimine pek rastlanmaz çünkü iPS sentezi, izotaktik polipropilen ya da polietilen sentezinden daha maliyetlidir. Normal PS diye adlandırılan ataktik PS'nin üretimi daha yaygındır. Bu polimer, ataktik yapının getirdiği düzensizlikten dolayı amorfudur ve bu sebeple bir erime noktası yoktur. Yüksek sıcaklıklarda, düşük molekül ağırlıklı bileşiklerden oluşan bir karışıma (çoğunlukla stiren) dönüşerek bozunmaya uğrar. Metalosen-katalizörlü polimerizasyon yöntemiyle sindiotaktik PS de üretilebilir. Kristal yapı oluşturabilen bu PS'nin erime noktası 270 °C civarındadır [33].

3.5 Polikarbonat

Polikarbonat (PC) plastikler; doğal olarak, şeffaf ve şekilsiz bir termoplastik olup, çeşitli renklerde (belki yarı saydam ve belki de değil) ticari olarak temin edilebilmelerine rağmen, hammaddesi, ışığın neredeyse camla aynı kapasitede dahili olarak iletilmesine izin verir. PC polimerler, çeşitli malzemeler üretmek için kullanılır ve darbe direnci ve/veya şeffaf bir ürün gerekliliği olduğunda (örn., kurşun geçirmez cam üretiminde) özellikle yararlıdır. PC genellikle gözlüklerde, tıbbi cihazlarda, otomotiv bileşenlerinde, koruyucu donanımda, seralarda, dijital disklerde (CD'ler, DVD'ler ve Blu-ray) ve dış aydınlatma armatürlerinde plastik lensler için kullanılır. PC ayrıca, çok iyi ısı direncine sahiptir ve önemli ölçüde malzeme bozulması olmadan alev geciktirici malzemelerle birleştirilebilir. Şekil 8, ABS, Polistiren (PS) veya Naylon gibi yaygın olarak kullanılan diğer plastiklerin darbe dayanımı ile karşılaştırıldığında PC'nin nispi darbe dayanımını göstermektedir [51].

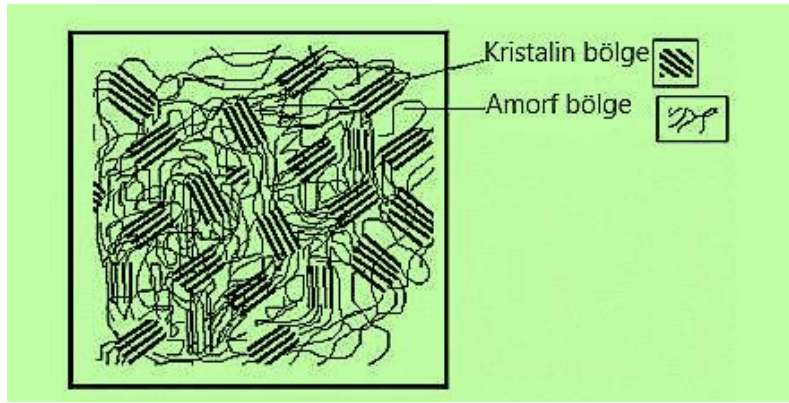


Şekil 8. Çeşitli polimerlerin darbe dayanımları [51]

PC'nin bir diğer özelliği de çok esnek olmasıdır. Oda sıcaklığında çatlama veya kırılma olmaksızın oluşturulabilir. Şeffaflık gerektiren, iyi elektrik yalıtımı özelliklerine sahip bir malzeme gerektiğinde kullanılabilir. Tipik olarak amorf plastikler, kristal polimerlerde olduğu gibi katıdan sıvıya keskin bir geçiş sergilemek yerine kademeli olarak yumuşama eğilimi gösterirler (yani cam geçiş sıcaklıkları ile erime noktaları arasında daha geniş bir aralığa sahiptirler) [51].

3.6 PET

Poliyeten tereftalat (PET), sıvıların, yiyecek ve içeceklerin saklanması ile taşınmasında ve sentetik liflerin yapımında kullanılan termoplastik polimer bir reçine olup, amorf veya yarı kristalin yapıda olabilir. PET'in kristal yapısı ile fiziksel ve mekanik özellikleri, büyük oranda, işlem sıcaklığı, soğutma hızı, gerdirme işlemi gibi proses parametrelerine bağlıdır. Tüm polimerlerde olduğu gibi kristalizasyon, PET'in fiziksel ve mekanik özelliklerini etkileyen önemli bir özelliktir. Tipik yarı kristalin polimerler gibi PET molekülleri de kristalin ve amorf bölgelerden oluşan karmaşık yapıya sahiptirler (Şekil 9).



Şekil 9. Amorf-kristalin makromoleküler polimer yapısı [52]

PET, kimyasal ve geometrik yapısındaki düzenlilik nedeniyle kristalleşebilen bir polimer olup, bariyer özellikleri ve mekanik mukavemetindeki sınırlamalara rağmen, kristal PET hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek kristallığe sahip polimerler daha yüksek bir Tg'ye sahiptir (Tg; amorf PET için 67 °C ve kristalin PET için 81 °C'dir) ve daha yüksek modül ile tokluk, sertlik, gerilme mukavemeti ve solventlere (çözücülere) karşı daha fazla dirence sahiptir. Kristalizasyon işlemi, çekirdeklenme ve küresel kristalleşmeden oluşur ve Tg'nin üzerindeki ve Tm'nin altındaki sıcaklıklarda meydana gelebilir. Eriyiğin hızlı bir şekilde soğutulması tamamen amorf bir PET ile sonuçlanır. Kristalin polimerler, moleküllerinin arasına serpiştirilmiş amorf bölgeler nedeniyle heterojen bir yapıya sahipken, amorf polimerler tüm formlarında (eriyikler, kauçuklar, camlar vb.) homojen bir yapıya sahiptir. Yarı kristalin bir polimerin Tg'si, amorf polimerinkinden daha yüksek ve daha geniştir. Kristalin polimerler belli bir Tm değeri ile karakterize edilirken amorf polimerler ise bir Tg değeri ile karakterize edilir [52].

Yapılan bir çalışmada geri dönüştürülmüş polietilen tereftalat (PET) polimerinin performansı üzerinde kristalin, hareketli amorf ve sert amorf fraksiyonların rolü incelenmiştir. PET polimerlerin kristalin bölgeleri, moleküler zincirlerin düzenli bir şekilde sıralandığı bölgelerdir. Bu bölgeler, polimerin mekanik mukavemetini ve sertliğini etkileyebilir. PET polimerlerin mobil amorf bölgeleri, moleküler zincirlerin daha rastgele bir şekilde düzenlendiği, ancak hala hareket edebilen bölgelerdir. Bu bölgeler polimerin esnekliğini ve sünekliğini etkileyebilir. PET polimerlerin rijit amorf bölgeleri, moleküler zincirlerin daha düzensiz ve sabit bir şekilde düzenlendiği bölgelerdir. Bu bölgeler polimerin termal davranışını ve kimyasal dayanıklılığını etkileyebilmektedir [53].

4. YARI KRİSTALİN POLİMERLER

Kristalin polimerler, iyi düzenlenmiş bir yapıya sahip olan polimerlerdir [30]. Tüm kristalli polimerler önemli miktarda amorf kısım içerir. Bu nedenle, kristalli polimerler genellikle yarı kristalin polimerler olarak adlandırılır. Kristal polimerlerin çoğu amorf bölgelere sahiptir, yani hiçbir zaman tamamen kristalin değildir. Kristallik, %0 (tamamen şekilsiz) ile %100 (tamamen kristal) arasında değişebilir, ancak çoğu polimer bu uç noktalar arasında bir yere düşer. Zincir esnekliği (hem tüm zincir boyunca hem de atomlar arasındaki bağlarda gözlenen esneme) polimer kristalinin oluşumunda büyük rol oynar. Zincirler birbirlerine karşı esneyip büzülürken, çeşitli çekme ve itme kuvvetleri, polimer zincirlerinin kendilerini nasıl daha düzenli veya daha az düzenli bir hale geleceklerini etkiler. Kristallik derecesi, bir polimerin tipik bir katı gibi eriyip erimeye veya camsı ve kauçuğumsu haller arasında geçiş yapmaması ile doğrudan ilişkilidir. Yüksek oranda kristalin polimerler bir erime noktasına sahip olduklarından ısıtıldıklarında, uzun zincirli yapılarının düzenli, düzenlenmesinin rastgele veya düzensiz bir düzenlemeye geçtiği belirli bir sıcaklığa (T_m) ulaşırlar [4]. Polietilen, polipropilen, PVC ve naylon gibi yukarıda bahsedilen polimerlerin amorf bölgeleri olduğu gibi kristalin bölgeleri de mevcuttur. Dolayısıyla bu polimerler, farklı kristalin-amorf oranlarına sahip olabilirler ve bu nedenle farklı mekanik ve termal özelliklere sahip olabilirler.

5. AMORF VE YARI KRİSTALİN POLİMERLERİN KIYASLAMASI

- Amorf polimerler, moleküler zincirleri uzayda düzensiz bir şekilde düzenlenmiş katılar olup, kristalin polimerler ise bazı bölümlerinin kesin bir sırayla kristalleştiği ve organize bir katı birimin oluşmasına izin verdiği polimerlerdir.
- Amorf polimerler ataktik polimer zincirlerinden oluşurken, kristalin polimerler sindiyotaktik veya izotaktik polimer zincirlerinden oluşurlar.
- Amorf polimerler, moleküllerin rastgele düzenlendiği bölgeler içerirken, kristalin polimerler, moleküllerin kısmi bir düzende düzenlendiği bölgelere sahip olan polimerlerdir [5].
- Çekim kuvveti açısından bakıldığında amorf polimerlerin zincirleri arasındaki çekim kuvvetleri zayıf iken; kristalin polimerler, zincirleri arasında güçlü kuvvetlere sahiptir.
- Amorf polimerler düşük bir yoğunluğa sahipken, kristalin polimerler yüksek yoğunluğa sahiptir.
- Amorf polimerler yumuşak, kristalin polimerler serttir.
- Amorf polimerler yüksek gaz geçirgenliğine sahipken, kristalin polimerler düşük gaz geçirgenliğine sahiptir.
- Amorf polimerlerin aksine, kristalin polimerler hem T_m hem de T_g değerine sahiptirler [5].
- Amorf polimerlerin kimyasal dayanımı düşük iken, kristalin polimerler yüksek bir kimyasal dirence sahiptir.
- Amorf polimerler şeffaf, kristalin polimerler opak veya yarı saydamdır.
- Amorf polimerler düşük bir kristallik derecesine, kristalin polimerler ise yüksek bir kristallik derecesine sahiptir ve bir polimerin fiziksel ve kimyasal özellikleri de buna bağlıdır [30].
- Amorf polimerlerde büzülme düşük iken, yarı kristalin polimerlerde büzülme çok yüksektir [5].
- Kimyasal temas veya yüksek düzeyde mekanik etkiye maruz kalan bir ortamda yarı kristalin yapıdaki polimerler daha iyi bir mekanik performans sağlar [28].
- Yarı kristalin polimerler, aşınmaya karşı üstün performans sağlar [28], ki bu durum Tablo 2'de kıyaslamalı olarak verilmiştir.

Tablo 2. Amorf ve yarı kristalin polimerlerin kıyaslaması [1,3]

Amorf Polimerler	Yarı Kristalin Polimerler
Rastgele Dağılım (Düzensiz)	Düzenli Dağılım
Geniş Proses Sıcaklığı	Dar Proses Sıcaklığı
Ataktik Polimer Zincirleri	Sindiyotaktik ve İzotaktik Polimer Zincirleri
Düşük Yoğunluklu	Yüksek Yoğunluklu
Zayıf Çekim Kuvveti	Güçlü Çekim Kuvveti
Düşük Hacimsel Çekme	Yüksek Hacimsel Çekme
Düşük Mekanik/Kimyasal Dayanım	Yüksek Mekanik/Kimyasal Dayanım
Transparan Yapı	Opak/Yarı Saydam
Düşük Büzülme	Yüksek Büzülme
Yüksek Erime Noktası	Düşük Erime Noktası
Örnekler: ABS, PS, ASA	Örnekler: PP, PA, POM, PBT

6. SONUÇ

Sonuç olarak, amorf ve yarı kristalin polimerler onları farklı uygulamalar için daha uygun kılan farklı özelliklere sahiptir. Amorf polimerler genellikle daha esnek, şeffaf ve darbelere karşı dirençliken, kristalin polimerler daha sert, opak ve sıcaklığa karşı daha dayanıklıdır. Amorf ve yarı kristalin polimerler arasındaki farkları anlamak, geniş bir uygulama yelpazesi için belirli özelliklere sahip malzemelerin tasarlanmasında esas teşkil eder. Her iki polimer türünün de kendine göre avantajları ve dezavantajları vardır. Amorf polimerlerin yapısal eksiklikleri nedeniyle işlenmesi daha zor olabilir ve ayrıca, kristalin polimerlerden daha düşük T_m 'ye sahip olabilirler. Farklılıklarına rağmen, amorf ve kristalin polimerler; ambalajlama, otomotiv, elektronik ve tıbbi cihazlar dahil olmak üzere birçok endüstride temel malzemeler olarak yaygın bir şekilde kullanılırlar.

REFERANSLAR

- [1] Study Smarter. (2023, Nisan 13). Study Smarter. Web Sitesi: <https://www.studysmarter.co.uk/explanations/chemistry/physical-chemistry/amorphous-polymer/>
- [2] Maddah, H. A. (2016). Polypropylene as a promising plastic: A review. *Am. J. Polym. Sci*, 6(1), 1-11.
- [3] Brightworks Engineering. (2023, Nisan 13). Brightworks Engineering. Web Sitesi: <https://brightworksengineering.com/upload/4/teknik-bulten-ocak-2017.pdf>
- [4] Mallard Creek Polymers. (2023, Nisan 13). Mallard Creek Polymers. Web Sitesi: <https://www.mcpolymers.com/library/amorphous-vs-crystalline-polymers>
- [5] Pediaa. (2023, Nisan 13). Pediaa Web Sitesi: <https://pediaa.com/difference-between-amorphous-and-crystalline-polymers/>
- [6] Goodship, V. (2007). Plastic recycling. *Science progress*, 90(4), 245-268.
- [7] Tüm Plastik Sektörü Bu Çatı Altında. (2023, Nisan 13). Plastikçiyiz. Web Sitesi: <https://www.plastikciyiz.biz/bilgi-kutuphanesi/teknik-bilgi-kutuphanesi/447/polimer-nedir-cesitleri-ozellikleri-nelerdir>
- [8] Yu, K., Taynton, P., Zhang, W., Dunn, M. L., & Qi, H. J. (2014). Reprocessing and recycling of thermosetting polymers based on bond exchange reactions. *RSC advances*, 4(20), 10108-10117.

- [9] Hale, A., Macosko, C. W., & Bair, H. E. (1991). Glass transition temperature as a function of conversion in thermosetting polymers. *Macromolecules*, 24(9), 2610-2621.
- [10] Takeoka, Y., Liu, S., & Asai, F. (2020). Improvement of mechanical properties of elastic materials by chemical methods. *Science and Technology of Advanced Materials*, 21(1), 817-832.
- [11] Wang, Z., Lu, X., Sun, S., Yu, C., & Xia, H. (2019). Preparation, characterization and properties of intrinsic self-healing elastomers. *Journal of Materials Chemistry B*, 7(32), 4876-4926.
- [12] Farfan-Cabrera, L. I. (2019). Tribology of electric vehicles: A review of critical components, current state and future improvement trends. *Tribology International*, 138, 473-486.
- [13] Freemantle, M. (1987). Natural Products and Polymers. In *Chemistry in Action* (pp. 801-851). Palgrave, London.
- [14] Allcock, H. R. (1994). Inorganic—organic polymers. *Advanced Materials*, 6(2), 106-115.
- [15] Jones, R. G., Kitayama, T., Hellwich, K. H., Hess, M., Jenkins, A. D., Kahovec, J., ... & Wilks, E. S. (2016). Source-based nomenclature for single-strand homopolymers and copolymers (IUPAC Recommendations 2016). *Pure and Applied Chemistry*, 88(10-11), 1073-1100.
- [16] Alshehrei, F. (2017). Biodegradation of synthetic and natural plastic by microorganisms. *Journal of Applied & Environmental Microbiology*, 5(1), 8-19.
- [17] Wang, M., Guo, L., & Sun, H. (2019). Manufacture of biomaterials. *Reference Module in Biomedical Sciences: Encyclopedia of Biomedical Engineering*.
- [18] Polymer Bilim ve Teknoloji. (2023, Nisan 13). Web Sitesi: <http://blog.kmu.edu.tr/bbcarbas/wp-content/uploads/sites/70/2018/02/1.-ve-2.-%C3%BCnite.pdf>
- [19] Kocaokutgen Hasan. “Polimerlerin Özellikleri.” (2023, Nisan 14). <https://avys.omu.edu.tr/storage/app/public/hkocaok/109062/5%20Polimerlerin%20%C3%96zellikleri.doc>
- [20] Demirel, B., Yaraş, A., & Elcicek, H. (2011). Crystallization behavior of PET materials.
- [21] Keith, H. D., & Padden Jr, F. J. (1964). Spherulitic crystallization from the melt. II. Influence of fractionation and impurity segregation on the kinetics of crystallization. *Journal of applied Physics*, 35(4), 1286-1296.
- [22] Wang, J., Kazemi, Y., Wang, S., Hamidinejad, M., Mahmud, M. B., Pötschke, P., & Park, C. B. (2020). Enhancing the electrical conductivity of PP/CNT nanocomposites through crystal-induced volume exclusion effect with a slow cooling rate. *Composites Part B: Engineering*, 183, 107663.
- [23] Parker, S. F., Maddams, W. F., Vickers, M. E., Williams, K. P., & Downs, G. W. (1996). Order in nascent polyethylene. *Polymer*, 37(13), 2755-2757.
- [24] MEGEP. (2023, Nisan 13). Web Sitesi: http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Polimerlerin%20Fiziksel%20%C3%96zellikleri%202.pdf
- [25] Coskun, A. “Erime ve Camısı Geçiş Sıcaklığı” (2023, Nisan 13). Web Sitesi: <https://slideplayer.biz.tr/slide/7482713>

- [26] Arş. Gör. Dr. Yavuz Gökçe, “Yeni malzemeler Polimerler.” (2023, Nisan 13). Web Sitesi: https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/196152/mod_resource/content/0/KYM%20345%20Yeni%20Malzemeler-Polimerler.pdf.
- [27] Doroudiani, S., Park, C. B., & Kortschot, M. T. (1996). Effect of the crystallinity and morphology on the microcellular foam structure of semicrystalline polymers. *Polymer Engineering & Science*, 36(21), 2645–2662. doi:10.1002/pen.10664
- [28] Star Guide. (2023, Nisan 13). Star Guide Web Sitesi: <https://www.starplastics.com/amorphous-vs-semi-crystalline-polymers>
- [29] Adhikari, R., & Michler, G. H. (2004). Influence of molecular architecture on morphology and micromechanical behavior of styrene/butadiene block copolymer systems. *Progress in Polymer Science*, 29(9), 949–986.
- [30] “Polimerlerin Yapısı: Konformasyon-Konfigürasyon”. Web Sitesi: https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/98037/mod_resource/content/2/KYM%20445%20Polimerlerin%20Yap%C4%B1s%C4%B1%20%28Konfig%C3%BCrasyon%29%20-2018.pdf
- [31] Polymer database. (2023, Nisan 13). Polymer Database Web Sitesi: <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polymethacrylate%20type.html>
- [32] Zafar, Muhammad Sohail (2020). “Prosthodontic Applications of Polymethyl Methacrylate (PMMA): An Update.” *Polymers*, 12(10), 1-35. <https://doi.org/10.3390/polym12102299>.
- [33] Aldemir. (2023, Nisan 13). Aldemir Web Sitesi: <https://www.aldemirltd.com/polymer/> adresinden alındı
- [34] AKPA Kimya. (2023, Nisan 13). Akpa. Web Sitesi: <https://www.akpakimya.com/uygulama-alani/pmma-polimetil-metakrilat/>
- [35] Learnbin. (2023, Nisan 13). Learnbin. Web Sitesi: <https://learnbin.net/properties-of-natural-rubber/>
- [36] Vijayaram, T. R. (2009). A technical review on rubber. *International Journal on Design and Manufacturing Technologies*, 3(1), 25-37.
- [37] Gregg Jr, E. C., & Macey, J. H. (1973). The relationship of properties of synthetic poly (isoprene) and natural rubber in the factory. The effect of non-rubber constituents of natural rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 46(1), 47-66.
- [38] Wikipedia, the Free Encyclopedia. (2023, Nisan 13). Wikipedia Web Sitesi: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polybutadiene/>
- [39] Mokhothu, Thabang & Luyt, Adriaan & Messori, Massimo. (2014). Reinforcement of EPDM rubber with in situ generated silica particles in the presence of a coupling agent via a sol–gel route. *Polymer Testing*. 33. 97–106. 10.1016/j.polymertesting.2013.11.009.
- [40] Van Doremale, G., van Duin, M., Valla, M., & Berthoud, A. (2017). On the Development of Titanium κ 1-Amidinate Complexes, Commercialized as Keltan ACE™ Technology, Enabling the Production of an Unprecedented Large Variety of EPDM Polymer Structures. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 55(18), 2877-2891.

- [41] Chueangchayaphan, W.; Luangchuang, P.; Chueangchayaphan. (2022). N. High Performance of Titanium Dioxide Reinforced Acrylonitrile Butadiene Rubber Composites. *Polymers*. 14(23). 1–12. <https://doi.org/10.3390/polym14235267>.
- [42] Ataman Kimya, the Free Encyclopedia. (2023, Nisan 13). Ataman Kimya Web Sitesi: <https://atamankimya.com/sayfalar.asp?LanguageID=2&cid=3&id=8&id2=4866> / adresinden alındı
- [43] Adreco Plastics, the Free Encyclopedia. (2023, Nisan 13). Adreco Plastics Web Sitesi: <https://adrecoplastics.co.uk/abs-plastic-properties/>
- [44] K.D. Feddersen. (2023, Nisan 13). K.D. Feddersen. Web Sitesi: <https://kdfeddersen.com/competencies/engineering-plastics/polymers/abs//>
- [45] Campo, E. Alfredo (2008). Selection of Polymeric Materials || Polymeric Materials and Properties, 1–39. doi:10.1016/B978-081551551-7.50003-6.
- [46] PVC. (2023, Nisan 13). PVC Web Sitesi: <https://pvc.org/about-pvc/pvcs-physical-properties/>
- [47] Ballard, D. G. H., Burgess, A. N., Dekoninck, J. M., & Roberts, E. A. (1987). The ‘crystallinity’ of PVC. *Polymer*, 28(1), 3-9.
- [48] Marshall, R. A. (1994). Effect of crystallinity on PVC physical properties. *Journal of Vinyl Technology*, 16(1), 35-38.
- [49] Polymer Database. (2023, Nisan 13). Polymer Database Web Sitesi: <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polystyrene%20type.html> / adresinden alındı
- [50] McKeen, L. W. (2012). Styrenic Plastics. McKeen, L. W. (eds.) In *Plastics Design Library, Permeability Properties of Plastics and Elastomers*. 3rd ed. William Andrew Publishing.
- [51] Creativemechanisms, (2023, Nisan 13). Creativemechanisms Web Sitesi: <http://www.creativemechanisms.com/blog/everything-you-need-to-know-about-polycarbonate-pc/>
- [52] Demirel, Bilal & Yaraş, Ali & ELÇİÇEK, Huseyin. (2011). Crystallization Behavior of PET Materials. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü Dergisi*. 13. 26-35.
- [53] Badia, J. D., Strömberg, E., Karlsson, S., & Ribes-Greus, A. (2012). The role of crystalline, mobile amorphous and rigid amorphous frac.