

**POLİAMİD 6 (PA6) VE YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLENİN (HDPE)
DÜZENLEYİCİ KATKILI VE KATKISIZ KARIŞIMLARININ MEKANİK VE TRİBOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. İ.Mehmet PALABIYIK

503910010012

100 824

100824

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14 Şubat 2000

Tezin Savunulduğu Tarih : 03 Temmuz 2000

100 824

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Mustafa GEDİKTAŞ

Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Talat TEVRÜZ (İTÜ)

Prof.Dr. Atilla BOZACI (YTÜ)

Prof.Dr. Fatih C. BABALIK (YTÜ)

Prof.Dr. Selma AKKURT (İTÜ)

TEMMUZ 2000

ÖNSÖZ

Polimer malzemelerin endüstriyel uygulamalarda makina elemanı olarak giderek çok yaygın biçimde kullanılmaya başlanması bu malzemelerin sürtünme ve aşınma davranışlarının bilinmesini zorunlu kılmaktadır. Takdim edilen bu çalışmada amaç, polimer malzemelerin tribolojik davranışlarının yeni bir bakış açısından incelenmesidir. Yapılan çalışmada düzenleyici katkılı ve katkısız polimer karışımlarının mekanik özellikleri, sürtünme ve aşınma karakteristikleri incelenmiştir.

Çalışmalarında bana büyük destek olan danışmanım sayın Prof.Dr.Mustafa GEDİKTAŞ'a, laboratuvar çalışmalarında değerli yardımlarını esirgemeyen sayın Prof.Dr.Syham BAHADUR'a, deneylerde kullanılan malzemeleri sağlayan şirketlere ve özellikle her zaman beni teşvik eden ve yanımda olan çalışma arkadaşlarım Vedat TEMİZ ve Cemal BAYKARA' ya teşekkürü bir borç bilirim.

Şubat 2000

-

İ.Mehmet PALABIYIK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
KISALTMALAR.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
SEMBOL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1.Literatür Araştırması.....	3
2. POLİMERİK MALZEMELER VE GENEL ÖZELLİKLERİ.....	12
2.1.Temel Bilgiler.....	12
2.2. Plastiklerin Tanıtılması	13
2.2.1.Poliamd (Naylon).....	13
2.2.2.Polietilen.....	15
2.3.Katkılı Plastikler.....	16
3. POLİMER KARIŞIMLARI.....	18
3.1.Polimer Karışımları ve Alaşımlarına Giriş.....	18
3.2 Poilmerlerin Harmanlanması (Polyblending) ve Polimer Karışımları.....	19
3.3.Harmanlama Yöntemleri.....	26
3.4.Polimer Karışımlarının Polimerlerin Fiziksel Yapılarına Göre Sınıflandırılması.....	31
3.5.Polimer Karışımlarının Dizaynı.....	32
4. POLİMER MALZEMELERİN SÜRTÜNME VE AŞINMA ÖZELLİKLERİ	34
4.1.Sürtünme Mekanizmaları.....	34
4.2.Polimerlerin Aşınma Mekanizmaları	36
4.3.Transfer Filmi.....	44
5. DENEY NUMUNELERİ VE DENEYLER.....	45
5.1.Deney Numuneleri.....	45
5.2.Deney Numunelerinin Hazırlanması.....	46
5.3.Deneyler.....	50
6. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME.....	61
6.1.Deney Sonuçları.....	61
6.1.1.Karışımların Yapısı.....	61

6.1.2.Karışımları Mekanik Özellikleri.....	62
6.1.3.Karışımların Sürtünme ve Aşınma Özellikleri.....	64
6.1.4.Transfer Filmleri.....	68
6.2.Sonuçların Değerlendirilmesi	69
KAYNAKLAR.....	73
EK-A.....	81
ÖZGEÇMİŞ.....	112



KISALTMALAR

ABS	: Akrlonitril butadien stiren
EPDM	: Etilen propilen dien terpolimeri
EPR	: Etilen propilen kopolimeri
HDPE	: Yüksek yoğunluklu polietilen
HIPS	: Yüksek darbeli polistiren
LDPE	: Alçak yoğunluklu polietilen
MA	: Maleik anhidrid
MAgPE	: Maleik anhidrid polietilen
MAgPP	: Maleik anhidrid polipropilen
MAgSEBS	: Maleik anhidrid stiren etilen butadien stiren
MBS	: Metyilmetakrilat butadien strien kopolimeri
NBR	: Akrlonitril butadien kauçuğu
PA	: Poliamid
PAN	: Poliakrlonitril
PB	: Polibutadien
PBT	: Polibutilentereftalat
PC	: Polikarbonat
PE	: Polietilen
PEEK	: Polietereterketon
PEI	: Polieterimid
PO	: Poliolefin
POM	: Polioksimetilen
PP	: Polipropilen
PPE	: Polietileneter
PPS	: Polifenilsülfid
PS	: Polistiren
PSO	: Polisüfon
PSU	: Polifenilsülfon
PTFE	: Politetrafloroetilen
PVC	: Polivinilklorür
SAN	: Stirenakrlonitril
SBS	: Stiren butadien stiren blok kopolimeri
SI	: Silikon plastikler
SMA	:Stiren maleik anhidrid
TPE	:Termoplastik elastomer
TPUR	:Termoplastik poliüretan

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Alifatik poliamidlerin ergime sıcaklıkları.....	14
Tablo 2.2. Önemli polimer malzemelerin genel özellikleri.....	17
Tablo 3.1. Mühendislik polimerlerinin dünya piyasasındaki talepleri (kt).....	19
Tablo 3.2. Harmanlama ile geliştirilebilen özellikler.....	20
Tablo 3.3. Çeşitli mühendislik polimerleri ve karışımlarının özellikleri.....	23
Tablo 3.4. Bazı karıştırıcıların avantaj ve dezavantajları.....	29
Tablo 3.5. Kristalin, amorf ve elastomer karışım bileşenlerine ait örnekler..	31
Tablo 3.6. Bazı mühendislik polimerlerinin avantaj ve dezavantajları.....	33
Tablo 4.1. Çeşitli ülkelere ait sürtünme katsayısı ölçüm standartları.....	36
Tablo 5.1 Kullanılan malzemeler.....	45
Tablo 5.2. İncelenen karışım sistemleri.....	46
Tablo 5.3. Deneylerde ölçüm noktaları.....	57
Tablo 6.1. Polimerler ve polimer karışımları için sürtünme katsayısı ve sürekli aşınma hızı değerleri.....	72

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Dünyada demir ve çelik, polimer tüketimi.....	2
Şekil 2.1. İzafi nemin çeşitli poliamidlerin su emme durumlarına etkisi.....	14
Şekil 3.1. Harmanlanan polimerlerin etkilerinin şematik gösterimi.....	22
Şekil 3.2. Mikroskobik seviyede uygun, kısmen uygun ve uygun olmayan polimer karışımları.....	24
Şekil 3.3. Kısmen uygun veya uygun olmayan karışımlarda katkının polimerler yada fazlar arasında adezyonu geliştirmesi.....	25
Şekil 3.4. Karışımın dağılım ve yayılımının şematik gösterimi.....	27
Şekil 3.5. İç içe geçmiş profil ve malzeme akışı, vidalar ve yoğurucu diskler.....	28
Şekil 3.6. İkiz vidalı ekstrüderlerin sınıflandırılması.....	29
Şekil 3.7. İkizi vidalı ekstrüderde malzeme akış durumu.....	30
Şekil 3.8. Partikül büyüklüğü ve fiziksel özellikler arasındaki ilişki.....	31
Şekil 4.1. Sıcaklık ve kayma hızının polimerlerin sürtünmesindeki tipik etkileri.....	34
Şekil 4.2. Sert bir pürüzün polimer yüzey üzerindeki kayma hareketinde sürtünmenin kaynakları.....	35
Şekil 4.3. Malzemelerde hasar meydana getiren mekanizmalar.....	36
Şekil 4.4. Aşınmanın yapısına etki eden faktörler.....	37
Şekil 4.5. Farklı tipteki tribolojik testlerin sınıflandırılması.....	38
Şekil 4.6. Farklı tipteki model testleri: a) Kapalı sistemler, b) Açık sistemler.....	39
Şekil 4.7. Tribosistemin giriş-çıkış değerleri.....	40
Şekil 4.8. Tribosistem elemanlarının şematik gösterimi.....	40
Şekil 4.9. Adheziv aşınmaya neden olabilecek tribosistemler.....	41
Şekil 4.10. Abrasiv aşınmaya neden olabilecek tribosistemler.....	42
Şekil 4.11. Yorulma aşınmasına neden olabilecek tribosistemler.....	42
Şekil 4.12. Polimer aşınmasının şematik gösterimi.....	43
Şekil 5.1. Modüler iç içe geçmeli aynı yönde dönen ikiz vidalı ekstrüder.....	47
Şekil 5.2. Vidanın şematik resmi.....	48
Şekil 5.3. Vidalı enjeksiyon kalıplama makinası.....	49
Şekil 5.4. Çekme özelliklerinin tayini için hazırlanan deney çubuğu (ASTM D638, tip1).....	51
Şekil 5.5. Izod darbe mukavemeti için deney aparatı ve deney çubuğu.....	52
Şekil 5.6. Rockwell-R sertlik deneyinin uygulandığı.....	53
Şekil 5.7. Polimer pim ve boyutları.....	54
Şekil 5.8. Pim-disk sistemi.....	55
Şekil 5.9. Aşınma miktarı ve kayma mesafesi arasındaki karakteristik eğriler.....	57
Şekil 5.10. Aşınma oranının regresyon metodu ile hesaplanması.....	58
Şekil 5.11. Sürtünme kuvveti kalibrasyon eğrisi.....	59
Şekil A.1. PA6-HDPE karışımlarında maleik anhidridin düzenleyici katkı olarak kullanılması.....	82
Şekil A.2. Düzenleyici katkısız %80 PA6- %20 HDPE polimer karışımının taramalı elektron mikroskobu (TEM) mikrofotografı.....	83

Şekil A.3.	MAGPP düzenleyici katkılı %80 PA6- %20 HDPE polimer karışımının TEM mikrofotoğrafları.....	84
Şekil A.4.	MAGPE düzenleyici katkılı %80 PA6- %20 HDPE polimer karışımının TEM mikrofotoğrafları.....	85
Şekil A.5.	MAGSEBS düzenleyici katkılı %80 PA6- %20 HDPE polimer karışımının TEM mikrofotoğrafları.....	86
Şekil A.6.	Düzenleyici katkısız %80 PA6- %20 HDPE polimer karışımının diferansiyel taramalı kalorimetre (DTK) izleri.....	87
Şekil A.7.	MAGPP düzenleyici katkılı %80 PA6- %20 HDPE polimer karışımının DTK izleri.....	87
Şekil A.8.	MAGPE düzenleyici katkılı %80 PA6- %20 HDPE polimer karışımının DTK izleri.....	88
Şekil A.9.	MAGSEBS düzenleyici katkılı %80 PA6- %20 HDPE polimer karışımının DTK izleri.....	88
Şekil A.10.	Düzenleyici katkıların DTK izlerine etkisi.....	89
Şekil A.11.	HDPE deney çubukları üzerinde çekme hızlarının kopma mukavemetleri üzerine etkisi.....	89
Şekil A.12.	Çeşitli oranlardaki düzenleyici katkısız, MAGPP, MAGPE ve MAGSEBS düzenleyici katkılı PA6-HDPE polimer karışımlarının karışımdaki PA6 oranının fonksiyonu olarak kopma mukavemet değerleri.....	90
Şekil A.13.	Çeşitli oranlardaki düzenleyici katkısız, MAGPP, MAGPE ve MAGSEBS düzenleyici katkılı PA6-HDPE polimer karışımlarının karışımdaki PA6 oranının fonksiyonu olarak Rorckwell R skala sertlik değerleri.....	91
Şekil A.14.	Çeşitli oranlardaki düzenleyici katkısız, MAGPP, MAGPE ve MAGSEBS düzenleyici katkılı PA6-HDPE polimer karışımlarının karışımdaki PA6 oranının fonksiyonu olarak yüzde kopma uzaması değerleri.....	92
Şekil A.15.	Çeşitli oranlardaki düzenleyici katkısız, MAGPP, MAGPE ve MAGSEBS düzenleyici katkılı PA6-HDPE polimer karışımlarının karışımdaki PA6 oranının fonksiyonu olarak izod darbe mukavemet değerleri.....	93
Şekil A.16.	MAGPP düzenleyici katkılı %80 PA6-%20 HDPE polimer karışımlarının çeşitli oranlardaki PTFE dolgu ve cam elyafı takviye ile kopma mukavemet değerleri.....	94
Şekil A.17.	MAGPP düzenleyici katkılı %80 PA6-%20 HDPE polimer karışımlarının çeşitli oranlardaki PTFE dolgu ve cam elyafı takviye ile Rockwell R skala sertlik değerleri.....	94
Şekil A.18.	MAGPP düzenleyici katkılı %80 PA6-%20 HDPE polimer karışımlarının çeşitli oranlardaki PTFE dolgu ile yüzde kopma uzaması değerleri.....	95
Şekil A.19.	PA6, HDPE polimerleri ve bunların düzenleyici katkısız çeşitli oranlardaki polimer karışımlarının aşınma değerlerinin kayma mesafesi ile değişimleri. Deney şartları: 19,6 N yük (0,64 MPa normal basınç), 1 m/s kayma hızı.....	96
Şekil A.20.	PA6, HDPE polimerleri ve bunların düzenleyici katkısız çeşitli oranlardaki polimer karışımlarının sürtünme katsayılarının kayma mesafesi ile değişimleri. Deney şartları: Şekil A.19 ile aynı.....	97
Şekil A.21.	PA6, HDPE polimerleri ve bunların MAGPP düzenleyici katkılı çeşitli oranlardaki polimer karışımlarının aşınma değerlerinin kayma mesafesi ile değişimleri. Deney şartları: Şekil A.19 ile aynı.....	98

Şekil A.22.	PA6, HDPE polimerleri ve bunların düzenleyici katkıları çeşitli oranlardaki polimer karışımlarının sürtünme katsayılarının kayma mesafesi ile değişimleri. Deney şartları: Şekil A.19 ile aynı.....	99
Şekil A.23.	Düzenleyici katkısız ve katkıları PA6-HDPE karışımlarının kararlı aşınma oranları ve sürtünme katsayılarının karışımdaki PA6 oranının fonksiyonuna bağlı olarak gösterilmesi.....	100
Şekil A.24.	MAGPP düzenleyici katkıları, çeşitli oranlardaki PTFE ve CuO dolgulu %80 PA6-%20 HDPE polimer karışımlarının aşınma değerlerinin kayma mesafesi ile değişimleri. Deney şartları: Şekil A.19 ile aynı.....	101
Şekil A.25.	MAGPP düzenleyici katkıları, çeşitli oranlardaki PTFE ve CuO dolgulu %80 PA6-%20 HDPE polimer karışımlarının sürtünme katsayılarının kayma mesafesi ile değişimleri. Deney şartları: Şekil A.19 ile aynı.....	101
Şekil A.26.	MAGPP düzenleyici katkıları, çeşitli oranlardaki PTFE ve CuO dolgulu %60 PA6-%40 HDPE polimer karışımlarının aşınma değerlerinin kayma mesafesi ile değişimleri. Deney şartları: Şekil A.19 ile aynı.....	102
Şekil A.27.	MAGPP düzenleyici katkıları, çeşitli oranlardaki PTFE ve CuO dolgulu %60 PA6-%40 HDPE polimer karışımlarının sürtünme katsayılarının kayma mesafesi ile değişimleri. Deney şartları: Şekil A.19 ile aynı.....	102
Şekil A.28.	MAGPP düzenleyici katkıları, çeşitli oranlarda cam elyafı takviyeli %80 PA6-%20 HDPE polimer karışımlarının aşınma değerlerinin kayma mesafesi ile değişimleri. Deney şartları: Şekil A.19 ile aynı.....	103
Şekil A.29.	MAGPP düzenleyici katkıları, çeşitli oranlarda cam elyafı takviyeli %80 PA6-%20 HDPE polimer karışımlarının sürtünme katsayılarının kayma mesafesi ile değişimleri. Deney şartları: Şekil A.19 ile aynı.....	103
Şekil A.30.	Sürtünmemiş sertleştirilmiş takım çeliği karşı yüzeyin optik mikrofotografı ($R_a \approx 0,1 \mu m$).....	104
Şekil A.31.	Polimerlerin takım çeliği karşı yüzeyde kayma hareketi sırasında esas çalışma bölgesinde transfer film oluşumunu inceleyen test sonunda çekilen optik mikrofotografılar.(a) PA6, (b) HDPE.....	104
Şekil A.32.	Düzenleyici katkısız polimer karışımlarının takım çeliği karşı yüzeyde kayma hareketi sırasında esas çalışma bölgesinde transfer film oluşumunu inceleyen test sonunda çekilen optik mikrofotografılar: (a) %20 PA6- %80 HDPE, (b) %40 PA6- %60 HDPE, (c) %60 PA6- %40 HDPE, (d) %80 PA6- %20 HDPE.....	106
Şekil A.33.	Tipik aşınma ürününün mikrofotografı.....	106
Şekil A.34.	MAGPP düzenleyici katkıları polimer karışımlarının takım çeliği karşı yüzeyde kayma hareketi sırasında esas çalışma bölgesinde transfer film oluşumunu inceleyen test sonunda çekilen optik mikrofotografılar: (a) %20 PA6- %80 HDPE, (b) %40 PA6- %60 HDPE, (c) %60 PA6- %40 HDPE, (d) %80 PA6- %20 HDPE.....	108
Şekil A.35.	Farklı sistemlerdeki MAGPP düzenleyici katkıları %80 PA6- %20 HDPE polimer karışımlarının takım çeliği karşı yüzeyde kayma hareketi sırasında esas çalışma bölgesinde transfer film oluşumunu inceleyen test sonunda çekilen optik mikrofotografılar: (a) +%5 PTFE, (b) +%10 PTFE, (c) +%10 PTFE+CuO (d) +%5 cam elyafı, (e) +%10 cam elyafı, (f) +%15 cam elyafı.....	110

Şekil A.36 Farklı sistemlerdeki MAgPP düzenleyici katkı %60 PA6- %40 HDPE polimer karışımlarının takım çeliği karşı yüzeyde kayma hareketi sırasında esas çalışma bölgesinde transfer film oluşumunu inceleyen test sonunda çekilen optik mikrofotografılar: (a) +%5 PTFE, (b) +%10 PTFE, (c) +%10 PTFE+CuO (d) +%5 cam elyafı.

111



SEMBOL LİSTESİ

μ	: Sürtünme katsayısı
ρ	: Yoğunluk
ψ	: Plastiklik Endeksi
σ^*	: Pürüz yükseklikleri dağılımının standart sapması
E_k	: Sinerjik etki katsayısı
E	: Elastisite modülü
F	: Yük
G	: Serbest enerji
S	: Sertlik
H	: Entalpi
M	: Kilogram başına fiyat
m	: Ağırlık oranı
$\bar{O}$	: Malzeme Özelliği
r	: Pürüz tepeciklerinin eşdeğer eğrilik yarıçapı
T	: Sıcaklık
$\bar{U}$	: Harmanlama maliyeti
v	: Hız

ALT İNDİS

A	: Adezyon
D	: Deformasyon
s	: Statik
k	: Kinematik
KAR	: Karışım

POLİAMİD 6 (PA6) VE YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLENİN (HDPE) DÜZENLEYİCİ KATKILI VE KATKISIZ KARIŞIMLARININ MEKANİK VE TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL İNCELENMESİ

ÖZET

Polimer ve polimer esaslı malzemelerin iyi tribolojik ve mekanik özellikler gerektiren uygulamalarda kullanılması günümüzde çok yaygındır. Genellikle iyi tribolojik ve mekanik özellikleri homopolimerlerle elde etmek pek mümkün değildir. Bu durum kopolimerler, dolgulu ve elyaf takviyeli polimerlerin gelişmesine yol açmıştır. Mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde çok kullanılan bir diğer yöntem ise polimer karışımlarıdır. Bu yöntemin en büyük avantajı çeşitli özelliklere sahip sınırsız sayıda polimer malzeme üretilmesine imkan vermesidir. Polimer karışımları olarak bilinen malzemeler iki veya daha fazla polimerin harmanlanması ile elde edilirler. Böyle bir kompozit malzemenin özellikleri karışımı oluşturan polimer fazlarının dağılımı, fazlar arasındaki adezyon bağına oluşturmak için kullanılan düzenleyici katkı ve dolgu veya takviye olarak kullanılan malzemenin türü tarafından belirlenir.

Poliamid 6 (PA6) ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) birbirini tamamlayıcı niteliklere sahip büyük oranda kullanılan ticari polimerlerdir. PA6 yüksek kristalin ergime sıcaklığı, hidrokarbonlara karşı iyi direnç, yüksek mukavemet değerleri ve kolay üretim ve işleme özellikleri gösterirler. HDPE mükemmel düşük sıcaklık esnekliği, düşük maliyet ve neme karşı iyi direnç özelliklerine sahiptirler. Her iki polimerin sahip olduğu makul özellikler ile bir karışım hazırlanması uygundur. Bu karışımların darbe mukavemeti ve kopma uzaması gibi mekanik özellikleri, yapı homojenliği ve akış özellikleri üzerine az sayıda çalışmalar yapılmıştır. Karışımların tribolojik özellikleri ile ilgili çalışmalar ise oldukça sınırlıdır.

Takdim edilen çalışmada poliamid 6 (PA6) ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) polimerlerin düzenleyici katkısız ve maleik anhidrid polipropilen (MAGPP), maleik anhidrid polietilen (MAGPE) ve maleik anhidrid stiren-etilen/bütillen-stiren (MAGSEBS) düzenleyici katkılı karışımlarının faz yapısı, mekanik ve tribolojik özellikleri incelenmiştir. Polimer karışımları HDPE' e % 20, 40, 60 ve 80 ağırlık oranında PA6' in katılmasıyla elde edilmişlerdir. Tribolojik çalışmalarda %5 MAGPP düzenleyici katkılı %80 PA6- %20 HDPE ve %60 PA6- %40 HDPE polimer karışımları kullanılmıştır. Bu karışımlar farklı sistemler oluşturmak için cam elyafı ile takviye, PTFE ve CuO dolgular ile katkılı hale getirilmişlerdir. Polimer karışımları modüler iç içe geçmeli aynı yönde dönen ikiz vidalı ekstrüder kullanılarak hazırlanmışlardır. Deneylerde kullanılan numuneler harmanlanan karışımın enjeksiyon kalıplama makinasında şekillendirilmesiyle elde edilmişlerdir. Mekanik özellikleri olarak kopma mukavemeti, sertlik, kopma uzaması ve izod darbe mukavemeti olarak incelenmiştir. Sürtünme ve aşınma deneyleri laboratuvar şartlarında aynı anda 4 numunenin test edilmesine imkan veren pim-disk deney tesisatı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İncelenen karışım sistemlerinde pim 19,6 N (0,64 MPa) yük altında, 1 m/s kayma hızında kayma hareketi yapmaktadır. Sadece SEBS' in karışımların darbe mukavemeti değerlerini iyileştirdiği görülmüştür. Karışımların kopma mukavemeti değerlerinin , PA6 oranı %20' den daha fazla olduğu durumlarda, sertlik değerinin ise artan PA6 oranı ile yükseldiği tespit

edilmiştir. Bütün karışımlarda, karışımların sürtünme katsayılarının karışımı oluşturan polimerlerin sürtünme katsayılarından daha düşük olduğu elde edilmiştir. Tribolojik davranışlar bakımından, %80 PA6- %20 HDPE ve %60 PA6- %40 HDPE karışımları düşük sürtünme katsayıları ve yüksek aşınma dirençleri ile en iyi neticeyi vermişlerdir. Bu aşınma davranışları çelik karşı yüzeyde transfer film oluşturma kabiliyetleri ile açıklanmıştır. %80 PA6- %20 HDPE polimer karışımının kopma mukavemeti değerleri takviye ile artırılmış fakat malzeme daha gevrek hale gelmiştir. Aşınmadaki ve sürtünme katsayısındaki maksimum azalma ilgili karışımlara %10 PTFE dolgu ile elde edilmiştir. Cam elyafı takviyenin düşük aşınma hızı değerlerine sahip karışımların aşınma oranlarının azaltılmasında etkili olmadığı görülmüştür.



EXPERIMENTAL STUDIES OF THE MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF POLYAMIDE 6 AND HIGH DENSITY POLYETHYLENE POLYBLENDS WITH AND WITHOUT COMPATIBILIZER

SUMMARY

The use of polymers and polymer-based composites in situations, which require a combination of good mechanical and tribological properties, is very common. It is often found that such properties are not attainable with a homopolymer. This has led to the development of copolymers, filled and fiber-reinforced polymers. Another technique, which has mostly been used with respect to the mechanical properties, is polyblending which is fascinating because it unfolds unlimited possibilities of producing materials with variable properties. Such materials are prepared by blending two or more polymers and are known as polyblends. The properties of such a composite would be affected by the distribution of polymer phases, the compatibilizer used for adhesion between the phases, and the type of reinforcement or filler.

Polyamide 6 (PA6) and high density polyethylene (HDPE) are large-volume commercial polymers that have many complementary attributes. PA6 exhibits a high crystalline melting point, good resistance to hydrocarbons, high strength, and the ease of fabrication and processing. HDPE has excellent low temperature flexibility, low cost and good resistance to moisture permeation. It is thus conceivable that the blends of PA6 and HDPE can be prepared with a reasonable mix of properties of both the polymers. In fact some limited studies on the blends of these polymers have been made in terms of melt-flow stability, homogeneity of structure, and mechanical properties such as impact strength and % elongation. The studies related to the tribological properties of polyblends are rather limited.

The structure and the mechanical and tribological properties of polyamide 6 (PA6) and high density polyethylene (HDPE) polyblends with and without the compatibilizing agents, maleic anhydride propylene (MAGPP), maleic anhydride ethylene (MAGPE) and maleic anhydride styrene ethylene butadiene styrene (MAGSEBS), were studied. Polyblends with 20, 40, 60, and 80% polyamide 6 in high density polyethylene were obtained. The composites investigated for tribological behavior were 80%PA6-20%HDPE and 60%PA6-40%HDPE with 5%MAGPP. The composites were reinforced with glass fiber and filled with PTFE and CuO. Polyblending was carried out in a modular intermeshing co-rotating twin-screw extruder. The blended materials were injection molded to provide the test samples. The mechanical properties were studied in terms of the tensile strength, hardness, elongation-to-break and izod impact strength. Friction and wear experiments were run under ambient condition in a pin-on-disk machine with the composite pin riding on the flat surface of a steel disk at a sliding speed of 1 ms^{-1} and under a normal load 19.6 N (0.64 MPa). The SEBS only modestly improved the ultimate properties of blends. It was found that the tensile strength of polyblends increased when polyamide proportion was more than 20wt.% and hardness increased with any polyamide proportion. The coefficients of friction of all polyblends were lower than those of the polymers. The best polyblends for low coefficient of friction and high

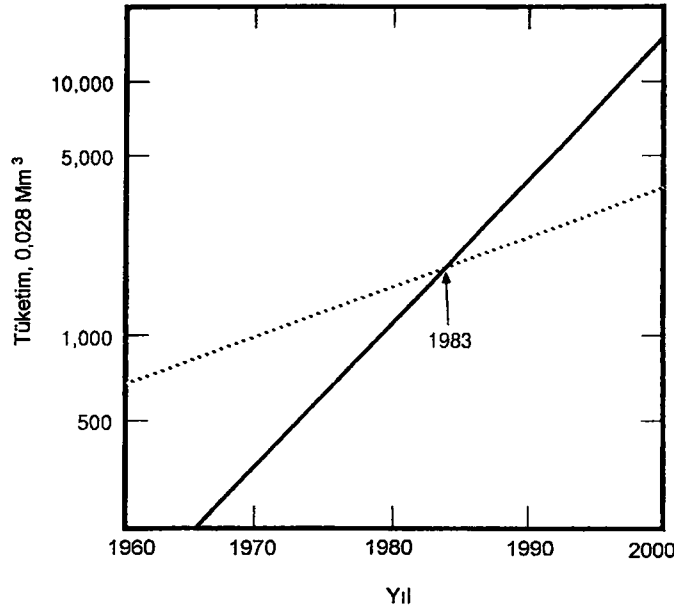
wear resistance were 60wt.% PA6-40wt.% HDPE and 80wt.% PA6-20wt.% HDPE. The wear behavior is explained in terms of the ability of the polyblends to form transfer film on the steel counterfaces. The tensile strength of the polyblend with composition 80wt.%PA6-20wt.%HDPE increased with reinforcement but the material became almost brittle. The maximum reduction in wear and the coefficient of friction was obtained by filling the polyblends with 10wt.% PTFE. The glass fiber reinforcement was not found effective in lowering the already low wear rate of the polyblend.



1.GİRİŞ

.Teknik sistemlerin ömrü, güvenilirliği ve verimliliği sürtünme, aşınma ve yağlama problemlerinin optimal çözümlerine bağlıdır. Son 25 yıl içerisinde sürtünme-aşınma-yağlama konularını içeren yeni bir bilim dalı kurulmuştur. "Triboloji" veya "Tribo-teknik" olarak isimlendirilen bu disiplin gerek üniversitelerde ve gerekse teknikte de geniş bir ilgi görmüştür. Gelişmiş teknolojiye sahip ülkelerde triboloji mühendisleri dernekleri, triboloji enstitüleri kurulmuş ve bunların yayın organlarında çok geniş bilimsel araştırmaların sonuçları, elde edilen yeni teknolojik bulgular sürekli olarak artan boyutlarda yayınlanmaktadır.

Birbirine temas eden ve birbirine nazaran kayma veya yuvarlanma hareketi yapan iki fonksiyon yüzeyi arasında genel olarak bir sürtünme ve aşınma hali mevcuttur. Şüphesiz ki bunların sayısal değerleri bazen çok küçük olabilir, fakat pratik olarak daima mevcuttur. Sürtünme ve aşınma olayları çok eski tarihlerden itibaren gözlenen ve azaltılmaları için tedbirler aranan konulardır. Sürtünme üzerindeki çalışmalara paralel olarak ve genellikle bundan bağımsız aşınma olayı üzerinde de yoğun çalışmalar yapılmıştır. Ancak yüzey çiftleri arasındaki aşınma pek çok faktöre bağlı karmaşık bir yapıdadır. Çevre ve deney şartlarındaki ufak değişiklikler aşınma mekanizmasında büyük değişiklikler meydana getirecektir. Temas yüzeylerindeki malzeme kaybında kimyasal ve fiziksel etkiler yan yana bulunmaktadır. Aşınma üzerindeki sistematik incelemeler daha ziyade son yıllarda ağırlık kazanmıştır. Artan hızlar ve özgül yükler, makinaların güvenilirlik ve ömür koşullarının dar toleranslara sokulması aşınmanın sınırlandırılması ve kontrol altında tutulmasını gerektirmektedir. Günümüzde aşınma, sürtünme ve bunlarla ilgili olarak yağlama en önemli boyutlandırma kriter ve parametrelerinin içine girmektedir. Değişik problemler farklı çözümlerin bulunmasını gerektirir. Triboteknik problemlerle karşılaşılmayan hiçbir makina yoktur. Bu nedenle sürtünme-aşınma-yağlama üzerinde daha ayrıntılı olarak durulması ve bunlar arasındaki ilişkilerin bütünleştirici bir görüşle ele alınması büyük bir önem taşımaktadır.



Şekil 1. Dünyada demir ve çelik, polimer tüketimi (kesikli çizgi: demir ve çelik, sürekli çizgi: polimer).

Son otuz yılda polimer malzemelerin önemi dev adımlarla artmıştır. Şekil 1'den de görüleceği üzere dünyadaki polimer esaslı malzeme tüketimi 1983 yılından itibaren demir ve çeliği geçmiştir [1]. Polimerler bir çok alanda metallerle serbestçe rekabet edebilen çok önemli mühendislik malzemeleri haline gelmiştir. Günümüzde bir çok makina elemanı dişli çark, kaymalı yatak, rulmanlı yatak kafesleri, takım tezgahlarının kızakları v.b. polimer malzemelerden yapılmaktadır. Polimer malzemelerden imal edilen makina elemanlarının maliyetinin düşüklüğü, bakım masraflarının azlığı, montaj ve demontajlarındaki kolaylık, çok karışık şekilli parçaların kolaylıkla imalatı, dayanım/ağırlık oranlarının daha iyi olması, korozyon ve kimyasal etkilere dirençlerinin çok yüksek olması, çok düşük sürtünme katsayıları, yüksek dielektrik özelliklerinden dolayı, büyük güçler iletmeyen, zorlanmaların çok büyük olmadığı, dar bir sıcaklık bölgesinde çalışan sistemlerde giderek yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Polimer malzemelerin endüstriyel olarak kullanımının giderek artması, bunların işletme şartlarındaki davranışlarının araştırılmasını zorunlu kılmaktadır.

Takdim edilen bu çalışmada amaç, yukarıda avantajlarından kısaca bahsedilen polimer malzemelerin tribolojik davranışlarının yeni bir bakış açısından incelenmesi ve polimer karışımlarının tribolojik davranışları için bir veri tabanı oluşumuna başlangıç teşkil etmektir. Yapılan çalışmada düzenleyici katkılı ve

katkısız polimer karışımlarının mekanik özellikleri, sürtünme ve aşınma karakteristikleri incelenmiştir. Kullanılan farklı düzenleyici katkıların morfolojik yapı termal ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Karışımların ve karışımı oluşturan polimerlerin sürtünme ve aşınma özelliklerinin karışım oranlarına bağlı olarak nasıl değiştiği tespit edilmiştir. Karışımların aşınma davranışları, karşı yüzeydeki transfer film oluşturma kabiliyetlerine bağlı olarak açıklanmaya çalışılmıştır. Deneylerde kullanılmak üzere mühendislik polimer malzemelerinden poliamid 6 (PA6) ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) karışımları çeşitli oranlarda düzenleyici katkısız ve maleik anhidrid propilen (MAGPP), maleik anhidrid etilen (MAGPE) ve maleik anhidrid stiren-etilen/bütillen-stiren (MAGSEBS) düzenleyici katkıları olarak özel bir ekstrüderde üretilmişlerdir. PA6-HDPE-MAGPP polimer sistemlerinin tribolojik davranışları ve bunlara inorganik ve organik dolgularla, cam elyafı takviyesinin tribolojik davranışlara etkisi incelenmiştir.

Polimer karışımları özel bir ekstrüder kullanılarak üretilmiştir. Polimer karışımlarının mekanik özellikleri üretilen standart deney parçalarında test edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak faz yapıları, kalorimetre ile termal davranışları incelenmiştir. Sürtünme ve aşınma deneyleri aynı anda dört numunenin çalışabildiği bir pim-disk makinası kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Transfer filmi oluşumu optik mikroskoplar kullanılarak gözlenmiştir.

1.1.Literatür Araştırması:

Yapılan çalışmada literatür araştırması iki ana başlık altında yapılmıştır. İlk olarak metallerden çok farklı özelliklere sahip polimer malzemelerin tribolojik özellikleri araştırılmıştır. Mekanik özelliklerinin yeterli olmaması sebebi ile bir çok polimer, makina elemanı olarak saf halde kullanılamazlar. Bunlara katılan çeşitli katkıları mekanik özelliklerde çok önemli kazanımlar sağlar. Bu çalışmada çeşitli dolgu ve takviye katkıların tribolojik özelliklere etkisi de araştırılmıştır. İkinci olarak polimer karışımları, karışımların morfolojik, reolojik ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Polimer karışımlarının özellikleri ve polimerlerin tribolojik davranışları üzerine mevcut belirli kitaplar gözden geçirilmiştir [2-8]. Bunun dışındaki makale ve bildiri bazındaki çok fazla yayından çalışma konusuna en yakın olanlardan bahsedilecektir.

Polimer malzemelerin ve kompozitlerin tribolojik özellikleri üzerine BAHADUR, S. ve birlikte çalıştığı arkadaşlarının çok sayıda yayını özellikle incelenmiştir. Takdim edilen çalışmada, yapılan tribolojik deneyler ve deney parametreleri bu referanslar temel alınarak belirlenmiştir. BAHADUR, S. ve TABOR,

D. HDPE in sürtünme ve aşınma davranışlarında çeşitli dolguların etkisini incelemişlerdir. %30 CuS ve %70 HDPE ağırlık oranında aşınma oranının çok çok düşük olduğu ve bu durumda kompozitin elik karşı yüzey üzerinde ince bir film tabakası oluşturduğu saptanmıştır [9]. KAR, M.K. ve BAHADUR, S. polimer-metal temas durumunda ara yüzeydeki aşınmanın mikro mekanizmasını aralarında HDPE' inde bulunduğu çeşitli polimerler üzerinde incelemişlerdir [10]. KAPOOR, A. ve BAHADUR, S. PA 11'in PbS dolgulu kompozitlerinin tribolojik davranışlarını incelemişlerdir. Aşınma oranının %35 ağırlık oranında PbS dolgu ile dolgusuz PA 11'e nazaran beşte bire dtu tespit edilmiştir. Bu dolgu oranı minimum aşınma hızı için 1 m/s kayma hızında, 0,65 MPa basınçta en uygun durumu vermiştir. Ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_a) 0,11 µm yerine 0,3 µm olduğunda aşınma oranının arttığı, sürtünme katsayısının deimedii tespit edilmiştir [11]. Aynı araştırmacıların bir diğer alımalasında ise PA11' in tribolojik davranışına ZnF₂, ZnS ve PbS dolgularının etkilerini incelemişlerdir. Dolgusuz PA11' in aşınma oranının elik karşı yüzeyde sürekli bir transfer film oluşturma yetersizliğinden dolayı yüksek olduğu tespit edilmiştir. PbS in dolgu olarak PA11' in aşınmasını azaltmakta çok etkili olduğu gözlemlenmiştir [12]. BAHADUR, S., GONG, D. ve ANDEREGG, J.W. CaS, CaO ve CaF₂ dolguların poliamidin aşınma özelliklerine etkisini incelemişlerdir. CaS ve CaO' in dolgu olarak kullanılmasıyla aşınma oranının azaldığı fakat CaF₂ ile arttığı tespit edilmiştir. CaS-PA ve CaO-PA kompozitlerinde uniform, ince ve sürekli bir transfer film oluşumu gözlemlenmiştir [13]. Yine aynı grup başka bir çalışmasında bakır bileşimlerinin dolgu olarak PA11' in aşınma ve transfer film oluşumuna etkilerini incelemişlerdir. CuS, CuO ve CuF₂ 'n PA11' in aınmasının azaltılmasında çok etkin olduğu tespit edilmiştir. Aşınma direncini artırıcı dolguları içeren kompozitlerin oluşturduğu transfer filmlerinin ince, uniform ve yapışkan (adheziv karakterde) olduğu belirlenmiştir [14]. Bu çalışmanın devamı olan başka bir çalışmalarında aynı araştırmacılar PA11 ve onun Cu bileşenleri içeren kompozitlerinin elik karşı yüzeyde oluşturdukları transfer filmlerini X ıınlı fotoelektron spektroskopisi ile incelemişlerdir. Aşınma sırasında CuS ve CuF₂ dolgularının ayrıtıkları, Cu, FeF₆ grup ve FeSO₄ oluşturdukları tespit edilmiştir. Bu değişimin transfer film ve elik yüzey arasındaki baı güçlendirdiği bu yüzden aşınma direncinin arttığı belirtilmiştir. Aşınma oranının kompozitlerde cam karşı yüzeyde elik diskten daha yüksek olması bu kimyasal reaksiyonların olumamasına balanmıtır [15]. Diğer bir çalışmalarında ise benzer olarak CuS dolgulu ve karbon elyafı takviyeli PA' in aşınma yüzeyleri ve transfer film oluşumunu X ıınlı fotoelektron spektroskopi ve taramalı elektron mikroskobu kullanarak incelemişlerdir [16].

BAHADUR, S. ve arkadaşları cam elyafı, karbon elyafı gibi takviyelerin de polimer tribolojisi üzerine etkilerini de incelemişlerdir. BAHADUR, S. karbon elyafı ve aramid takviyenin poliesterin bükülme özellikleri, sertlik ve tribolojik davranışlarına etkisini incelemişlerdir. Aşınma oranının polimere %10 ağırlık oranında karbon elyafı ve aramid katılmasıyla minimum olduğu tespit edilmiştir [17]. BAHADUR, S. ve ZHENG, Y. kısa cam elyafının poliesterin mekanik özelliklerine ve tribolojik davranışına etkisini incelemişlerdir. Aşınma oranı ve sürtünme katsayısının %10 ağırlık oranı cam elyafı ile minimum olduğu daha önceki çalışmalar ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu oranın yükselmesi ve azalmasıyla aşınma oranı ve sürtünme katsayısının arttığı tespit edilmiştir [18]. BAHADUR, S., POLINENI, V.K. ile olan çalışmada cam elyafı takviyeli PA in CuO ve politetrafluoretilen (PTFE) ile dolgulu kompozitlerinin tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. %20 hacim oranındaki cam elyafı oranı ile minimum aşınma oranı elde edilmiştir. CuO dolgu ile takviyeli PA' in aşınma direncinde olumlu bir gelişme olmadığı tespit edilmiştir. %10 hacim oranında PTFE' nin CuO dolgulu ve cam elyafı takviyeli kompozitlerinin sürtünme katsayılarını ve aşınma oranlarını azalttığı gözlemlenmiştir [19].

BAHADUR, S. ve GONG, D. yaptıkları çalışmalarda polietereterketon (PEEK)' un transfer film ve aşınma özelliklerine bakır bileşimlerinin dolgu olarak etkilerini de incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmada CuO, CuS ve CuF₂ inorganik dolguların PEEK' un aşınmasını büyük ölçüde azalttıkları fakat sürtünme katsayısını arttırdığı sonucuna varılmıştır [20,21]. Aynı araştırmacılar CuS-PA kompozitlerin dolgu oranları ve karşı yüzey karakteristiklerine bağlı olarak transfer film oluşumu ve aşınma davranışlarını incelemişlerdir. % 35 hacim oranında CuS dolgu oranı ile minimum aşınma oranı elde edilmiştir. Dalgusuz PA in aşınma oranının çelik karşı yüzey ortalama pürüzlülüğü (R_a) 0,04 μm ' den 0,3 μm ' ye çıkmasıyla arttığı tespit edilmiştir. Fakat kompozitlerde R_a 0,04' den 0,11 μm ' ye çıkmasıyla aşınma oranında bir değişim olmadığı tespit edilmiştir [22]. Yine aynı araştırmacılar bir diğer çalışmalarında katı yağlayıcıların, saf metallerin ve inorganik bileşimlerin polimerlerin tribolojik davranışlarının modifiye edilmesi konusuna etkilerini genel bir bakış açısından incelemişlerdir. Katı yağlayıcı dolgu olarak PTFE, MoS₂ ve grafit; metal dolgu olarak alüminyum, gümüş, bakır, demir, molibden, selenyum, nikel, kalay, tungsten ve çinko tozları; inorganik bileşim olarak çeşitli oksit ve kükürt bileşikleri kullanılmıştır. Optimum dolgu oranları genel bir perspektif ile elde edilmiştir [23]. Aynı araştırmacılar polimerlerin abraziv aşınma dirençlerinde optimal dolgu oranlarını modellemek için PA11' i, Cu ve Fe inorganik dolgular ile incelemişlerdir. Hesaplama ile elde edilen dolgu oranları deneylerle elde edilenlerle büyük bir uyum içinde görülmüştür [24]. Aynı araştırmacıların FU, Q. ile birlikte

yaptığı bir çalışmada CuS ve karbon elyafının PA11' in aşınmasına sinerjik etkisini araştırmışlardır. %20 hacimsel oranında karbon elyafı içeriğinde minimum aşınma elde edilmiştir. Aşınma oranının karbon elyafı ve CuS' ün belirli kombinasyonları kullanılarak azaltıldığı sonucuna varılmıştır. %5 hacim oranında karbon elyafı ve %35 hacim oranında CuS ile minimum aşınma oranı ortaya çıkmıştır. Sürtünme katsayısının CuS eklenmesi ile arttığı, CuS-PA11 kompozitlere karbon elyafı eklendiğinde azaldığı tespit edilmiştir. Karbon elyafı ve CuS dolgu arasındaki sinerjik etkinin PA11' in aşınmasının azaltılmasına katkıda bulunduğu gözlenmiştir [25]. BAHADUR, S. benzer bir yönde VOORT, J.VANDE ile yaptığı çalışmada CuS ve PTFE dolgulu PEEK kompozitlerin transfer film oluşumunu ve dolgu oranlarının tribolojik davranışa etkisini konu etmişlerdir. Optimum CuS oranı minimum aşınma oranı için %35 hacimsel oranda olduğu tespit edilmiştir. %5 hacim oranında PTFE ilavesi ile sürtünme katsayısının daha düştüğü açıklanmıştır. Dolgusuz PEEK in transfer filminin aralıklı, fakat CuS ve CuS+PTFE dolgulu PEEK kompozitlerin daha sürekli olduğu tespit edilmiştir [26].

JAIN, V.K. ve BAHADUR, S. polimer-metal aşınmasında kayma yüzeylerinin topografik ve yorulma özelliklerine bağlı bir aşınma denklemi oluşturmak için çalışmışlardır. Aşınma denklemi aşınma oranının zayıf malzemenin yorulma özelliklerine, yüke, kayma oranına, sürtünme katsayısına, temas halindeki malzemelerin elastiklik modülüne, pürüz yoğunluğuna, pürüz eğrilik yarıçaplarına, pürüz yüksekliklerinin standart sapması ve dağılımına bağlı olduğunu göstermektedir [27]. Aynı araştırmacılar polimer-metal temas durumunda yüzey topografyası değişimlerini de incelemişler, HDPE pim-çelik disk üzerinde çalışmışlardır. Sonuçlar hareketin başlangıcında yüzey parametrelerinde göze çarpan bir değişim olduğunu fakat ilerleyen safhada bu değişimin istatistiksel olarak önemsiz olduğunu ortaya koymuştur [28,29].

BAHADUR, S. polifenilensülfid (PPS)' in çeşitli inorganik dolgular ile tribolojik davranışlarını da incelemiştir. ZHAO, Q. ile birlikte PPS in Ag_2S ve $PbTe$ inorganik dolgular ile tribolojik davranışlarını araştırmışlardır. Aşınma oranını Ag_2S dolgu ile azaldığı, $PbTe$ dolgu kullanıldığında arttığı gözlemlenmiştir. Dolgusuz PPS ile transfer filmi ince ve dalgalı olurken, Ag_2S dolgu ile daha kalın ve uniform bir transfer filmi oluştuğu tespit edilmiştir [30]. Bu konuda YU, L. ile yaptığı bir başka çalışmada PPS kompozitlerinin CuS, CuO, CaF_2 ve ZnF_2 dolgularla transfer film karakteristiklerini ve tribolojik davranışlarını incelemişlerdir. CuS dolgu ile önemli ölçüde ve CuO dolgu ile pek az aşınma direncinin iyileştiği sonucuna varılmıştır. Aşınma direnci CaF_2 ve ZnF_2 dolgu olarak kullanıldığında oldukça azalmıştır. CuO dolgu ile abraziv yapısından dolayı sürtünme katsayısı artmış, CaF_2 ile yağlayıcı

etkisinden dolayı azalmış ve de diğer dolguların etkisinin olmadığı tespit edilmiştir [31].

Konu ile ilgili diğer araştırmacıların çok sayıda literatürü de incelenmiş olmasına karşın bunların sayısı çok olduğu için aşağıda sadece polimerlerin genel tribolojik özellikleri ve takdim edilen çalışmada kullanılan polimerler, dolgular ve takviyeler ile kontrol edilen deney parametreleri ile ilgili olanlardan bahsedilmiştir. BRISCOE, B.' in organik polimerlerin aşınmasının temelleri üzerine kendi yorumlarını içeren, bu konuda yayınlanmış çok sayıda deneysel çalışmayı inceleyen çalışmaları mevcuttur [32,33]. Aynı araştırmacı TABOR, D. ile birlikte yaptığı diğer bir çalışmada polimerlerin sürtünme özelliklerine basınç etkisini araştırmışlardır [34]. RHEE, S.H. ve LUDEMA, K.C. polimerlerin transfer film oluşumunun mekanizmasını incelemişlerdir. Polimerlerin aşınmasının azaltılmasında transfer film oluşumunun etkisi tartışılmıştır. Pürüzlü yüzeylerde transfer film oluşumunun daha kolay olduğu gösterilmiştir [35]. SANTNER, E. ve CZICHOS, H. yaptıkları çalışmada aralarında PA 6 ve HDPE' in de bulunduğu çok sayıda geniş uygulama alanı bulan polimerlerin sürtünme ve aşınma davranışlarını yağsız çalışma şartlarında incelemişlerdir. Polimerlerin tribolojik davranışları ve malzeme özellikleri arasındaki ilişki; çeşitli dolgu polimerlerin aşınma ve sürtünmesinde yüzey pürüzlülüğü, kayma hızı ve temas basıncının etkisi araştırılmıştır [36]. MENS, J.W.M. ve GEE, A.W.J. yaptıkları çalışmada hava ve sulu ortamda çelik karşı yüzeyde 18 farklı tip polimerin sürtünme ve aşınma davranışlarını araştırmışlardır. PTFE ve PTFE+cam elyafının dolgu olarak etkisi incelenmiştir. Gözlenen olaylar polimer yapıları, transfer ve aşınma mekanizmaları ile farazi olarak açıklanmaya çalışılmıştır [37]. GAO, J. ve çalışma arkadaşları yine aralarında PA6 ve HDPE' in de bulunduğu polimerlerin paslanmaz çelik ile eş çalışma durumunda tribokimyasal etkileri araştırmışlardır. Sonuçlar sürtünme işlemi boyunca kompleks kimyasal reaksiyonların meydana geldiğini göstermiştir. Bu reaksiyonlar ve polimerlerin yapısal karakteristiklerinin karşı yüzeye polimer sıvanmasına ve tamamıyla transfer film oluşumuna tesir ettiği, bundan dolayı da polimerlerin sürtünme ve aşınma özelliklerinin de etkilendiği belirtilmiştir. [38]. ANDERSON, J.C. yatak malzemeleri olarak kullanılan polimerlerin aşınma değerlerini tekrar gözden geçirmiştir. Tribolojik değerler tasarımcılar için uygun malzeme seçimi ve yatak ömrünün tahmini konusunda yardımcı olmak için sunulmuştur [39].

WATANABE, M. ve YAMAGUCHI, H. PA in sürtünme ve aşınma özelliklerini incelemişlerdir. Sıcaklığın etkisi çeşitli hızlarda test edilmiştir. Aynı zamanda PA in aşınmasında sıcaklığın, hız ve yükün etkisi incelenmiştir. Aşınma ile ilgili minimumlar ve sürtünme ile ilgili maksimumlar eğriler halinde elde edilmiştir. PA in

sürtünme mekanizması ile ilgili açıklamalar yapılmıştır [40]. WATANABE, M., KARSAVO, M. ve MATSUBURA, K. yine PA' in sürtünmesi ile ilgili davranışlarını artan yük ile geniş bir hız aralığında çalışmışlardır. Ayrıca sürtünme katsayısının sıcaklık ile değişimi incelenmiş, düşük hızlarda yüzeyde sürtünme ısısı oluştuğunda maksimum sürtünme gözlenmiştir [41]. CLERICO, M. de PA' in metal karşı yüzey ile temas halinde sürtünme ve aşınma mekanizması konusunda çalışmıştır [42]. VELDE, F. ve BAETS, P.D. PA6' nın çelik karşı yüzeyde düşük hızlarda ve yüksek basınçlarda sürtünme ve aşınma özelliklerini incelemişlerdir [43]. LIU, W. ve çalışma arkadaşları MoS₂ dolgulu PA6 in sürtünme ve aşınma özelliklerini incelemişlerdir. MoS₂' in dolgu olarak sürtünmenin azaltılmasında etkili olmadığı, aşınmanın ise arttığı tespit edilmiştir. Oluşan transfer filmin sürekli olmadığı belirlenmiştir. MoS₂ in oksitlenerek MoO₃ oluşturduğu ve transfer filmin daha zengin hale gelmediği sonucuna varılmıştır [44]. BRISCOE, B.J., POGOSION, A.K. ve TABOR, D. HDPE in CuO ve Pb₃O₄ dolgularla sürtünme ve aşınma karakteristiklerini incelemişlerdir. Hız ve yükün etkisi, karşı yüzey pürüzlülüğü ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Kompozitlerde dolgulu HDPE' in aşınmasında belirli koşullar altında oldukça azalma tespit edilmiş, fakat sürtünme katsayısında aynı etki elde edilememiştir. Dolguların en önemli etkisinin karşı yüzeyde bir transfer filmi oluşturmaları olduğu sonucuna varılmıştır. Optimum aşınma koşulları için ara yüzey sıcaklığının 50°C civarında olduğu tespit edilmiştir [45].

HOLMERG, K. ve WICKSTRÖM, G. aralarında PA ve PE' in de bulunduğu 22 çeşit polimerin sürtünme katsayıları ve aşınma oranları çeşitli sürtünme ve aşınma deney tesisatlarında ölçülmüştür. Düşük sürtünme katsayısı ve aşınma oranı PTFE ve PE de elde edilmiştir. Grafit, MoS₂ gibi katkıların polimerlerin tribolojik özelliklerini her zaman iyileştirmedikleri tespit edilmiştir. PA' lerin diğer polimerlere nazaran daha yüksek bir sürtünme katsayısına sahip olduğu, aşınma oranlarının da büyük bir aralıkta değişim gösterdiği elde edilmiştir [46]. BELLOW, D.G ve VISWANATH, W.S. aralarında HDPE' in de bulunduğu çok sayıda ticari polimerin çelik karşı yüzey üzerindeki aşınma karakteristiklerini değerlendirmek için yaptıkları çalışmaları açıklamışlardır. Sürtünme ve aşınma arasında bir ilişki olmadığı tespit edilmiştir. Yapılan deneylerde çelik karşı yüzey pürüzlülüğünün test edilen polimerlerin aşınma davranışlarına önemli etkisi olduğu görülmüştür [47].

TANAKA, K. çelik karşı yüzeyde PA6 ve HDPE gibi çeşitli yarı kristalin polimerlerin aşınma sırasında transfer film oluşumunu incelemiştir. Sürtünme ve transfer film kalınlığı arasında belirli bir ilişki olmadığı tespit edilmiştir. Polimer aşınmasının polimerin kayması sırasında transfer olan bir polimer tabakası (transfer film) üzerinde olduğu gözlemlenmiştir [48]. Aynı araştırmacının yaptığı diğer bir

çalışmada cam ve karbon elyafı takviyeli termoplastik polimerlerin sürtünme ve aşınma özellikleri cam ve çelik karşı yüzeyde özellikle kayma hızına bağlı olarak araştırılmıştır. Bu takviyeler ile aşınmanın nasıl azaldığı aydınlatılmaya çalışılmıştır [49]. Aynı araştırmacı MIYATA, T. ile yaptığı diğer bir çalışmada yarı kristalin polimerlerin transfer film ve sürtünme özelliklerini çalışmışlardır [50].

VAZIRI, M., STOTT, F.H. ve SPURR, R.T. aralarında HDPE ve PA' in de bulunduğu yedi farklı polimerin sürtünme özelliklerini araştırmışlardır. Polimer-polimer ve polimer-çelik teması halinde statik ve dinamik sürtünme katsayıları ölçülmüştür. Sürtünmenin polimerin kritik yüzey enerjisine uygun olarak arttığı tespit edilmiştir [51]. OVAERT, T.C. ve CHENG, H.S. PEEK ve PEEK-karbon elyafı kompozitlerin aşınmasında karşı yüzeyin topografik özelliklerinin etkisini incelemişlerdir. Nispeten minimum aşınma dolgusuz PEEK-çelik yüzey $R_a=0,15 \mu m$ pürüz yüksekliğinde ara yüzeyde oluşan film neticesi meydana gelmiştir. Aşınma partikül morfolojisinin karşı yüzey pürüzlü hale geldiğinde çok büyük değişimler göstermiş olduğu tespit edilmiştir. Karbon elyafı katkının aşınma ve sürtünme katsayısını azalttığı belirlenmiştir [52].

Polimer karışımı yapısal farklılık gösteren iki veya daha fazla ayrı cins homopolimer ya da kopolimerin bir arada harmanlanarak yeni bir ürün meydana getirilmesidir. Aşağıda bu konuda incelenen çok sayıda makaleden takdim edilen çalışmada incelenen PA-HDPE polimer karışımları ile ilgili olanlardan bahsedilmiştir. Çalışmada incelenen karışımların hazırlanmasında üretim yöntemleri ve kontrol edilen parametreler ile çeşitli özelliklerin incelemesinde gerekli numunelerin hazırlanmasında literatürdeki bu çalışmalar temel alınmıştır. Bu konuda yapılan çalışmalarda WHITE, J.L. ortak isim olarak göze çarpmaktadır. CHEN, C.C. ve WHITE, J.L. yaptıkları çalışmada düzenleyici katkıların polimer karışımlarında ara yüzey gerilmesi, faz morfolojisi ve mekanik özelliklere etkisini incelemişlerdir. Aralarında yüksek yoğunluklu polietilen-poliamidin de bulunduğu çeşitli polimer karışımları reaktif karıştırma için çeşitli düzenleyici katkıları kullanılarak incelenmiştir. Düzenleyici katkıların daha düşük ara yüzey gerilmelerine neden olduğu, daha küçük ve stabil faz morfolojilerine yol açtığı tespit edilmiştir [53]. Yine aynı araştırmacıların FONTAN, E. ve MIN, K. ile yaptığı diğer bir çalışmada poliamid ile polietilen ve polistiren polimer karışımlarının faz morfolojisinin kararsızlığı ve düzenleyici katkıların etkisi incelenmiştir. Kalorimetre izleri üzerinde düzenleyici katkıların termal geçiş özelliklerini değiştirmediği tespit edilmiştir. Düzenleyici katkı polimer karışımları için kombine bir model önerilmiştir. Düzenleyici katkının faz boyutlarını stabilize ettiği tespit edilmiştir [54]. GHAM, F. Ve WHITE, J.L. enjeksiyon kalıpla üretilen poliamid 6-polietilen polimer karışımlarının faz morfolojilerinin

basınçlı kalıpla üretilenlerle karşılaştırılması incelenmişlerdir. Kesit alanı boyunca basınçla kalıplama ile üretilen parçalarda faz morfolojisi izotropik, vidalı ve presli enjeksiyon makinalarında üretilen parçalarda heterojen ve anizotropik olduğu tespit edilmiştir [55]. LIM, S ve WHITE, J.L. modüler iç içe geçmeli aynı yönde dönen ikiz vidalı ekstrüderde polietilen-poliamid 6 karışımlarının faz morfolojisi üzerine düzenleyici katkının etkisini incelemişlerdir. %5 ağırlık oranında düzenleyici katkının karıştırma hızını önemli ölçüde arttırdığı, aynı zamanda faz morfolojisi derecesini azalttığı tespit edilmiştir [56].

UTRACKI, L.A. ve arkadaşları da bu konu üzerinde çalışmışlardır. AJJI, A. ve UTRACKI, L.A. polimer karışımlarını genel olarak incelemişlerdir. Düzenleyici katkının gerekliliği ve polimer karışımlarının hazırlanması konusunda geniş bir literatür taraması yapmışlardır. Polimer karışımlarının düzenlenmesi ve ara yüzey özellikleri konusunda temel görüşler ve deneysel sonuçlar tekrar gözden geçirilmiştir [57]. UTRACKI, L.A. diğer bir çalışmasında DUMOULIN, M.M. ve TOMA, P. ile birlikte PA6-HDPE polimer karışımını incelemiş ve karışımın reolojik özellikleri üzerine çalışmışlardır [58]. JARRIN, J. ve birlikte çalıştığı araştırmacılar PE-PA polimer karışımlarının morfoloji ve karışımın oluşturulması prosesi arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Düzenleyici katkı etilen-maleik anhidrid (EMA) aşılı kopolimerin partikül büyüklüğünün azaltılmasında çok etkili olduğu belirlenmiştir [59,60]. LINBERG, K.A.H. ve JOHANSON, M. yaptıkları çalışmada poliamid 6-yüksek yoğunluklu polietilen polimer karışımlarının morfolojik ve mekanik özellikleri üzerine çalışmışlardır. PA6-b-PB blok kopolimerinin düzenleyici etkisi araştırılmıştır. Yayılmış poliamid fazında partikül büyüklüğünün azaldığı saptanmıştır. Elektron mikroskobu incelemelerinde kopolimerin ara yüzeye yerleştiği, fakat poliamid 6 faz yüzeyini kaplamadığı görülmüştür. Blok kopolimer ilavesinin gerilme, uzama ve sürünme özelliklerinde bir iyileştirme meydana getirmediği sadece kopma uzamasında etkili olduğu tespit edilmiştir. Blok kopolimerin etkili bir düzenleyici katkı olmadığı görüşüne varılmıştır [61]. Yine aynı konuda PADWA, A.R.' de çalışmış ve PA6-HDPE polimer karışımlarında düzenleyici katkının morfoloji, reoloji ve karışımın özellikleri üzerinde güçlü bir etkisi olduğu tespit edilmiştir [62]. KIM, B.K, PARK, S.Y. ve PARK, S.J. de PE-PA6, PE-PA6-MAgPE polimer karışımlarının morfolojik, termal ve reolojik özellikleri araştırılmıştır. MAgPE' in etkili bir düzenleyici katkı olduğu tespit edilmiştir [63]. HOBBS, S.Y., BOPP, R.C. ve WATKINS, V.H. PA-PE polimer karışımlarının darbe dayanımını arttırmak için MAgPE katkının etkisini incelemişlerdir [64]. VESELY, D. ise polimer karışımlarında fazların tanımlanabilmesi ve görülebilmesi için kullanılabilecek mikroskop teknikleri ve parça hazırlama üzerine faydalı bir özet sunmuştur [65]. MASCIA, L. Ve XANTHOS, M.

yaptıkları çalışmada polimer karışımlarında kullanılan modifiyeler ve katkılar için bir özet sunmuşlardır, türleri ve özel fonksiyonlarına göre bir sınıflandırma yapılmıştır, bileşenlerin fazları ve ara yüzey özelliklerine olası etkileri için bir analiz sunulmuştur [66].

Literatürde polimer karışımlarının mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ve tribolojik davranışları ile ilgili çalışmalar çok az sayıda ve ayrıntılı değildir. Bu konuda YAMAGUCHI, Y. ve SEKIGUCHI, I. yaptıkları çalışmalarda polistiren (PS) - polibütadien (PB), poliakrilonitril (PAN)- PS, PS - nitril kauçuğu (NBR), PA-PB ve POM-PB karışımlarının ortalama yüzey pürüzlülüğü 2-3 μm olan karbon çeliği (S45C) karşı yüzeyde sürtünme ve aşınma özelliklerini incelemişlerdir. Statik ve dinamik sürtünme katsayıları ve aşınma oranları karışımların oranlarına bağlı olarak tablolar halinde verilmiştir [67,68]. YOO, J.H. ve EISS, N.S. PEEK ve polieterimid (PEI) polimer karışımlarının tribolojik davranışlarını incelemişlerdir. Bu çalışmada polimer karışımı PEEK' un düşük sürtünme karakteristiklerini kaybetmeden cam geçiş sıcaklığını (T_g) arttırmak için yapılmıştır. Karışımda PEI miktarı arttığında aşınma oranının arttığı tespit edilmiştir. 70 ağırlık PEEK ve %30 ağırlık PEI oranında karışımın T_g nin 15°C yükseldiği tespit edilmiştir [69]. STUART, B.H. de PEEK karışımlarının tribolojik davranışları üzerine çalışmıştır [70]. Aynı araştırmacı BRISCOE, B.J. ile birlikte PEEK ve PEI polimer karışımlarının kayma hızı üzerine araştırmalar yapmıştır. Karışımın sürtünme davranışının saf PEEK ile aynı eğilimde olduğu, fakat karışım halinde daha yüksek değerler elde edildiği tespit edilmiştir [71]. LAVIELLE, L. yaptığı çalışmada PE-terpolimer polimer karışımlarının sürtünme özelliklerini incelemiştir. Sürtünme katsayısı ve adezyon arasında lineer bir ilişki olduğu gözlemlenmiştir [72].

FAKIROV, S. ve ESTATIEV, M. ise polimer karışımlarının takviyesi üzerine çalışmışlardır. PA ve poliesterin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine araştırmaları mevcuttur [73,74].

2. POLİMER MALZEMELER VE GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1. Temel Bilgiler

Polimer malzemeler (plastikler) birbirine bağlanan yada karıştırılan uzun molekül zincirlerinden (makro moleküllerden) meydana gelir. Makro moleküller 10.000 den fazla tek yapı elemanlarının kolye üzerine boncuklar gibi dizilmesiyle oluşur. Makro molekülleri oluşturan tek yapı elemanlarına monomer denir. Aynı monomerden farklı üretim metotları yada farklı miktarlarda kullanılarak çok farklı polimerlerin elde edilmesi mümkündür.

Polimerler, polimerizasyon reaksiyonları ile elde edilmektedirler. Polimerizasyon bir çok molekülleri bir araya bağlama reaksiyonudur. Farklı türden monomerlerin bu şekilde birleştirilmesi kopolimerizasyon, monomerlerin su, amonyak gibi basit yan ürünler vererek birbirine bağlanması polikondansasyon olarak adlandırılır. Bu reaksiyonları başlatmak için ısı, basınç veya katalizörlerden yararlanılır.

Polimerleri makro moleküler yapılarına bağ ve mekanizmalarının tipine bağlı olarak üç ana gruba göre sınıflandırabiliriz.

1. Termoplastikler
2. Termosetler
3. Elastomerler

Termoplastikler dallı veya lineer makro molekül zincirleri içeren moleküller arası kuvvetle (intermoleküler kuvvetler) bir arada tutulan plastiklerdir. Çoğunlukla polimerizasyon ürünleridir. Termoplastik terimi “termo (sıcak, ısı) ve “plastik (şekillendirilebilir)” kelimelerinden türetilmiştir. Termoplastikler ısı ve basınç altında yumuşayan, akan; bu durumda herhangi bir şekil alabilen ve soğutulduğunda sertleşebilen (katı hale gelen) plastiklerdir. Buharlaşıma ile bileşim değişmemek şartıyla bu çevrim istenildiği kadar tekrarlanabilir. Uygun çözücülerle de çözünebilirler. Hamur halinde bulunma sıcaklıklarının alt sınırında ekstrüzyon, haddeleme, basma vb. işlemler; üst sınırında kaynak; sıvılaşıma sıcaklığının üstünde de püskürtme (enjeksiyon) döküm yapılabilir. Termoplastik grubunu oluşturan en

önemli plastikler: akrilikler, poliamid, polisitren, polietilen, karbonflorür, selülozikler ve vinillerdir. Polimer malzemeleri içinde en büyük grubu termoplastikler oluşturur.

Termosetler, makro moleküller arasında da kuvvetli bağlar oluşturarak üç boyutlu ağ yapısına (çapraz bağlar) sahip olan plastiklerdir. Bu plastiklerde makro molekülleri bir arada tutan kuvvetler sadece intermoleküler kuvvetler değildir, aynı zamanda atomik bağlarda bir arada tutar. Çoğunlukla polikondansasyon ürünleridir. Termosetlerde polimerizasyon işlemi, malzemeyi içeren monomerlerin bir araya getirildiği reaktörde başlar ve kalıplama işlemi sırasında biter. Reaksiyon sonucunda ağ yapısının tamamlanmasıyla sertleşir ve tekrar ısıtılarak yumuşatılamazlar ve şekillendirilemezler. Sıcaklık çok arttırılırsa özelliklerini kaybeder ve giderek kömürleşirler.

Elastomerler de zincir molekülleri rasgele düzenlenmiş ve nispeten daha az çapraz bağlı yapıdadır, çapraz bağların birbirine uzaklığı daha fazladır. Elastomerler kıvrımlı zincir moleküllerinden oluşurlar. Bu moleküller küçük gerilmeler altında düzelerek uzar ve gerilme kaldırılınca çok büyük bir yaklaşıklıkla başlangıç konumuna dönerler.

Polimerler yapılarına göre homopolimer ve kopolimer olarak da sınıflandırılabilir. Homopolimer, tek bir monomerin tekrarlanmasıyla elde edilirken, kopolimer iki değişik monomerin polimerizasyonundan elde edilir. Üç cins farklı monomerlerden oluşana terpolimer denir. Örneğin polietilen bir homopolimerdir, stiren-butadien kauçuğu bir kopolimerdir ve akrilonitril-butadien-stiren (ABS) bir terpolimerdir. Ayrıca polimerler fiziksel durumlarına göre, amorf, kristalin ve kısmi kristalin olarak da ayrılabilirler.

2.2. Plastiklerin Tanıtılması

Bu kısımda konunun genişliği sebebi ile sadece yapılan çalışmada kullanılan plastikler üzerinde durulacaktır.

2.2.1 Poliamid (Naylon)

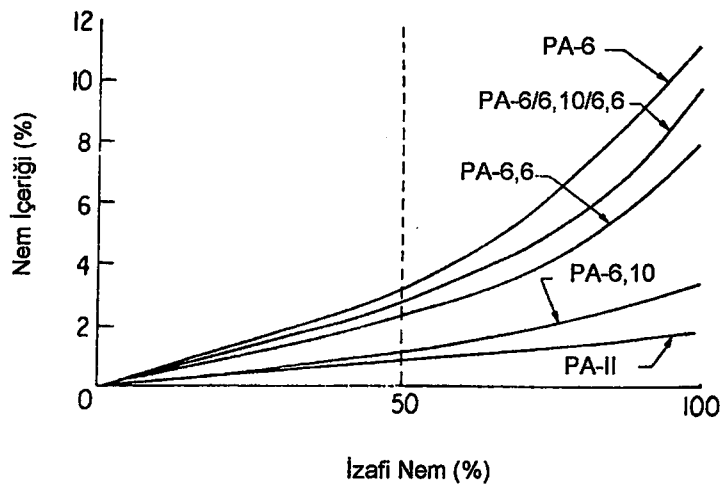
Poliamid yüksek dayanım, sertlik, iyi elektriksel ve kimyasal özelliklere sahip, hafif ve bir çok türleri olan bir termoplastiktir. 1928 yıllarında sentez edilen ve ilk mühendislik plastiği olan poliamidin (ticari ismi naylon), poliamid 6, poliamid 7, poliamid 6/6, poliamid 6/8, poliamid 6/10, poliamid 6/12, poliamid 11 ve döküm poliamid gibi çeşitleri vardır. Alifatik poliamidler yüksek mol ağırlıklı, doğrusal yapılı bir polimer sınıfıdır. Poliamidler de yüksek intermoleküler kuvvetler poliamidlerin

genellikle 200°C un üzerindeki yüksek ergime sıcaklıklarını açıklar. Moleküler zincirdeki alifatik kısmın uzunluğu artarsa Tablo 2.1'dende görüleceği gibi ergime sıcaklıkları azalır.

Tablo 2.1. Alifatik poliamidlerin ergime sıcaklıkları.

Poliamid	Ergime sıcaklığı $T_m(^{\circ}\text{C})$
Poliamid 6-6	265
Poliamid 6-8	240
Poliamid 6-10	225
Poliamid 6-12	212
Poliamid 6	230
Poliamid 7	223
Poliamid 11	188
Poliamid 12	180

Enjeksiyon ve ekstrüzyonda kolayca şekillendirilebilen poliamidin en önemli sakıncası yüksek derecede su emme özelliğidir. Poliamidler, amid grupların varlığından dolayı suyu absorbe ederler. Şekil 2.1'de oda sıcaklığında farklı poliamidlerin izafi neme bağlı olarak su emme durumları gösterilmiştir. Su bir plastikleştirici gibi etki eder. Poliamid %0,2 den fazla nem içeriyorsa ürünün mekanik özelliklerinin düşmesi yanında yüzeyinde de kusurlar ve boyut değişmesi görülür. Boyut kararlılığı gerektiği zaman özel uygulamalar gerekmektedir. Üreticiler, ürünlerin izafi nem ile boyut değişimlerini çoğunlukla data olarak verirler.



Şekil 2.1. İzafi nemin çeşitli poliamidlerin su emme durumlarına etkisi.

Polamidler çözücülere karşı yüksek koheziv enerji yoğunluğu ve kristalin yapılarından dolayı çok dirençlidirler. Poliamidler aşırı derecede iyi abrazyon direncine sahiptirler. Kristalin bir plastik olan poliamid kalıplama, ekstrüzyon, çözelti, kaplama ve döküm yoluyla imal edilebilir. Poliamid granülleri elyaf takviyeler ve çeşitli dolgu malzemeleri ile mekanik özellikler bakımından iyileştirilebilirler. Genelde bu malzemelerin çok iyi yorulma mukavemeti, iyi sürünme mukavemeti, düşük sürtünme katsayısı ve oldukça iyi darbe mukavemeti, iyi kimyasal dirençleri ve elektriksel özellikleri vardır. Poliamidlerin özellikleri büyük ölçüde kristalinite derecesi ve morfolojik yapısının büyüklüğüne bağlıdır. Genellikle üretim koşulları bu olayı etkiler. Poliamid 6' ın kalıplanmasında, yavaş soğutma ve sonradan tavlama ile %50-60 kristalinite derecesi elde edilebilirken, hızlı soğutmada bu değer %10' a düşebilir.

İyi mekanik ve tribolojik özelliklere sahip olarak poliamid dişli çark, kam, kaymalı yatak (çelik hadde yataklarına kadar), rulmanlı yatak kafesleri, kızak gibi elemanların imalinde kullanılır. Bu parçaların yağlanması da gerek yoktur. Ayrıca aşınmaya karşı takım tezgahlarının kızaklarında kaplama olarak kullanılır. Otomotiv sanayiinde karbüratör dahil bir çok parçaların, valfler, gaz ve buhar contaları, pervaneler, yüksek dayanımlı sahra kabloları ve çeşitli elektrik malzemeleri, mutfak aletleri, çözücülere dayanıklı kabloların yapımında da poliamiddan yararlanılır [75-78].

2.2.2 Polietilen

Günümüzde en çok kullanılan termoplastik olan polietilen toplam plastiklerin % 40' ı kadar bir tüketim oranına sahiptir. Birçok prosese uygun düşen polietilen granül, film, levha, profil gibi şekillerde piyasaya sürülen, kolay üretilen, problemsiz kullanılan ucuz bir ürün olarak dünya piyasalarının başta gelen plastiğidir. Polietilenin çok değişik özellikleri vardır. Genellikle polietilenler tok, çok iyi elektriksel ve kimyasal özellikleri, düşük sürtünme katsayısı, sıfıra yakın nem emme özelliği olan ve kolay işlenebilen plastiklerdir. Polietilenler yoğunluklarına göre alçak, orta ve yüksek olmak üzere üç gruba ayrılabilirler; bunlara çok yüksek molekül ağırlıklı polietilen denilen dördüncü bir grup ilave edilebilir.

Çalışmada kullanılan polietilen türü yüksek yoğunluk polietilen (HDPE) olduğu için diğerlerinden bahsedilmeyecektir. HDPE in mekanik özellikleri çok iyi olup özellikle darbe ve çekme dayanımları yüksektir. Suya, kimyasal maddelere direnci iyidir. Enjeksiyon, ekstrüzyon, toz kalıplama, film çekme gibi birçok üretim yöntemine uygun bir malzemedir. Geniş bir kullanım alanına sahip HDPE den basınçlı borular, gaz dağıtım boruları, şişe, bidon, varil, beyaz eşya ve makina

parçaları, oyuncak, elektrikli ve elektronik eşya yapılmaktadır. Suya dayanıklı olduğu için tekne ve depo yapımında da HDPE den yararlanılır [76,79].

2.3 Katkılı Plastikler

Pratikte plastikler kendilerine çeşitli özellikler kazandıran katkı maddeleriyle işlendikten sonra piyasaya sürülür. Plastikler çekme, darbe ve ısı mukavemeti, boyut kararlılığı vb. özelliklerini iyileştirmek ve bazen de ekonomik sebeplerden dolayı başka malzemelerle katkı olarak kullanılır. Katkı malzemeleri elyaf (fiber) ve dolgu (filler) şeklinde olabilir.

Elyaf takviye sistemi genellikle plastiklerin yukarıda bahsedilen özelliklerini iyileştirmek amacıyla uygulanan pahalı bir sistemdir. Bu nedenle elde edilen iyileştirme malzemenin fiyat artışını telafi edici seviyede olmalıdır. Elyaf takviyesinde malzeme olarak genellikle cam elyafı, karbon ve aramid gibi maddeler kullanılmaktadır. Elyafın takviye olarak kullanılmasında aşağıdaki üç faktörün dikkate alınması gerekir: elyafın matris tarafından iyi ıslatılması, matris ile elyafın temas yüzeyinde kimyasal reaksiyonun olmaması ve elyafın iyi yüzey karakteristiklerine sahip olması. Eğer elyaf, ana reçine tarafından ıslatılmazsa, temas yüzeylerinde boşluklar oluşur ve bu da ikisi arasındaki bağları zayıflatır.

Kaymalı yatak, kızak gibi birbirine göre izafi hareket halinde bulunan makina elemanlarında, sürtünme ve aşınma öncelikle dikkate alınması gereken olaydır. Bu bakımdan sürtünme katsayısının düşük ve aşınma direncinin yüksek olması istenmektedir. Sürtünme ve aşınma bakımından iyi davranış gösteren poliamid, politetrafluoretilen (PTFE) gibi termoplastiklerin belirli bir yağlama özelliğine sahip oldukları gözlemlenmiştir. Ancak bazı durumlarda da bu malzemelerin sürtünme katsayılarının oldukça yüksek ve aşınma dirençlerinin düşük olduğu görülmüştür. Bu aşamada molibden disülfid (MoS_2), grafit, bronz, bakır oksit (CuO) gibi dolgularla hem yağlama hem de aşınma özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır. Ancak bu şekilde elde edilen kompozitlerin sürtünme ve aşınma özellikleri iyi olmasına rağmen, mekanik özellikleri ve boyut kararlılığı yeterli derecede iyileşmemektedir. Bu durumda, üçüncü aşama, elyaf takviyeli kuvvetlendirilmiş plastiklerde sürtünme ve aşınma özelliklerini iyileştiren dolgu malzemelerinin kullanılması olmuştur. Neticede mekanik, sürtünme, aşınma ve boyut kararlılığı iyileştirilmiş bir kompozit elde edilmiştir [77].

Tablo 2.2 de makina konstrüksiyonlarında kullanılan bazı önemli polimer malzemelerin genel özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.2. Bazı önemli polimerlerin mekanik ve ısı özellikleri.

Malzeme	Yoğunluk (g/cm ³)	Çekme Muk. (N/mm ²)	Elastisite Modülü (N/mm ²)	Kopma Uzaması (%)	Sertlik- Bilya (N/mm ²)	Izod Darbe Muk. (J/m)	Isıl Gen. Katsayısı (x10 ⁻⁶)/°C	Isı İletim Katsayısı (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	Kullanım Sic. (°C) Mak. Kısa Sürelili	Kullanım Sic. (°C) Maksimum Sürekli	% Su Emme (24 saat)
LDPE	0,914/0,928	8/23	200/500	300/1100	13/20	Kırılmaz	250	0,32/0,40	80/90	60/75	<0,01
HDPE	0,94/0,96	16/34	700/1400	100/1100	40/65	25/1000	250	0,38/0,51	90/120	70/80	<0,01
PP	0,90/0,907	21/37	1100/1300	20/800	36/70	20/50	150	0,17/0,22	140	100	0,01/0,03
PS	1,05	45/65	3200/3250	3/4	120/130	12/20	70	0,18	60/80	50/70	0,03/0,1
SAN	1,08	75	3600	5	130/140	12/30	80	0,18	95	85	0,2/0,3
POM	1,41/1,42	62/70	2800/3200	25/70	150/170	22/25	90/110	0,25/0,30	110/140	90/110	0,22/0,25
PA6	1,13	60/80	1400	100/300	75	50/150	80	0,29	140/180	80/100	1,3/1,9
PA66	1,14	70/84	2000	150/300	100	100	80	0,23	170/200	80/120	1,5
PA11	1,14	56	1000	500	75	90	130	0,23	140/150	70/80	0,3
PA12	1,02	56/65	1600	300	75	100/125	150	0,23	140/150	70/80	0,25
PC	1,2	56/57	2100/2400	100/130	100	600/900	60/70	0,21	160	135	0,16
PPS	1,34	75	3400	3	-	80	55	0,25	300	200	0,02
PTFE	2,15/2,20	25/36	410	350/550	25/35	150	100	0,25	300	250	0

3. POLİMER KARIŞIMLARI

3.1. Polimer Karışımları ve Alaşımlarına Giriş

Konuyu incelemeye başlamadan önce terminolojideki bazı tanımların açıklanması yararlı olacaktır.

Tanımlar:

- a) Polimer: lineer, dallı ve çapraz bağlı yapıdaki polimerik malzeme.
- b) Kopolimer: birden fazla monomerden meydana getirilen polimerik malzeme.
- c) Mühendislik polimeri: hassas ve stabil (kararlı) boyutlarda şekillendirilebilen, 100°C nin üzerindeki sıcaklıklarda dahi sürekli kullanımlarda yüksek performansa sahip ve çekme mukavemeti 40 MPa' ın üzerindeki işlenebilir polimerik malzeme.
- d) Polimer Karışımı: en az iki polimer ya da kopolimerin karışımı.
- e) Uygun Polimer Karışımı (miscible polymer blend): termodinamik çözünürlük ile benzerdir. Moleküler seviyede homojen polimer karışımı, karışımın serbest enerjisinin negatif değeri ile ilgilidir.

$$\Delta G_m (\text{serbest enerji}) \cong \Delta H_m (\text{ergime sırasındaki entalpi}) \leq 0.$$

Bu aslında karışımı oluşturan polimerlerin kimyasal yapısının (moleküler ağırlık gibi) ve termodinamik değişkenlerin (sıcaklık, basınç, karışım bileşimi gibi) bir fonksiyonudur.

- f) Uygun Olmayan Polimer Karışımı (immiscible polymer blend): Herhangi bir polimer karışımında $\Delta G_m \cong \Delta H_m > 0$ ise karışım fazlarına ayrışır.
- g) Uygunlaştırma (compatibilization): doğrudan doğruya karışımın morfolojisi ve faz yapısı büyüklüğü ile ilgilidir. Bir polimer karışımı meydana getirmek için uygun olmayan polimer karışımının ara yüzey özelliklerinin modifiye edilmesi işlemidir.
- h) Polimer Alaşımı: Modifiye edilebilir ara yüzey ve/veya morfolojik özelliklere sahip uygun olmayan polimer karışımı.

Polimer karışımlarının ve alaşımlarının endüstriyel gelişimi özet olarak aşağıda verilmiştir. Literatürü yeni takip eden biri harmanlamanın (blending) yeni bir

gelişme olduğunu düşünebilir. Yapılan bir araştırmada ilk polimer karışımının ismi sorulduğunda %70'i "Noryl", %25'i ABS, geri kalan %5'i ise diğer karışımları söylemişlerdir. Polimer karışımlarının tarihsel gelişimine bakıştaki bu eksiklik, 1980'li yıllardaki hızlı gelişiminden kaynaklanır. Örneğin 1987 yılında poliolefinlerin %60-70'inin ve diğer polimerlerin %23'ünün karışım olarak satıldığı tahmin edilmektedir. Ayrıca yine bu yıllar boyunca yıllık gelişim oranı, mühendislik polimer karışımları ve alaşımlarında %13-17 iken, plastik endüstrisinde %2-4, polimer karışım ve alaşımlarında %9-11'dir. Açıkçası polimer teknolojisi daha kompleks sistemlere doğru yönelmiştir. Polimerlerin kompozit ve dolgulu plastik olarak kullanımı %29'u bulurken, modifiye edilmeden kullanımı %50'nin altına düşmüştür. Yapılan diğer bir araştırmaya göre dünyadaki mühendislik polimerlerinde talep değişimi Tablo 3.1. de verilmiştir. Önümüzdeki yıllarda üretim boyunca malzeme performansının optimizasyonunu desteklemeleri ile de çok bileşenli-çok fonksiyonlu köpük ve takviyeli polimer karışım ve alaşımlarının öneminin artması kaçınılmazdır. Polimer karışımları ile ilgili yıllık 4500 patent yayınlanması da bunun bir göstergesidir. Polimer karışımlarının % 65'i hammadde imalatçıları, % 25'i karışım imalatçıları ve kalan kısmı da geri dönüşümcüler tarafından üretilir [2,3].

Tablo 3.1. Mühendislik polimerlerinin dünya piyasasındaki talepleri (kt).

Polimer	Talep		% Değişim
	1985	1995	
Poliamid (PA)	500	900	80
Polikarbonat (PC)	300	810	170
Polioksümetilen (POM)	220	360	64
Termoplastik poliester (TPE)	133	400	200
Özel nitelikli polimerler	19	118	520

3.2. Polimerlerin Harmanlaması (Polyblending) ve Polimer Karışımları

Polimerlerin harmanlanması (blending), yapısal farklılık gösteren homopolimer ya da kopolimerlerin yalnız başlarına özellikleri yeterli olmadığı durumlarda iki veya daha fazla sayıda polimerin özel yöntemlerle homojen hale getirilmesidir. Harmanlama yalnız polimerlerin karıştırılması ile yapılan tamamen mekanik bir işlemdir ve harmanlanan polimerlerin kimyasal bağlarına bağlı değildir. Bu bakımdan kopolimer ve terpolimerler harmanlama ürünleri değildir.

Harmanlama işleminde genellikle polimerler beraber ergime sıcaklıklarının üstünde bir sıcaklıkta özel bir ekstrüderde yoğurulur, soğutulduğunda iki fazlı bir sistem elde edilir. Bu fazlardan birisi sürekli matris şeklinde olup diğeri ise bu matrisin içinde yayılmış küresel, silindir veya lamel biçiminde diğeri polimer parçacıklarıdır. Malzemeye çok iyi bir tokluk kazandıran parçacıkların boyutları 1 ile 20 µm arasında

bulunabilir; ancak 1 ile 5 µm arasındaki boyutlar malzemeye daha iyi özellik kazandırır.

Harmanlama ile polimerlerin kullanımından beklenen optimal değerler ile ucuz maliyet, darbe mukavemeti gibi mekanik özelliklerin, alev dayanıklılık gibi teknolojik özelliklerin iyileştirilmesi ve daha başka isteklere ulaşılabilir. Ucuz bir polimerin diğeri pahalı bir polimer malzemeyle harmanlanması ile maliyet, performans özellikleri değişmeden azaltılabilir. Bir elastomerin mühendislik polimeriyle harmanlanmasıyla darbe mukavemeti iyileştirilebilir. Düşük modüllü temel polimere (ana malzeme matrisine) yüksek modüllü malzeme harmanlanmasıyla rijitlik artırılabilir. Gelen taleplere göre karışımın kompozisyonu (oranları) ayarlanabilir. Endüstriyel plastik atıkları harmanlama ile tekrar kullanılabilir hale getirilebilir. Tablo 3.2’de harmanlama ile geliştirilebilen özellikler gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Harmanlama ile geliştirilebilen özellikler.

Özellik	Temel Polimer	Yardımcı Polimer
Darbe mukavemeti	PVC, PP, PE, PC, PA, PPE, TPE	ABS, ASA, SBS, EPR, EPDM, PBR, SAN, SMA, poliolefin, HIPS
Isıda eğilme sıcaklığı, rijitlik	PC, PA, ABS, SAN	TPEs, PEI, PPE, PC, PSO
Alev dayanıklılık	ABS, akrilikler, PA, PC	PVC, CPE, aromatik PA, CPO
Kimyasal/Çözücü direnci	PC, PA, PPE	TPEs,
Bariyer özellikleri	Poliolefinler	PA; EVOH,
İşlenebilirlik	PPE	Stirenikler
	PET, PA, PC	PE, PBR, MBS,
	PVC	CPE, akrilikler
	PSO	PA
	PO	PTFE, SI

Polimer karışımlarının maliyeti, karışım maliyeti kadar temel polimer bileşenleri ve düzenleyici katkının fiyatına da bağlıdır.

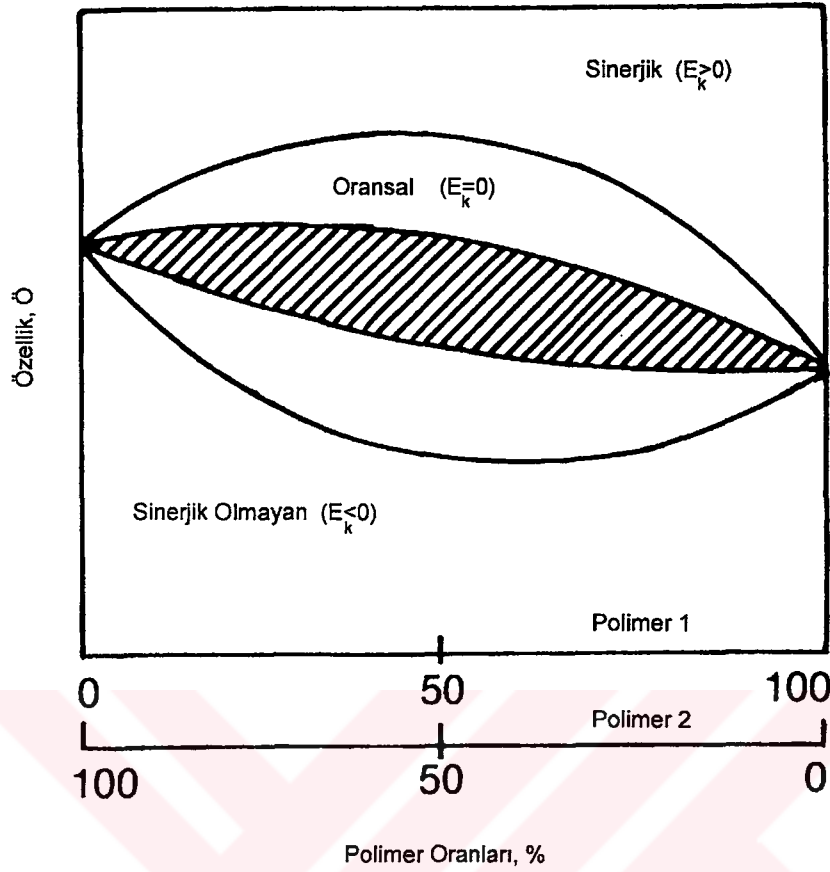
$$M = m_1M_1 + m_2M_2 + m_3M_3 + \ddot{U} \quad (3.1)$$

Denklemden m_1 ve M_1 karışımı oluşturan maddelerin ağırlık oranları ve kilogram başına dolar fiyatlarını ve $\ddot{U}$ karışımın üretim maliyetini kilogram başına dolar olarak gösterir. Genellikle $m_3 \approx 0.01-0.05$ ve M_3 tipine bağlı olarak, M_1 ve M_2 'ye kıyasla yaklaşık on kat daha fazladır. $\ddot{U}$ ' nün değeri üretim kapasitesine bağlıdır, 5 ton/saat için, $\ddot{U} \approx 0.6$ \$'dır, fakat büyük ölçekli üretimlerde $\ddot{U} \approx 0.08$ \$'a kadar düşebilir. Mühendislik malzemelerinde maliyet analizi, sadece yerine konan malzemenin fiyatının değil aynı zamanda üretim maliyetindeki değişimler, bakım, ömür, tekrar kullanılabilirlik gibi kriterlerin göz önüne alınmasından dolayı çok daha kompleksir. Örneğin, PC/PBT (Xenoy) polimer karışımları çelikten çok pahalı olmalarına rağmen, hem ağırlık azalması, kolay işleme hem de korozyona dayanımlarından dolayı taşıtlarda metal tamponların yerini almaktadır.

Polimerlerin harmanlanması sinerjik bir etki de meydana getirebilir. Karışımın ilgilenilen özelliği, karışımı oluşturan her iki polimerin ayrı ayrı özelliklerinden çok daha iyi olabilir. İki bileşenli polimer karışımları aşağıdaki ifade ile tanımlanabilir,

$$\ddot{O} = \ddot{O}_1m_1 + \ddot{O}_2m_2 + E_k\ddot{O}_1\ddot{O}_2 \quad (3.2)$$

İfadede $\ddot{O}$ karışımın özelliğinin değerini, $\ddot{O}_1$ ve $\ddot{O}_2$ karışımı oluşturan polimerlerin özelliğini, ve m_1 ve m_2 ise oranlarını gösterir. Karışımın bileşenlerin, etkileşim katsayısı E_k sinerjik seviyeyi yada termodinamik uygunluğu ifade eder. Karışımın E_k pozitif bir değere sahipse ($E_k > 0$), karışım, karışımı oluşturan polimerlerin özelliklerinin ağırlık aritmetik ortalama değerlerinden daha iyi özellik değerleri gösterir ve sinerjik adı verilir. Eğer $E_k = 0$ ise karışımın özellikleri bileşenlerin ağırlık aritmetik ortalama değerlerine eşittir. Bu durumda bir katkı karışımı söz konusudur. Eğer E_k negatif bir değere sahip ise ($E_k < 0$), karışımın özellikleri ağırlık aritmetik ortalama değerleri ile beklenilenden daha aşağıdadır ve sinerjik olmayan bir karışım söz konusudur. Harmanlama işlemi sonunda polimerlerin çeşitli tepkileri ve etkileşim katsayısı değerleri şematik olarak Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Harmanlanan polimerlerin etkilerinin şematik gösterimi.

Sinerjik etkiye sahip karışımlar genellikle "alaşım" olarak adlandırılır. Harmanlamanın etkisini açıklamak için karışımların ve temel polimerlerin karşılaştırmalı özellikleri Tablo 3.3'de listelenmiştir.

Aşağıdaki niteliksel karşılaştırmaların yapılması mümkündür.

- Karışımların kopma mukavemeti, elastiklik modülü değerleri beklenen katkı karışım özelliklerine uyar.
- Karışımların ısıda bozulma sıcaklığı sinerjik olmayan bir etki gibi görünmektedir.
- Karışımların darbe mukavemeti ve tabloda verilmeyen ısı genleşme katsayıları sinerjik bir etki göstermektedir.

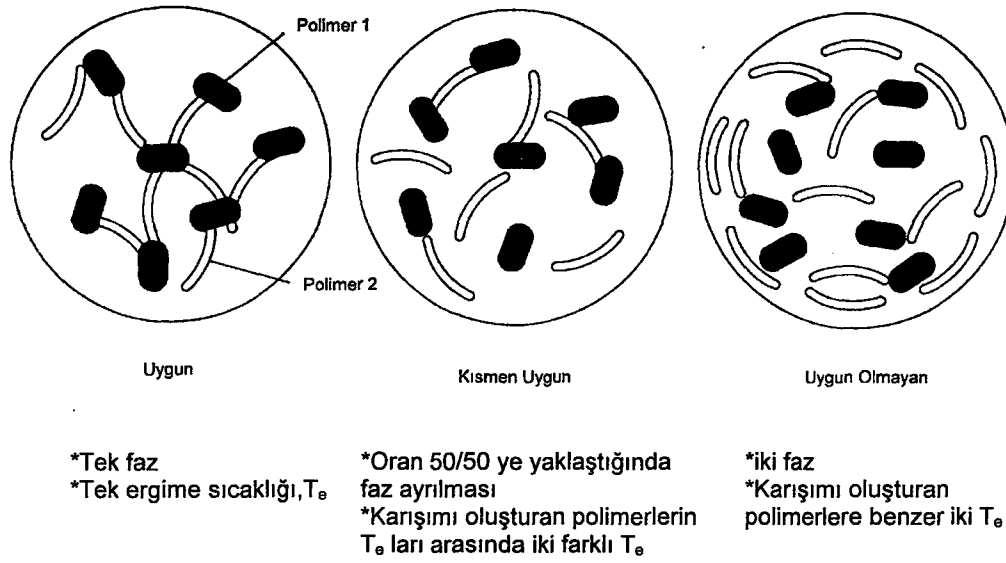
Özellikle ticari karışımlar sinerjik olmayan özelliklerin yanında sinerjik özelliklere de sahiptirler.

Tablo 3.3. Çeşitli mühendislik polimerleri ve karışımlarının özellikleri.

Polimerler ve karışımları	Ticari İsim	Kopma Uza. (%)	Elastik. Modülü (GPa)	Kopma Mukav. (MPa)	Darbe Muk. (çentik-J/m) (23 °C)	Isıda Bozu. Sı,1.8MPa (°C)
PC	Lexan	90	2.20	56	640	132
PC/ABS	Bayblend	50	2.20	45	640	105
PC/PET	Macroblend	165	2.07	52	970	88
PC/PBT	Xenoy	130	2.07	56	854	121
PA-6,6	Zytel	60	2.83	83	53	90
PA/PO	Zytel-ST	60	1.72	52	907	71
PA-6,6/PPO/	Nryol-GTX	60	2.14	60	215	143
HIPS	"	8	7.66	159	105	235
PA-6,6/Elasto.	Bexloy	120	2.07	62	1030	115
PA-6/ABS	Elemid	-	2.07	48	998	200
POM	Delrin	40	2.83	48	75	136
POM/Kopolimer	Celcon	75	2.59	43	75	110
POM/Elastomer	Duraloy	220	1.04	37	<220	60

Harmanı oluşturan bileşenlerin karışabilirliği (compatibility) mikroskobik seviyedeki etkileşim kadar makroskobik seviyedeki homojenliği de ifade eder. Bir karışım heterojen ise karıştırılmaz (incompatible) olarak tanımlanır, bu karışımların ticari değeri de yoktur. Mikroskobik seviyede karışabilirliği, polimerlerin uygunluğu yada polimer bileşenlerinin iç içe karışabilirliğinin seviyesi olarak tanımlayabiliriz. Şekil 3.2'de polimer karışımlarının olası morfolojik yapıları gösterilmiştir: uygun, kısmen uygun ve uygun olmayan.

Uygun bir polimer karışımında karışımı oluşturan polimerler arasında genellikle polimerlerin fonksiyonel grupları arasındaki etkileşimden meydana gelen çok güçlü bir çekim söz konusudur. Uygun polimer karışımlarında tek bir faz yapısı ve ergime sıcaklığı görülür. Uygun polimer karışımlarına en iyi örnek PPO-PS dir. Burada PPO ve PS çok iyi karıştıklarından sinerjik özellikler gösteren tek bir faz yapısı ile sonuçlanır. PPO-PS karışımları, mühendislik karışımları arasında en büyük satış hacmine sahiptir.



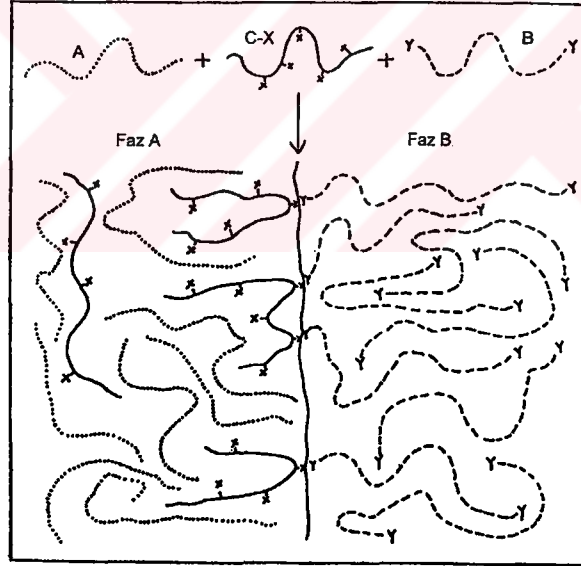
Şekil 3.2. Mikroskobik seviyede uygun, kısmen uygun ve uygun olmayan polimer karışımları.

Kısmen uygun polimer karışımları ticari polimer karışımları arasında en büyük grubu teşkil ederler. Karışımı oluşturan polimerlerden biri düşük oranda ise karışım biraz uygun ve hatta bazen de bütünüyle uygun bir davranış sergiler. Karışım oranı %50-50'ye yaklaştığında faz ayrılması eğilimi daha belirgin görülür. Kısmi uygunluk karışımı oluşturan polimerler arasında sonuç olarak iyi fiziksel ve mekanik özellikleri sağlayan adezyonu geliştirir. Kısmen uygun polimer karışımları karışımı oluşturan polimerlerin ergime sıcaklıkları arasında iki ayrı ergime sıcaklığına sahiptir.

Uygun olmayan polimer karışımları karışımı oluşturan polimerler arasında sınırlı çekim gösterirler. Yüksek oranda bulunan polimerin sürekli fazı oluşturduğu iki fazlı bir yapı söz konusudur. Uygun olmayan polimer karışımlarında karışımı oluşturan polimerlerin ergime sıcaklığına benzer iki farklı ergime sıcaklığı söz konusudur.

Harmanlama yöntemleri ve polimer karakteristikleri karışımın morfolojik yapısını etkiler. Karışımın moleküler seviyedeki uygunluğu karışımı oluşturan polimerlerin viskozitesinden, termal özelliklerinden, mekanik karıştırma tekniklerinden yada çözücülerden etkilenebilir. Karışıma eklenen katkıları ile karışabilirliğin artırılması mümkündür. Polimer karışımlarında karışabilirliğin derecesi pratikte işleme ile ilgilidir. Termoplastik şekillendirme boyunca uygulanan sıcaklık ve kesme kuvvetleri iki farklı polimer arasındaki faz ayrışması eğilimine yol

açar. Ayrıca, fazlar arasındaki adezyon çok düşükse, karışım katmanlı yapıda ve yeterli mukavemette değildir. Çoğu üretici firma polimer-polimer karışabilirliği arttırmak için ilave elemanlar kullanmaktadır. Böyle katkılar polimerlerin ayrılma eğilimini azaltır ve fazlar arasındaki ara yüzey adezyonunu geliştirir. Genellikle seçilmiş bu katkı blok veya aşılı polimer ya da polimerik plastikleştirici olabilir. Düzenleyici katkının bir kimyasal kısmı birinci polimerle, diğer kimyasal kısmı ikinci polimerle bir bağlantı oluşturmak için kullanılır, sonuçta iki faz arasında bir kovalent bağ oluşur. Polimerlerin karışabilirliğini arttırmak (uygunlaştırmak) için uygulanan ikinci bir metot ise karışımı oluşturan polimerden biri veya her ikisinin kimyasal modifikasyonudur. Bu ise genellikle karışımı oluşturan ikinci polimeri etkileyecek fonksiyonel grubun birinci polimere aşılmasıyla sağlanır (Şekil 3.3). Bunun için çoğunlukla maleik anhidrid (MA) kullanılır. Polimerlerin karışabilirliğini arttırmak için kullanılan katkıları düzenleyici katkı (compatibilizing agent) olarak adlandırabiliriz. Düzenleyici katkıların polimer karışımlarını nasıl geliştirdiği, birinin diğerine göre tercih edilme nedenlerini anlamak için karışımların termodinamiği ve kinetiği ile ilgili bilgilere sahip olmak gerekir [2,3,80-82].



Şekil 3.3. Kısım uygun veya uygun olmayan karışımlarda katkının polimerler yada fazlar arasında adezyonu geliştirmesi [75].

3.3 Harmanlama Yöntemleri

Harmanlama işlemi, homojen bir karışım oluşturmak için harmanlanan polimerlerin ara yüzeylerinde polimer zincirlerinin yoğun yer değiştirmesine izin verir. Elde edilen homojenlik derecesi karıştırılan polimerlerin yapısına ve kullanılan harmanlama tekniğine bağlıdır.

- i. Mekanik harmanlama: İki yada daha fazla polimerin, ağırlık veya hacim olarak istenilen dolgu veya takviyelerin ilavesiyle, bir ekstrüder içinde karıştırılmasıdır. Karışımı oluşturan bileşenlerin ergime sıcaklığının üzerinde bir sıcaklık gereklidir. Gövdenin ısıtılmasına ek olarak ekstrüder vidası bileşenlere mekanik kesme kuvveti uygulayarak harmanlamanın tam olarak gerçekleşmesini ve bileşenlerin düzenli dağılımını temin eder. Polimerler toz veya granül halinde harmanlanabilir. Sonuçta ekstrüde edilen hamur halindeki karışım önce soğutulur, sonra da kırıcılarda granül haline getirilir. Normal olarak iri taneli yapıda bir karışım meydana getirir. Karışımların özellikleri, karıştırma hız ve sıcaklığından çok kuvvetli etkilenir. Düzenleyici katkıların kullanılması uygun olmayan polimerlerden yeni malzemeler meydana getirilmesini kolaylaştırır. Düzenleyici katkının kullanıldığı harmanlama reaktif (reactive), tepkisel harmanlama olarak da adlandırılır. Bu yöntemle yüksek verimlilik ile çok homojen harmanlama elde edilebilir, fakat sıkı bir üretim kontrolünün (sıcaklık, zaman, çevre koşulları v.b.) gerekliliği unutulmamalıdır.
- ii. Solüsyon (eriyik) harmanlama: Harmanlanan polimerlerin ortak bir çözücü veya çözücülerde çözünebilir olması gerekmektedir. Çözücülerin ve tekrar kullanılabilirliğinin maliyetine bağlı olarak iyi moleküler seviyeli karışımlar elde edilebilir. Kısmen düşük bir sıcaklık ve kesme kuvvetleri bir çözücü içinde karıştırma gerçekleştiğinden polimerlerin termal veya mekanik bozulma olasılığı azalır. Bu metot ile karışımın artık çözücüler ile kirlenme tehlikesi vardır.
- iii. Polimerizasyon: emülsiyon polimerizasyonudur. Polimerlerin lateks (lastik) yada emülsiyon formunda olması gerekir. Küçük boyuttaki latekslerin karıştırılması ve sonradan oluşan suyun uzaklaştırılması ile çok mükemmel faz yapısı elde edilebilir.

Mekanik harmanlamanın diğer yöntemlere göre birçok avantajı söz konusudur. Solüsyon harmanlamadaki çözücünün elimine edilmesi, çözücünün uzaklaştırılması, geri kazanılması ve kayıpları ile ilgili harcamalar ortadan kalkar. Mekanik

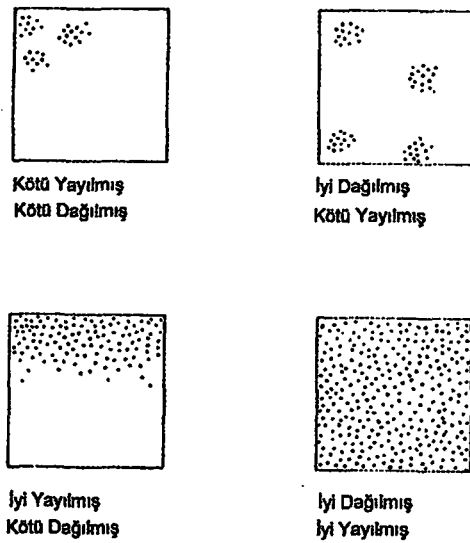
harmanlamada çözücünün olmaması basitlik ve daha iyi harmanlama hızı sağlar. Mekanik harmanlamada istenilen ilavelerin nihai karışımda eklenmesi karışımların kirlenme olasılığını azaltır. Üretim hatlarındaki ekstrüderleri ortak kullanarak yatırım yapmadan da yeni bir ürün geliştirilebilir.

Mekanik harmanlamanın başlıca dezavantajı bileşenlerin her ikisinin de erimiş halde bulunmasıdır. Bu sıcaklıklar polimerlerin bozulması için yeterli olabilir. Çok yüksek sıcaklıklardan dolayı polimerlerde istenmeyen bağlar oluşabilir. Eğer sıcaklık dikkatli olarak kontrol edilmezse uygulanan kesme gerilmeleri sebebi ile polimerlerin zincirlerindeki kesilmelerden dolayı renk bozulmaları ve mekanik özelliklerde zayıflık görülebilir. Bu bozulmaları önlemek için bazı önlemler alınabilir. Oksijenin uzaklaştırılması yararlı olmasına rağmen bozulmayı önlemek için yeterli olmayabilir.

Mekanik harmanlama makinalarında her zaman harekete zıt yönde metal yüzeyler ve sistemde yataklar ve keçeler mevcuttur. Makinaların temizliği dikkatli yapılmazsa karışımın kirlenmesi olasılığı vardır. Tercihen bütünüyle makinaların sökülüp temizlenmesi ve her yeni karışımda bunun tekrarlanması gerekir.

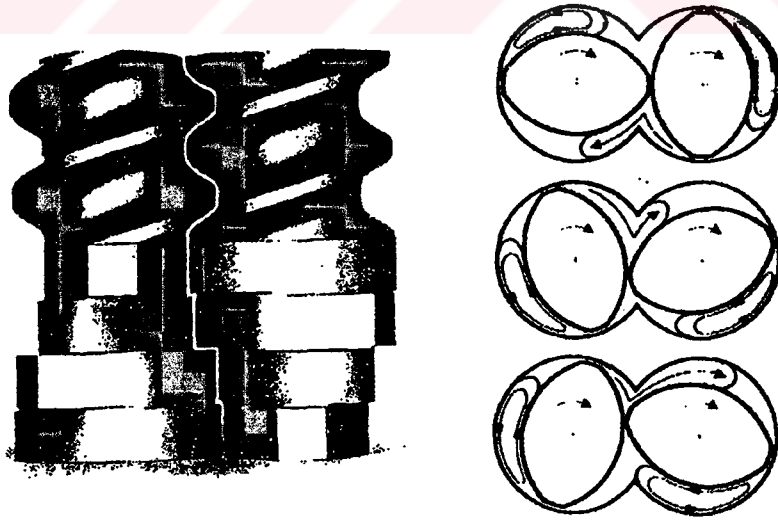
Mekanik harmanlamanın bir diğer dezavantajı laboratuvar ölçekli ekstrüderlerde bile iyi bir çalışma için 50 gr. gibi büyük miktarlarda malzeme gerekmesidir. Solüsyon harmanlamada çok küçük miktarlardaki deneysel polimerler kolaylıkla kullanılabilir.

Mekanik harmanlama işleminin iyi yapıldığını varsayarsak, kırıcılarda granül haline getirilen karışımın her bir parçası aynı bileşimde olacaktır. Şekil 3.4' de şematik olarak karışımın dağılım ve yayınımla ilgili ilişki gösterilmiştir [83].



Şekil 3.4. Karışımın dağılım ve yayınımla ilgili şematik gösterimi.

Harmanlama işlemini gerçekleştirecek ideal bir karıştırıcıdan aşağıdaki özellikler beklenebilir: (i) kesme ve uzatma gerilme alanlarının benzerliği, (ii) uniform sıcaklık ve kolay kontrol edilebilmesi, (iii) reolojik özellikleri büyük farklar gösteren akışkanların homojenizasyon kabiliyeti, (iv) kontrol edilen karıştırma parametrelerinin kolaylıkla değiştirilebilmesi. Ne yazık ki yukarıdaki gereksinimleri bütünüyle karşılayacak bir karışımın konstrüksiyonu çok basit değildir. Polimer karışımlarını hazırlamak için standart konfigürasyonlu tek vidalı bir ekstrüder yeterli değildir. Özellikle önemli miktarlarda düzenleyici katkının kullanıldığı polimer karışımlarını hazırlamayı kolaylaştırmak için çok çeşitli vida dizaynları, ilave karıştırıcı gibi çözümler üretilmiştir. Bu çalışmaların çoğu patent altına alınmıştır. Daha pahalı fakat kontrolü daha kolay olan ve genellikle birinci tercih olarak kullanılan ikiz vidalı (twin screw) ekstrüderdir. Farklı fonksiyonları sağlayacak, birbiri ile değiştirilebilir çok sayıda parçanın yer aldığı modüler ikiz vidalı ekstrüder dizaynı mümkün olduğundan ikiz vidalı ekstrüder ile özel polimer sistemleri için optimizasyon yapılabilir. Modüler ikiz vidalı ekstrüderde çeşitli helis açılarındaki vidalar, farklı konstrüksiyonlardaki yoğurucu diskler ve diğer karıştırma elemanları bir mil üzerine genellikle bir kama ile monte edilir (Şekil 3.5.). Karışımın dağılım oranı ayarlanabilir ve karışımın ekstrüderin içinde kalma süresi (residence time) kontrol edilebilir [84,85]. Sonuç olarak karışım kaliteli ve üretim yeterlidir. Tablo 3.4' de bazı karıştırıcıların avantaj ve dezavantajları verilmiştir.



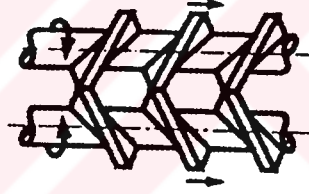
Şekil 3.5. İç içe geçmiş profil ve malzeme akışı, vidalar ve yoğurucu diskler.

Tablo 3.4 Bazı karıştırıcıların avantaj ve dezavantajları

Makina	Avantajları	Dezavantajları
İkiz vidalı ekstrüder	Uniform yüksek kesme gerilmesi, kısa geçiş süresi, kendi kendine temizlik, esneklik ve değişim kolaylığı	Temel maliyetin yüksekliği
Tek vidalı ekstrüder	Maliyet, kolay bulunabilme, vidaların modifikasyonunda esneklik	Yetersiz kontrol, düşük kesme, uzun geçiş süresi, ölü bölgeler
İç mikser	Uniform, kontrol	Temel ve üretim maliyeti yüksekliği, uzun çevrim
Çoklu sistemler	Esneklik, kontrol	Temel maliyeti yüksekliği, büyük çapta uniform sıcaklık dağılımını zayıflığı

Harmanlamada kullanılan ikiz vidalı ekstrüderler Şekil 3.6'da gösterildiği gibi teğetsel, aynı yönde dönen iç içe geçmeli ve farklı yönde dönen iç içe geçmeli olarak sınıflandırılabilir.

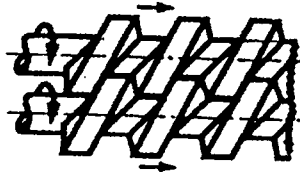
Teğetsel
Farklı Yönde
Dönen



İççe Geçmeli
Farklı Yönde
Dönen

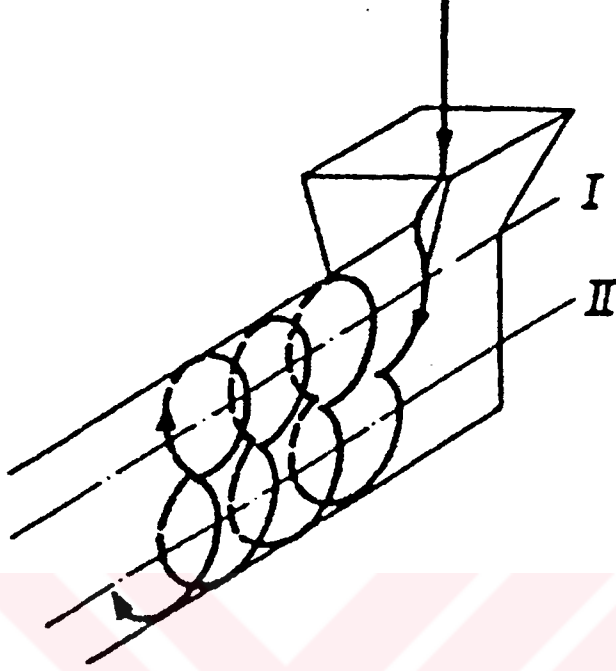


İççe Geçmeli
Aynı Yönde
Dönen



Şekil 3.6 İkiz vidalı ekstrüderlerin sınıflandırılması

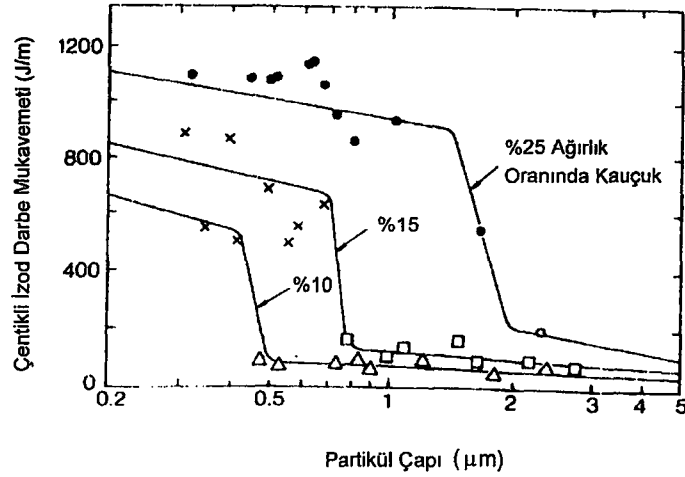
Şekil 3.7’de ise laboratuvarda transparan silindirik ikiz vidalı ekstrüderde, erimiş polimerin belirlenmiş akış davranışını göstermektedir [84].



Şekil 3.7. İkiz vidalı ekstrüderde malzeme akış durumu.

Polimer karışımları içinde istenilen özelliklerin sağlanması için sürekli matris fazında ikinci fazın iyi yayılmış olması çok önemlidir. Sürekli faz, içinde yayılmış partikül büyüklüğü ve polimerlerin fiziksel özellikleri arasındaki ilişki Şekil 3.8’de gösterilmiştir.

Karışımlarda sürekli matriste mikron seviyesinde ince taneli yapı, iki faz arasındaki viskozite farklılıklarını karıştırma ve yoğurma safhasında mümkün olduğu kadar küçük tutulmasıyla sağlanır. Polimer karışımının homojen mikro yapısı güçlü karıştırma ve yoğurma gerektirir. Erime bölgesinde en güçlü kesme gerilmeleri ikiz vidalı ekstrüderde sağlanır. Çalışma koşullarının belirlenmesi, polimer karışımlarında optimum kesme gerilmelerinin geliştirilmesi, karışımın iyi bir faz yapısına sahip olması için çok önemlidir. Diğer bir deyişle, ikiz vidalı ekstrüderin polimer karışımlarının mikro yapılarının belirlenmesinde önemli rolü vardır.



Şekil 3.8. Partikül büyüklüğü ve fiziksel özellikler arasındaki ilişki [86].

3.4. Polimer Karışımlarının Polimerlerin Fiziksel Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Polimer karışımlarının polimerlerin fiziksel yapılarına bağlı bir sınıflandırılmasını da yapabiliriz. Farklı fiziksel yapıdaki polimerlerin birleştirilmesi tek bir polimer ile sağlanamayacak çok uygun özellik profili ile sonuçlanabilir. Tablo 3.5’de fiziksel yapılarına göre polimerlerin sınıflandırılması verilmiştir:

Tablo 3.5. Kristalin, amorf ve elastomer karışım bileşenlerine ait örnekler.

Kristalin polimerler	Amorf polimerler	Elastomerler
Poliyeten (PE)	Polikarbonat (PC)	Butadienler
Polipropilen (PP)	Polisülfon (PSU)	Etilen-propilen-dien terpolimeri (EPDM)
Polioksimetilen (POM)	Polieterimid (PEI)	Stiren blok kopolimerleri (SBC)
Poliamid 6 (PA6)	Stirenikler	Termoplastik poliüretan (TPUR)
Polibütilentereftalat (PBT)	Akrilikler	

Kristalin polimerler mükemmel kimyasal direnç gösterirler, çok net ergime sıcaklıkları ve iyi akış özelliklerinden dolayı kolay işlenebilirler, takviyelerle mekanik özellikleri önemli ölçüde iyileştirilebilir. Bununla beraber gevrek yapıları, düşük darbe mukavemetleri ve soğutulurken çarpılması dezavantajlarıdır.

Amorf polimerler çok iyi boyutsal kararlılığa ve darbe dayanımına sahiptirler, transparan ve berrak yapıdadırlar. Zayıf kimyasal dirençleri, yüksek viskoziteleri ve işlenebilirliklerinin güç olması dezavantajları olarak ifade edilebilir.

Elastomerler kalıcı deformasyon olmaksızın çok yüksek uzama değerlerine sahiptir, esneklikleri iyidir ve mükemmel darbe mukavemetleri vardır. Rijitlikleri ve kopma mukavemetleri düşüktür.

Ticari olarak en başarılı karışımlar bir kristalin polimerin bir amorf polimer ile harmanlanmasından elde edilir. Birbirini tamamlayan özelliklerinin sonucu karışım amorf polimerin katılmasından dolayı iyi boyutsal kararlılık gösterir, çarpılmaz ve yüksek darbe dayanımı değerlerine sahiptir; kristalin polimer karışımında viskoziteyi azaltır, büyük paçaların kolay üretimine imkan verir, kimyasal direnci ve rijitliği artırır. Elastomerler çoğu kez kristalin veya amorf polimerler ile darbe özelliklerini modifiye etmek için harmanlanır. Karışımı oluşturan diğer polimer karışıma mukavemet, rijitlik ve diğer yapısal özellikleri sağlarken, elastomer karışıma esneklik, uzama ve darbe direncini sağlamak için eklenir. İki benzer yapıdaki polimerin karıştırılması amorf-amorf veya kristalin-kristalin gibi genellikle maliyetin azaltılması ya da özel amaçlı isteklerin yerine getirilmesi için uygulanır.

3.5. Polimer Karışımının Dizaynı

İstenilen özellikte malzeme geliştirilmesi için polimer karışımını oluşturan bileşenlerden birinin temel avantajlarının diğerinin eksikliklerini karşılayacak şekilde (ya da tam tersi) seçilmesi gerekir. İdeal bir polimer karışımı dizayn edilirken aşağıdaki akış şemasını takip edilebilir. Bu şema genellikle yeterli olup, diğer yandan da araştırmalarda yanlış yönlennmelerden dolayı zamanın boşa geçmesini de önler.

1. İdeal karışımın sahip olması gereken fiziksel ve kimyasal özellikler tarif edilmelidir.
2. Gerekli özellikleri sağlayacak polimerlerin bir listesi çıkarılmalıdır. Genellikle istenen özellikleri sağlayacak potansiyel adaylar geniş bir liste oluştururlar.
3. Seçilen polimerlerin avantaj ve dezavantajları bir tablo haline getirilmelidir. Örnek olarak Tablo 3.6 verilebilir. Burada gerekli özellikleri sağlayacak alternatif adaylar olmalıdır.
4. Adaylar listesinden istenen özelliklere en uygun polimerler kesinleştirilmelidir.
5. Seçilmiş polimerlerin uygunluğu ve/veya uygunluğu sağlayacak metot belirlenmelidir.

6. Polimerlerin, uygunlaştırmanın, karıştırma işleminin fiyatını ve de verimlilik, bakım, ömür gibi kriterleri de kapsayan maliyet analizi dikkatlice gözden geçirilmelidir. Maliyet çok yüksek çıkarsa 4. adıma geri dönülüp diğer bir grup polimer seçilmelidir.
7. İşlenmiş üründe optimum performansı sağlayacak ideal morfolojik yapı belirlenmelidir.
8. Karışım elemanlarının moleküler ağırlıkları , karışım parametreleri (karışımı oluşturan polimerlerin oranları, düzenleyici katkı türü ve miktarı, öngörülen morfolojik yapıyı sağlamak için gerekli deformasyon alanı v.b) gibi reolojik özellikleri seçilmelidir.
9. Soğutma hızı, kristalin derecesi gibi parametrelerin kontrol edilerek stabil bir morfolojik yapıyı sağlayacak metod belirlenmelidir.
10. Son morfolojik yapıyı oluşturmak için optimum üretim metodu seçilmelidir. Gerekli morfolojik yapı sağlanamazsa 8. adıma geri dönülmelidir.

Son üç adım çok önemlidir. Genellikle 10. adımdaki gerekli üretim metodu çok yüksek maliyetli modernizasyon gerektirdiğinden müşteriler bunu karşılamakta isteksiz davranırlar. Bu durumda optimizasyon 8. ve 9. adımda tamamlanmalıdır [2,3].

Tablo 3.6. Bazı mühendislik polimerlerinin avantaj ve dezavantajları.

Polimer	Avantajları	Dezavantajları
Poliamid (PA)	İşlenebilirlik, darbe mukavemeti, kristalin yapı	Su emmesi, ısıda eğilme sıcaklığı
Polikarbonat (PC)	Düşük sıcaklık dayanımı, ısıda eğilme sıcaklığı	Çentik hassasiyeti, çözücü ve kimyasal direnç
Poloksimetilen (POM)	Kopma mukavemeti, elastisite modülü	Çentik hassasiyeti, darbe mukavemeti
Polipenilen eter (PPE)	Isıda eğilme sıcaklığı, rijitlik, aleve dayanıklılık	İşlenebilirlik, darbe dayanımı
Termoplastik poliestere (PET)	Kimyasal ve çözücü direnci	Düşük sıcaklık dayanımı, işlenebilirlik, boyutsal çekme
Yüksek darbe polistireni (HIPS)	İşlenebilirlik, darbe mukavemeti	Isıda eğilme sıcaklığı
Akrilonitril-butadien-stiren (ABS)	Darbe mukavemeti, işlenebilirlik, atmosferik şartlarda çalışma	Isıda eğilme sıcaklığı

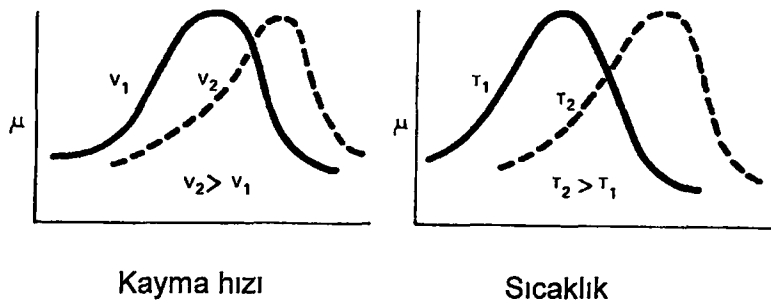
4. POLİMER MALZEMELERİN SÜRTÜNME ve AŞINMA ÖZELLİKLERİ

4.1. Sürtünme Mekanizmaları

Polimerlerin sürtünme özellikleri elastik temas bölgesinden dolayı metal malzemelerden farklıdır. ψ plastiklik indeksi

$$\psi = \frac{E}{S} \left(\frac{\sigma^*}{r} \right)^{1/2} \quad (4.1)$$

E elastiklik modülü, S sertlik, σ^* pürüz yükseklikleri dağılımının standart sapması, r pürüz tepciklerinin eşdeğer eğrilik yarıçapı ve $(\sigma^*/r)^{1/2}$ yaklaşık olarak pürüzlerin ortalama eğimi olmak üzere yazılabilir. E/S oranı temas bölgesinde plastiklik boyutunu belirler. Ayrıca yüzey özellikleri de önem taşır. Polimer malzemelerde E/H oranı 10 civarında, metaller için genellikle 100 ve daha büyüktür. ψ plastiklik indeksi polimerlerde metallerin yaklaşık onda biridir, temas çok pürüzlü yüzeyler hariç hemen hemen bütünüyle elastiktir [87]. Polimerlerin sürtünme katsayıları polimer veya metal temas durumunda kayma hareketi sırasında 0,1 ile 0.5 arasında değişir, bu aralığın dışında da değerler görülebilir. Sürtünme katsayısı normal yük, kayma hızı ve sıcaklıkla belirli bir miktar değişir. Şekil 4.1' deki grafikler polimerlerin sürtünme katsayıları üzerine sıcaklık ve kayma hızının etkisini göstermektedir [88].



Şekil 4.1. Sıcaklık ve kayma hızının polimerlerin sürtünmesindeki tipik etkileri.

Polimerlerin birbirlerine göre izafi hareket halinde bulunan kuru yüzeyleri arasındaki sürtünmeyi, metallerde olduğu gibi, iki temel faktör etkiler. Birincisi,

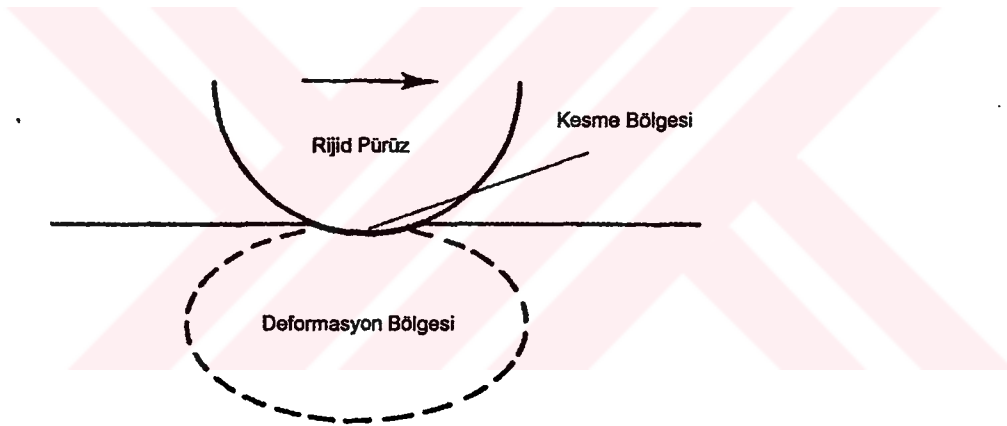
Polimerlerin birbirlerine göre izafi hareket halinde bulunan kuru yüzeyleri arasındaki sürtünmeyi, metallerde olduğu gibi, iki temel faktör etkiler. Birincisi, genellikle daha önemli olanı, polimer ve karşı yüzeyin gerçek temas bölgesinde ortaya çıkan adezyon, ikincisi ise deformasyondur. Şekil 4.2. de sürtünmeye sebep olan iki bölge şematik olarak gösterilmiştir. Eğer bu iki faktörün birbirini etkilemediği farz edilirse sürtünme kuvvetinin iki farklı bileşenden oluştuğu varsayılarak aşağıdaki bağıntı yazılabilir:

$$F_s = F_{\text{adezyon}} + F_{\text{deformasyon}} \quad (4.2)$$

Burada F_s sürtünme kuvvetidir. 4.2 denklemini etkiyen normal kuvvete bölünürse, μ sürtünme katsayısını göstermek üzere

$$\mu = \mu_A + \mu_D \quad (4.3)$$

elde edilir. A ve D indeksleri sırası ile adezyon ve deformasyon terimlerini temsil etmektedir.



Şekil 4.2. Sert bir pürüzün polimer yüzey üzerindeki kayma hareketinde sürtünmenin kaynakları.

Deney koşullarını dikkatlice oluşturarak adezyon ve deformasyondan kaynaklanan sürtünme dirençlerini büyük bir yaklaşıklıkla ayırmak mümkündür. Optik seviyede düz yüzeylerin elde edilmesi ile pürüzlülük özelliği minimuma indirilebilir bu takdirde deformasyon teriminin sürtünme katsayısına etkisi ihmal edilebilir. Bu durumda ölçülen sürtünme katsayısı büyük ölçüde adezyondan kaynaklanacaktır. Bunun tersi olarak, birbirine göre izafi hareket eden iki yüzey arasına bir yağlayıcı madde konursa bu da adezyon teriminin etkisini pratik olarak ortadan kaldırır. Bu durumda ölçülen sürtünme katsayısı ise yaklaşık olarak deformasyondan kaynaklanan sürtünme katsayısıdır. Adezyon ve deformasyon

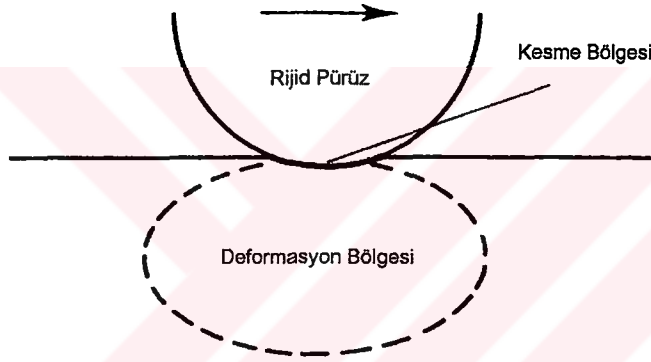
genellikle daha önemli olanı, polimer ve karşı yüzeyin gerçek temas bölgesinde ortaya çıkan adezyon, ikincisi ise deformasyondur. Şekil 4.2. de sürtünmeye sebep olan iki bölge şematik olarak gösterilmiştir. Eğer bu iki faktörün birbirini etkilemediği farz edilirse sürtünme kuvvetinin iki farklı bileşenden oluştuğu varsayılarak aşağıdaki bağıntı yazılabilir:

$$F_s = F_{\text{adezyon}} + F_{\text{deformasyon}} \quad (4.2)$$

Burada F_s sürtünme kuvvetidir. 4.2 denklemi etkiyen normal kuvvete bölünürse, μ sürtünme katsayısını göstermek üzere

$$\mu = \mu_A + \mu_D \quad (4.3)$$

elde edilir. A ve D indeksleri sırası ile adezyon ve deformasyon terimlerini temsil etmektedir.



Şekil 4.2. Sert bir pürüzün polimer yüzey üzerindeki kayma hareketinde sürtünmenin kaynakları.

Deney koşullarını dikkatlice oluşturarak adezyon ve deformasyondan kaynaklanan sürtünme dirençlerini büyük bir yaklaşıklıkla ayırmak mümkündür. Optik seviyede düz yüzeylerin elde edilmesi ile pürüzlülük özelliği minimuma indirilebilir bu takdirde deformasyon teriminin sürtünme katsayısına etkisi ihmal edilebilir. Bu durumda ölçülen sürtünme katsayısı büyük ölçüde adezyondan kaynaklanacaktır. Bunun tersi olarak, birbirine göre izafi hareket eden iki yüzey arasına bir yağlayıcı madde konursa bu da adezyon teriminin etkisini pratik olarak ortadan kaldırır. Bu durumda ölçülen sürtünme katsayısı ise yaklaşık olarak deformasyondan kaynaklanan sürtünme katsayısıdır. Adezyon ve deformasyon terimlerini oluşturan fiziksel mekanizma metaller ve polimerler için oldukça farklıdır. Polimer malzemelerin sürtünme mekanizması için ise polimerin türüne, moleküler

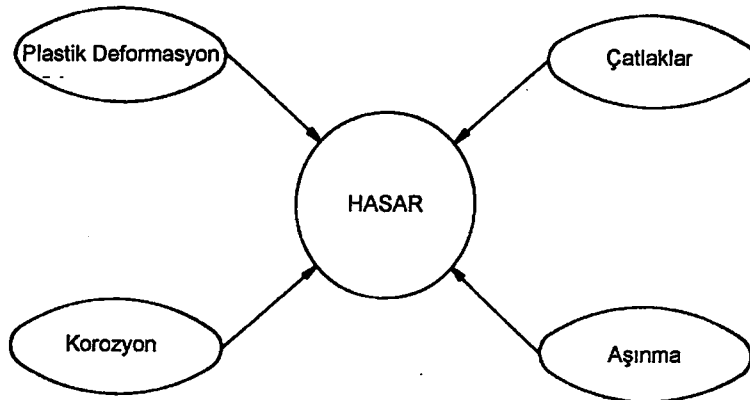
yapısına, kristalin derecesine, sıcaklığa bağlı olarak kesin bir ayırım yapmak pek mümkün değildir. Tablo 4.1. de polimerlerin statik ve kinetik sürtünme katsayılarının ölçümleri için çeşitli ülkelere ait standartlar gösterilmiştir [4,89]

Tablo 4.1. Çeşitli ülkelere ait sürtünme katsayısı ölçüm standartları

Standart	Ölçüm	Temas durumu	Deney koşulları
ASTM-D 1894-72	μ_s, μ_k	Film-film, Diğer malzemeler- film üzerinde	v:0,25 cm/s p:kızak ağırlığı
ASTM-D 3028-72	μ_k	Plastik-plastik Diğer malzemeler - Plastikler	v:10-300 cm/s p:0,55 N/mm ²
BS 2782-70	μ_s, μ_k	Film-film	v:1,33 cm/s p:0,01-0,05 N/mm ²
DIN 53375-72	μ_s, μ_k		v:25 cm/s p:0,01N/mm ²
FT 51-107-71	μ_k	Dönen disk düzlem üzerinde	v:63 cm/s P:1 N
USSR 11629-65	μ_k	Plastikler çelik düzlem Üzerinde	v:30 cm/s p:0,3 N/mm ²

4.2 Polimerlerin Aşınma Mekanizmaları

Bir konstrüksiyon veya makina yahut teknik bir yapıt, bize veya başka bir makinaya yapması gereken görevi tam yapamıyor veya hiç yapamıyorsa bir hasar

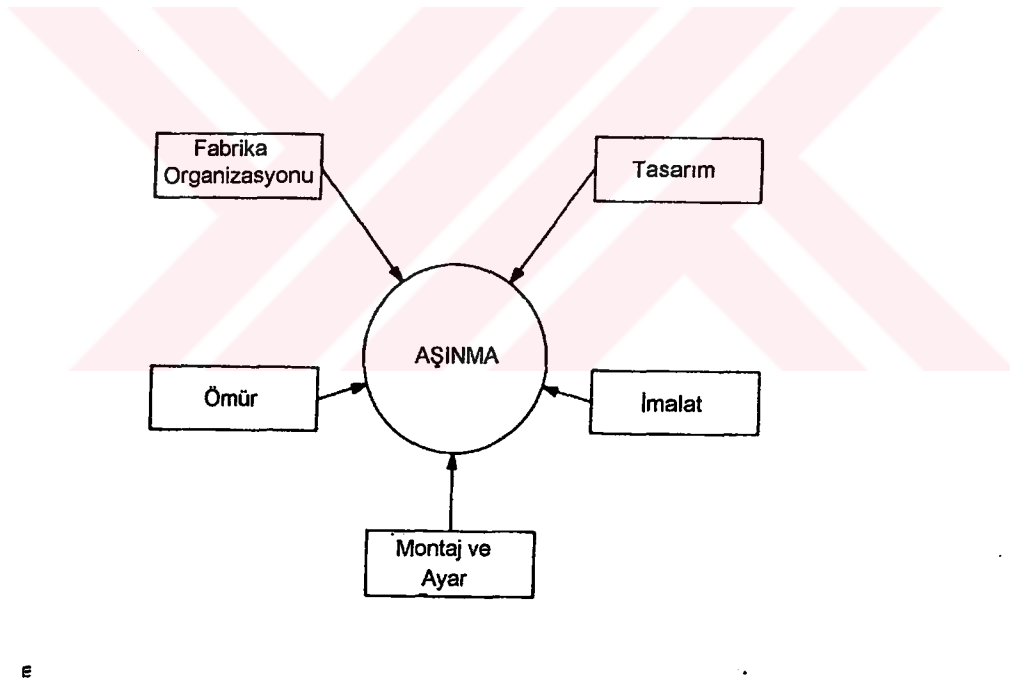


Şekil .4.3. Malzemelerde hasar meydana getiren mekanizmalar.

var demektir. Sözü geçen hasarın kısa bir zaman sonra meydana gelebileceğine dair işaretler dahi bazı hallerde hasar olarak kabul edilebilir. Şekil 4.3 de gösterildiği

gibi bir makinanın veya elamanın kullanılamaz hale gelmesi plastik deformasyon, çatlakların ilerlemesi, korozyon ve aşınma hasarlarından dolayı meydana gelebilir. Aşınma mekanizmaları esasen elemanların yüzeylerine hasar verir. Sürtünme ve aşınma titreşim, gürültü, ısınma, boyutsal değişimler ve aşınma ürünlerine sebep olabilir. Bu ise elemanın istenen fonksiyonunu kaybetmesi ve tekrar kullanılamayacak derecede hasara uğramasıyla sonuçlanabilir.

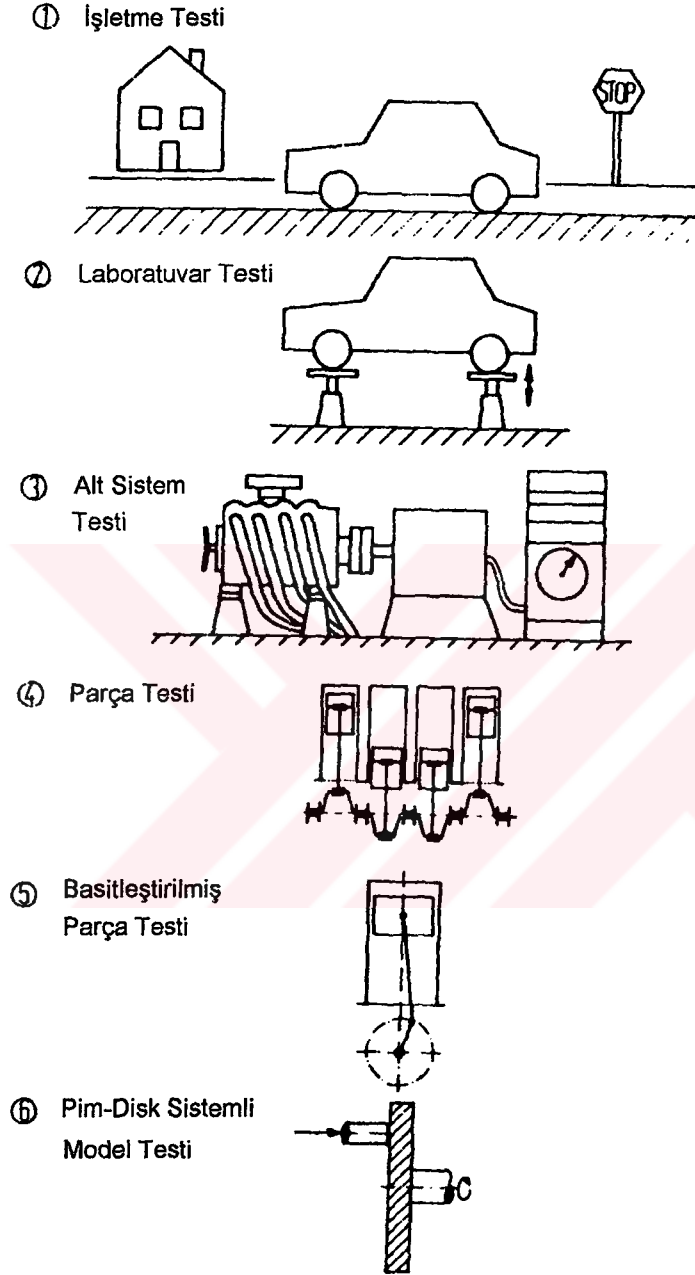
Sürtünme, aşınma, yağlama konularını ve bunlara bağlı olayları inceleyen bilim dalına triboloji veya triboteknik adı verilir. Dünya çapında yapılmış olan istatistiklere göre makina elemanlarının %70'inin işe yaramaz hale gelmesinin nedeni aşınmadır. Ayrıca sürtünme sonucu meydana gelen enerji kayıpları da büyük değerlere ulaşmaktadır. Almanya' da yayınlanan bir rapora göre sürtünme ve aşınma kayıpları yaklaşık gayri safi milli hasılanın %4,5'una ulaşmıştır. Aşınmanın neden olduğu ekonomik kayıplar iyi bir organizasyon, uygun konstrüksiyon, üretim, montaj ve makinalarının ömrünün optimizasyonuna bağlı olarak azaltılabilir (Şekil 4.4).



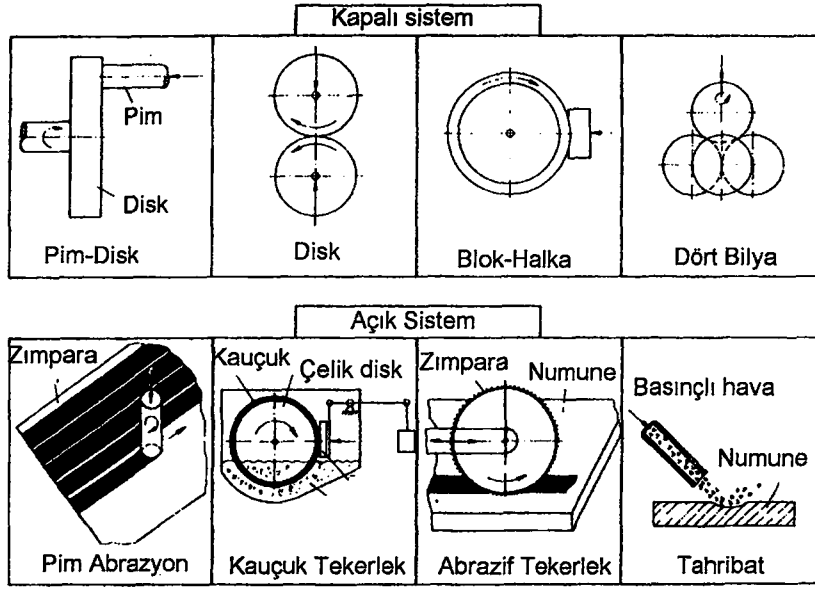
Şekil .4.4. Aşınmanın yapısına etki eden faktörler.

Sürtünme ve aşınma kendine özgü malzeme özellikleri değildir, mühendislik sisteminin (tribosistem) karakteristikleridir. Tribosistemin parametrelerine bağlı olarak farklı aşınma mekanizmaları meydana gelebilir Mekanik testlerin aksine aşınma testleri için genel standartlara ulaşılamamıştır, fakat laboratuvarlarda belirli

sayıdaki teknikler geniş uygulama alanı bulmuştur. Şekil 4.5'de farklı tipteki tribolojik testlerin sınıflandırılması ve Şekil 4.6' da ise model testlerin tipleri gösterilmiştir.



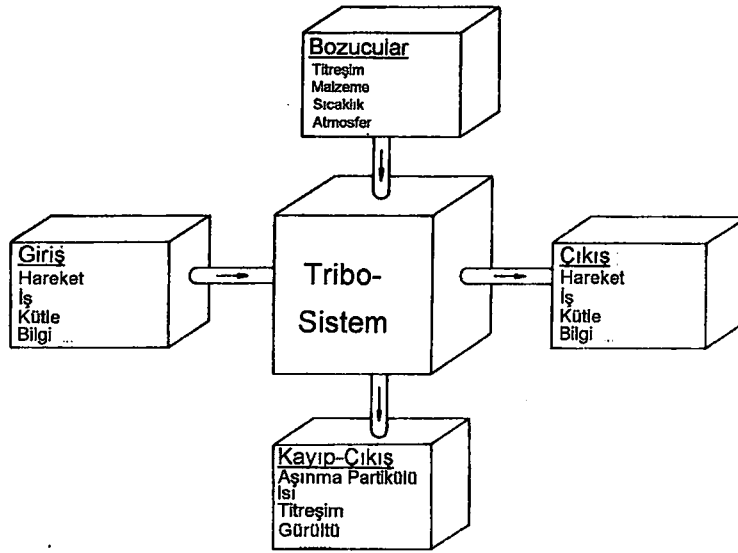
Şekil 4.5. Farklı tipteki tribolojik testlerin sınıflandırılması.



Şekil 4.6. Farklı tipteki model testleri: a)Kapalı sistemler, b)Açık sistemler.

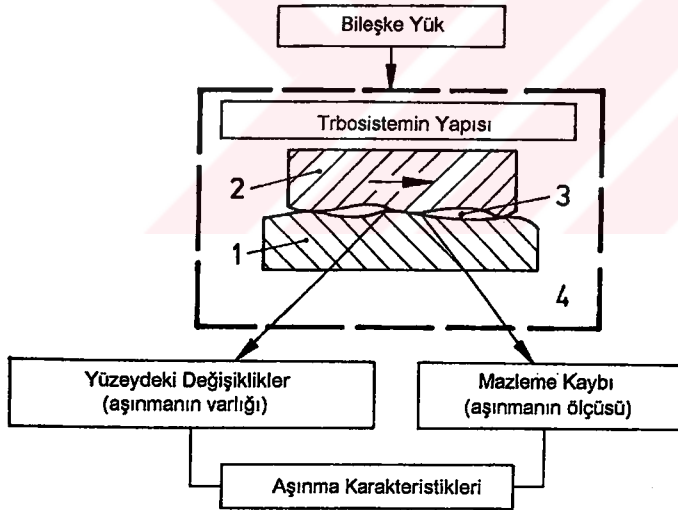
Çok sayıdaki test tekniklerinin oluşu pratikte çok çeşitli aşınma sistemlerinin bulunmasındandır. Benzer tekniklerin kullanılsa bile, farklı laboratuvarlarda farklı araştırmacıların elde ettiği sonuçları niteliksel bir yol ile karşılaştırmak en iyi çözüm olarak karşımıza çıkmaktadır. Hemen hemen her zaman karşılaştığımız farklı sonuçlar deney metotlarındaki deney numunelerinin boyut ve geometri farkları, çevre şartlarının değişik olması gibi parametrelerdendir. Bu yüzden deney sonuçları verilirken deney koşullarının mümkün olduğu kadar net olarak belirtilmesi çok önemlidir. Laboratuvardaki test sonuçlarının uygulamada kullanılabilmesi için seçilen koşulların pratikteki şartlarla benzerlik göstermesi gereklidir.

Şekil 4.7' de tribosistemin genel olarak fonksiyonel tanımlaması yapılmıştır. Giriş ve çıkış değerleri arasındaki ilişki tribosistemin teknik fonksiyonu olarak düşünülebilir.



Şekil 4.7. Tribosistemin giriş-çıkış değerleri.

Şekil 4.8. de DIN 50320 ye göre tribolojik bir sistem tanımlanmıştır [90].



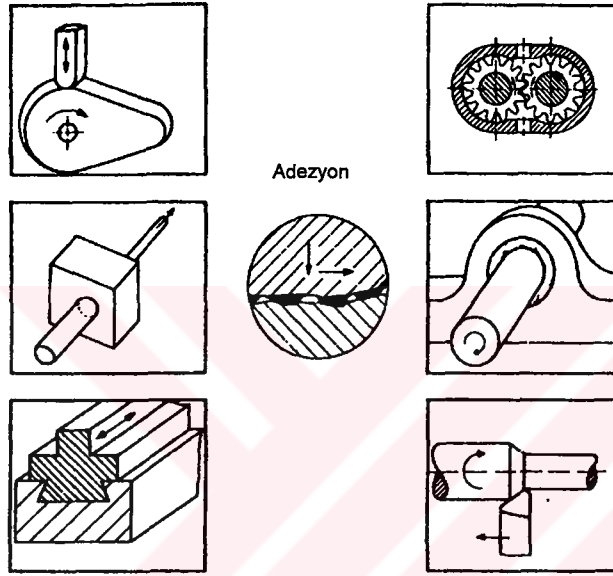
Şekil 4.8. Tribosistem elemanlarının şematik gösterimi .

Sistem genellikle dört elemandan meydana gelmektedir.

- 1.Ana cisim
- 2.Karşı cisim
- 3.Ara yüzey
- 4.Çevre

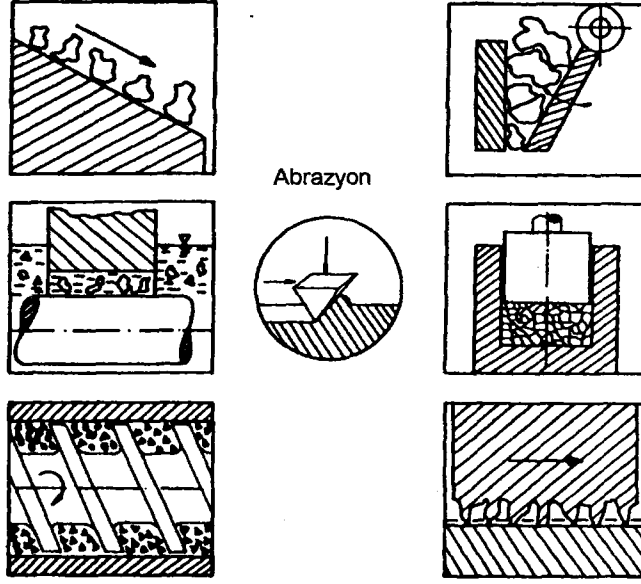
Aşınma, birbirine nazaran hareket eden temas halindeki yüzeylerde ilerleyen malzeme kaybı ve yüzeylerin bozulması ile meydana gelir. Aşınma türlerini tanımlamak için literatürde çok farklı terimler kullanılmaktadır. En genel olarak aşınma türleri:

1. Adheziv ve transfer aşınma (kayma aşınması): Yüzeyler arasında temas bölgesinde hiçbir aşındırıcının bulunmadığı durumda meydana gelen aşınmadır (Şekil 4.9).

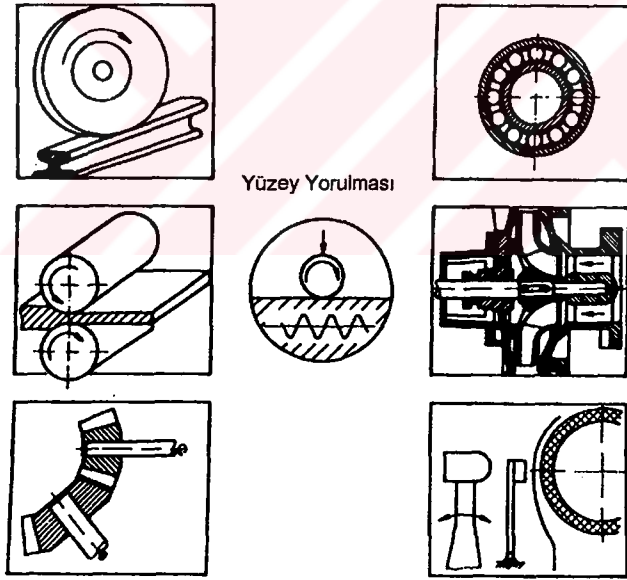


Şekil .4.9. Adheziv aşınmaya neden olabilecek tribosistemler.

2. Abraziv yada kesme aşınması: Polimerin temasta bulunduğu sert karşı yüzeyde sivri pürüz tepeciklerinin bulunması polimerin abrazyona uğramasına ve yırtılarak kopmasına sebep olur (Şekil 4.10).
3. Yorulma aşınması: Eğer karşı yüzeyde sivri pürüz tepecikleri yerine dalgalı bir yüzey yapısı hakimse polimer yüzeyi tekrar eden deformasyonlara maruz kalır ve bunun sonucunda yorulma hasarı oluşur (Şekil 4.11).
4. Termal aşınma
5. Korozyon aşınması
6. Diğerleri



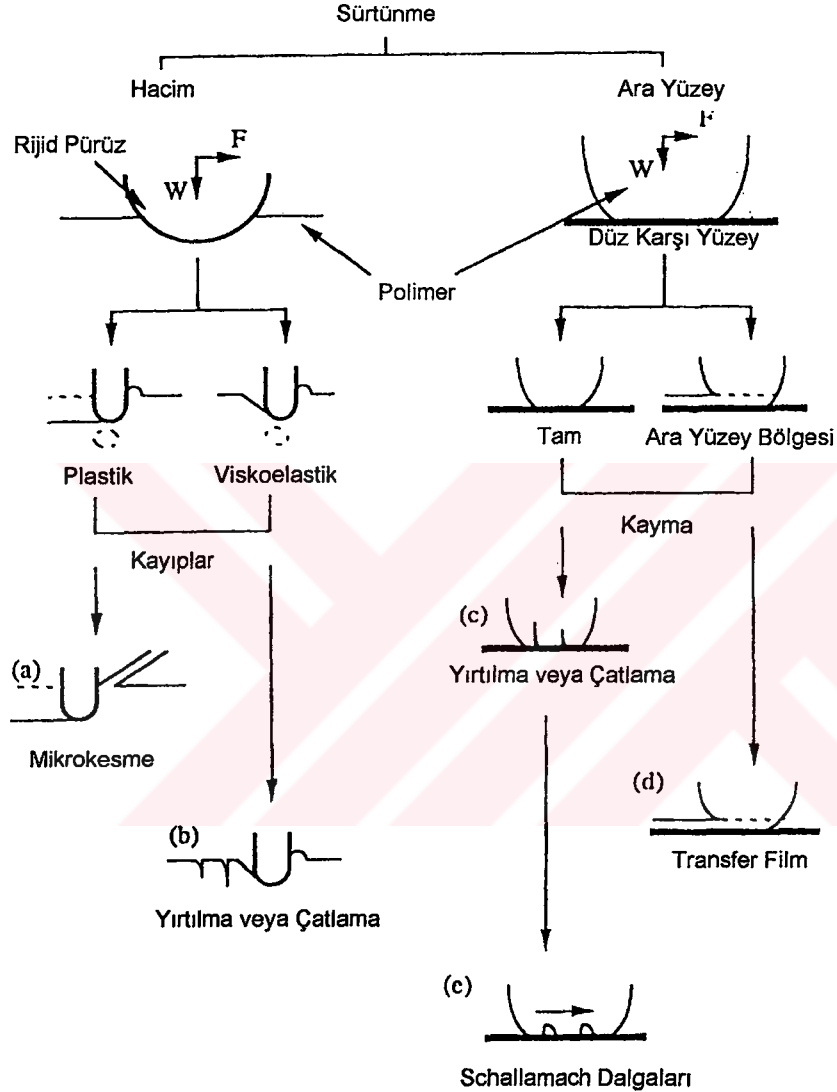
Şekil 4.10. Abrasiv aşınmaya neden olabilecek tribosistemler.



Şekil 4.11. Yorulma aşınmasına neden olabilecek tribosistemler.

olarak sınıflandırılabilir. Son yıllarda polimerlerin aşınması koheziv ve ara yüzey aşınması olmak üzere iki sınıfa ayrılarak ta incelenmiştir [32]. Koheziv aşınma ara yüzeydeki nispeten büyük hacim hareketlerinden meydana gelmektedir. Polimerlerin

koheziv mukavemet değerleri ile kontrol edilen abraziv ve yorulma aşınması bu gruba girer. Ara yüzey aşınması daha ince bölgelerde meydana gelir, klasik adheziv aşınması da bu gruba girer. Şekil 4.12'de polimer aşınması bu yeni modele göre şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Polimer aşınmasının şematik gösterimi.

Genel olarak aşınma, dış etkiler altında, temas yüzeylerinde oluşan fiziksel ve kimyasal değişimlerin sonucudur. Polimer malzemelerde, dış etkilerin, fiziksel ve kimyasal değişikliklerin çokluğu nedeniyle, pratikte bir aşınma hali değil birçok aşınma hali söz konusudur yani çoğu zaman aşınma mekanizmaları üst üste gelir. Polimerlerin belirli bir aşınma durumundaki tepkileri fiziksel, kimyasal ve mekanik

özelliklerine bağlı ve çok dinamikdir. Aşınmayı etkileyen temel parametreler kayma hızı, yüzey basıncı, sürtünme katsayısı, yüzeyin yapısı, ergime noktası, ısı iletkenlik, elastisite modülü, malzemenin mukavemeti ve yorulma dayanımı, verilen bir tribolojik durumda plastiğin olası davranışı hakkında bir ize sahiptir [91].

4.3. Transfer Filmi

Kuru sürtünmeli polimer esaslı malzemelerin kayma hareketi sırasında aşınma mekanizması, karşı yüzeyin pratik olarak çok düzgün ve kayma hızlarının düşük olması sebebi ile adeziv karakterdedir. Polimer ve karşı yüzey arasında bir yağlayıcının bulunması durumunda, aşınma miktarında kuru hale göre gözlenen çok büyük miktardaki azalmalar bu görüşü doğrulamaktadır. Polimer malzemenin, çelik karşı yüzeye sıvanması POM, PTFE ve Poliamid gibi saf polimerlerde çok karşılaşılan bir durumdur.

Polimer esaslı malzemelerde aşınma miktarı, kayma hızı, uygulanan kuvvet ve sıcaklık ile oldukça önemli miktarda değişir. Polimer-metal teması durumunda polimer, metal karşı yüzeye monomoleküler bir film oluşturarak sıvanır. Bunun sebebi polimer malzemedeki molekülleri bir arada tutan koheziv bağların temas bölgesindeki adeziv bağdan daha zayıf olmasıdır. Polimer malzemenin karşı yüzeye sıvanmasından sonra polimer/çelik teması yerine polimer/polimer temas durumu ortaya çıkmaktadır. Bu, hareketin devamında kinetik sürtünme katsayısında meydana gelen azalmayı da açıklamaktadır. Polimer malzeme ile temas halinde bulunan rijit karşı yüzeyin pürüzlülüğü arttırılırsa pürüzlülüğün belli bir sınır değerden büyük olması durumunda abraziv aşınma etkili olmaya başlar. Bu sınır değer farklı polimer malzemeler için bir çok parametreye bağlı olarak değişir. Polioksimetilen, poliamid 6, poliamid 66, politetrafloetilen ve yüksek yoğunluklu polietilen gibi malzemelerde yapılan çalışmalar sonucu 0,8...1 µm maksimum pürüz yüksekliği değerinden sonra abraziv aşınmanın etken olduğu gözlenmiştir [92,93].

5.DENEY NUMUNELERİ VE DENEYLER

5.1 Deney Numuneleri

Takdim edilen çalışmada poliamid 6 ve yüksek yoğunluklu polietilen polimer karışımları üç çeşit düzenleyici katkı ve katkısız olarak üretilmiştir. Düzenleyici katkı olarak maleik anhidrid aşıllı polimerler kullanılmıştır. Tribolojik çalışmalar MAgPP düzenleyici katkı karışımlarda yapılmıştır. Bu karışımlarda bakır oksit ve PTFE, inorganik ve organik dolgular ve cam elyafı takviyelerin tribolojik özellikleri üzerine etkileri de çalışılmıştır. Çalışmada kullanılan malzemelerin genel özellikleri ve nereden temin edildikleri Tablo 5.1 de verilmiştir.

Tablo 5.1. Kullanılan malzemeler.

Polimer	Kısaltma	Kaynak	Yoğunluk (kg/m ³)	Ergime Sıc. (°C)
Poliamid 6	PA6	AlliedSignal Plastics Capron 8200	1130	213
Yüksek Yoğunluklu Polietilen	HDPE	Dow Chemical DOW HDPE 30360M	960	137
Maleik Anhidrid Polipropilen	MAgPP	AlliedSignal Plastics A-C 597p	940	133
Maleik Anhidrid Polietilen	MAgPE	AlliedSignal Plastics A-C 573p	920	107
Maleik Anhidrid Stiren- Etilen/Bütillen-Stiren	MAgSEBS	Shell Kraton FG 1901X	<1000	-
Politetrafluoroetilen	PTFE	Dupont Teflon MP1000	2160	327
Cam Elyafı	GF	Wicks Aircraft Plain-woven E-glass	2500	-
Bakır oksit	CuO	Aldrich Chemical Copper(II) oxide	6300	-

Karışımlar %20, 40, 60 ve 80 farklı ağırlık oranlarında hazırlanmıştır. Karışımlara üç tip düzenleyici katkı (MAgPP, MAgPE ve MAgSEBS) %5 ağırlık

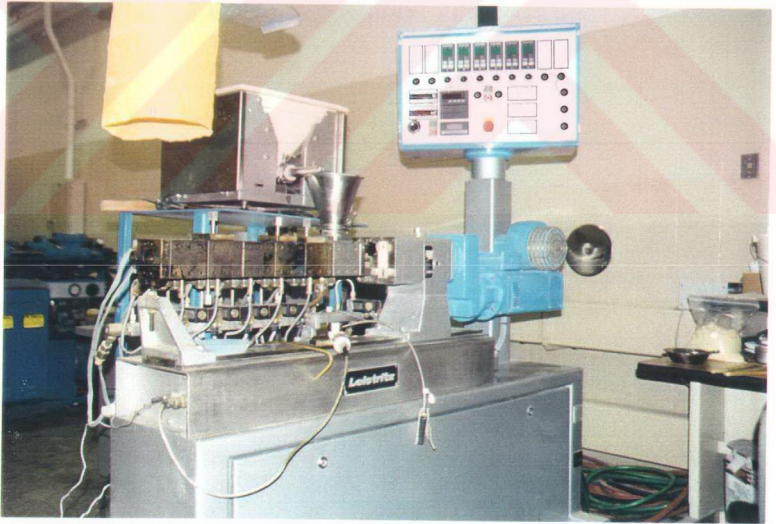
oranında ilave edilmiştir [85-88]. WHITE, J.L.'ın çalışmaları esas alınarak bu oranın PA6 ve HDPE ara yüzeyinde etkileşimi sağlamak için yeterli olduğu kanaatine varılmıştır. Bu düzenleyici katkıların karışımların morfolojik, termal ve mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Katkıların ve takviyelerin oranları ile tribolojik deney şartları belirlenirken BAHADUR, S. ve arkadaşlarının çalışmaları referans alınmıştır. İncelenen karışım sistemleri Tablo 5.2. de listelenmiştir. Tribolojik deneylerde MAgPP düzenleyici katkılı %60 PA6- %40 HDPE ve %80 PA6- %20 HDPE polimer karışımları kullanılmıştır. Bu karışımlara dolgu olarak %5 ve 10 ağırlık oranında PTFE ile %10 PTFE+%30 hacim oranında CuO katılarak aşınma ve sürtünme karakteristiklerine etkisi incelenmiştir. %30 hacim oranında CuO in karşılığı %69 ağırlık oranına eşittir. Takdim edilen çalışmada bütün karışım oranları, % 30 CuO hacim oranı hariç, ağırlık olarak verilmiştir. Karışımlar aynı zamanda %5,10 ve 15 ağırlık oranında cam elyafı takviye ile güçlendirilerek, bu takviyenin aşınma, sürtünme ve mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir. Elyaf 17 µm çapında ve 6 mm uzunluğundadır.

Tablo 5.2. İncelenen karışım sistemleri.

Sistem		Karışım Oranları	(% Ağırlık)	
PA6/HDPE	80/20	60/40	40/60	20/80
PA6/HDPE/MAgPP	76/19/5	57/38/5	38/57/5	19/76/5
PA6/HDPE/MAgPE	76/19/5	57/38/5	38/57/5	19/76/5
PA6/HDPE/MAgSEBS	76/19/5	57/38/5	38/57/5	19/76/5
PA6/HDPE/MAgPP/PTFE	76/19/5/5-10	57/38/5/5-10		
PA6/HDPE/MAgPP/GF	76/19/5/5-10-15			
PA6/HDPE/MAgPP/PTFE +CuO	76/19/5/10+CuO	57/38/5/10+CuO		

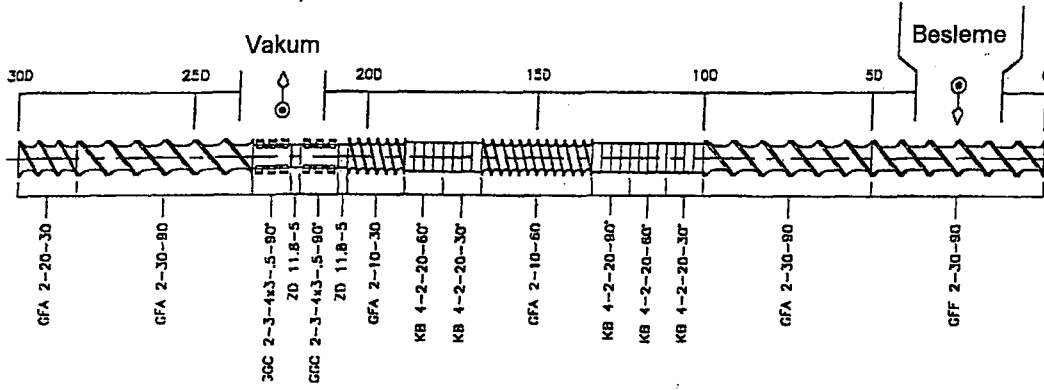
5.2 Deney Numunelerinin Hazırlanması

Kullanılan polimerler granül halinde ve yaklaşık olarak 5 mm çapındadırlar. Kullanılan bütün malzemeler nemin sebep olduğu, nem emme (absorbsiyon), plastikleşme (yumuşama) ve hidroliz (molekül bağlarının koptuğu yerde su molekülleri ilavesi) etkilerinden kaçınmak için 85 °C' da 48 saat süreyle sıcaklık kontrollü bir fırında kurutulmuştur. Karışımlar "Koch" marka havalı bir mikser



Şekil 5.1. Modüler iç içe geçmeli aynı yönde dönen ikiz vidalı ekstrüder.

kullanılarak karıştırılmıştır. Polimer karışımları "American Leistritz 18" marka modüler iç içe geçmeli aynı yönde dönen ikiz vidalı ekstrüder (modular intermeshing co-rotating twin screw extruder, Şekil 5.1.) kullanılarak harmanlanmıştır. Şekil 5.2. de granül malzemeyi parçalamak için yeterli kesme gerilmelerini sağlayan vidanın şematik resmi gösterilmiştir.



Şekil 5.2 Vidanın şematik resmi.

Ekstrüderin beş ayrı bölgesinde sıcaklık profili başlangıç besleme bölgesi olmak üzere 180, 235, 240, 245 ve 240 °C olarak sağlanmıştır, kafada sıcaklık 235 °C dur. Sıcaklık profili ± 2 °C hassasiyetle otomatik olarak kontrol edilmiştir. Vida hızı 80 d/dak dır. Bu değerler ekstrüderde uzun bir ön çalışma aşamasından sonra elde edilmişlerdir. Ekstrüder de besleme hızı 6 kg/saat dir. Ekstrüderden çıkan hamur halindeki karışım yaklaşık 3 mm çapında silindirik çubuk şeklindedir. Soğuk su havuzundan geçirilen çubuk kırıcıda granül haline getirilmiştir. Karışım örnekleri alınmadan önce başlangıçta ekstrüde edilen 1 kg malzeme kararlı çalışmanın sağlandığından ve yabancı maddelerin tasfiyesinden (vidaların temizliği için kullanılan maddeler, bir önceki farklı oranlardaki karışım v.b.) emin olmak için kullanılmamıştır. Ekstrüzyon işlemi sırasında düzenleyici katkı karışımlarda hamur malzeme ekstrüder kafasından yavaşça ve kolaylıkla çıkmıştır. Düzenleyici katkının kullanılmadığı durumlarda zaman zaman ekstrüderden çıkan malzemede süreksizlikler, incelme ve şişmeler görülmüştür.

Hazırlanan deney çubukları, çekme deneyi için ASTM D638, Izod darbe mukavemeti için ASTM D256 ya uygun olarak kırıcıda elde edilen granül halindeki karışımların BOY 30M vidalı enjeksiyon kalıplama makinasında enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiştir (Şekil 5.3.). Enjeksiyon kalıplama makinasında üç ayrı



Şekil 5.3. Vidalı enjeksiyon kalıplama makinası ve enjeksiyon kalıbı.

bölgede sıcaklık, başlangıç besleme bölgesi olmak üzere 215, 220 ve 240 °C ve memede ise 230 °C olarak sağlanmıştır. Kalıp ise 90 °C' a kadar ısıtılmıştır. Vida hızı 10 d/dak ve hidrolik sistemle sağlanan enjeksiyon basıncı 800 bar dır. Enjeksiyon, soğutma ve çıkarma süreleri sırasıyla 8, 30 ve 1,5 s olarak belirlenmiştir. Kullanılan enjeksiyon makinası basınç, sıcaklık ve zamanı kontrol eden, işlem zamanını ayarlayan, istatistik süreç kontrolüne imkan veren bilgisayar kontrollü ileri bir donanıma sahiptir. İşletme parametreleri kalıbı tam dolduracak, çapak meydana getirmeyecek, kalıplanmış ürünün kalıba yapışmasını önleyecek şekilde ön deneylerle belirlenmiştir. Kalıplanan parçalar gözle kontrol edilmiş hava kabarcığı görülenler kullanılmamıştır. Kararlı çalışmanın sağlandığından emin olmak için basılan ilk ürünler değerlendirilmeye alınmamıştır.

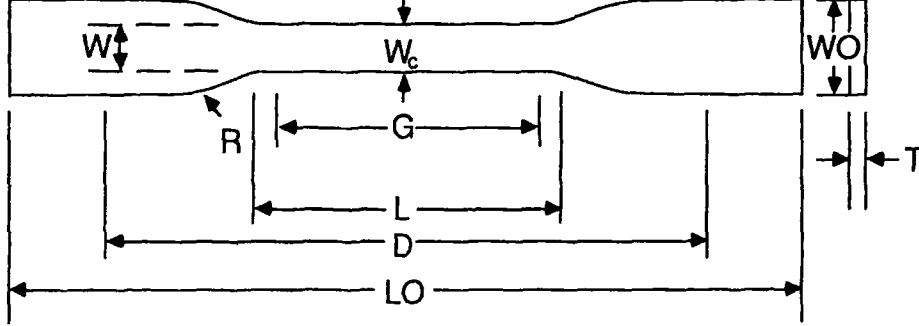
Sertlik ölçmeleri için yukarıdaki deneylerde hazırlanan dikdörtgen kesitli çubuklar kullanılmıştır. Skala olarak Rockwell-R seçilmiştir. Sürtünme ve aşınma testleri için 6 mm çapında ve 18 mm uzunluğundaki silindirik parçalar enjeksiyon kalıplamada yolluklardan kesilerek elde edilmişlerdir. Sürtünme ve aşınma testleri duran pimin dönen çelik diskle temasta olduğu bir dörtlü pim-disk makinası kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.3. Deneyler:

Polimer malzemelerde de diğer pek çok malzemede olduğu gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerin belirlenmesi için çok sayıda standart deney uygulanmaktadır. Bu deneyler sayesinde, üreticiler, araştırmacılar ve kullanıcılar söz konusu polimer malzemelerin ne olduğunu ortak bir dille anlamakta ve aralarındaki ilişkileri düzenlemektedirler. Kullanılan deney sistemleri esnek bir yapıya sahip olup geliştirilmeye ve değiştirilmeye açıktır. Deney sonuçlarının doğruluğu, deneyin yapıldığı laboratuvarın sıcaklığı, nem oranı, deney örneklerinin hazırlanış yöntemi ve şekli v.b. parametrelerden etkilendiğinden standart deneylerde bu hususların bir esasa bağlanması zorunlu olmaktadır. Bu nedenle uygulanan yöntemlerde etkili parametreler her zaman göz önüne alınmıştır [1].

Takdim edilen çalışmada karışımların mekanik özelliklerinin incelenmesinde, PA6-HDPE polimer karışımları, maleik anhidrid türü düzenleyici katkı ve katkısız, Tablo 5.2 de verilen farklı oranlarda üretilerek kullanılmıştır. Çekme deneyi , izod darbe mukavemeti deneyi ve sertlik deneyleri için bu karışımlardan üretilen standart çubuklar kullanılmıştır.

Çekme deneyi için hazırlanan deney çubuğu ASTM D638, tip 1 Şekil 5.4' de gösterilmiştir. Bu deneyin diğer standartlardaki numaraları ISO 1184, DIN 53455, BS 2782, TS 90 dır.

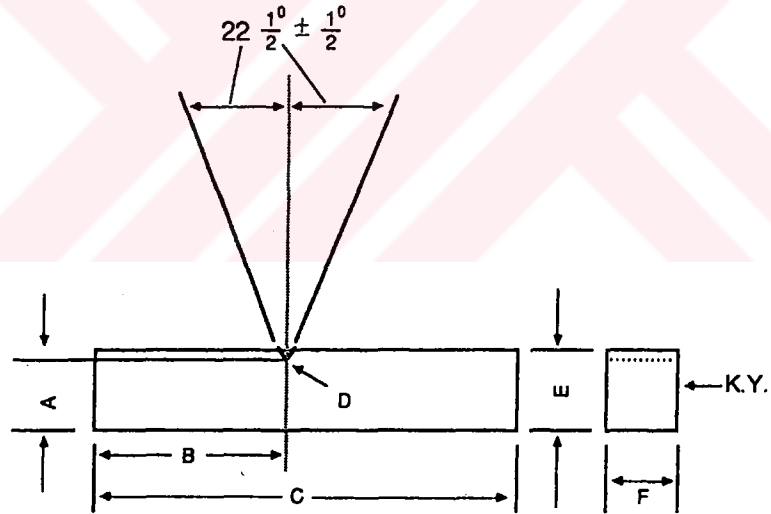
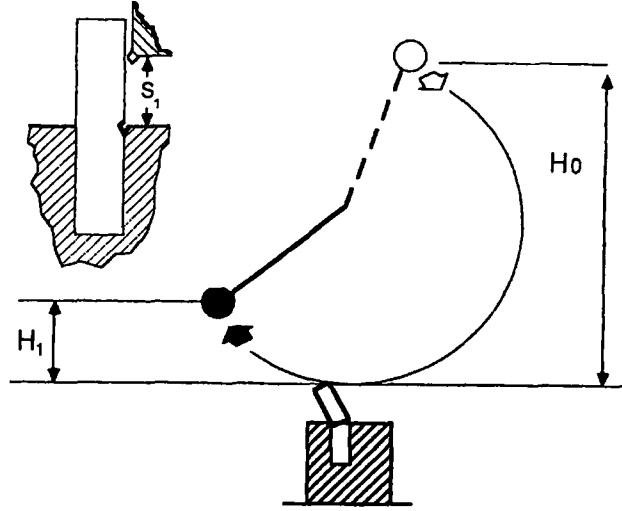


Tip1	mm
W	13
L	57
WO	19
LO	165
G	50
D	115
R	76
T	3

Şekil 5.4. Çekme özelliklerinin tayini için hazırlanan deney çubuğu (ASTM D638, tip1)

Deney çubuklarının her iki ucu deney makinasının çeneleri arasına sıkıştırılmış ve çekme hızı 5 mm/dak sabit olarak uygulanmıştır. Bu arada bir kuvvet transdüseri ve uzamaölçer (ekstensometre) ile uygulanan yük ve uzama birlikte kaydedilmiştir. Deneylerin tekrar edilebilirliğine ve çıkan sonuçların uyumuna bağlı olarak 5 ile 10 arasında deney çubuğu test edilmiştir. Bütün deneyler standartta öngörüldüğü gibi atmosfer şartlarının kontrol edildiği bir ortamda 23 ± 2 °C sıcaklık ve 50 ± 5 izafi nem koşullarında yapılmıştır. Deney çubukları deneylerden önce 40 saat bu koşullarda muhafaza edilmiştir. Çekme hızının çekme deneyinin üzerine etkisini görmek için bir seri deney yapılmış, sonuçta 5 mm/dak çekme hızı seçilmiştir.

İzod darbe deneyi için hazırlanan deney çubuğu ASTM D256 Şekil 5.5'de gösterilmiştir. Bu deneyin diğer standartlardaki numaraları ISO 180, DIN 53447, BS 2782 ve TS 1005 dir.



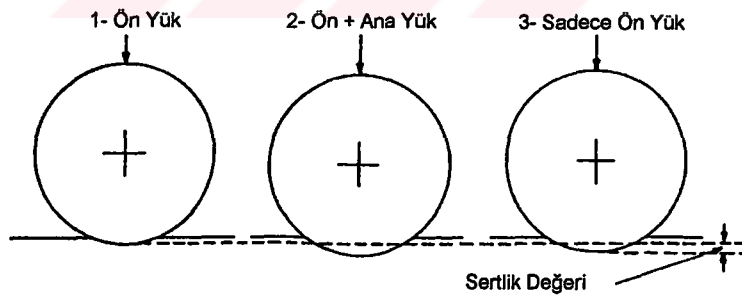
	mm
A	10,2
B	32
C	64
D	0,25R
E	12,7
F	3

K.Y.:Enjeksiyon kalıplamada malzeme akış yönü

Şekil .5.5. Izod darbe mukavemeti için deney aparatı ve deney çubuğu.

Deney çubuğunun ince yüzündeki çentik talaş alınarak açılmıştır. Çentik kısmı sarkaç koluna dönük olacak şekilde deney çubuğu deney aletinin alt kısmındaki yuvasına dikine yerleştirilerek sıkıştırılmıştır. Sarkaç kolunun yükseldiği miktardan hesaplanan darbe enerjisinin çentik genişliğine bölünmesiyle malzemenin darbe dayanımı ölçülmüştür. Deneyler yukarıda anlatılan çekme deneyi ile aynı koşullarda ve aynı sayıda numune için gerçekleştirilmiştir.

Rockwell sertlik deneyi R skala değerleri ASTM D785-B (DIN 53456, BS 2782, TS 1326) için daha önceki deneyler için hazırlanan çubuklar kullanılmıştır. İlgili literatürde kullanılan polimerler için farklı sertlik skalaları kullanılmıştır, polietilenler için Shore D, Rockwell R, bilya basma sertliği (ball indentation hardness), Barcol sertliği, poliamidler için Rockwell M, Rockwell R v.b. Takdim edilen çalışmada bir kıyaslama yapılabilmesi için Rockwell R skala değeri seçilmiştir. Rockwell R skalası için ön yük 10 kg, ana yük 60 kg ve çelik bilya çapı 12,7 mm (1/2 inç) olarak standartlara uygun değerler kullanılmıştır ve B prosedürü uygulanmıştır. Ön yük uygulanıp referans nokta elde edildikten sonra ana yük polimer yüzeyine uygulanmakta ve 15 saniye beklenmektedir, 15 saniyenin sonunda ana yük kaldırılmakta ve ön yük 15 saniye daha beklendikten sonra çelik bilyanın polimer yüzeyine açtığı iz kaydedilmektedir. Çevre koşulları daha önceki deneylerle aynıdır. Burada standardın ön gördüğü şekilde en az 5 deney yapılmıştır. Şekil 5.6' da Rockwell R sertlik deneyinin nasıl gerçekleştirildiği şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.6. Rockwell-R sertlik deneyinin uygulanışı.

Düzenleyici katkısız ve katkılı karışımların faz morfolojileri için JEOL yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscope, SEM) kullanılmıştır. Enjeksiyon kalıptan elde edilen karışım parçaları sıvı nitrojen banyosunda kırılmış ve elde edilen kırılma yüzeyleri altın-paladyum alaşımı ile kaplanmıştır. Farklı numune hazırlama yöntemleri olmasına rağmen incelenen literatürle mukayese için bu yöntem tercih edilmiştir. İncelenen kırılma yüzeylerinin farklı çözünürlüklerde mikrofotografı çekilmiştir.

Düzenleyici katkısız ve katkılı karışımların termal özelliklerinin incelenmesinde alınan çok küçük parçacıklar ile Du Pont diferansiyel taramalı kalorimetre (differential scanning calorimetry) kullanılarak, 20°C/dak ısıtma hızında ve hava ortamında karışımların ergime sıcaklıkları gözlemlenmiştir.

Takdim edilen çalışmada karışımların tribolojik özellikleri incelenirken PA6-HDPE polimer karışımları MAgPP düzenleyici katkılı ve katkısız olarak Tablo 5.2' de verilen farklı oranlarda üretilerek incelenmiştir. Yine çeşitli dolgu ve takviyelerin etkisi de bu karışımlar esas alınarak incelenmiştir. Takdim edilen çalışmada tribolojik deneylerde kontrol edilen parametreler

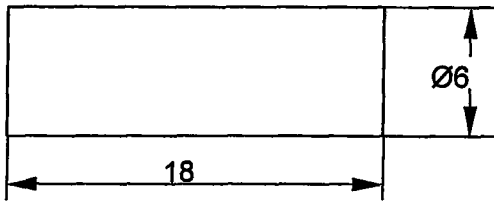
1. Temas yükü
2. Kayma hızı
3. Kayma mesafesi veya deney süresi
4. Polimer malzeme
5. Karşı yüzey topografyası
6. Ortam sıcaklığı ve nem

ölçülen değerler:

1. Aşınma miktarı ve aşınma oranı (Hacim/Yük X Mesafe;(mm³/Nm))
2. Sürtünme kuvveti veya sürtünme katsayısı
3. Normal kuvvet
4. Kayma hızı
5. Kayma mesafesi
6. Karşı yüzey topografyası
7. Ara yüzeydeki sıcaklık artışı

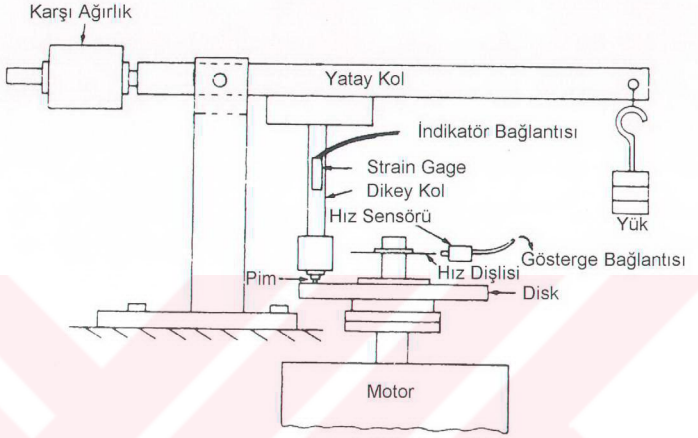
olarak verilebilir.

Daha öncede belirtildiği gibi sürtünme ve aşınma testleri için 6 mm çapında ve 18 mm uzunluğundaki silindirik parçalar enjeksiyon kalıplamada yolluklardan kesilerek elde edilmişlerdir, Şekil 5.7.



Şekil 5.7. Polimer pim ve boyutları.

Sürtünme ve aşınma testleri duran pim dönen çelik diskle temasta olduğu pim-disk makinası kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney tesisi paralel çalışan 4 adet pim-disk sisteminden oluşmaktadır. Şekil 5.8.' de kullanılan pim-disk sistemi gösterilmiştir.



Şekil 5.8. Pim-disk sistemi.

Pimlerin tribolojik testlerde kullanılan yüzleri 600 numaralı SiC zımpara kağıdı ile kesme işleminden sonra düz bir yüzey elde etmek için taşlama tezgahında aşındırılmıştır. Dairesel kesitli polimer pimler yuvaya söküp takılma işleminde hep aynı konumda yerleştirebilmek üzere markalanmışlardır. Deney numunelerinin çelik karşı yüzeyle temasının tam olarak sağlanması için başlangıçta alıştırma işlemi uygulanmıştır.

Çelik karşı yüzey sertleştirilmiş AISI 02 takım çeliği (%0,90 C, %1,6 Mn) kullanılarak yapılmıştır. Dönen çelik disklerin çapı 75 mm, kalınlıkları ise 5 mm' dir. Rockwell-C 58 değerine sertleştirilmiş ve taşlanmışlardır. Bunu takip eden işlemde ise 320 No.lı SiC zımpara kağıdı ile ortalama yüzey pürüzlülüğü $R_a=0,10-0,11 \mu m$ yüzey pürüzlülüğünü vermek üzere parlatılmışlardır. Deneylerde pim çelik yüzeyin 65 mm çapına gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Taşlanmış çelik yüzeylerde diğer yüzey pürüzlülüğü parametrelerinin incelenmesine gerek duyulmamıştır.

Tribolojik deneyler herhangi bir yağlayıcı kullanılmadan teknik olarak kuru ve sıcaklık ve nemin kontrol edildiği (23 ± 2 °C sıcaklıkta ve % 50±5 izafi nem) laboratuvar şartlarında yapılmıştır. Normal yük 19,6 N (0,64 MPa nominal basınç), 1 m/s kayma hızı (294 d/dak) ve kayma mesafesi olarak yaklaşık 36 km veya kayma süresi 10 saat olarak ilgili literatür incelenerek tespit edilmiştir. Şekil 5.8' den görüleceği üzere gerekli yükü sağlamak için asılan ağırlık, ağırlığın mafsala olan mesafesi pimi taşıyan kolun uzaklığının üç katı olduğundan 500 gr olarak belirlenmiştir. Çelik disk üzerinde temas çapı 65 mm olarak sağlanmıştır, 294 d/dak devir sayısı ile kayma hızı 1 m/s olarak elde edilmiştir.

Aşınma miktarının hacimsel ölçümü için deneylere Tablo 5.3' de gösterilen uygun zamanlarda ara verilmiş ve pimin ağırlığı üzerindeki aşınma partikülleri pim yüzeyinden özel kağıt kullanılarak uzaklaştırılarak 0,0001 gr hassasiyetindeki dijital bir terazi ile tartılmıştır. Karışımların yoğunluğu

$$\rho_{KAR} = \frac{A}{100} \rho_{PA} + \frac{B}{100} \rho_{HDPE} + \frac{C}{100} \rho_x \quad (5.1.)$$

eşitliği ile hesaplanmıştır. Burada A, B, C karışımı oluşturan elemanların ağırlık yüzdeleridir. Örneğin düzenleyici katkısız %80 PA6- %20 HDPE karışımın yoğunluğu yukarıdaki denkleme göre Tablo 5.1. deki değerler kullanılarak

$$\rho_{KAR} = \frac{80}{100} 1130 + \frac{20}{100} 960 = 1096 \text{ kg/m}^3$$

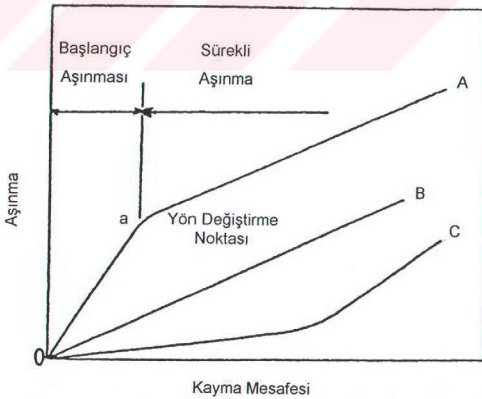
olarak hesaplanmıştır. Çeşitli karışımların mekanik deneyler için üretilen parçaları belirli hacimlerde kesilmiş ve hassas terazide tartılarak bulunan yoğunluk değerleri

kontrol edilmiştir, virgülden sonra üçüncü haneye kadar benzerlik karışımların homojenliğinin bir göstergesi olarak elde edilmiştir.

Tablo 5.3. Deneylerde ölçüm noktaları.

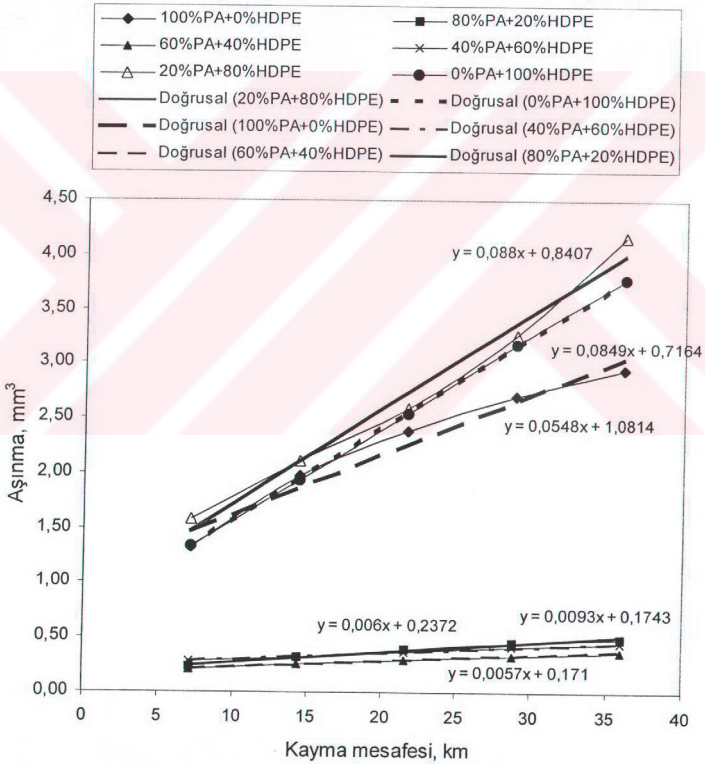
Ölçüm No.	Kayma mesafesi (km)	Zaman (saat)
1	0	0
2	1,8	½
3	3,6	1
4	7,2	2
5	14,4	4
6	21,6	6
7	28,8	8
8	36,6	10

Polimer malzemelerin tribolojik özelliklerinin incelendiği çalışmalarda aşınma miktarı ve kayma mesafesi arasında Şekil 5.9' da gösterilen tipik eğriler görülmektedir. Takdim edilen çalışmada daha sonra verilecek diyagramlarda görüleceği üzere **A** eğrisine benzer eğriler elde edilmiştir. Dikkat edilirse bu eğri iki kısımdan meydana gelmektedir. **a** eğrinin yön değiştirme noktasını (deflection point) göstermektedir.



Şekil 5.9. Aşınma miktarı ve kayma mesafesi arasındaki karakteristik eğriler [4].

Eğrinin ilk kısmı ilk çalışma aşınmasını (başlangıç aşınmasını,alışma aşınması, initial wear), ikinci kısmı esas çalışma aşınmasını (sürekli aşınmayı, kararlı aşınmayı, steady-state wear).gösterir. Aşınma oranları ise aşınma bölgelerine göre ayrı ayrı hesap edilir. Başlangıç aşınma oranı W_1 , sürekli aşınma oranı W_2 olarak düşünülürse W_1/W_2 genellikle birden büyüktür. Aşınma oranlarından bahsedilirken aksi belirtilmediği sürece sürekli aşınma bölgesinin oranı anlaşılmalıdır. Aşınma oranları regresyon metodu ile yani eğriyi oluşturan o noktalardan geçen doğrunun teşkil edilmesi ve o doğrunun eğiminin uygulanan yüke bölünmesiyle elde edilir. Örnek olarak Şekil 5.10' da düzenleyici katkısız çeşitli oranlardaki PA6- HDPE polimer karışımlarının aşınma eğrilerinde sürekli aşınma bölgesinde metodun nasıl uygulandığı gösterilmiştir.



Şekil 5.10. Aşınma oranının regresyon metodu ile hesaplanması.

Örnek olarak düzenleyici katkısız %80 PA6- %20 HDPE karışımın aşınma oranı

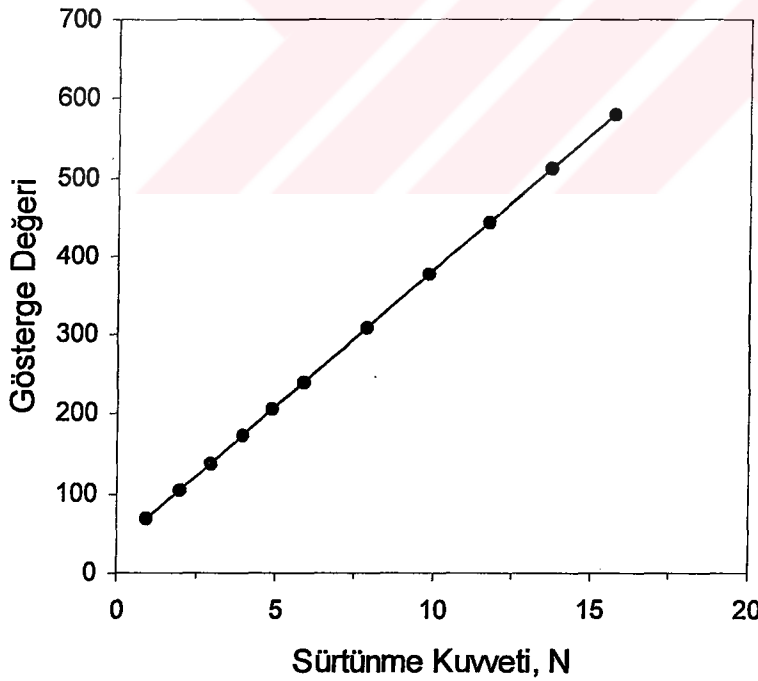
$$W = \frac{\text{Eğim}}{\text{Yük} \times 1000} \quad (5.2)$$

eşitliğinden

$$W = \frac{0,088}{19,6 \times 1000} = 4,49 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 / \text{Nm}$$

olarak nasıl hesaplandığı gösterilmiştir.

Ara yüzeydeki sıcaklık artışı pim-disk yüzeyine ölçülebilecek en yakın mesafe olan 5 mm den optik termometre ile ölçülmüştür. Sürtünme kuvveti pimi taşıyan dikey kola bağlanan yarım köprü strain-gauge bağlantısı ile ölçülmüştür. On kanallı bir gösterge ünitesi (indicator) ile sürtünme kuvveti sürekli olarak gözlenmiştir. Sürtünme kuvveti ölçümü için kullanılan strain-gauge' ler makara sistemi kullanılarak bilenen ağırlıklarla kalibre edilmişlerdir. Asılan her bir ağırlık değerine karşılık göstergede ölçülen birim uzama değerleri ile kalibrasyon diyagramı çizilmiştir, Şekil 5.11' de sürtünme kuvveti ölçümünde elde edilen hassasiyet görülmektedir.



Şekil 5.11. Sürtünme kuvveti kalibrasyon eğrisi.

Sürtünme katsayısı ölçülen sürtünme kuvvetinin uygulanan normal yüke bölünmesiyle elde edilmiştir.

Diskler her ölçümde optik mikroskopla incelenmiş, transfer film oluşumu araştırılmıştır. Her deneyin sonunda optik mikrofotograflar çekilirken aşınma partikülleri disk yüzeyinden yumuşak bir fırça ile uzaklaştırılmışlardır. Her diskte deneyin sonunda yüzey pürüzlülüğü parametreleri kontrol edilmiştir. Her deneyin sonunda çelik diskler izopropil alkol ile temizlenmiş ve aynı şekilde 320 numaralı SiC zımpara kağıdı ile parlatılmışlardır.

Her testten önce pim ve disk yüzeyleri aseton ve metanol emdirilmiş yumuşak, tüy bırakmayan özel bir kağıt peçete kullanılarak temizlenmiş ve nemi alınmış basınçlı hava ile kurutulmuştur. Deneylerde her nokta için en az 3 test, her test için 2 ölçüm yapılmıştır, deney sonuçlarında ortalama değerler alınarak grafikler çizilmiştir. Pim tekrar yerine takılırken bir önceki deneye başlama pozisyonu pimin markalanması ile aynen sağlanmıştır. Bir numune için yapılan deneylerde sürtünme katsayısı ölçümleri $\pm\%10$ ve aşınma ölçümleri $\pm\%20$ lik değişim aralığı içinde kalmıştır.

6. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

6.1. Deney Sonuçları

Bu bölümde daha önce 5. bölümde anlatılan deneylere ait PA6-HDPE polimer karışımlarının faz yapısı ve termal özellikleri, ikinci olarak mekanik özellikler ve son olarak da sürtünme ve aşınma özellikleri ile ilgili sonuçlar verilmektedir.

6.1.1. Karışımların Yapısı

PA6 ve HDPE polimerlerin harmanlanması termodinamik olarak uygun olmayan iki fazlı bir sisteme yol açar. Düzenleyici katkı olarak maleik anhidrid (MAH) aşılı MAgPP, MAgPE ve MAgSEBS kopolimerleri kullanılmıştır. Bu kopolimerler karışımın uygunlaştırılması vazifesini görürler. Düzenleyici katkının anhidrid gruplarının poliamidin amin son grupları ile kolaylıkla reaksiyona girmektedir. Düzenleyici katkı kopolimerlerin poliolefin grupları ve SEBS in HDPE ile uygun polimer karışımları oluşturması da beklenebilir (Şekil A.1).

Takdim edilen çalışmada hazırlanan karışımlarda kullanılan düzenleyici katkıların PA6-HDPE polimer karışımlarında faz yapısını stabil hale getirdiği belirlenmiştir. Şekil A.2 de %80 PA6-%20 HDPE polimer karışımının düzenleyici katkısız farklı büyüklükteki taramalı elektron mikroskobu (TEM) mikrofotografı gösterilmiştir. Şekil A.2, A.3 ve A.4' de sırasıyla MAgPP, MAgPE ve MAgSEBS düzenleyici katkıların eklenmesiyle elde edilen karışımların farklı büyüklüklerdeki TEM mikrofotografı verilmiştir. %5 ağırlık oranında düzenleyici katkıların morfolojik yapıda güçlü bir etkiye sahip oldukları tespit edilmiştir. Karışımda kullanılan monomerlerin kimyasal yapısındaki büyük farklılıklardan dolayı, düzenleyici katkısız karışımlarda, sürekli matriste küresel kısımların faz ayrılmaları net olarak gözlenmiştir. Düzenleyici katkılı karışımların mikrofotografılarından da görüleceği üzere küresel yapının büyüklüğü 2-5 µm arası değişmektedir. Düzenleyici katkı kullanıldığı zaman ara yüzey gerilmesi azalmakta ve fazlar arasındaki kaynaşma artmaktadır. Düzenleyici katkının PA6

ve HDPE ara yüzeye yerleştiği ve bunların arasında adezyonu sağladığı düşünülebilir.

Şekil A.6' da %80 PA6- %20 HDPE polimer karışımının, Şekil A.7, A.8 ve A.9' da ise sırasıyla MAgPP, MAgPE ve MAgSEBS düzenleyici katkıların eklenmesiyle elde edilen karışımlarının diferansiyel taramalı kalorimetre (DTK) izleri verilmiştir. Şekil A.10 ise mukayese edilebilmesi için bu izlerin hepsi bir diyagram halinde gösterilmiştir. İlgili diyagramlardan da görüleceği üzere harmanlanmış polimer karışımları, karışımı oluşturan her bir polimerin yapısına uygun ergime noktalarının benzeri, endotermik tepelere sahiptirler. Bu harmanlamada polimerlerin kendi kimliklerini kaybetme olayının asla gerçekleşmediğinin işaretidir, diğer bir deyişle karışımların yayılmış faz yapısına sahip oldukları anlaşılmaktadır.

6.1.2.Karışımların Mekanik Özellikleri

Farklı çekme hızlarının kopma mukavemetine etkisinin saptanması için HDPE den üretilmiş deney çubukları üzerinde çalışılmış ve sonuçlar Şekil A.11'de gösterilmiştir. Çekme deneyleri 5 mm/dak çekme hızında yapılmıştır. Şekil A.12' de düzenleyici katkısız ve MAgPP, MAgPE ve MAgSEBS düzenleyici katkılı PA6-HDPE polimer karışımlarının sırasıyla kopma mukavemetleri HDPE içinde PA6 oranının fonksiyonu olarak gösterilmiştir. HDPE in kopma mukavemeti 17,4 N/mm² ve PA6 nın kopma mukavemeti 65,4 N/mm² dir. Bu yüzden PA6-HDPE karışımını bir sağlam ve bir de yumuşak fazı kapsayan bir alaşım olarak düşünülebiliriz. Sağlam fazın oranı küçüldüğünde karışımın mukavemeti üzerinde herhangi bir etkisi olamayacaktır. Diğer bir deyişle, sağlam fazın mukavemete dikkate değer etkisini sağlayacak kritik bir oran vardır ve bu kritik oran sistemden sisteme değişir. Şekil A.12' den de görüleceği üzere PA6-HDPE polimer karışımlarında bu kritik oran % 20 PA6 dir. Çünkü %20 PA6-%80 HDPE karışım ve HDPE' in kendisinin kopma mukavemetleri arasında fark yoktur. Bu kritik değerın üzerinde karışımların kopma mukavemetleri artan PA6 oranı ile artar. Bu değerler oranlardan hesaplanan değerlerden biraz daha düşüktür. Bu, iki fazlı yapının çok iyi bir bağ yapısına sahip olmadığına göstergesi olarak düşünülebilir.

Düzenleyici katkılı polimer karışımlarının kopma mukavemet değerleri, herhangi bir PA6 oranı için düzenleyici katkının kullanılmadığı duruma göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu iki polimer faz arasında düzenleyici katkının adezyon meydana getirdiğine göre bunun zayıf bir sınır faz olduğu söylenebilir. Düzenleyici katkılar düşük molekül ağırlıklı blok kopolimerler olduğu için bu

beklenebilir. Ayrıca düzenleyici katkının olmadığı durumda katı halde karışımın fazları arasında makul derecede iyi bağ bulunduğuna işaret eder. Bu durum ekstrüderin çıkışındaki hamur halindeki düzenleyici katkısız karışımın şişmesi ve incelmelerinden de anlaşıldığı gibi erimiş halde geçerli değildir. Düzenleyici katkılı karışımlar arasında kopma mukavemetleri üzerinde bir değerlendirme yapacak olursak çok net olmamakla birlikte

$$\text{MAgPP} > \text{MAgSEBS} > \text{MAgPE}$$

yazabiliriz.

Şekil A.13' de düzenleyici katkısız ve MAgPP, MAgPE ve MAgSEBS düzenleyici katkılı PA6-HDPE polimer karışımlarının Rockwell-R sertlik değerleri de benzer şekilde verilmiştir. Her iki durumda da harmanlama ile sertlik değerlerinin düştüğü görülmektedir. Karışımların sertlik değerleri de kopma mukavemetlerine benzer olarak değişir. Polimer karışımlarında PA6 oranına bağlı olarak %20 PA6-%80 HDPE karışımı da dahil karışımın sertliği daha yüksektir. Düzenleyici katkıların karışımın sertliği üzerine etkilerinin

$$\text{MAgPP} \approx \text{MAgPE} \approx \text{MAgSEBS}$$

Olmak üzere benzer şekilde olduğu söylenebilir.

Şekil A.14' de düzenleyici katkısız ve MAgPP, MAgPE ve MAgSEBS düzenleyici katkılı PA6-HDPE polimer karışımlarının kopma uzaması değerleri benzer şekilde verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere kopma uzaması harmanlama ile %40 PA6-%60 HDPE oranında bir minimuma erişecek şekilde azalmaktadır. Fazlar arasında mükemmel bir bağ gerçekleşmediği sürece bu durum beklenmelidir. Düzenleyici katkılardan MAgSEBS özellikle karışımda HDPE yüzdesinin daha fazla olduğu durumlarda etkisinin diğer düzenleyici katkılara göre daha belirgin olduğu söylenebilir. Bu etkiyi aşağıdaki şekilde

$$\text{MAgSEBS} > \text{MAgPP} \approx \text{MAgPE}$$

belirtebiliriz.

Şekil A.15' de düzenleyici katkısız ve MAgPP, MAgPE ve MAgSEBS düzenleyici katkılı PA6-HDPE polimer karışımlarının izod darbe mukavemet değerleri benzer şekilde verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere MAgSEBS düzenleyici katkı hariç karışımların izod darbe mukavemet değerleri genellikle

aynı kalmaktadır. Izod darbe mukavemetine düzenleyici katkıların etkisini kopma uzaması değerlerine benzer şekilde



olarak yazılabilir.

%80 PA6-%20 HDPE karışımlarında PTFE dolgu ve takviyelerinde mekanik özelliklere etkisi yapılan çalışmada incelenmiştir. Çekme deneyi hızı burada da 5 mm/dak olarak uygulanmıştır. Şekil A.16 da gösterildiği gibi %5 ve %10 PTFE ilavesinin karışımın kopma mukavemetine herhangi bir etkisi yoktur. Karışım %5 cam elyafı ile takviye edildiğinde kopma mukavemeti %20 artmaktadır. %10 GF kopma mukavemeti %15'lik bir artış göstermektedir. %15 GF takviye ile kopma mukavemeti 72,5 N/mm² ye çıkmakta ve %60 lık bir artış görülmektedir.

Aynı kompozitlerin sertlik deney sonuçları da Şekil A.17' de gösterilmiştir, %5 PTFE ilavesi ile sertlik bir miktar artmış, fakat PTFE oranı %10'a çıkınca bir miktar azalmıştır. Yine aynı şekilden görüleceği üzere cam elyafı takviye ile sertlik değerlerinde çok küçük artışlar meydana gelmiştir.

Yukarıda bahsedilen PTFE katkılı kompozitlerin kopma uzamalarına ilişkin deney sonuçları Şekil A.18' de gösterilmiştir. PTFE ilavesi ile karışımların sünekliliği bir miktar azalmaktadır. Üç orandaki cam elyafı takviye ile kompozitler gevrek malzeme davranışı göstermişlerdir. Sonuç olarak cam elyafı takviyenin kopma mukavemetini arttırdığı fakat gevrekliğe neden olduğu söylenebilir. Katkıların, %15 cam elyafı hariç, kopma mukavemeti, sertlik ve kopmadaki uzamaya etkililerinin oldukça küçük olduğu tespit edilmiştir.

6.1.3.Karışımların Sürtünme ve Aşınma Özellikleri

Genel olarak polimerlerin sürtünme ve aşınma mekanizmaları metalsel malzemelerden önemli farklılıklar göstermektedirler. Yapılan çalışmada kullanılan polimerlerden HDPE, 1 m/s kayma hızında 0,31 gibi makul bir sürtünme katsayısı ve yüksek bir kararlı aşınma oranı $4,33 \times 10^{-6}$ mm³/Nm sağlamıştır. Diğer taraftan PA6, aynı kayma hızında 0,82 gibi çok yüksek bir sürtünme katsayısı fakat $2,80 \times 10^{-6}$ mm³/Nm lik daha düşük bir aşınma oranı göstermiştir. Her iki polimerin de sürtünmeye ve aşınmaya maruz elemanların pratik uygulamalar için uygun seçim olmadığı söylenebilir.

Şekil A.19' da PA6, HDPE ve bunların değişik oranlarındaki düzenleyici katkı kullanılmayan karışımlarının aşınmadaki hacimsel kayıp değerlerinin kayma mesafesi ile değişimi gösterilmiştir. İlgili diyagramda göze çarpan en önemli husus polimer karışımlarının aşınma direnci, %20 PA6-%80 HDPE polimer karışımı dışında, karışımı oluşturan polimerlerin saf hali ile karşılaştırıldığında çok yüksektir. Bu davranış karışımların kopma mukavemeti özellikleri ile benzerdir. Aşınma direncinde bir iyileşme sağlamak için karışım içindeki sağlam fazın (burada poliamid) belirli bir kritik oranı gereklidir. Aşınma oranının (esas çalışma aşınması, sürekli aşınma) diğer karışım oranları için HDPE in aşınma oranına nazaran daha düşük ve de PA6 aşınma oranına karşın oldukça düşük olduğu Şekil A.23 a' dan da görüleceği üzere tespit edilmiştir.

Şekil A.20' de PA6, HDPE ve bunların değişik oranlarındaki düzenleyici katkı kullanılmayan karışımlarının sürtünme katsayılarının kayma mesafesi ile değişimi gösterilmiştir. Şekilden görüleceği üzere düzenleyici katkısız polimer karışımlarının sürtünme katsayıları karışımı oluşturan polimerlerin sürtünme katsayılarından düşüktür. Karışımların sürtünme katsayıları 0,23 ile 0,26 arasında değişmektedir. 1 m/s' lik kayma hızında kuru şartlarda oldukça iyi sürtünme katsayısı değerleri olduğu söylenebilir. Karışımların sürtünme katsayıları kayma hareketi başladıktan sonra bir süre artmakta ve yaklaşık 14 km kayma mesafesinden sonra kararlı hale gelmektedir. PA6 ın çelik karşı yüzeydeki kayma hareketinde kulakları rahatsız edici bir sesle harekete devam ettiği gözlemlenmiştir, bu ise bu malzemeyi pratik uygulamalar için kabul edilemez hale getirmektedir. Buna karşın karışımların kayma hareketinin sarsıntısız ve hemen hemen bu rahatsız edici sesden uzak olduğu söylenebilir. Bu yüzden karışımların yüksek aşınma direnci ve düşük sürtünme katsayıları ile sürtünme ve aşınmaya maruz yatak, dişli çark gibi elemanların imalatı için nispeten üstün nitelikli malzemeler olduğunu iddia edilebilir.

Şekil A.21 ve 22' de PA6, HDPE polimerler ve değişik oranlardaki MAgPP düzenleyici katkılı karışımlarının aşınmadaki hacimsel kayıpları ve sürtünme katsayılarının kayma mesafeleri ile değişimleri gösterilmiştir. Bu durumda %60 PA6-%40 HDPE ve %80 PA6- %20 HDPE karışımlarının aşınma oranlarının düzenleyici katkının kullanılmadığı karışımlara nazaran daha düşük olduğu tespit edilmiştir (Şekil A.23.b.). Düzenleyici katkının varlığının bir sonraki bölümde incelenecek transfer film karakteristiklerini değiştirmesi beklenebilir. Yapılan çalışmalarda %20 PA6- %80 HDPE ve %40 PA6- %60 HDPE karışımlarının düzenleyici katkı ile aşınma oranlarının beklenilmeyen bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Bu karışımlara ait deney sonuçları ilave olarak yapılan deneylerle

doğrulanmıştır. Daha öncede belirtildiği gibi düzenleyici katkıları düşük molekül ağırlıklı malzemeler olup zayıf faz sınırlarına neden olmaktadırlar. Aşınma oranlarının artmasını, aşınma direncinin tersine etkilenmiş olması ile açıklayabiliriz. Şekil A.22’de gösterildiği gibi düzenleyici katkıları karışımların sürtünme katsayıları, düzenleyici katkısız karışımlarda daha önce gözlemlendiği gibi, karışımı oluşturan polimerlerden daha düşüktür. Şekil A.23’ de düzenleyici katkıları ve katkısız karışımların kararlı aşınma oranları ve sürtünme katsayıları karışımlardaki PA6 oranına bağlı olarak gösterilmiştir. Aynı sonuçlar genel halde Tablo 6.1. de görülebilir.

Yukarıdaki açıklamalardan anlaşılacağı üzere incelenen karışım sistemlerinden %60 PA6-%40 HDPE ve %80 PA6-%20 HDPE karışımları MAgPP düzenleyici katkı ile çok iyi sürtünme ve aşınma özellikleri göstermişlerdir. Bu karışımların tribolojik özelliklerini geliştirmek için üç muhtemel yol denenmiştir. Karışımlara organik malzeme PTFE, inorganik malzeme bakır oksit dolgu olarak ve cam elyafı da takviye olarak ilave edilmiş ve tribolojik davranışları incelenmiştir.

Şekil A.24’ de %80 PA6-%20 HDPE karışımında %5 ve %10 ağırlık oranı şeklinde farklı iki PTFE oranı ile hacimsel aşınma değerlerinin kayma mesafesi ile değişimleri gösterilmiştir. PTFE’ nin ilavesi aşınma üzerinde iki şekilde kendini göstermektedir. Kararlı aşınma bölgesi daha erken başlamakta yani yön değiştirme noktası daha öne gelmekte ve bundan dolayı herhangi bir kayma mesafesindeki aşınma miktarı PTFE’nin ilave edilmediği karışımlardan daha düşük olmaktadır. İkinci olarak da karışımların kararlı aşınma oranı her iki dolgu oranında da $0,22 \times 10^{-6}$ dan $0,18 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ’ ye düştüğü tespit edilmiştir.

Şekil A.25’ de %80 PA6-%20 HDPE karışımında farklı iki PTFE oranı ile sürtünme katsayılarının kayma mesafesi ile değişimleri görülmektedir. %5 PTFE ilavesi ile sürtünme katsayısında küçük bir azalma, fakat %10 PTFE ile önemli derecede bir azalma tespit edilmiştir. Bu şartlarda elde edilen 0,15-0,17 sürtünme katsayısı değerleri 1 m/s kayma hızında herhangi bir yağlayıcının olmadığı şartlarda, PTFE’ nin aynı kayma hızında sürtünme katsayısının 0,3 civarında [94] olduğu göz önüne alınırsa kayda değer bir oranda düşüktür.

%60 PA6-%40 HDPE düzenleyici katkıları karışımların %5 ve %10 PTFE ilavesi ile hacimsel aşınma değerlerinin ve sürtünme katsayılarının kayma mesafesiyle değişimleri Şekil A.26 ve A.27’ de gösterilmiştir. Şekillerden görüleceği üzere, karışımların sürtünme katsayılarında çok az bir azalma görülürken aşınmada daha büyük bir azalma tespit edilmiştir. İncelenen karışımın PTFE katkısız sürtünme katsayısı değerleri %80 PA6-%20 HDPE karışımından

daha düşük olmasına rağmen PTFE katkı ile sürtünme katsayısı 0,19 dan 0,17 ye düşmüştür. Ayrıca karışımların kararlı aşınma oranı her iki dolgu oranında da $0,18 \times 10^{-6}$ dan $0,13 \times 10^{-6}$ mm³/Nm'ye düştüğü tespit edilmiştir (Tablo. 6.1)

Şekil A.24 ve A.25' de %80 PA6-%20 HDPE düzenleyici katkılı karışımın %10PTFE+CuO dolgu ile hacimsel aşınma ve sürtünme katsayısı değerlerinin kayma mesafesi ile değişimleri de gösterilmiştir. Burada tespit edilen en önemli etki sürtünme katsayısı değerlerinin 0,17'den 0,29'a çıkmasıdır. Kararlı aşınmada ise hemen hemen herhangi bir değişim tespit edilememiştir. Şekil A.26 ve A.27'den de görüleceği üzere bu dolgular %60 PA6-%40 HDPE düzenleyici katkılı karışıma eklenince sürtünme katsayısı ve kararlı aşınma oranı ile ilgili olarak benzer davranışlar gözlemlenmiştir.

Şekil A.28 ve A.29'da %80 PA6-%20 HDPE karışımına %5, %10 ve %15 cam elyafı takviyesi ile hacimsel aşınma değerlerinin ve sürtünme katsayılarının kayma mesafesi ile değişimleri gösterilmiştir. Şekil A.28' den görüleceği üzere, %5 ve %10 cam elyafı ile kararlı aşınma bölgesi takviyesiz karışımdan daha erken başlamakta ve aşınma oranlarında küçük bir miktar azalma tespit edilmektedir. Normal olarak %10 cam elyafı oranı ile aşınmanın azaldığı bilinmektedir [17,18]. İncelenen sistemde sürekli aşınma oranının azalmamış olması takviyesiz karışımın aşınma oranı değerinin çok küçük olmasıyla açıklanabilir. %15 cam elyafı takviye ile ilk çalışma aşınması bölgesi daha uzun olmakta ve sürekli aşınma oranı bir miktar artmaktadır (Tablo 6.1.). Şekil A.29' dan görüleceği gibi, kayma hareketinin başlangıcında ilk kısımlarında sürtünme katsayısı değerlerinde farklılıklar görülse bile daha sonra bu farkların önemsiz hale geldiği belirlenmiştir.

Karışımların çelik karşı yüzeye izafi kayma hareketi sırasında ara yüzeydeki sıcaklık artışı pim-disk yüzeyine ölçülebilen en yakın yer olan 5 mm den optik termometre ile elde edilmiştir. Temas bölgesindeki sıcaklığın ölçülen sıcaklıkla aynı değerlerde olamamakla beraber aynı değişimi gösterdiği kabul edilebilir. İncelenen sistemlerde uygulanan deney şartlarında karışımı oluşturan PA6' da dahi ara yüzey sıcaklığı 35-40 °C'u geçmemiştir. Düzenleyici katkılı ve katkısız, dolgulu ve takviyeli karışımlarda sıcaklık artışı saf polimerler ölçüsünde değildir. Bu yüzden ara yüzeylerdeki sıcaklık artışına ait değerler verilmemiştir.

6.1.4. Transfer Filmleri

Çok iyi bilindiği gibi polimerlerin metal karşı yüzeyle temas durumundaki aşınma davranışları kuru sürtünme şartlarında karşı yüzeyde transfer film oluşmasından çok kuvvetli etkilenmektedir. Transfer film oluşumunun sebebi polimer malzemedeki molekülleri bir arada tutan koheziv bağların temas bölgesindeki adeziv bağdan daha zayıf olmasındandır. Bir transfer filmi oluştuktan sonraki etkileşim alt katmanların yapısından bağımsız olarak polimer-metal teması yerine, polimer ile karşı yüzeye sıvanmış polimer malzeme tabakası arasında meydana gelir. Şekil A.30' da 0,10 µm ortalama pürüzlülüklü aşınmamış çelik disk yüzeyin tipik özelliklerini gösteren mikrofotografı verilmiştir. Şekilde son işlemin bıraktığı abrazyon izleri görünmektedir. Taşlama ile sağlanan ince yüzey yapısı, sonraki zımpara kağıdı ile yapılan parlatma neticesinde yüzeydeki tek yönlü yiv düzenini, yüzey çizgilerini değiştirmesi ile sonuçlanmıştır. Düz, tek yönlü yivlerin olduğu yüzeylerin abrazyona ve buna bağlı olarak hızlı aşınmaya sebep olduğu tespit edildiği için bu gerekli görülmüştür [9].

Pim-disk temas bölgesinde çelik yüzeylerde oluşan transfer filmlerinin mikro fotoğrafları HDPE, PA6 için Şekil A.31 'de ve düzenleyici katkısız PA6-HDPE karışımları için Şekil A.32' de gösterilmiştir. Şekil A.31 a ve b' den görüleceği üzere, bazı istisnai bölgeler dışında yüzeylerde transfer filmi gözlenmemektedir. Yüzeyde son işlem yüzey çizgileri çok net olarak açıkça görünmektedir. Şekil A.32. a' da %20 PA6-%80 HDPE düzenleyici katkısız karışımın aşınma bölgesi gösterilmiştir. Burada da yüzeyde transfer filmi gözlenmemiştir ve karışımın aşınma oranı, karışımı oluşturan polimerlerinkinden çok farklı değildir. %40, 60 ve 80 PA6 içeren düzenleyici katkısız karışımların yüzeyleri incelendiğinde (Şekil A.32 b, c, d) parlatma sırasında oluşan abrazyon izlerinin yüzeylerde oluşan transfer filmi ile örtüldüğü görülmektedir. Aynı zamanda ilk çalışma aşınmasından kararlı aşınma bölgesine hızlı bir geçiş olduğu da belirlenmiştir. Bu nedenlerle bu karışımların kararlı aşınma oranları çok düşüktür. Aşınma direnci yüksek karışımların aşınması sırasında oluşan aşınma ürünleri, genelde yorulma mekanizması ile oluşan çok küçük parçacıklardır (Şekil A.33). Aşınma fazla olduğu takdirde aşınma ürünleri büyük topaklar halini almışlardır.

Düzenleyici katkılı karışımların çelik yüzeyde oluşturdıkları transfer filmlerin mikro fotoğrafları Şekil A.34' de gösterilmiştir. Şekil A.34 a. ve b' de görüldüğü gibi %20 ve 40 PA6 içeren düzenleyici katkılı karışımlarda transfer film oluşmadığı tespit edilmiştir. Bu karışımların sürekli aşınma oranları da bu yüzden

oldukça yüksektir. Diğer yandan %60 ve 80 PA6 içeren düzenleyici katkı karışımların aşınma izleri incelendiğinde parlatma sırasında oluşan abrazyon izleri zorlukla görülebilmektedir. Oluşan transfer filmi uniform ve incedir. Bu transfer filmin pim yüzeyinde sağladığı, sert metal pürüzlerinin hasarından korumadan dolayı, bu karışımlardaki kararlı aşınma oranları çok düşük ve aşınma ürünlerinin çok küçük parçalar şeklinde meydana geldiği tespit edilmiştir.

Şekil A.35' de %80 PA6- %20 HDPE düzenleyici katkı farklı sistemlerdeki karışımların çelik karşı yüzeyde kayma hareketi sonucu oluşan transfer filmlerinin mikrofotoğrafları gösterilmiştir. Şekil A.34' den de görüldüğü gibi dolgusuz ve takviyesiz karışımın iyi bir transfer film oluşturduğu görülmektedir. Şekil A.35 a. ve b' de verilen %5 ve 10 PTFE dolgulu karışımın karşı yüzeydeki mikrofotoğraflarından da anlaşılabileceği gibi, dolgusuz karışımdan bile daha iyi bir transfer film olduğu söylenebilir. Aşınmada azalma meydana getiren sebebin transfer filmin doğasıyla ilgili olma ihtimali göz önünde tutulmalıdır. PTFE' nin düşük kayma mukavemetine sahip moleküler düzgün bir transfer filmi oluşturduğu da ilgili literatürde açıklanmıştır [95,96]. Şekil A.35 c' den görüldüğü üzere, %10 PTFE+CuO dolgulu karışımında da benzer biçimde iyi bir transfer filmi meydana geldiği gözlenmiştir. Şekil A.35 d.,e. ve f' de ise cam elyafı ile takviyeli karışımların karşı yüzeyde oluşturdukları transfer filmlerinin mikrofotoğrafları verilmiştir. Parlak benekler sıvanan malzemede cam elyafının varlığını göstermektedirler. İlgili şekillerden görüleceği üzere cam elyafı takviyeli sistemlerin oluşturduğu transfer filmindeki süreksizliklerin, kesilmelerin kararlı aşınma oranında bir miktar artışa sebep olduğu tespit edilmiştir.

%60 PA6- %40 HDPE düzenleyici katkı dolgulu ve takviyeli sistemlerin çelik karşı yüzeyde oluşturdukları transfer filmlerinin de benzer özellikte olduğu tespit edilmiş ve mikrofotoğrafları Şekil A.36' da verilmiştir.

6.2. Sonuçların Değerlendirilmesi

Ekstrüderde yapılan harmanlama işlemi sırasında işlemin verimliliği ve sürekliliği için düzenleyici katkı kullanımının gerekli olduğu görülmüştür. Polimer karışımlarında düzenleyici katkının kullanılmadığı durumlarda, ekstrüde edilen hamurun çap boyunca ani genişlemesi ve çekmesi kafadan çıkan ürünün aralıklı olarak kopmasına neden olmaktadır. Bunun sebebi karışımı oluşturan polimerler arasındaki bağ yetersizliğidir, çünkü PA6 ve HDPE polimer karışımları aslında uygun olmayan karakterdedirler. İki polimer ergimiş koşullarda basınç altında karıştırıldıklarında, polimerlerde benzer moleküllerin bir araya gelmesi ile ayrılma

eğilimindedirler. Düzenleyici katkının kullanılması ile fazlar arasında nispeten sağlam bir bağa yol açmakta ve böylelikle malzemenin homojenliği sağlanmaktadır.

Polimer karışımlarının oranları değiştirilerek, polimerlerin kopma mukavemet değerleri arasında, istenen bir kopma mukavemetine sahip karışım üretilir. Aynı şey sertlik içinde söylenebilir. Hatta darbe mukavemetleri içinde sinerjik bir etki söz konusudur. Yayılmış çok fazlı yapıya sahip malzemelerin bu tipik özelliği ile büyük bir esneklik sağlanır, çünkü arzu edilen mekanik ve tribolojik özellikler karışım oranları ayarlanarak elde edilebilir. Harmanlama ile karışımların kopma uzamalarındaki azalma karışımların gevrek hale gelmeden pratik uygulamalarda kullanımını kısıtlamaktadır.

Tablo 6.1. de karışımların ve karışımı oluşturan polimerlerin sürtünme katsayısı ve aşınma oranı değerleri toplu olarak gösterilmiştir. Tribolojik çalışmaların sonucu kayda değer veriler elde edilmiştir. Çünkü harmanlama ile elde edilen karışım sistemlerinin çoğu polimerlerden daha düşük aşınma oranları ve sürtünme katsayılarına sahiptir. MAgPP düzenleyici katkılı %60 PA6- %40 HDPE bileşimi 0,19 gibi fevkalade düşük sürtünme katsayısı ve $0,18 \times 10^{-6}$ mm³/Nm gibi gerçekten düşük bir aşınma oranı değerlerine sahiptir. Yüksek kopma mukavemeti, sertlik, kolay işlenebilirlik ve böyle iyi tribolojik özellikleri ile bu karışım sistemi sürtünme ve aşınmaya maruz elemanlar için diğer malzemelere iyi bir alternatif olarak kabul edilebilir.

Aşınmanın malzemenin transfer film oluşturma kabiliyeti ile ilgili olduğu doğrulanmıştır. İyi bir transfer film oluştuğunda aşınma oranı çok düşüktür, tabi ki bunun terside doğrudur. Bazı karışımların niçin transfer film oluşturduğu ve bazılarının niçin oluşturmadığı tam olarak anlaşılamamıştır. Oluşturulan bütün karışımların sürtünme katsayısı değerlerinde ki azalma pimin ve transfer filmin her ikisinin iki fazlı yapısından, şöyle ki kayma hareketinde uygun ve uygun olmayan fazların aralıklı olarak temaslarının meydana gelmesi olarak açıklanabilir.

Polimer karışımlarının tribolojik özelliklerinde iyileştirme çalışmaları için düzenleyici katkı ile en iyi sonuç veren %60 PA6- %40 HDPE, %80 PA6- %20 HDPE karışımları seçilmiştir. Bu nedenle karışımlar %5, 10 ve 15 cam elyafı oranı ile takviye edilmişlerdir. Sonuç olarak malzemenin mukavemeti artmış fakat aşınma oranı yada sürtünme katsayısında önemli bir azalma olmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca aşınma %15 cam elyafı ile diğer araştırmacıların çalışmaları ile tutarlı olarak artmıştır [17,18]. Bu sonuçlar net olarak

mukavemetteki artışın daha yüksek bir aşınma direncini garanti etmediğini göstermiştir.

Daha önce yapılan çalışmaların sonuçlarına [14,26] uygun olarak %10 PTFE+CuO ile dolgulu karışımlar üretilmiştir. Bunu sebebi, CuO in çoğu polimerde aşınmayı azaltıcı bir etkiye sebep olduğunun literatürde belirtilmesidir. İnorganik dolgunun sürtünme katsayısının artmasına neden olan kötü etkileri de yayınlanmıştır [14,22]. Bu yüzden CuO ile beraber %10 PTFE eklenmiştir. Bu dolgu kombinasyonu aşınma oranında iyi bir etki göstermemiştir ve sürtünme katsayısı dolgusuz karışımının sürtünme katsayısından %15 daha fazladır. Malzemenin kayma hareketinde oluşan transfer film aşınmaya yardımcı olmamıştır, çünkü dolgusuz malzemenin kendisi de çok iyi bir transfer filmi oluşturmaktadır. Bu dolguların malzemenin mukavemet değerlerini de kayda değer bir miktarda arttırmadıkları düşünülürse karışımların bu dolgu kombinasyonu ile kullanılmasının bir avantajı yoktur.

PTFE dolgu ile %80 PA6- %20 HDPE ve %60 PA6- %40 HDPE düzenleyici katkı karışımların ikisinde de aşınma oranları ve sürtünme katsayıları da azalmıştır. Maksimum azalma, %10 PTFE' nin %60 PA6- %40 HDPE karışımına katılmasıyla, kararlı aşınma oranında %28 ve sürtünme katsayısında %10 olarak elde edilmiştir. Benzer azalmalar diğer karışım %80 PA6- %20 HDPE de sırasıyla %22 ve % 32 dir.

Kopma mukavemeti %80 PA6 oranlı karışımında ve %10 PTFE dolgu ile 45 N/mm², diğer karışımın aynı dolgu oranındaki 31 N/mm² lik değeri ile karşılaştırıldığında, daha yüksek poliamid oranlı karışım pratik uygulamalar için düşünülmelidir.

Dolgulu ve katkı karışımların hepsinde de transfer film oluşumu gözlemlendiğinden aşınma mekanizmaları aynıdır.

Takdim edilen çalışmanın amacı uygulamada kullanılabilecek polimer karışımlarının mekanik ve tribolojik özellikleri konusunda literatürdeki veri tabanına katkıda bulunmaktır. Tribolojik davranışların incelenmesinde karışım oranları parametre olarak alınmıştır. Farklı düzenleyici katkıların, kayma hızı ve normal kuvvet gibi diğer parametrelerin karışımların tribolojik özelliklerine etkilerinin incelenmesi; karışımlarının yorulma özellikleri de söz konusu çalışmanın devamı olarak düşünülebilir.

Tablo 6.1. Polimerler ve polimer karışımları için sürtünme katsayısı ve sürekli aşınma oranı değerleri

Malzeme	Sürtünme Katsayısı	Aşınma oranı $\times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$
HDPE	0.31	4.33
PA 6	0.82	2.80
a) Polimer karışımları düzenleyici katkısız		
20%PA 6+80%HDPE	0.23	4.49
40%PA 6+60%HDPE	0.26	0.31
60%PA 6+40%HDPE	0.24	0.29
80%PA 6+20%HDPE	0.24	0.47
b) Polimer karışımları düzenleyici katkı		
20%PA 6+80%HDPE	0.18	26.34
40%PA 6+60%HDPE	0.18	5.04
60%PA 6+40%HDPE	0.19	0.18
80%PA 6+20%HDPE	0.25	0.22
c) Dolgulu ve takviyeli 80%PA6+20%HDPE		
5%PTFE	0.22	0.18
10%PTFE	0.17	0.18
10%PTFE+CuO	0.29	0.20
5%GF	0.24	0.26
10%GF	0.24	0.25
15%GF	0.27	0.35
d) Dolgulu ve takviyeli 60%PA6+40%HDPE		
5%PTFE	0.18	0.13
10%PTFE	0.17	0.13
10%PTFE+CuO	0.22	0.13

KAYNAKLAR

- [1]. Progelhof, R.C. and Throne, J.L. 1993. Polymer Engineering Principles, Hanser Publisher, Munich.
- [2]. Utracki, L.A., 1990. Polymer Alloys and Blends, Hanser, Munich.
- [3]. Folkes, M.J. and Hope, P.S., 1993. Polymer Blends and Alloys, Blackie Academic and Professional, London.
- [4]. Yamaguchi, Y., 1990. Tribology of Plastic Materials, Elsevier, New York.
- [5]. Bartanev, G.M., Lavrentev, V.V., 1981. Friction and Wear of Polymers, Elsevier Sc. PubA.
- [6]. Moore, D.F., 1975. Principles and Application of Tribology, Pergamon Press, Oxford.
- [7]. Neale M.J., 1973. Tribology Handbook, Butterworths Pub., London.
- [8]. Williams. J.A., 1996. Engineering Tribology, Oxford Science Pub., Oxford.
- [9]. Bahadur, S. and Tabor, D., 1985. Role of fillers in the friction and wear behavior of high-density polyethylene, in L.H. Lee (ed.) Polymer Wear and Its Control, ACS Symposium Series, Washington DC, 287, pp.253-268.
- [10]. Kar, M.K., Bahadur, S., 1978. Micro mechanism of wear at polymer-metal sliding interface, Wear, 46, 189-202.
- [11]. Kapoor, A., Bahadur, S., 1994. Transfer film bonding and wear studies on CuS-nylon composite sliding against steel, Tribology International, Vol.27, No.5,:323-329.

- [12]. Bahadur, S. and Kapoor, A., 1992. The effect ZnF₂, ZnS and PbS fillers on the tribological behavior of nylon 11, *Wear*, 155, 49-61.
- [13]. Bahadur, S., Gong, D. and Anderegg, J.W., 1996. Investigation of the influence of CaS, CaO and CaF₂ fillers on transfer film formation and wear of nylon by microscopy and XPS analysis, *Wear*, 197, 271-279.
- [14]. Bahadur, S., Gong, D. and Anderegg, J.W., 1992. The role of copper compounds as fillers in transfer film formation and wear of nylon , *Wear*, 154, 207-223.
- [15]. Bahadur, S., Gong, D. and Anderegg, J.W., 1993. Tribochemical studies by XPS analysis of transfer films of Nylon 11 and its composites containing copper compounds, *Wear*, 165, 205-212.
- [16]. Bahadur, S., Gong, D., Anderegg, 1995. J.W., Studies of worn surfaces and the transfer film formed in sliding by CuS-filled and carbon fiber-reinforced nylon against a steel surface, *Wear*, 181-183, 227-235.
- [17]. Bahadur, S., 1991. Mechanical and tribological behavior of polyester reinforced with short fibers of carbon and aramid, *Lubrication Engineering*, 47, 661-667.
- [18]. Bahadur, S. and Zheng, Z., 1990. Mechanical and tribological behavior of polyester reinforced with short fiber glass fibers, *Wear*, 137, 251-266.
- [19]. Bahadur, S. and Polineni, V.K., 1996. Tribological studies of glass fabric-reinforced polyamide composites filled with CuO and PTFE, *Wear*, 200, 95-104.
- [20]. Bahadur, S., Gong, D., 1992. The role of copper compounds as fillers in the transfer and wear behavior of polyetheretherketone, *Wear*, 154, 151-165.
- [21]. Bahadur, S., Gong, D. and Anderegg, J.W., 1983. Tribomechanical studies by XPS analysis of the transfer film of nylon 11 and its composites, *Wear*, 160, 131-138.

- [22]. Bahadur, S. and Gong, D., 1993. The transfer and wear of nylon and CuS-nylon composites: filler proportions and counterface characteristics, *Wear*, 162-164, 397-406.
- [23]. Bahadur, S. and Gong, D., 1992. The action of fillers in the modification of tribological behavior of polymers, *Wear*, 158, 41-59.
- [24]. Bahadur, S., Gong, D., 1992. Formulation of the model for optimal proportion of filler in polymer for abrasive wear resistance, *Wear*, 157, 229-243.
- [25]. Bahadur, S., Fu, Q. and Gong, D., 1994. The effect of reinforcement and the synergism between CuS and carbon fiber on the wear of nylon, *Wear*, 178, 123-130.
- [26]. Voort, J. V. and Bahadur, S., 1995. The growth and bonding of transfer film and the role of CuS and PTFE in the tribological behavior of PEEK, *Wear*, 181-183, 212-221.
- [27]. Jain, V.K., 1980. Development of a wear equation for polymer-metal sliding in terms of the fatigue and topography of the sliding surfaces, *Wear*, 60, 237-248.
- [28]. Jain, V.K., Bahadur, S., 1983. Surface topography changes in polymer-metal sliding-II, *Transactions of the ASME*, Vol.105,:526-533.
- [29]. Jain, V.K., Bahadur, S., 1980. Surface topography changes in polymer-metal sliding-I, *Transactions of the ASME*, Vol.102, :520-525.
- [30]. Zhao, Q., Bahadur, S., 1998. A study of the modification of the friction and wear behavior of polyphenylene sulfide by particulate Ag₂S and PbTe fillers, *Wear*, 217, 62-72.
- [31]. Yu, L. and Bahadur, S., 1998. An investigation of the transfer film characteristic and the tribological behaviors of polyphenylene sulfide composites in sliding against tool steel, *Wear*, 214, 245- 251.
- [32]. Briscoe, B.J., 1981. Wear of polymers: an essay on fundamental aspects, *Tribology International*, 14, 231-243.

- [33]. Briscoe, B.J., 1985. Fundamentals of polymer wear, Proceedings of the JSLE International Tribology Conference, July 8-10, Tokyo, Japan.
- [34]. Briscoe, B.J., Tabor, D., 1975. The effect of pressure on the frictional properties of polymers, Elsevier Sequoia S. A., Lausanne, 29-38.
- [35]. Rhee, S.H. , Ludema, K.C., 1978. Mechanisms of formation of polymeric transfer films, Wear, 46, 231-240.
- [36]. Santner, E., Czichos, H., 1989. Tribology of polymers, Tribology International, 103-109.
- [37]. Mens, J.W.M., De Gee, A.W.J., 1991, Friction and wear behaviour of 18 polymers in contact with steel in environments of air and water, Wear, 149, 255-268.
- [38]. Gao, J., Mao, S., Liu, J., and Feng, D., 1997. Tribochemical effects of some polymers / stainless steel, Wear, 212, 238-243.
- [39]. Anderson, J.C., 1982. Wear of commercially available plastic materials, Tribology International, 255-263.
- [40]. Watanabe, M. and Yamaguchi, H. , 1986. The friction and wear properties of nylon, Wear, 110, 379-388.
- [41]. Watanabe, M., Karasawa, M. and Matsubara, K., 1968. The frictional properties of nylon, Wear, 12, 183-191.
- [42]. Clerico, M., 1969. A study of the friction and wear of nylon against metal, Wear, 13, 183-197.
- [43]. De Velde, F. V., De Baets, P., 1997. The friction and wear behaviour of polyamide 6 sliding against steel at low velocity under very high contact pressures, Wear, 209, 106-114.
- [44]. Liu, W., Huang, C., Gao, L., Wang, J. and Dang, H., 1991. Study of the friction and wear properties of MoS₂-filled Nylon 6, Wear, 151, 111-118.
- [45]. Briscoe, B., Pogorian, A. and Tabor, D., 1974. The friction and wear of high density polyethylene, Wear, 27, 19-34.

- [46]. Holmberg, K. and Wickstrom, G., 1987. Friction and wear tests of polymers, *Wear*, 115 , 95-105.
- [47]. Bellow, D.G. and Viswanath, N.S., 1993. An analysis the wear of polymers, *Wear*, 162-164, 1048-1053.
- [48]. Tanaka, K., 1982. Transfer of semicrystalline polymers sliding against a smooth steel surface, *Wear*, 27, 183-199.
- [49]. Tanaka, K., 1977. Friction and wear of glass and carbon fiber-filled thermoplastic polymers, in W.A. Glaeser, K.C. Ludema and S.K.Rhee (eds.), *Wear of Materials 1977*, ASME, New York, pp. 510-517.
- [50]. Tanaka, K., Miyata, T., 1977. Studies on the friction and transfer of semi-crystalline polymers, *Wear*, 41, 383-398.
- [51]. Vaziri, M., Stott, F.H., Spurr, R.T., 1998. Studies of the friction of polymeric materials, *Wear*, 122, 313-327.
- [52]. Ovaert, T.C., Cheng, H.S., 1991. Counterface topographical effects on the wear of polyetheretherketone and a polyetheretherketone-carbon fiber composite, *Wear*, 150, 275-287.
- [53]. Chen, C.C. and White, J.L., 1993. Compatibilizing agents in polymer blends: interfacial tension, phase morphology and mechanical properties, *Polymer Engineering And Science*, 33, 923-930.
- [54]. Chen, C.C., Fontan, E., Min, K. and White, J.L., 1988, An investigation of instability of phase morphology of blends of nylons with polyethylenes and polystyrenes and effects of compatibilizng agents, *Polymer Engineering And Science*, 28, 69-80.
- [55]. Ghiam, F. and White, J.L., 1991. Phase morphology of injection-molded blends of nylon-6 and polyethylene and comparison with compression molding, *Polymer Engineering And Science*, 31, 76-83.

- [56]. Lim, S. and White, J.L., 1994. Influence of a compatibilizing agent on the phase morphology of a polyethylene-polyamide 6 blend in a modular intermeshing co-rotating twin screw extruder, *Polymer Engineering And Science*, 34, 221-228.
- [57]. Aiji, A., Utracki, L.A., 1996. Interphase and compatibilization of Polymer Blends, *Polymer Engineering and Science*, Vol.36, No. 12, 1574-1585.
- [58]. Utracki, L.A., Dumoulin, M.M. and Toma, P., 1986. Melt rheology of high density polyethylene / polyamide 6 blends, *Polymer Engineering And Science*, 26, 34-42.
- [59]. Serpe, G., Jarrin, J. and Dawans, F., 1990. Morphology-processing in polyethylene-polyamide blends, *Polymer Engineering and Science*, Vol.30, No.9, 553.
- [60]. Luciani, A., Jarrin, A., 1996, Morphology development in immiscible blends, *Polymer Engineering and Science*, Vol.36, No.12, 1619-1626.
- [61]. Lindberg, K.A.H., Johansson, M. and Bertilsson, H.E., 1990. Effects of the addition of a multiblock copolymer to an incompatible blend, *Plastics And Rubber Processing And Applications*, 14, 195-202.
- [62]. Padwa, A.R., 1992. Compatibilized blend of polyamide-6 and polyethylene, *Polymer Engineering And Science*, 32, 1703-1710.
- [63]. Kim, B.K., Park, S.Y. and Park, S.J., 1991. Morphological, thermal and rheological properties of blends: polyethylene/nylon 6/(maleic anhydride-g-polyethylene) and /(maleic anhydride-g-polyethylene)/nylon 6, *European Polymer Journal*, 27, 349-354.
- [64]. Hobs, S.Y., Bopp, B.C., Watkins, W.H., 1983. Toughened nylon resins, *Polymer Engineering and Science*, Vol.23, No.7, 380.
- [65]. Vesely, D., 1996. Microstructural characterization of polymer blends, *Polymer Engineering and Science*, Vol.36, No. 12, pp: 1586-1593.

- [66]. Mascia, L., Xanthos, M., 1992. An overview of additives and modifiers for polymer blends: facts, deductions, and uncertainties, *Advances in Polymer Technology*, Vol.11, No.4, 237-248.
- [67]. Yamaguchi, Y., 1981. Lubrication of plastic materials, Nikkan Kogyo Press Co., pp.38-39.
- [68]. Yamaguchi, Y. and Sekiguchi, I., 1984: Proceedings of 3rd International Solid Lubrication Conference of ASLE, 187-194.
- [69]. Yoo, J.H. and Eiss Jr., N.S., 1993. Tribological behavior of blends polyether ether ketone poly ether imide , *Wear*, 162-164, 418-425.
- [70]. Stuart, B.H., 1998. Tribological studies of poly(ether ether ketone) blends, *Tribology International*, 31, 647-651.
- [71]. Stuart, B.H. and Briscoe, B.J., 1996. Sliding friction studies of poly(ether ether ketone)/poly(ether imide) blends, *High Performance Polymers*, 8, 275-280.
- [72]. Lavielle, L., 1992. Friction of polyethylene-terpolymer mixtures on polymer substrates: adhesion dependence, *Wear*, 157, 181-187.
- [73]. Evstatiev, M. and Fakirov, S., 1992. Microfibrillar reinforcement of polymer blends, *Polymer*, 33, 877-880.
- [74]. Fakirov, S., Evstatiev, M. and Schultz, J.M., 1991. Polyamides and polyesters with improved mechanical properties, *Journal Applied Polymer Science*, 42, 575-581.
- [75]. Olabisi, O., (ed.), 1997. Handbook of Thermoplastics, Marcel Dekker, New York, pp. 17-23, 647-655.
- [76]. Domininghaus, H. 1993. *Plastics for Engineers*, Hanser Publisher, Munich.
- [77]. Akkurt, S., 1991. *Plastik Malzeme Bilgisi*, Birsen Yayınevi, İstanbul.
- [78]. Yaşar, H., *Plastikler Dünyası*, 1992. TMMOB Makina Mühendisleri Odası, Ankara.

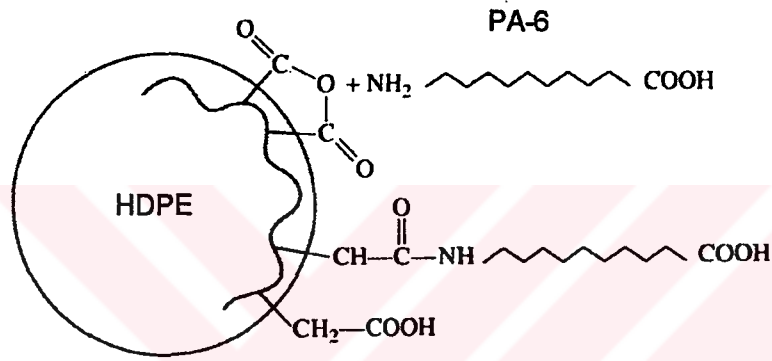
- [79]. Chanda., M., Roy., S.K., 1987. *Plastics Technology Handbook*, Marcel Dekker Inc., New York.
- [80]. Datta, S. and Lohse, D.J., 1996. *Polymeric Compatibilizers*, Hanser Publisher, Munich.
- [81]. Al-Malaika, S. 1997. *Reactive Modifiers for Polymers*, pp.133-160. Blackie Academic, London.
- [82]. Martuscelli, E. 1980, *Polymer Blends*, pp.35-56, Plenum Press, New York.
- [83]. Morton-Jones, D.H., 1989. *Polymer Processing*, Chapman and Hall, London.
- [84]. White. J.L., 1990. *Twin Screw Extrusion*, Hanser Publisher, Munich.
- [85]. Tadmor. Z, 1998. *Mixing and Compounding of Polymers*, pp.331-356, Hanser Publisher, Munich.
- [86]. Todd, D.B., 1997. *Plastic Compounding*, Hanser Publisher, Munich.
- [87]. Hutchings, I.M., 1992. *Tribology*, Edward Arnold, London.
- [88]. Brostow, W. and Corneliussen, R.D. 1989. *Failure of Plastics*, Hanser Publisher, Munich.
- [89]. Fitzpatrick, L.E., 1994. *Characterisation of Polymers*, pp.262-293. Butterworth, London.
- [90]. Mennig, G., 1995. *Wear in Plastics Processing*, Hanser Publisher, Munich.
- [91]. Gahr, Z. 1987. *Microstructure and Wear of Materials*, Elsevier, Amsterdam.
- [92]. Mittal, K.L., 1981. *Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces*, pp.387-425. Plenum Press, New York.

- [93]. Czihhos, H. 1983. Influence of adhesive abrasive mechanisms on the tribological behavior of termoplastic polymers, *Wear*, 88, 27-43.
- [94]. Bahadur, S. and Tabor, D., 1984. The wear of filled polytetrafolurethylene, *Wear*, 98, 1-13.
- [95]. Tanaka, K., 1986. Effect of various fillers on the friction and wear of PTFE-based composites, in K. Friedrich (ed.), *Friction and Wear of Polymer Composites*, Elsevier, Amsterdam, pp. 205-232.
- [96]. Biswas, S.K. and Viyajan, K. 1992. Friction and wear of PTFE- a review, *Wear*, 158, 193-211.

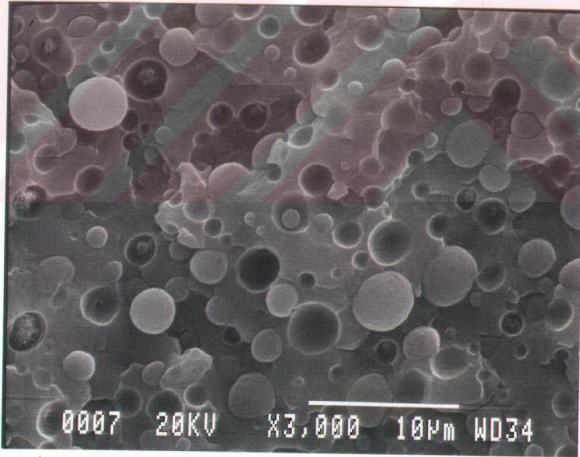
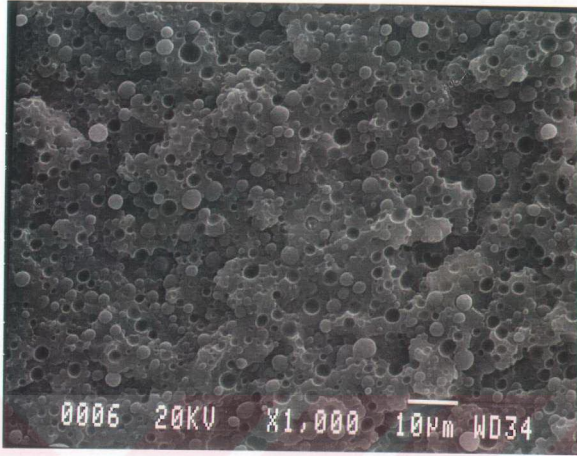


EK A

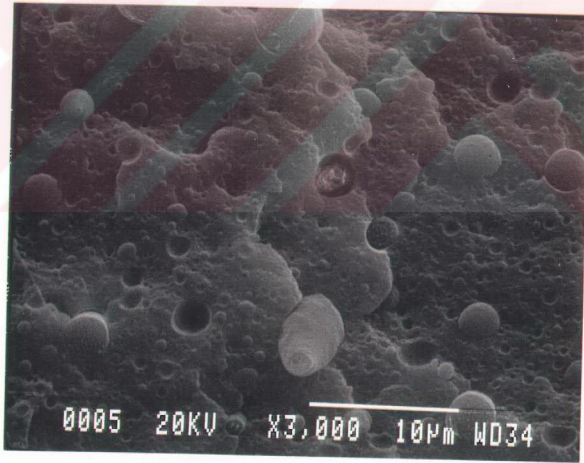
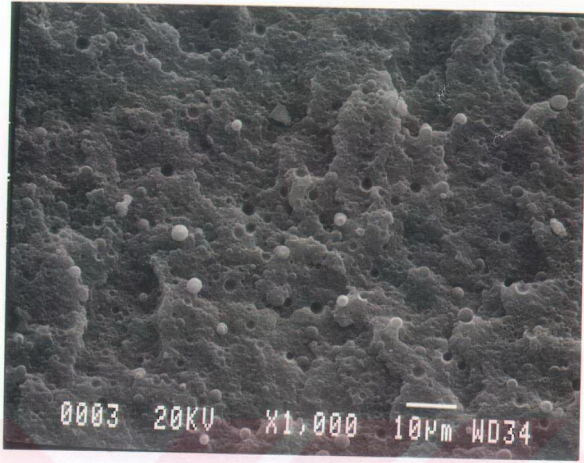
SONUÇ BÖLÜMÜNE AİT ŞEKİLLER



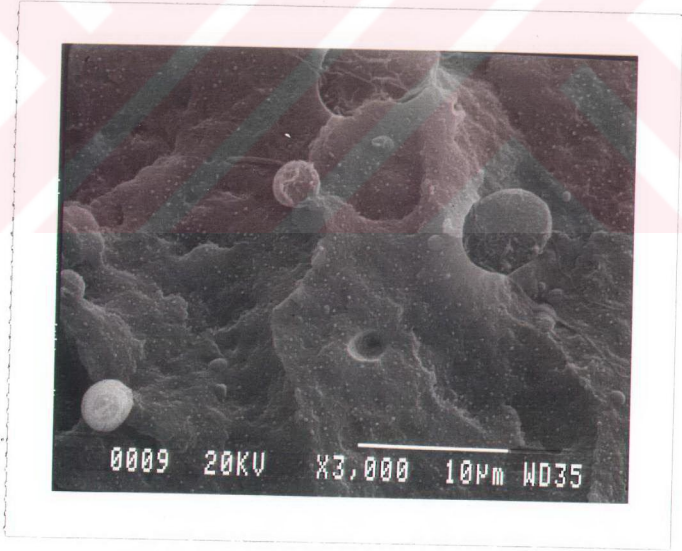
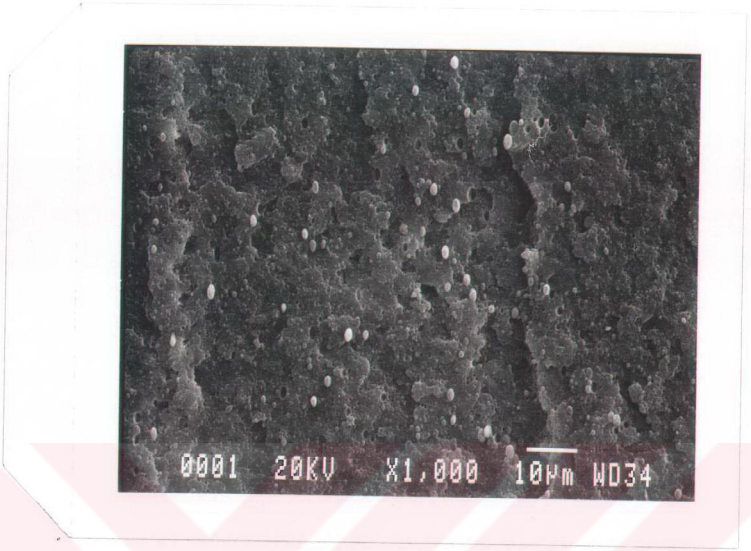
Şekil A.1. PA6-HDPE karışımlarında maleik anhidridin düzenleyici katkı olarak kullanılması.



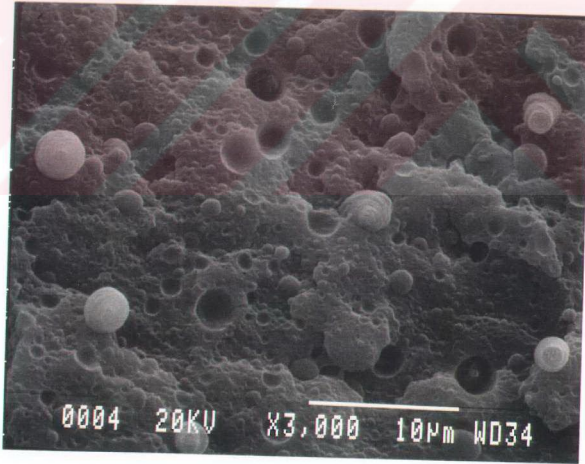
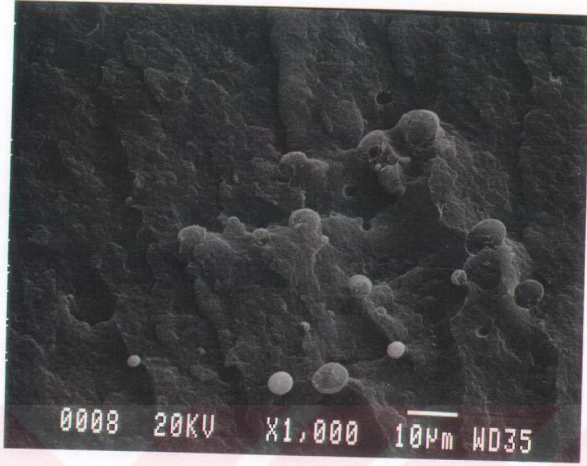
Şekil A.2. Düzenleyici katkısız %80 PA6- %20 HDPE polimer karışımının taramalı elektron mikroskobu (TEM) mikrofotografı.



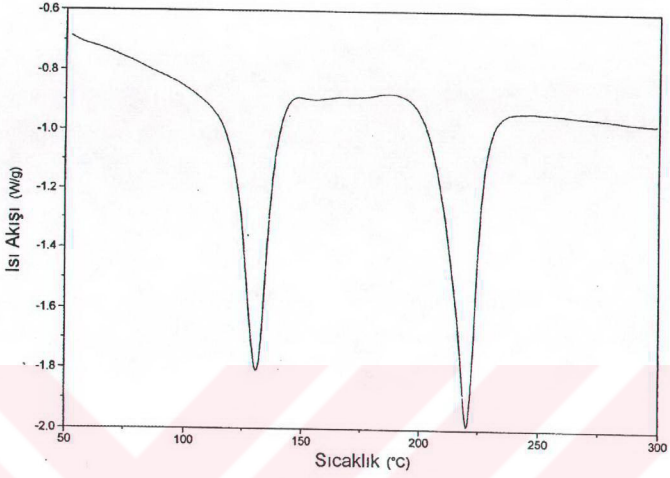
Şekil A.3. MAgPP düzenleyici katkılı %80 PA6- %20 HDPE polimer karışımının TEM mikrofotografı.



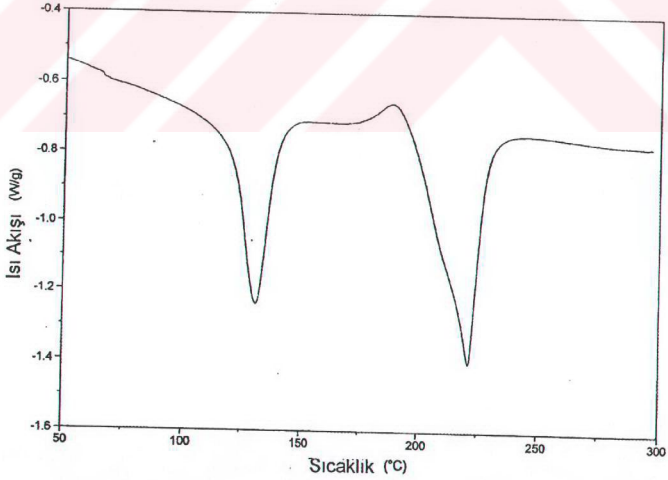
Şekil A.4. MAgPE düzenleyici katkı %80 PA6- %20 HDPE polimer karışımının TEM mikrofotografı.



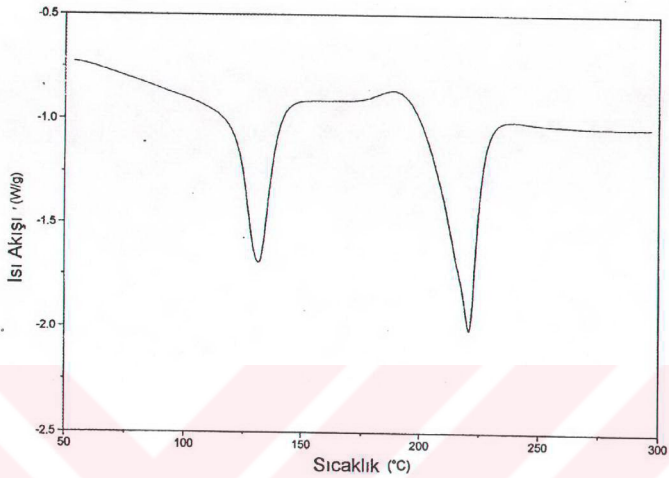
Şekil A.5. MAgSEBS düzenleyici katkıları %80 PA6- %20 HDPE polimer karışımının TEM mikrofotografı.



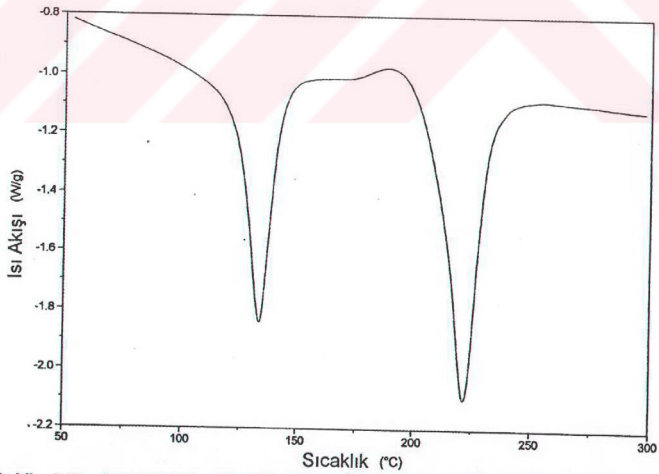
Şekil A.6. Düzenleyici katkısız %80 PA6- %20 HDPE polimer karışımının diferansiyel taramalı kalorimetre (DTK) izleri.



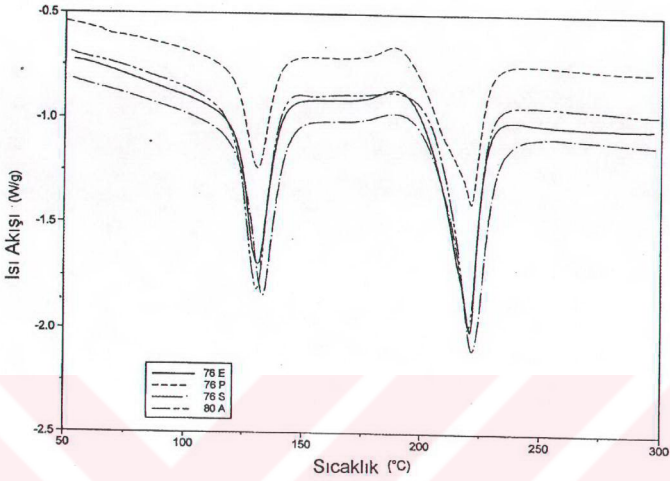
Şekil A.7. MAGPP düzenleyici katkılı %80 PA6- %20 HDPE polimer karışımının DTK izleri.



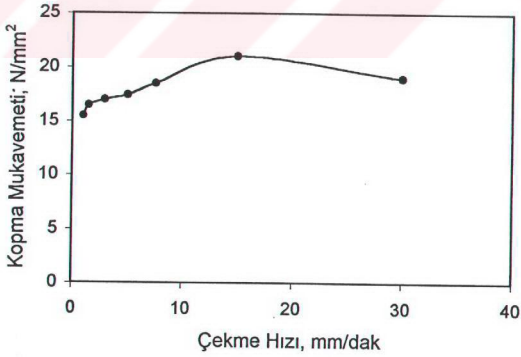
Şekil A.8. MAGPE düzenleyici katkı %80 PA6- %20 HDPE polimer karışımının DTK izleri.



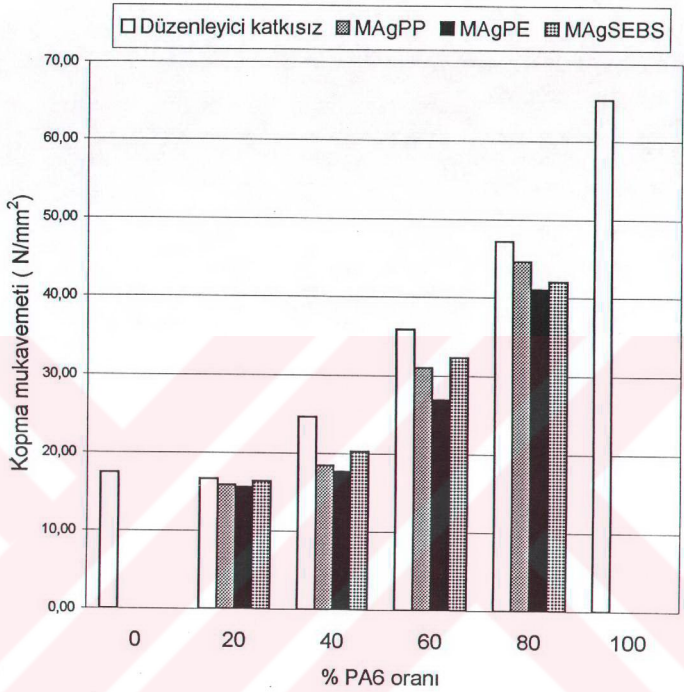
Şekil A.9. MAGSEBS düzenleyici katkı %80 PA6- %20 HDPE polimer karışımının DTK izleri.



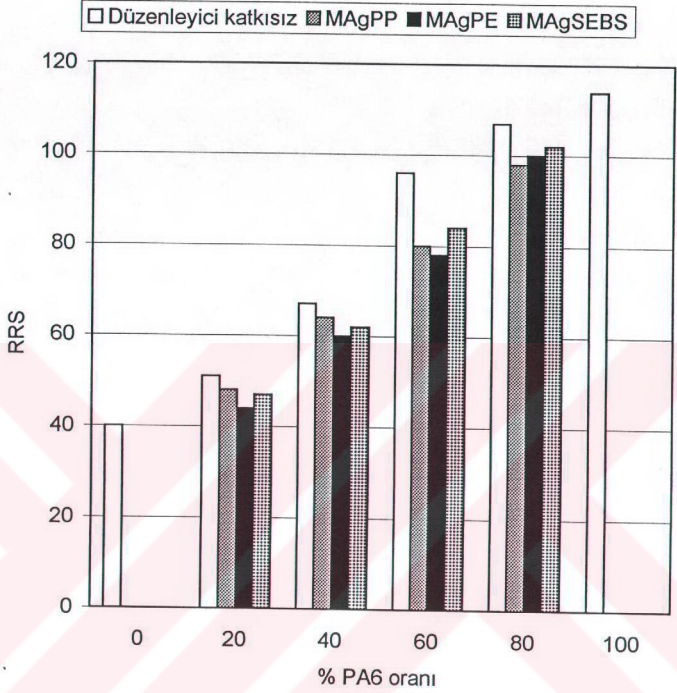
Şekil A.10. Düzenleyici katkıların DTK izlerine etkisi, (E: MAgPE, P:MAgPP, S:MAgSEBS, A:düzenleyici katkısız).



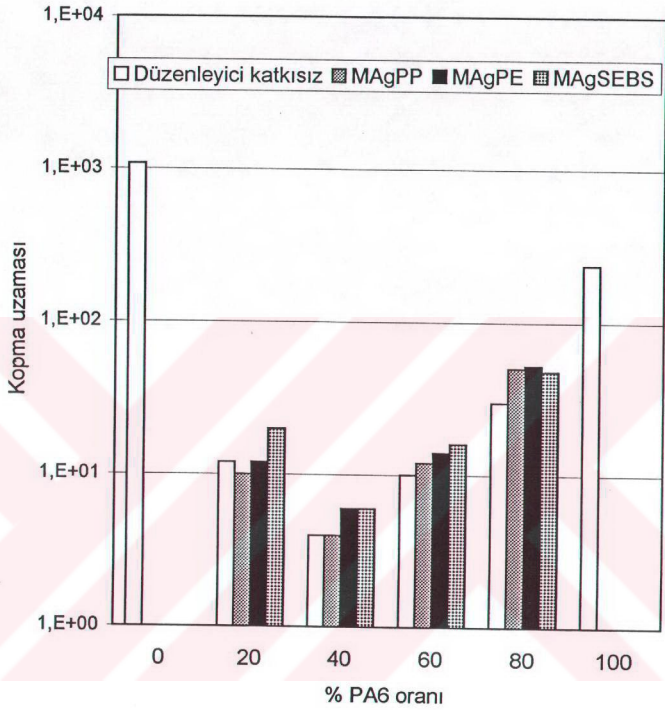
Şekil A.11. HDPE deney çubukları üzerinde çekme hızlarının kopma mukavemetleri üzerine etkisi.



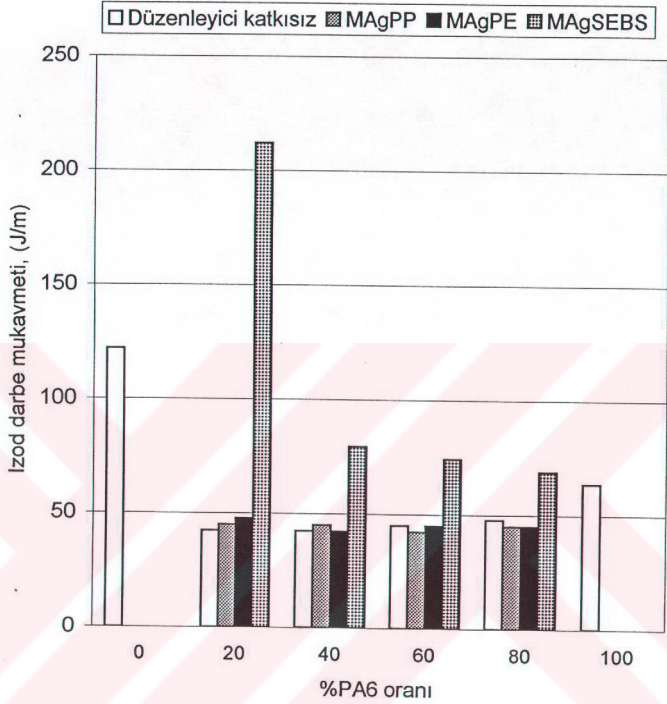
Şekil A.12. Çeşitli oranlardaki düzenleyici katkısız, MAgPP, MAgPE ve MAgSEBS düzenleyici katkı PA6-HDPE polimer karışımlarının karışımdaki PA6 oranının fonksiyonu olarak kopma mukavemet değerleri.



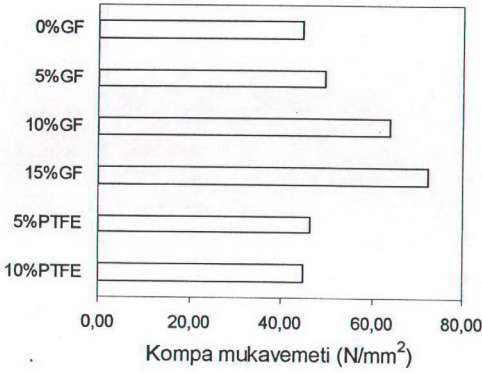
Şekil A.13. Çeşitli oranlardaki düzenleyici katkısız, MAgPP, MAgPE ve MAgSEBS düzenleyici katkılı PA6-HDPE polimer karışımlarının karışımdaki PA6 oranının fonksiyonu olarak Rorckwell R skala sertlik değerleri.



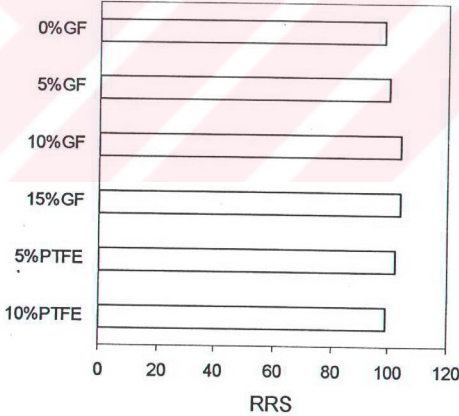
Şekil A.14. Çeşitli oranlardaki düzenleyici katkısız, MAgPP, MAgPE ve MAgSEBS düzenleyici katkı PA6-HDPE polimer karışımlarının karışımdaki PA6 oranının fonksiyonu olarak yüzde kopma uzaması değerleri.



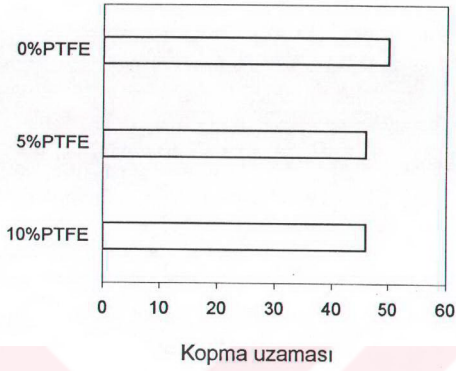
Şekil A.15. Çeşitli oranlardaki düzenleyici katkısız, MAgPP, MAgPE ve MAgSEBS düzenleyici katkılı PA6-HDPE polimer karışımlarının karışımdaki PA6 oranının fonksiyonu olarak izod darbe mukavemet değerleri.



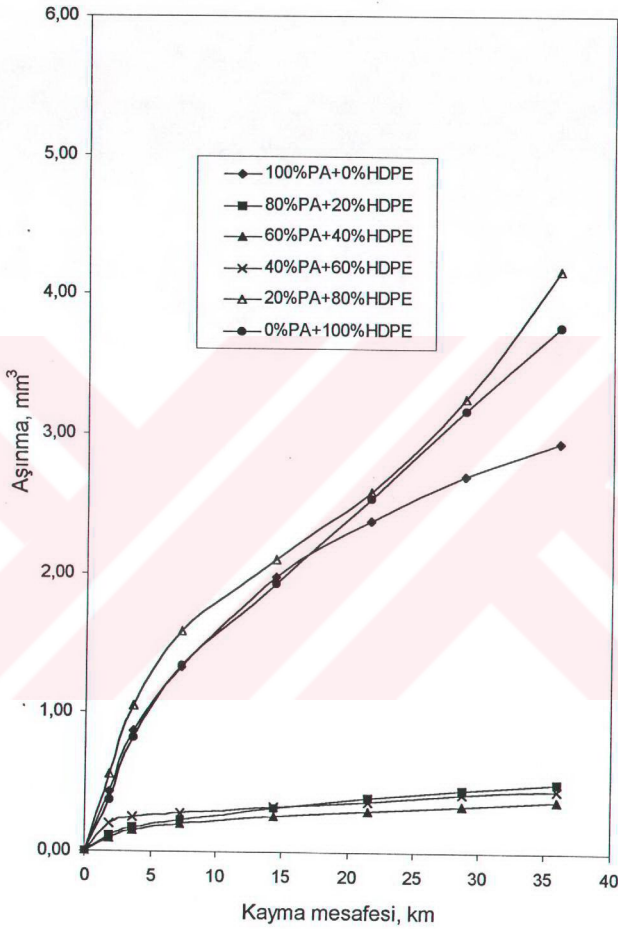
Şekil A.16. MAgPP düzenleyici katkılı %80 PA6-%20 HDPE polimer karışımlarının çeşitli oranlardaki PTFE dolgu ve cam elyafı takviye ile kopma mukavemet değerleri.



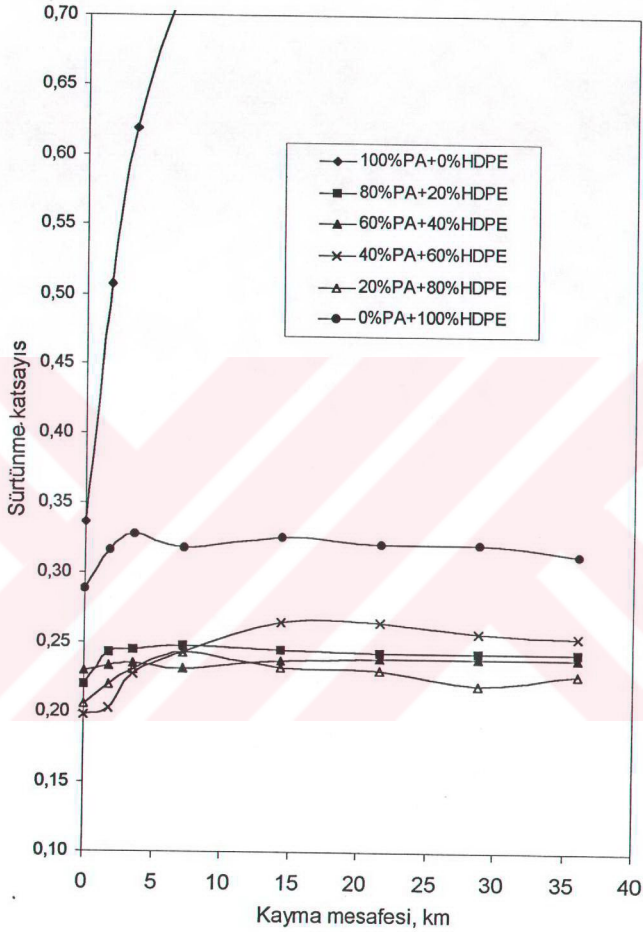
Şekil A.17. MAgPP düzenleyici katkılı %80 PA6-%20 HDPE polimer karışımlarının çeşitli oranlardaki PTFE dolgu ve cam elyafı takviye ile Rockwell R skala sertlik değerleri.



Şekil A.18. MAgPP düzenleyici katkılı %80 PA6-%20 HDPE polimer karışımlarının çeşitli oranlardaki PTFE dolgu ile yüzde kopma uzaması değerleri.

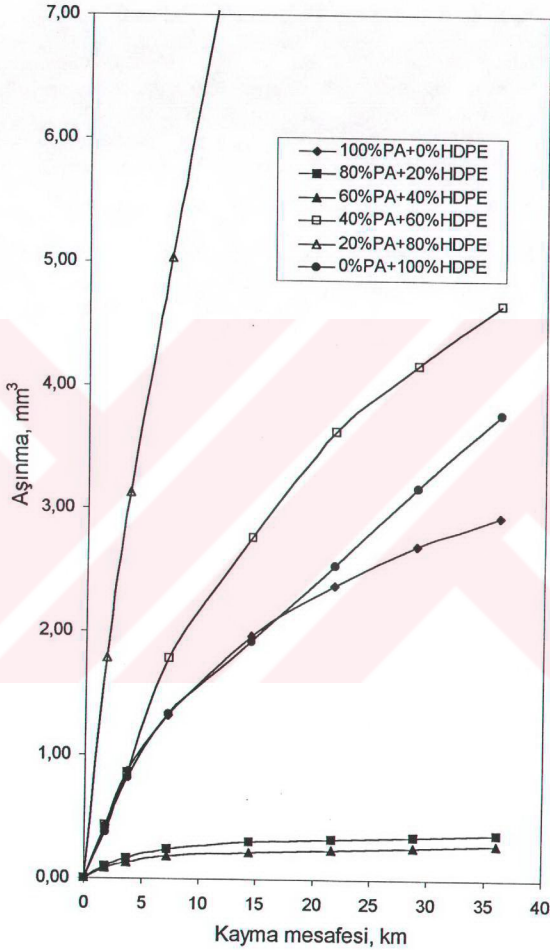


Şekil A.19 PA6, HDPE polimerleri ve bunların düzenleyici katkısız çeşitli oranlardaki polimer karışımlarının aşınma değerlerinin kayma mesafesi ile değişimleri. Deney şartları: 19,6 N yük (0,64 MPa normal basınç), 1 m/s kayma hızı.



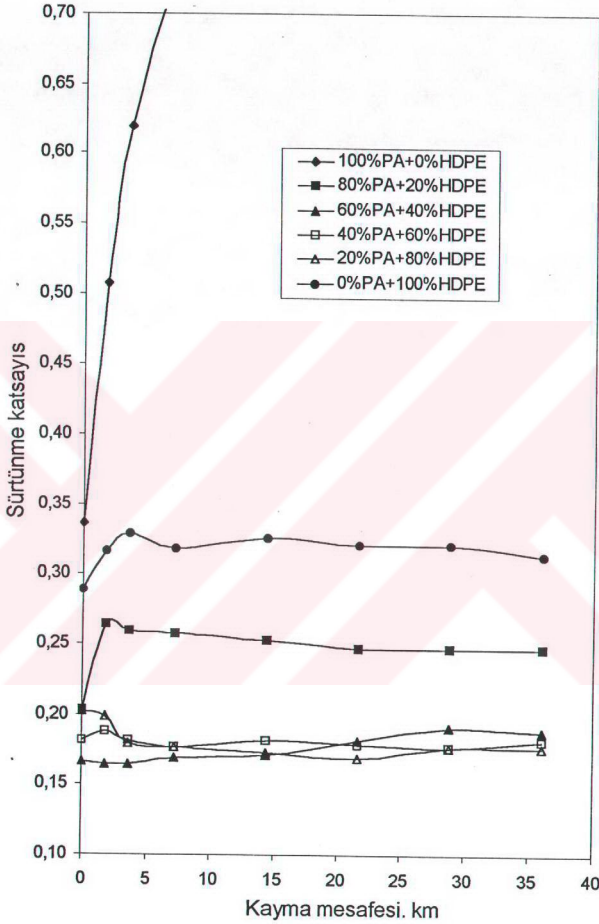
Şekil A.20. PA6, HDPE polimerleri ve bunların düzenleyici katkısız çeşitli oranlardaki polimer karışımlarının sürtünme katsayılarının kayma mesafesi ile değişimleri. Deney şartları: Şekil A.19 ile aynı.

MAgPP düzenleyici katkı

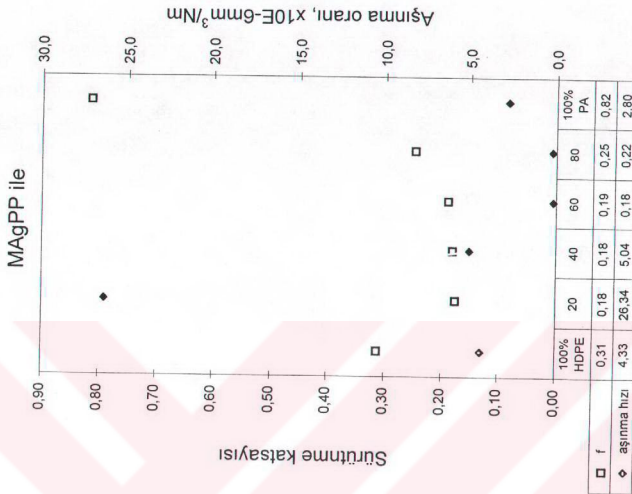
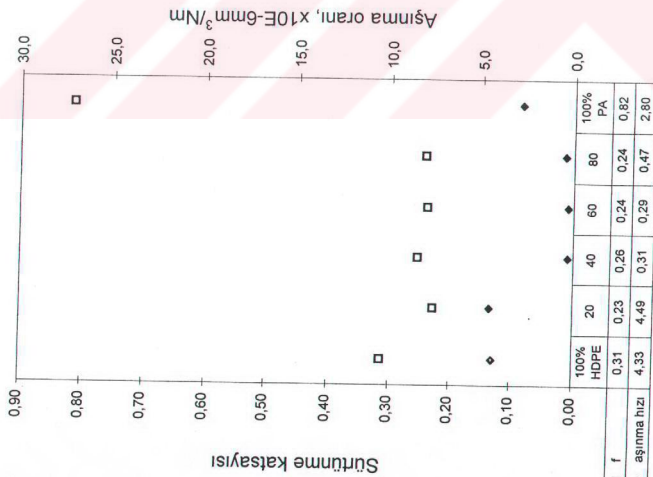


Şekil A.21 PA6, HDPE polimerleri ve bunların MAgPP düzenleyici katkıli çeşitli oranlardaki polimer karışımlarının aşınma değerlerinin kayma mesafesi ile değişimleri. Deney şartları: Şekil A.19 ile aynı.

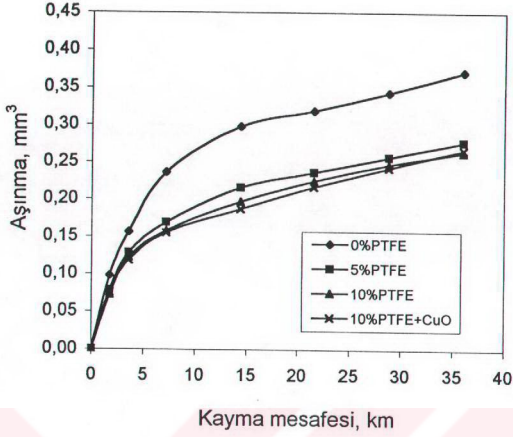
MAgPP düzenleyici katkılı



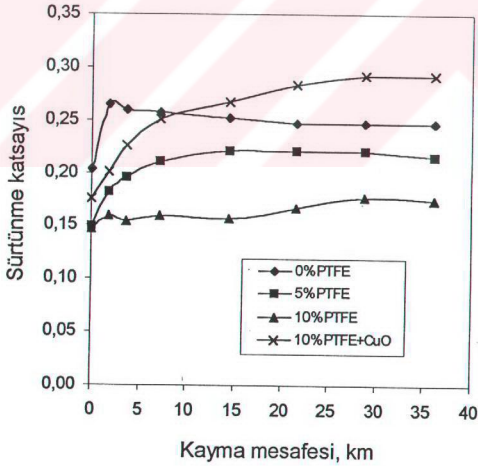
Şekil A.22 PA6, HDPE polimerleri ve bunların düzenleyici katkılı çeşitli oranlardaki polimer karışımlarının sürtünme katsayılarının kayma mesafesi ile değişimleri. Deney şartları: Şekil A.19 ile aynı.



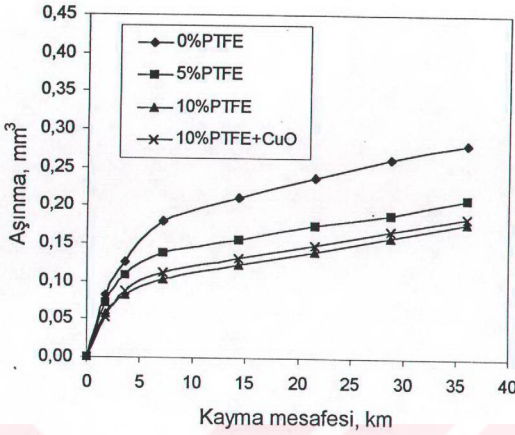
Şekil A.23. Düzenleyici katkısız ve katkılı PA6-HDPE karışımlarının kararlı aşınma oranları ve sürtünme katsayılarının karışımdaki PA6 oranının fonksiyonuna bağlı olarak gösterilmesi.



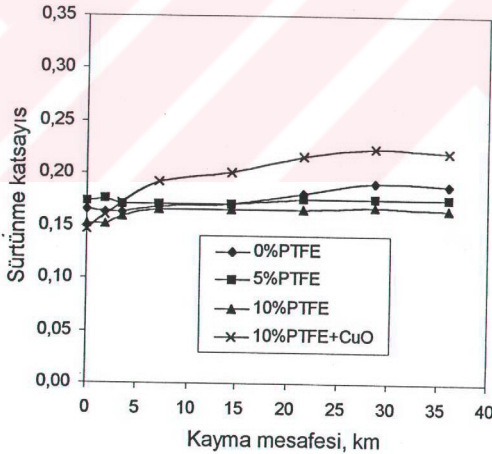
Şekil A.24 MAgPP düzenleyici katkı, çeşitli oranlardaki PTFE ve CuO dolgulu %80 PA6-%20 HDPE polimer karışımlarının aşınma değerlerinin kayma mesafesi ile değişimleri. Deney şartları: Şekil A.19 ile aynı.



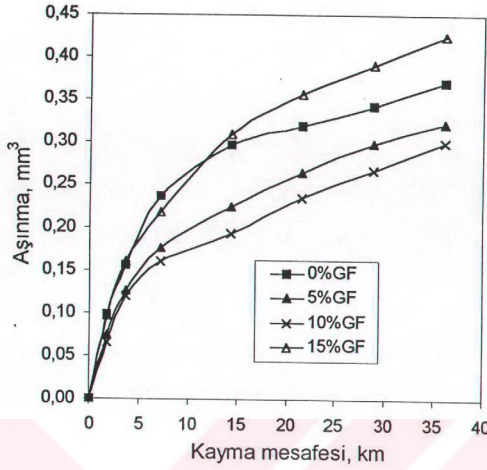
Şekil A.25 MAgPP düzenleyici katkı, çeşitli oranlardaki PTFE ve CuO dolgulu %80 PA6-%20 HDPE polimer karışımlarının sürtünme katsayılarının kayma mesafesi ile değişimleri. Deney şartları: Şekil A.19 ile aynı.



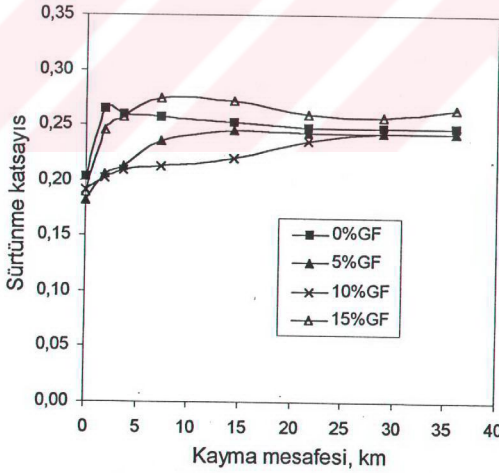
Şekil A.26 MAgPP düzenleyici katkı, çeşitli oranlardaki PTFE ve CuO dolgulu %60 PA6-%40 HDPE polimer karışımlarının aşınma değerlerinin kayma mesafesi ile değişimleri. Deney şartları: Şekil A.19 ile aynı.



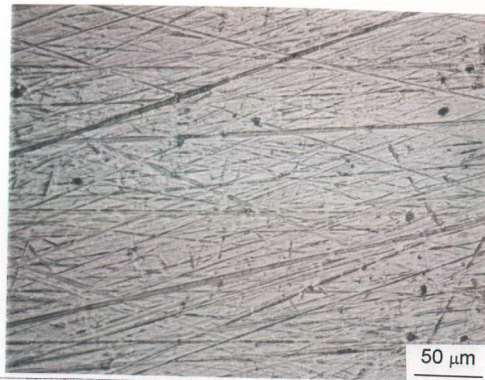
Şekil A.27. MAgPP düzenleyici katkı, çeşitli oranlardaki PTFE ve CuO dolgulu %60 PA6-%40 HDPE polimer karışımlarının sürtünme katsayılarının kayma mesafesi ile değişimleri. Deney şartları: Şekil A.19 ile aynı.



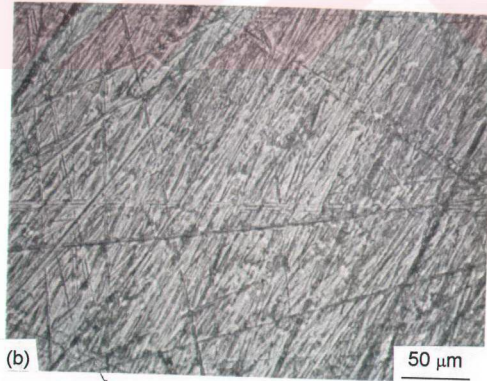
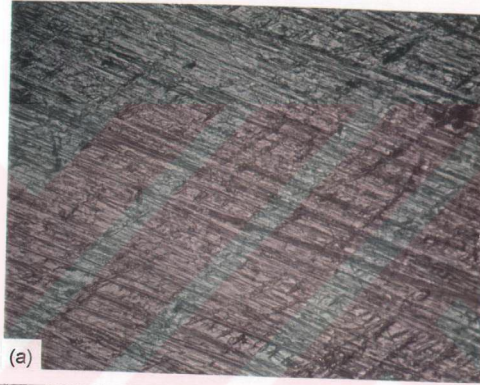
Şekil A.28 MAgPP düzenleyici katkı, çeşitli oranlarda cam elyafı takviyeli %80 PA6-%20 HDPE polimer karışımlarının aşınma değerlerinin kayma mesafesi ile değişimleri. Deney şartları: Şekil A.19 ile aynı.



Şekil A.29 MAgPP düzenleyici katkı, çeşitli oranlarda cam elyafı takviyeli %80 PA6-%20 HDPE polimer karışımlarının sürtünme katsayılarının kayma mesafesi ile değişimleri. Deney şartları: Şekil A.19 ile aynı.



Şekil A.30. Sürtünmemiş sertleştirilmiş takım çeliği karşı yüzeyin optik mikrofotografı ($R_a \approx 0,1 \mu\text{m}$)



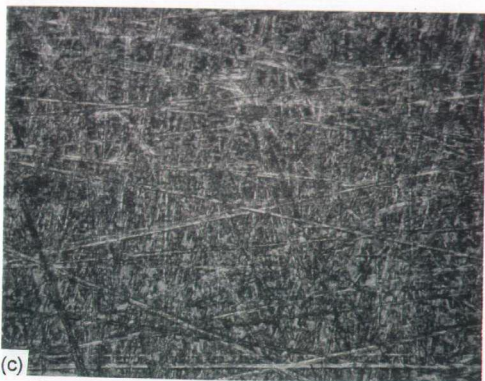
Şekil A.31. Polimerlerin takım çeliği karşı yüzeyde kayma hareketi sırasında esas çalışma bölgesinde transfer film oluşumunu inceleyen test sonunda çekilen optik mikrofotografılar. (a) PA6, (b) HDPE.



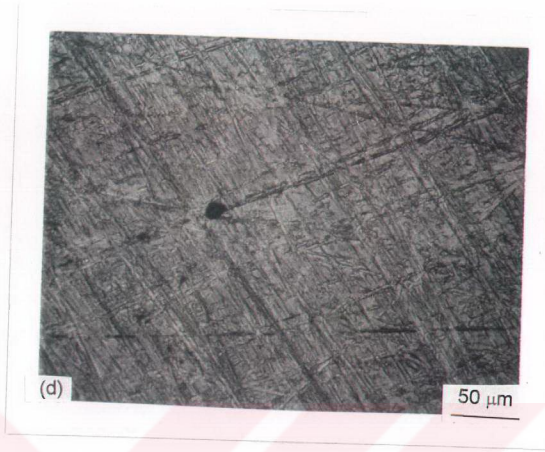
(a)



(b)



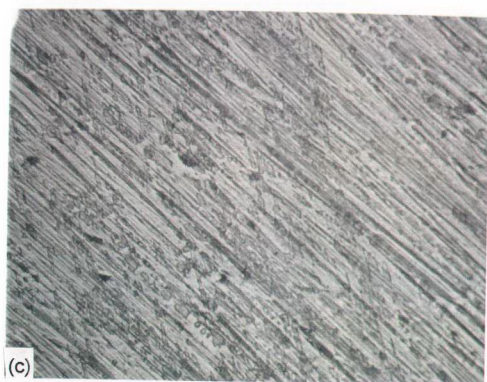
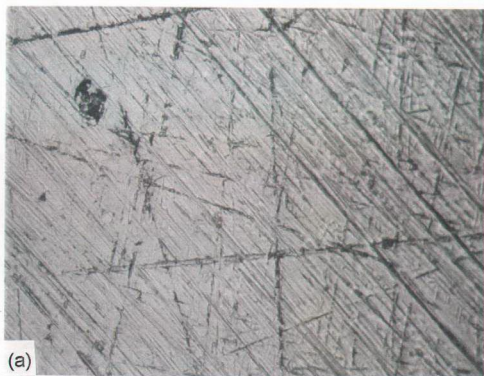
(c)



Şekil A.32. Düzenleyici katkısız polimer karışımlarının takım çeliği karşı yüzeyde kayma hareketi sırasında esas çalışma bölgesinde transfer film oluşumunu inceleyen test sonunda çekilen optik mikrofotografılar: (a) %20 PA6- %80 HDPE, (b) %40 PA6- %60 HDPE, (c) %60 PA6- %40 HDPE, (d) %80 PA6- %20 HDPE.



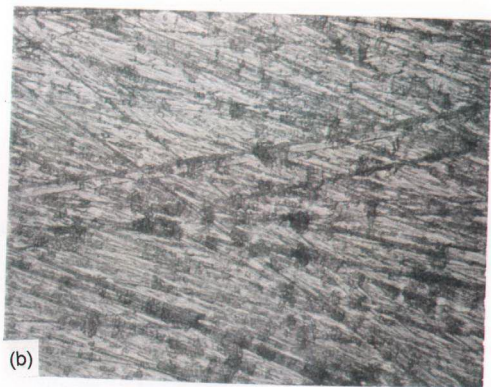
Şekil A.33. Tipik aşınma ürününün mikrofotografı.



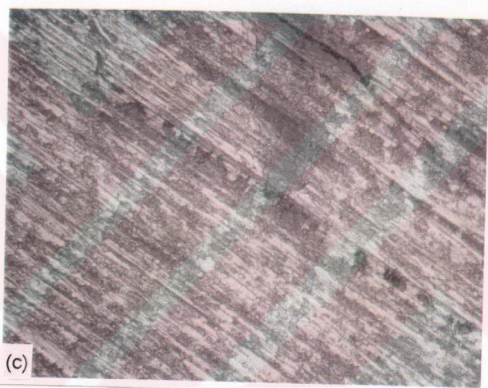


Şekil A.34. MAgPP düzenleyici katkılı polimer karışımlarının takım çeliği karşı yüzeyde kayma hareketi sırasında esas çalışma bölgesinde transfer film oluşumunu inceleyen test sonunda çekilen optik mikrofotografılar: (a) %20 PA6- %80 HDPE, (b) %40 PA6- %60 HDPE, (c) %60 PA6- %40 HDPE, (d) %80 PA6- %20 HDPE.





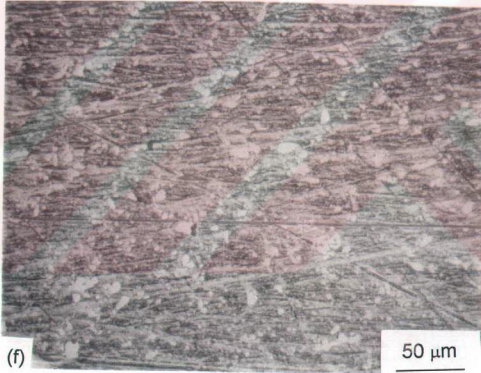
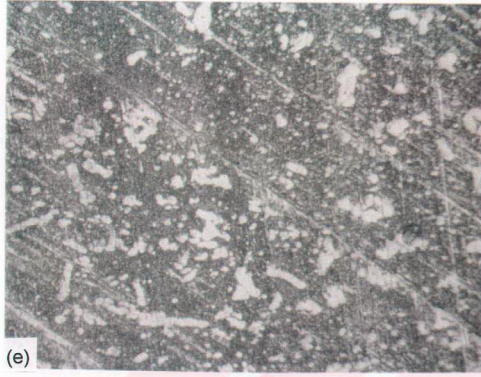
(b)



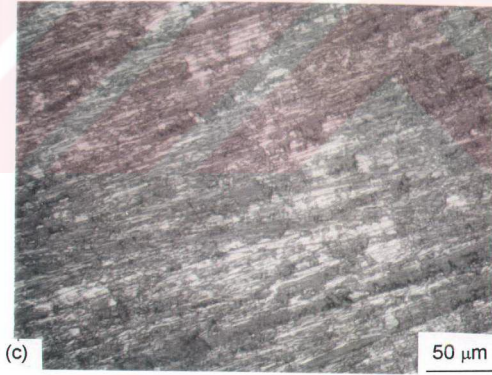
(c)



(d)



Şekil A.35. Farklı sistemlerdeki MAgPP düzenleyici katkıları %80 PA6- %20 HDPE polimer karışımlarının takım çeliği karşı yüzeyde kayma hareketi sırasında esas çalışma bölgesinde transfer film oluşumunu inceleyen test sonunda çekilen optik mikrofotografılar: (a) +%5 PTFE, (b) +%10 PTFE, (c) +%10 PTFE+CuO (d) +%5 cam elyafı, (e) +%10 cam elyafı, (f) +%15 cam elyafı.



Şekil A.36. Farklı sistemlerdeki MAgPP düzenleyici katkılı %60 PA6- %40 HDPE polimer karışımlarının takım çeliği karşı yüzeyde kayma hareketi sırasında esas çalışma bölgesinde transfer film oluşumunu inceleyen test sonunda çekilen optik mikrofotografılar: (a) +%5 PTFE, (b) +%10 PTFE, (c) +%10 PTFE+CuO ,

ÖZGEÇMİŞ

1965 yılında İstanbul'da doğdu. İlk öğrenimini Kocamustafapaşa, Ali Suavi İlkokulu'nda tamamladıktan sonra, ortaokulu Vedide Baha Pars Ortaokulu ve liseyi Kocamustafapaşa Lisesi'nde bitirerek 1982 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Makina Fakültesi Makina Bölümüne girdi. 1987 yılında Yüksek Lisans'a başladı ve 1989 yılında Makina Fakültesinde Araştırma Görevlisi oldu. 1991 yılının Haziran ayında Yüksek Lisansını tamamlayarak Doktora başladı. 1997 yılında askerlik görevini tamamladı. 1999 yılında Iowa State Üniversitesi'nde Triboloji Laboratuvarında araştırmacı olarak bulundu. Halen Makina Fakültesinde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.