

Sekizinci Baskıdan Çeviri
Eighth Edition

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

Materials Science and Engineering

Çevirenler
Prof. Dr. Cuma BİNDAL
Prof. Dr. Kenan GENEL
Prof. Dr. Mehmet DEMİRKOL
Prof. Dr. Recep ARTIR
Doç. Dr. Mustafa BAKKAL
Yrd. Doç. Dr. S. Ahmet PARASIZ

WILLIAM D. CALLISTER

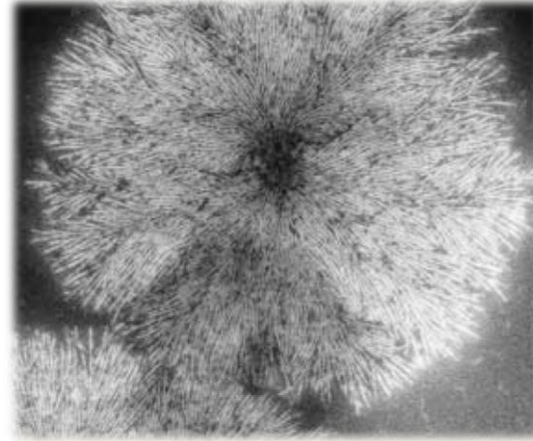
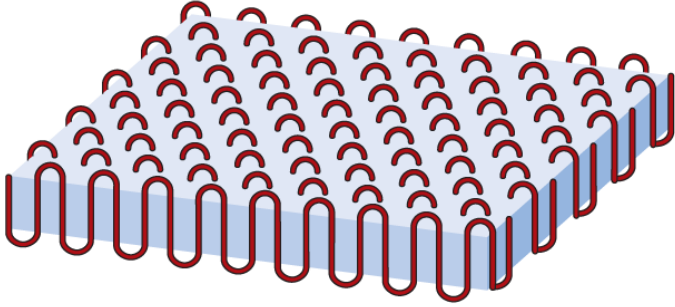
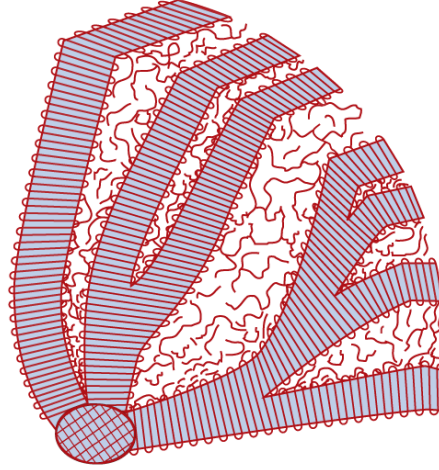
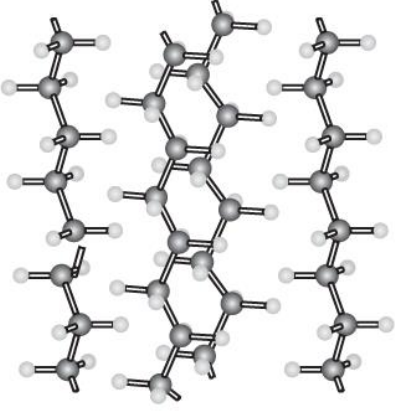
DAVID G. RETHWISCH

gözden geçirilmiş yeni basım

Çeviri Editörü: Prof. Dr. Kenan GENEL



Bölüm 14 Polimer Yapılar



14.2 HİDROKARBON MOLEKÜLLERİ

- İki ve üç kovalent bağa sahip moleküller **doymamış** olarak isimlendirilirler.
- Her biri tek kovalent bağa sahip hidrokarbona, **doymuş** hidrokarbon denir ve mevcut bağlarından biri kopmadan yeni bir atom bağlanamaz.
- Aynı kimyasal bileşime sahip hidrokarbonların farklı atomik dizilişe sahip olması durumuna **izomer** adı verilir.

Tablo 14.1

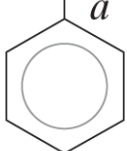
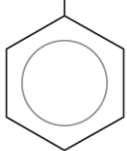


www.nobelyayin.com

Tablo 14.1 Bazı Parafin Bileşiklerinin Bileşim ve Molekül Yapıları: C_nH_{2n+2}

<i>İsim</i>	<i>Bileşim</i>	<i>Yapı</i>	<i>Kaynama Noktası (°C)</i>	<i>Kaynama Noktası (K)</i>
Metan	CH_4	$\begin{array}{c} H \\ \\ H - C - H \\ \\ H \end{array}$	-164	109
Etan	C_2H_6	$\begin{array}{cc} H & H \\ & \\ H - C & - C - H \\ & \\ H & H \end{array}$	-88,6	184,4
Propan	C_3H_8	$\begin{array}{ccc} H & H & H \\ & & \\ H - C & - C & - C - H \\ & & \\ H & H & H \end{array}$	-42,1	230,9
Bütan	C_4H_{10}	$\begin{array}{ccc} H & H & H \\ & & \\ H - C & - C & - C - H \\ & & \\ H & H & H \end{array}$	-0,5	272,5
Pentan	C_5H_{12}		36,1	309,1
Hegzan	C_6H_{14}		69,0	342

Tablo 14.2 Bazı Yaygın Hidrokarbon Grupları

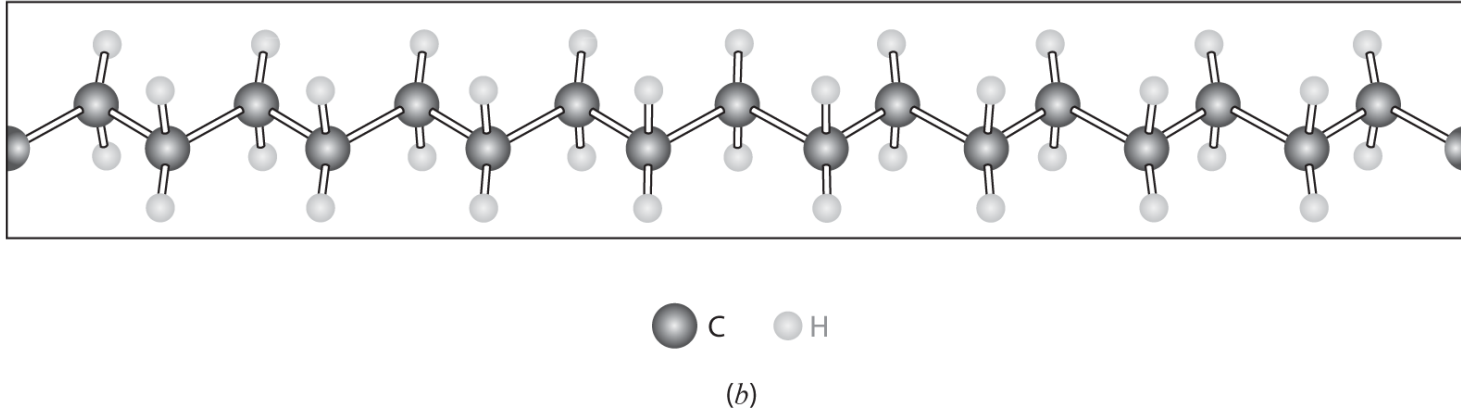
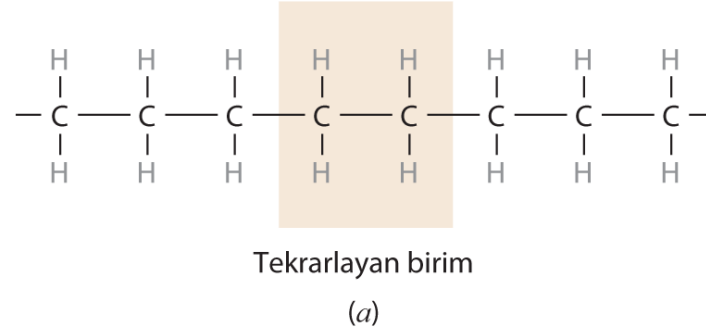
<i>Aile</i>	<i>Karakteristik Birim</i>		<i>Örnek Bileşim</i>
Alkoller	$R-OH$	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-OH \\ \\ H \end{array}$	Metil alkol
Eterler	$R-O-R'$	$\begin{array}{c} H & H \\ & \\ H-C-O-C-H \\ & \\ H & H \end{array}$	Dimetil eter
Asitler	$R-C(=O)OH$	$\begin{array}{c} H & OH \\ & / \\ H-C-C \\ & \\ H & O \end{array}$	Asetik asit
Aldehitler	$R-C(=O)H$	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C=O \\ \\ H \end{array}$	Formaldehit
Aromatik hidrokarbonlar	R 		Fenol

14.3 POLİMER MOLEKÜLLERİ

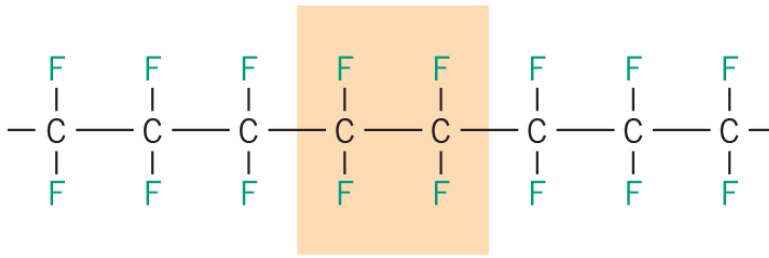
- Polimer molekülleri daha önce bahsedilen hidrokarbon moleküllerine kıyasla son derece büyük boyuttadır, bu yüzden genellikle **makro molekül** olarak da isimlendirilirler.
- **Monomer**, polimerin sentezlendiği birim moleküle verilen addır. Burada **tekrarlayan birim** ve monomer birbirinden farklıdır, ancak bazen *monomer* veya *birim monomer*, doğru karşılığı olan, *tekrarlayan birim* teriminin yerine kullanılabilmektedir.

14.4 POLİMER MOLEKÜLLERİNİN KİMYASI

Şekil 14.1 Polietilenin, (a) tekrarlayan birimi ve zincir yapısının şematik gösterimi, ve (b) zigzaglı omurga yapısını gösteren molekülün perspektif görünümü.

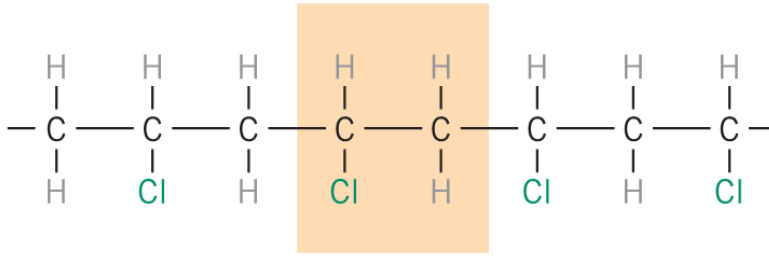


Şekil 14.2 Tekrarlayan birim ve zincir yapıları (a) Politetrafloretilen, (b) Poli(vinil klorür) ve (c) Polipropilen



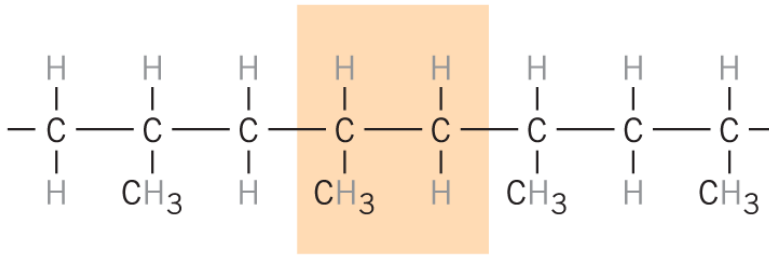
Tekrarlayan birim

(a)



Tekrarlayan birim

(b)



Tekrarlayan birim

(c)

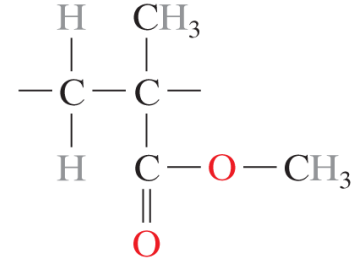
Tablo 14.3 Yaygın Olarak Bilinen 10 Polimerin Tekrarlayan Birimlerinin Listesi

<i>Polimer</i>	<i>Tekrarlayan Birim</i>
Polietilen (PE)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Poli (vinil klorür) (PVC)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$
Politetrafloretilen (PTFE)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$
Polipropilen (PP)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Polistiren (PS)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

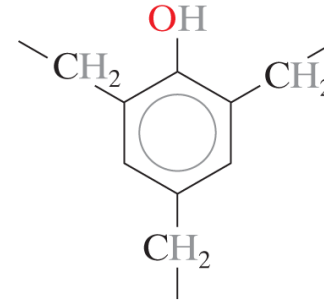
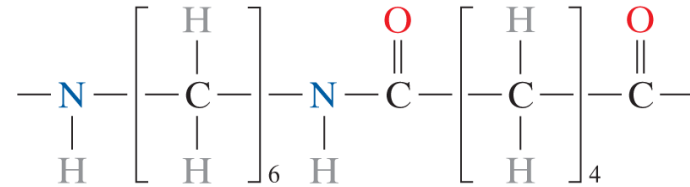
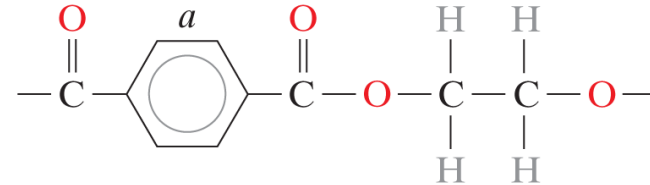
(Devamı var)

Tablo 14.3 (Devamı)**Polimer****Tekrarlayan Birim**

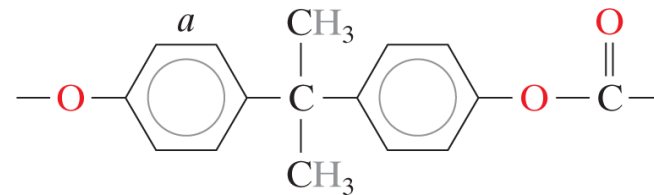
Poli (metil metakrilat)



Fenol formaldehit (Bakalit)

Poli (hegzametilen adipamit)
(nylon 6,6)Poli (etilen tereftalat)
(PET, polyester)

Polikarbonat (PC)

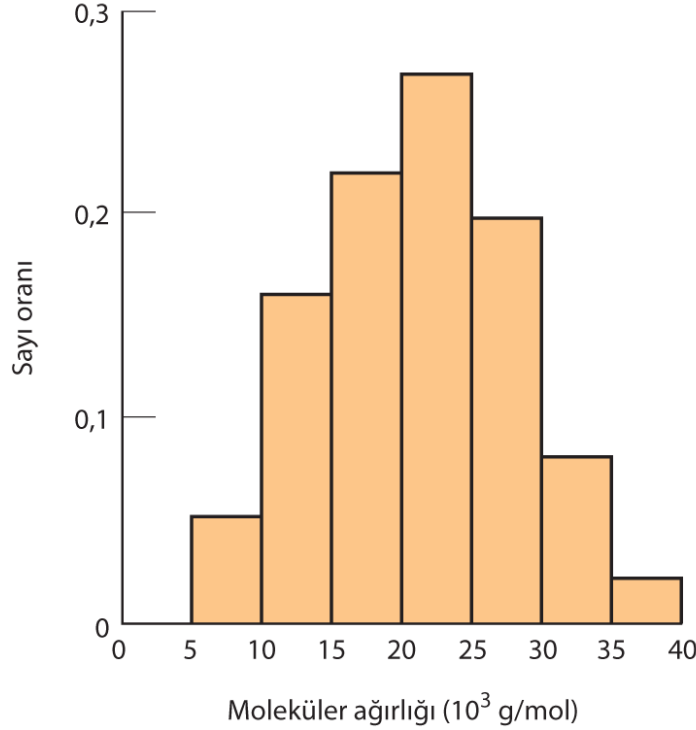


- Tüm zincir boyunca tekrarlayan birimleri aynı ise bu tür polimerlere **homopolimer** adı verilir. Eğer zinciri oluşturan tekrarlayan birimi iki veya daha fazla ise **kopolimer** adını alır.
- Buraya kadar açıklanan monomerler, etilende olduğu gibi aktif bağa sahip ve diğer iki kovalent bağı ile iki-boyutlu zincir yapısını oluşturan molekül yapısındaydı. Bu tür monomerlere **bifonksiyonel** adı verilir. Genel anlamıyla **fonksiyonellik**, monomerin yapabileceği bağ sayısıdır. Örneğin fenol formaldehit ([Tablo 14.3](#)) gibi, monomerler üç tane aktif bağla üç-boyutlu ağ yapısına sahip **trifonksiyoneldir**.

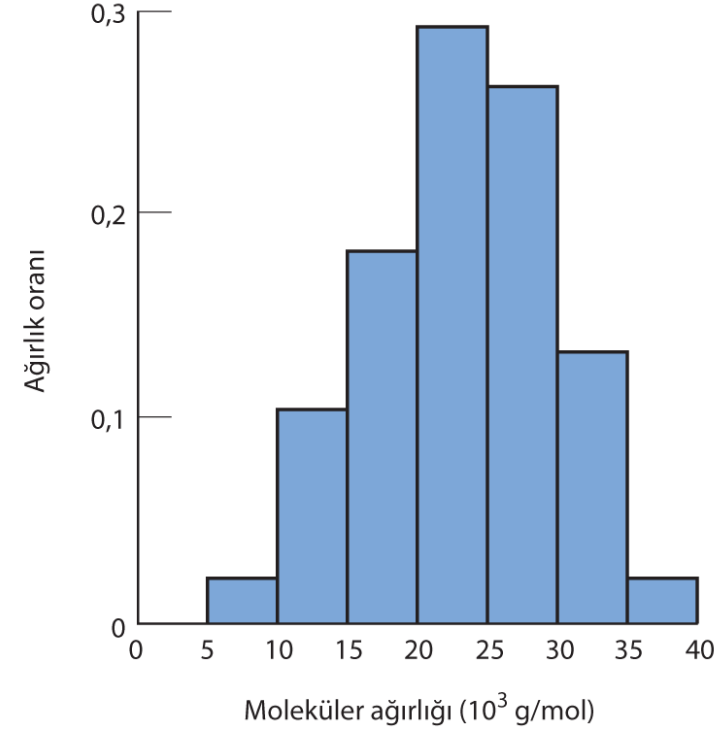
14.5 MOLEKÜL AĞIRLIĞI

Şekil 14.3

Varsayılan bir polimer molekülüne ait tahmini boyut dağılımı
(a) sayıya göre, (b) ağırlık oranına göre.



(a)



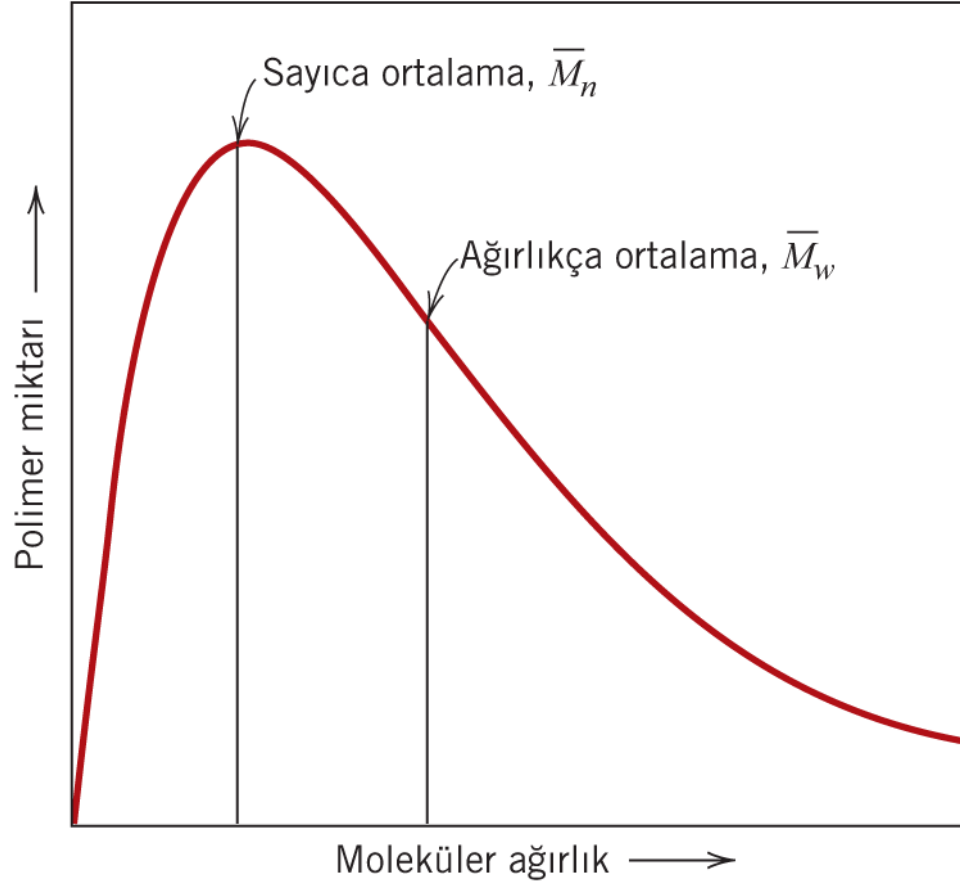
(b)

Sayıca ortalama
molekül ağırlığı

$$\overline{M}_n = \sum x_i M_i \quad (14.5a)$$

Ağırlık ortalamalı
molekül ağırlığı

$$\overline{M}_w = \sum w_i M_i \quad (14.5b)$$



Şekil 14.4 Tipik bir polimer için molekül ağırlığı dağılımı

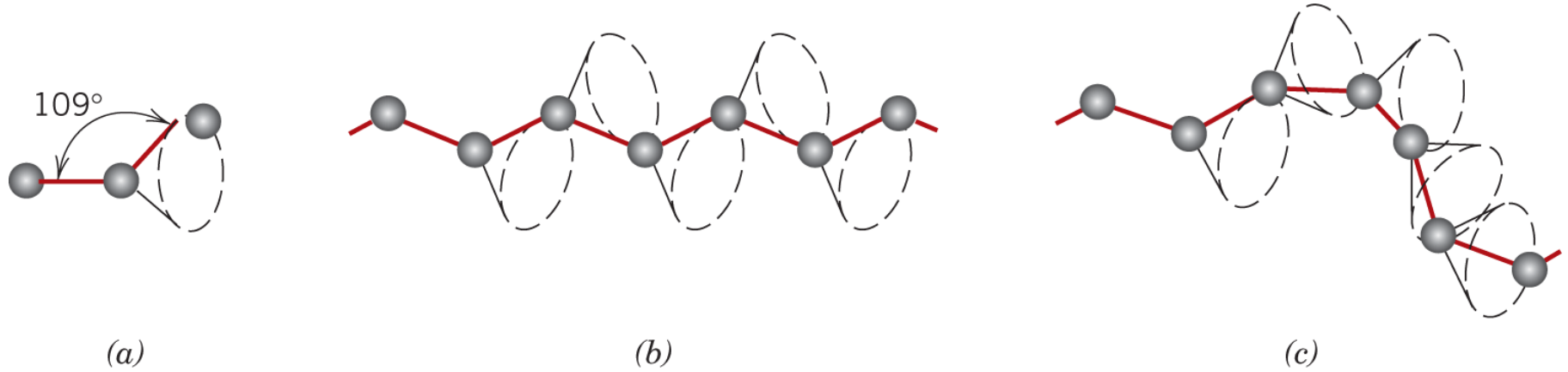
- Polimerin ortalama zincir uzunluğunu ifade eden bir başka tanım da bir zincirdeki ortalama tekrarlayan birim sayısını gösteren **polimerizasyon derecesi**dir (PD). PD sayıca ortalama molekül ağırlığı \overline{M}_n ile aşağıdaki gibi ilişkidir:

Polimerizasyon derecesinin sayıca ortalama molekül ağırlığı ve tekrarlayan birim molekül ağırlığına bağlı ilişkisi

$$PD = \frac{\overline{M}_n}{m} \quad (14.6)$$

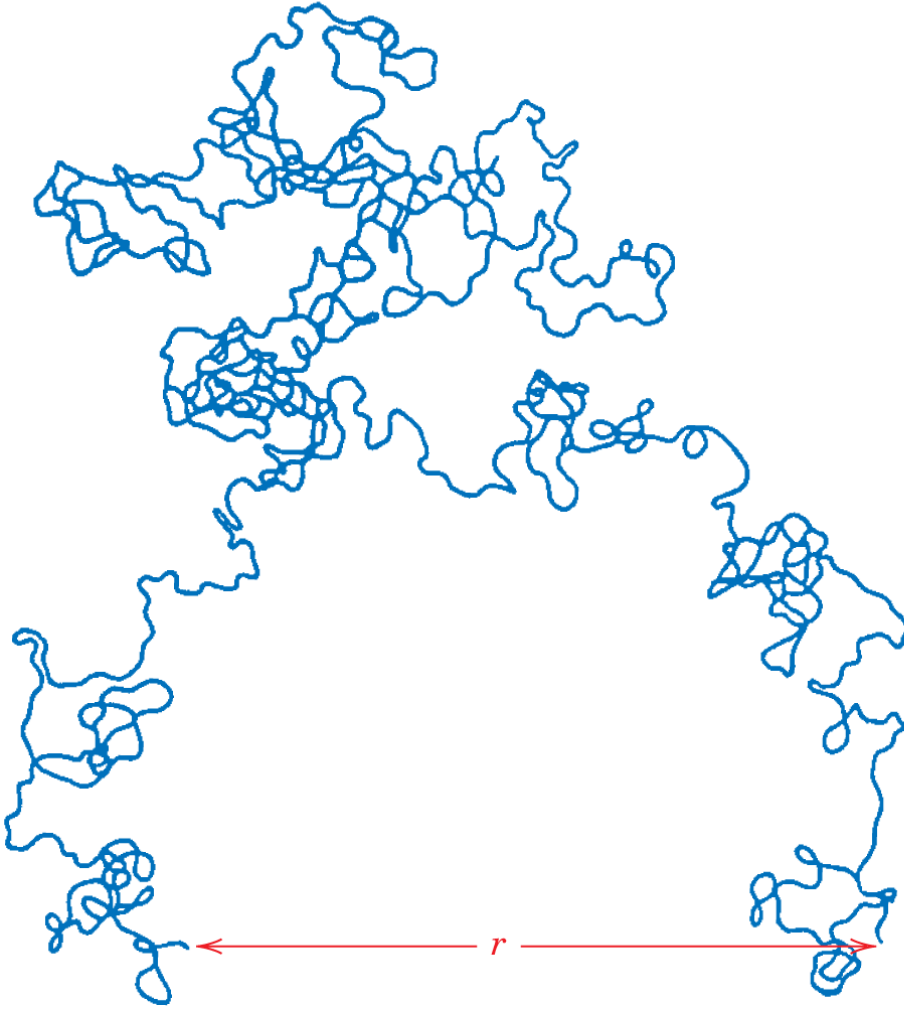
- Burada m tekrarlayan birim molekül ağırlığıdır.

14.6 MOLEKÜL ŞEKLİ



Şekil 14.5 Omurga yapısındaki karbon atomlarının (gri daireler) yerleşimine göre polimer zincirlerinin nasıl şekillendiğinin şematik gösterimi. (a) En sağdaki atom kesikli çizgili dairenin, herhangi bir yerinde olabileceği halde diğer iki atomla 109° yapacak şekilde bağlanmıştır. (b) ve (c)'de omurgadaki atomların yerleşimine göre düz ve burkulmuş zincir parçaları oluşmuştur. (Askeland, *Science and Engineering of Materials*, 3E. (1994) Yayın hakkı Cengage Learning, Firmasına aittir olup Cengage Learning Firmasının izni ile basılmıştır.)

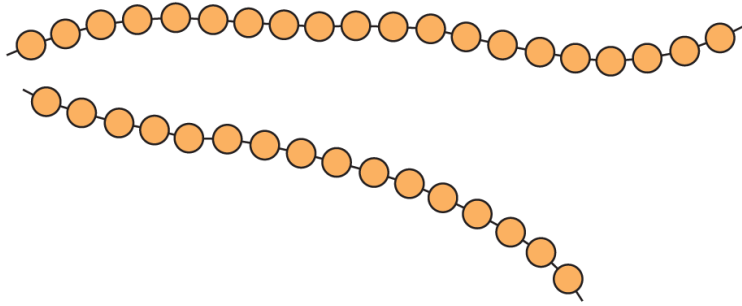
Şekil 14.6 Zincir bağlarının dönmesiyle oluşan çok sayıda kıvrılma ve sarılma meydana gelmiş bir polimer zincirinin şematik gösterimi (L. R. G. Treloar, The Physics of Rubber Elasticity, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, 1958, p. 47.).



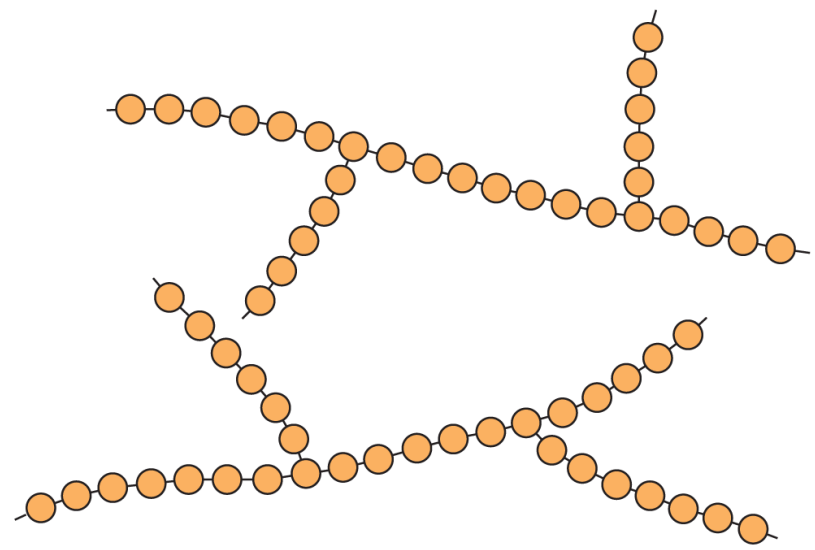
14.7 MOLEKÜL YAPISI

Lineer Polimer

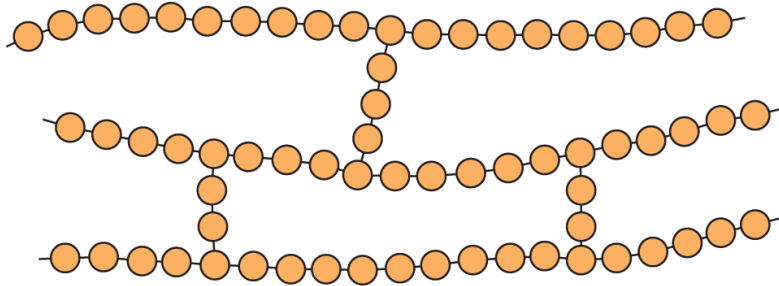
- **Lineer polimerler** tekrarlayan birimlerin uç uca eklenerek zincir yapısını oluşturduğu polimerlerdir. Bu uzun zincirler esnek ve [Şekil 14.7a](#)'da gösterildiği gibi, bir grup çubuk makarna gibi düşünülebilir. Burada her bir daire tekrarlayan bir birimi gösterir. Lineer zincir yapısındaki polimerlerin zincirleri arasında yoğun miktarda van der Waals ve hidrojen bağı mevcuttur.



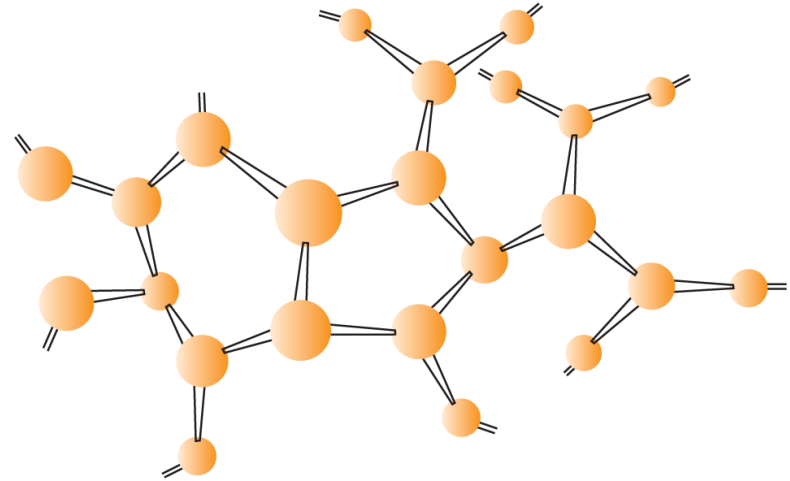
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 14.7 (a) Lineer, (b) dallanmış, (c) çapraz bağlı ve (d) ağ yapısındaki (3-boyutlu) molekül yapılarının şematik gösterimi. Daireler her bir tekrarlayan birimi göstermektedir.

Dallanmış Polimerler

- Polimerler [Şekil 14.7b](#)'de şematik olarak gösterildiği gibi, zincire yandan bağlanmış dallanmalarla da sentezlenebilir, bunlara şekliyle de uyumlu olarak **dallanmış polimerler** adı verilmiştir.

Çapraz Bağlı Polimerler

- **Çapraz bağlı polimerlerde**, komşu lineer zincirler [Şekil 14.7c](#)'de gösterildiği gibi birbirine değişik yönlerde kovalent bağla bağlanırlar. Çapraz bağlanma sentezleme sırasında veya geri dönüşsüz kimyasal reaksiyon ile elde edilir.

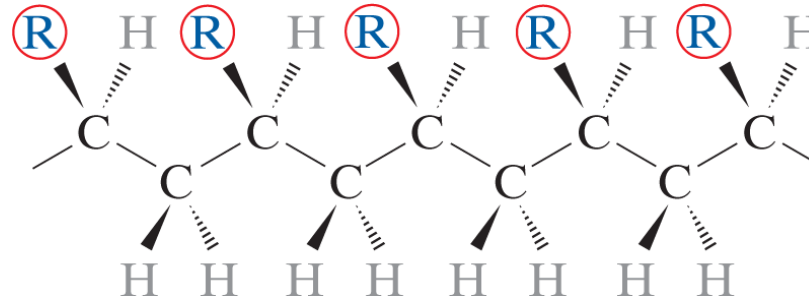
Ağ Yapılı Polimerler

- Çok fonksiyonlu monomerler, üç boyutlu ağ yapacak şekilde üç veya dört aktif kovalent bağa sahiptir ([Şekil 14.7d](#)) ve buna **ağ yapılı polimerler** adı verilir.

14.8 MOLEKÜL DİZİLİŞİ

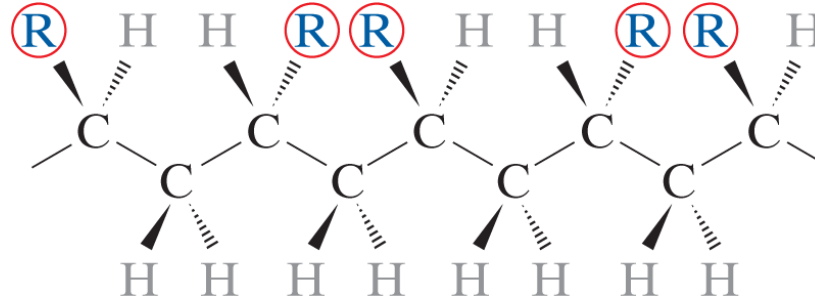
Stereoizomer

- **Stereoizomer**, atomların aynı sırayla (başta-sonda) bağlandığı, ancak uzayda farklı şekilde yerleştiği durumu ifade eder. Bir stereoizomerde tüm R grupları zincirin aynı tarafında şu şekilde yer alır:

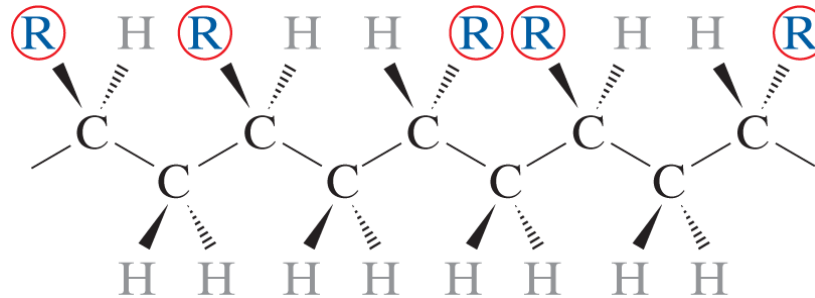


- Bu durum **izotaktik yapı** adını alır.

- **Sindiotaktik yapı**da, R grupları zincirin her iki yanında da yer alır:

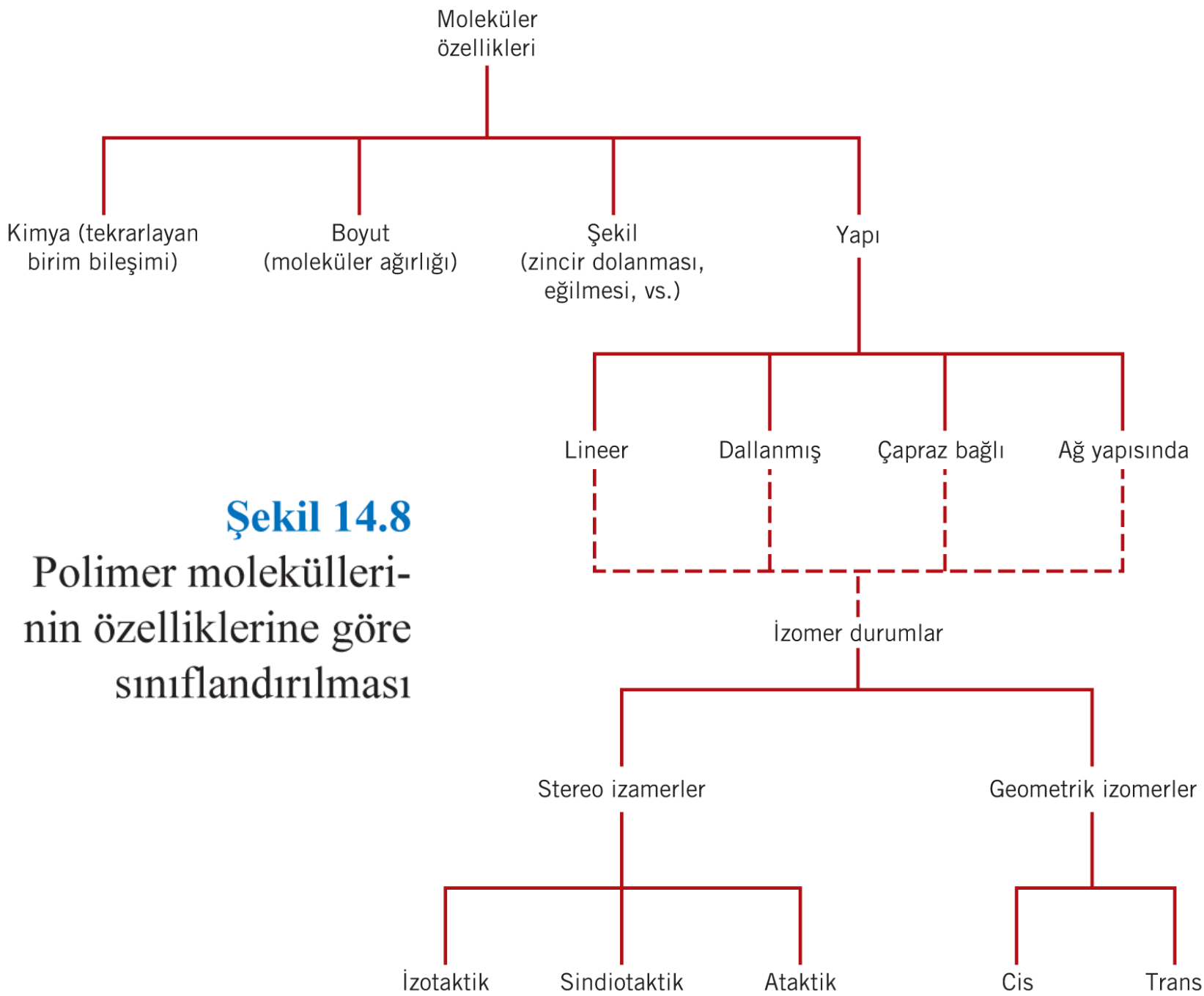


- Rastgele yerleşim durumunda **ataktik yapı** adını alır:



Geometrik İzomerlik

- CH_3 ve H atomu, çift bağın aynı tarafında yerleşmiştir. Bu **cis (yöndeş)** yapısı adını alır ve buradaki cis-izopren bir doğal kauçuktur.
- CH_3 ve H atomu, çift bağın zıt taraflarında yerleşmişlerdir, buna da **trans** yapısı denir.



Şekil 14.8

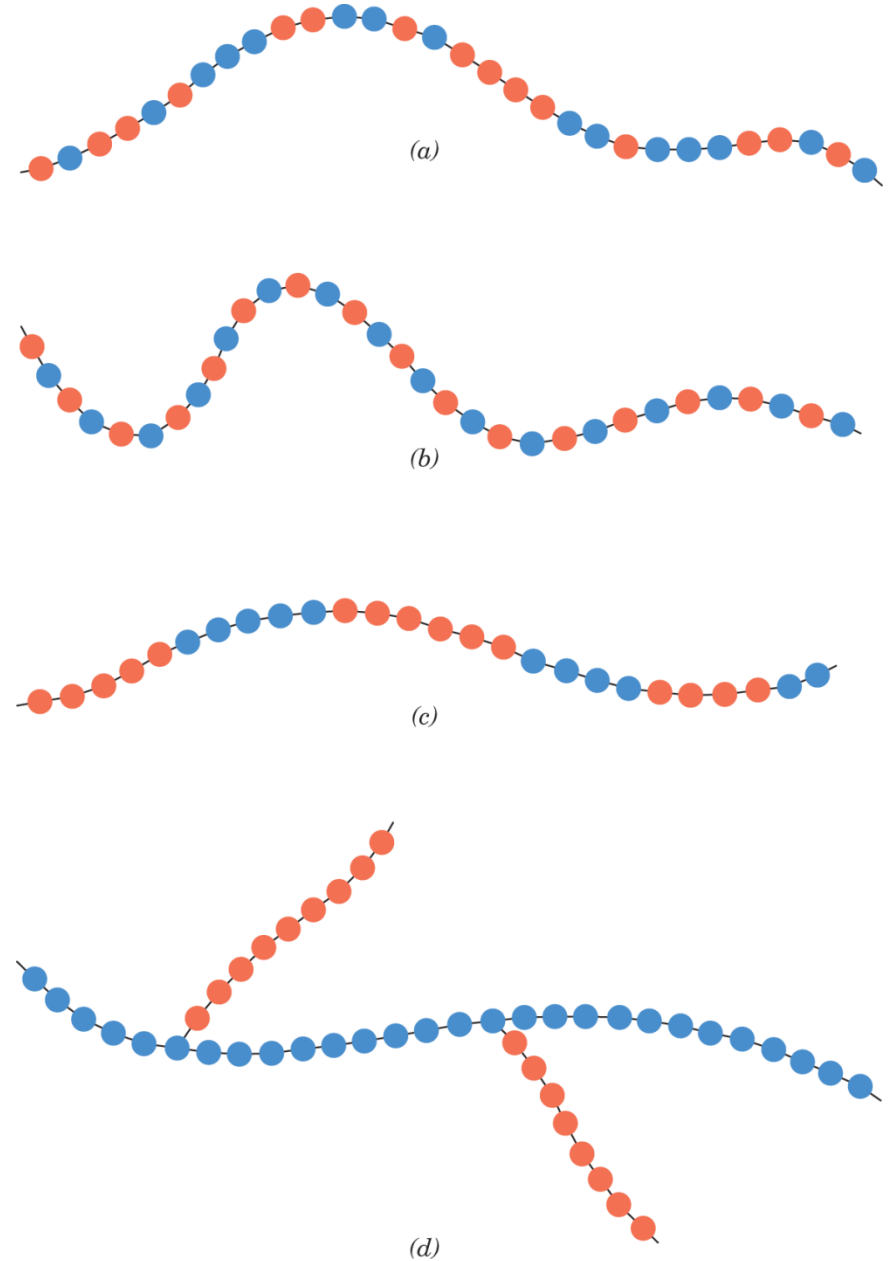
Polimer moleküllerinin özelliklerine göre sınıflandırılması

14.9 TERMOPLASTİK VE TERMOSET POLİMERLER

- Polimerin yüksek sıcaklıklardaki mekanik davranışı, polimerin baskın olan moleküler yapısına bağlıdır. Bu nedenle, polimerlerin bir başka sınıflandırması da artan sıcaklıklardaki davranışlarına göre yapılır. *Termoplastikler* (**termoplastik polimerler**) ve *termosetler* (**termoset polimerler**) bu konudaki iki ana grubu oluşturur.

14.10 KOPOLİMERLER

Şekil 14.9 (a) Rastgele, (b) değişken, (c) blok ve (d) aşılı, kopolimerin şematik gösterimleri. İki farklı tekrarlayan birim kırmızı ve mavi renkli dairelerle gösterilmiştir.



- Polimerizasyon işlemine ve tekrarlayan birim türlerinin oranına bağlı olarak polimer zincirinin çok sayıda değişik sıralanma ihtimali vardır. Bunlardan biri [Şekil 14.9a](#),’da gösterilen iki farklı birimin rastgele dağıldığı **rastgele-kopolimer**dir.
- **Değişkenkopolimer** (ardışık kopolimer) ise iki birimin birbirini ardına yerleştiği kopolimer olup [Şekil 14.9b](#)’de gösterilmiştir.

- [Şekil 14.9c](#)'de gösterilen **blok-kopolimer** ise aynı birimin zincir boyunca bloklar (öbekler) halinde toplu olarak bulunduğu kopolimerdir.
- Son olarak ise homopolimerlerden birinin dallanarak ana zinciri oluşturan diğer homopolimere eklenmesiyle oluşan **aşılı-kopolimer** meydana gelir ([Şekil 14.9d](#)).

Kopolimerdeki tekrar-
layan birimin ortalama
molekül ağırlığı

$$\overline{m} = \sum f_j m_j \quad (14.7)$$

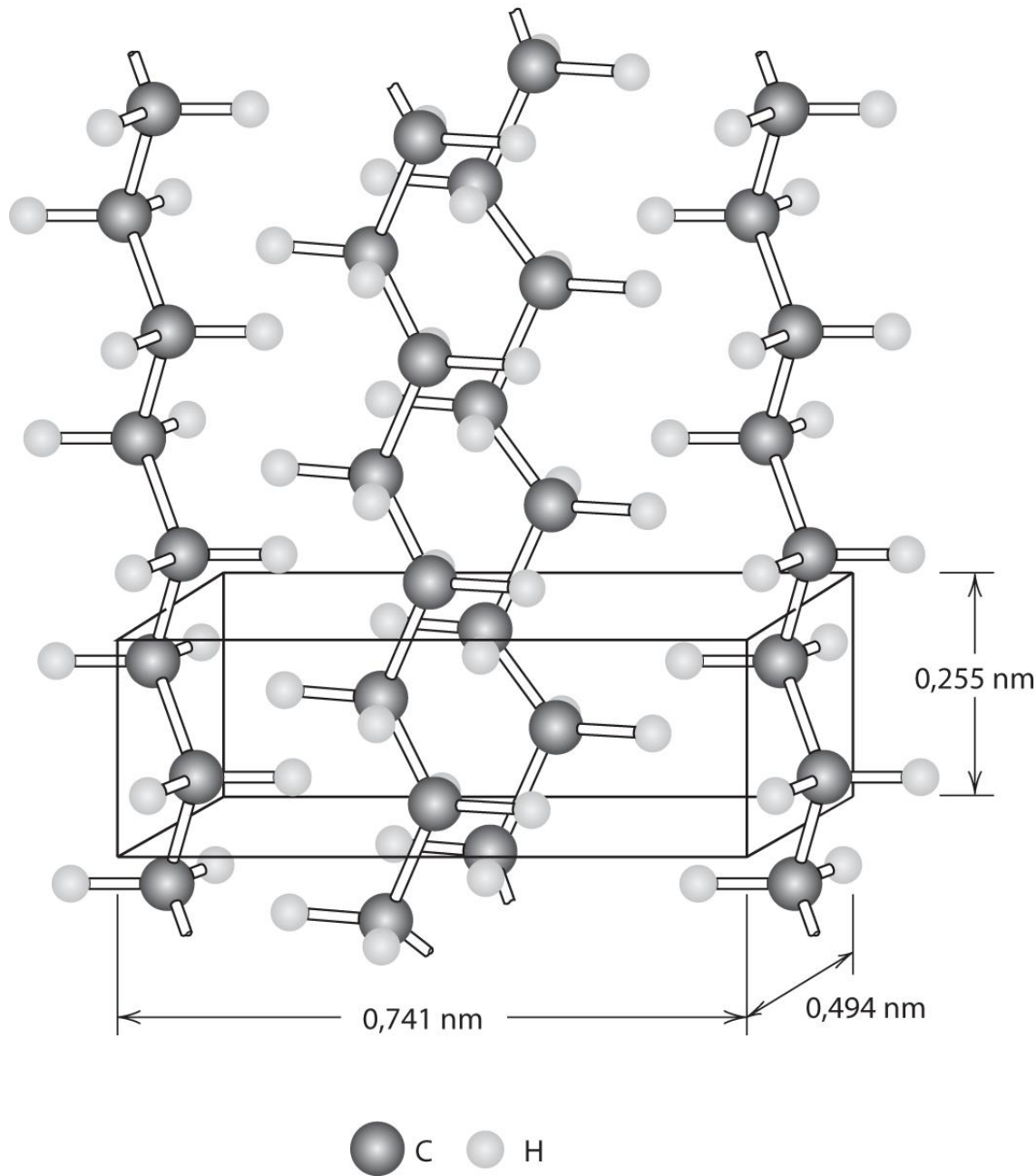
Tablo 14.5 Kopolimer Kauçukta Bulunan Kimyasal Tekrar Birimleri

<i>Tekrarlayan Birimin Adı</i>	<i>Tekrarlayan Birim</i>	<i>Tekrarlayan Birimin Adı</i>	<i>Tekrarlayan Birim</i>
Akrilonitril	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	İzopren	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$
Stiren	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	İzobütilen	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Bütadiyen	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	Dimetilsilokzen	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Kloropren	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$		

14.11 POLİMERLERİN KRİSTAL YAPISI

- **Polimerlerdeki kristal yapı,** molekül zincirlerinin atomik bir düzen oluşturacak şekilde düzenli paketlenmesi olarak düşünülebilir. Kristal yapılar genellikle oldukça karmaşık olan birim hücrelerine göre tanımlanır. Örneğin, [Şekil 14.10](#)'da polietilen için, ortorombik yapıdaki birim hücresi ve molekül yapısıyla olan ilişkisi gösterilmiştir.

Şekil 14.10 Polietilenin birim hücreindeki zincir moleküllerinin yerleşimi. (C. W. Bunn, *Chemical Crystallography*, Oxford University Press, Oxford, 1945, p. 233.)



Kristal yüzdesinin
(yarı kristal
polimerlerde), numune
yoğunluğuna, tamamen
kristal ve tamamen
amorflarının
yoğunluklarıyla olan
ilişkisi.

$$\% \text{ kristalleşme} = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100 \quad (14.8)$$

14.12 POLİMER KRİSTALLERİ

- Yarı kristal yapılı polimerler, rastgele yönelenmiş moleküllerden oluşan amorf bölgeler içerisinde dağılmış ve her biri hassas bir şekilde hizalanmış küçük kristal bölgelerden **(kristalit)** oluşur.

Şekil 14.11

Bir polietilen kristalinin elektron mikroskobu mikroyapı fotoğrafı.

× 20 000 [A. Keller,

R. H. Doremus,

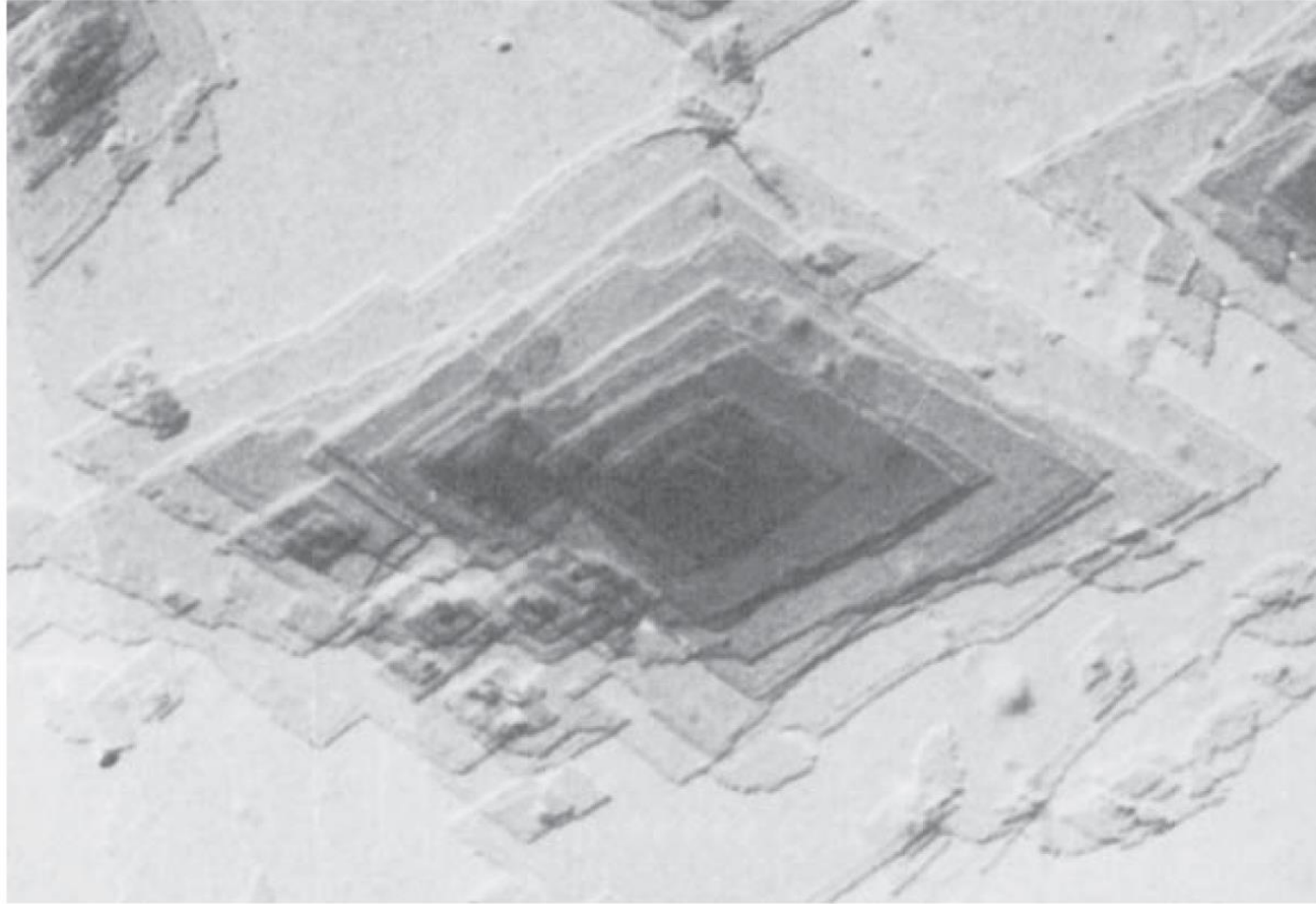
B. W. Roberts, and

D. Turnbull (Editors),

Growth and Perfection of Crystals. General Electric Company and

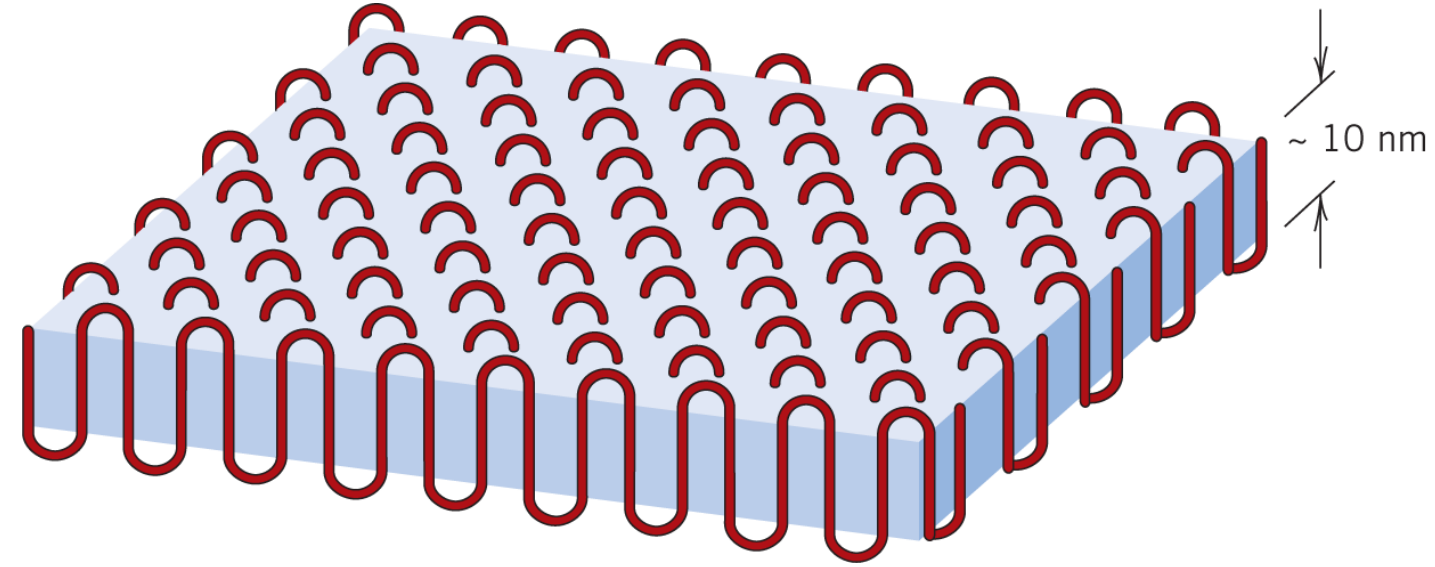
John Wiley & Sons

Firması, 1958, p. 498.]



1 μm

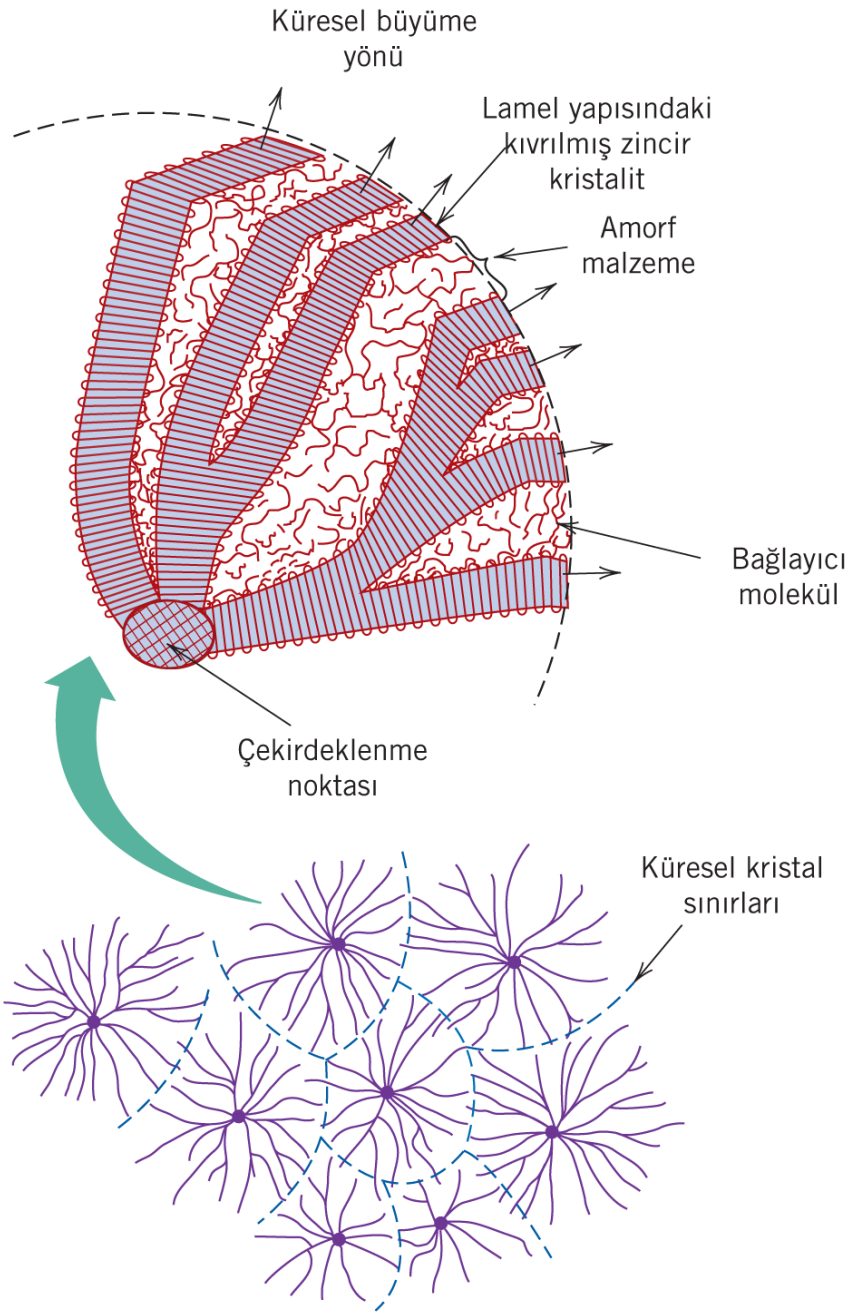
- Molekül zincirleri her bir levha içinde öne ve arkaya kendi üzerine kıvrılır (katlanır). Bu kıvrılma yüzeylerde meydana gelir ve [Şekil 14.12](#)'de şematik olarak gösterilen bu yapıya **kıvrılmış-zincir modeli** adı verilir.



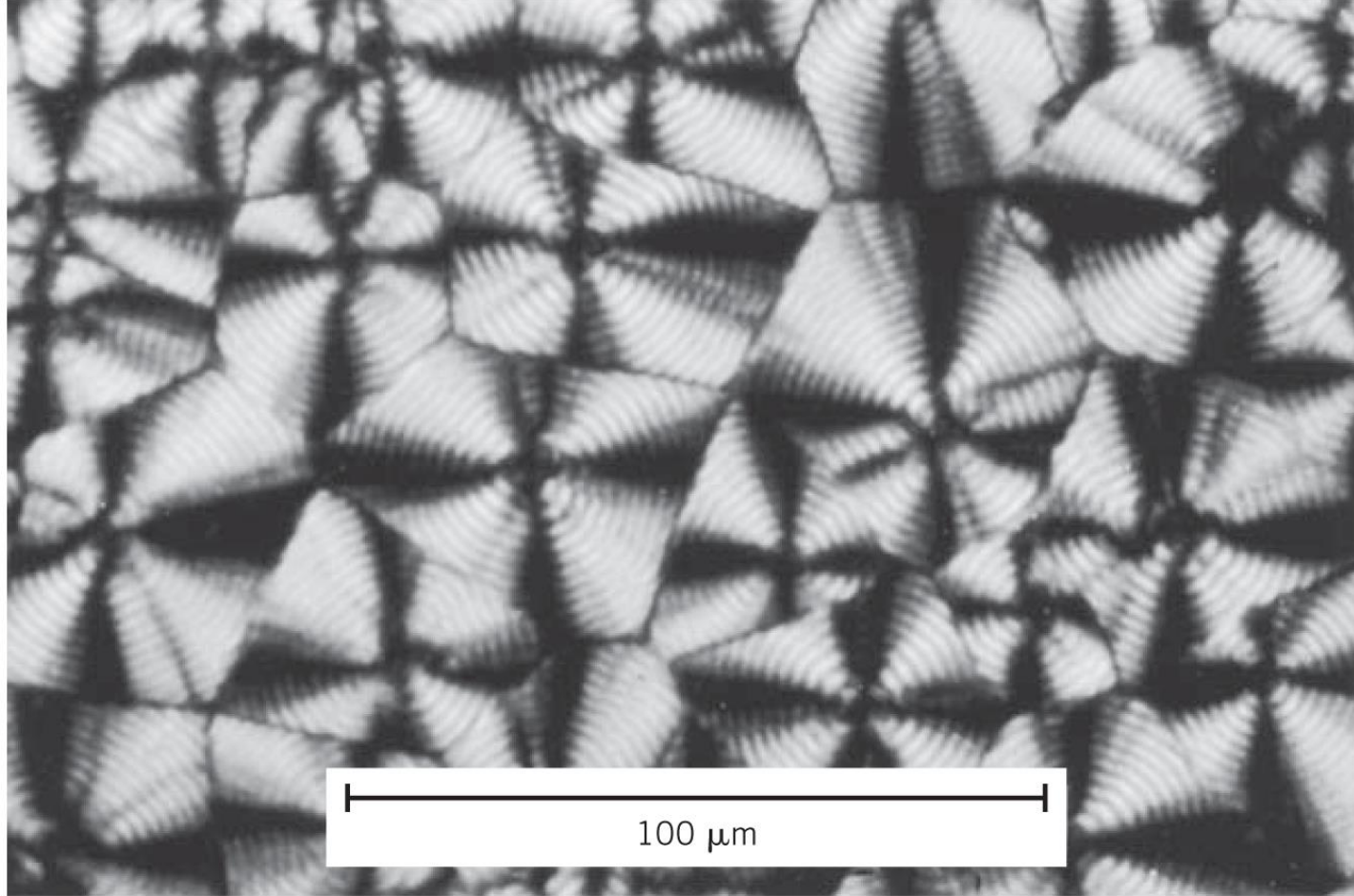
Şekil 14.12 Levha
şeklindeki bir polimer
kristaline ait kıvrılmış
zincir yapısı

- Eriyikten kristalleştirilen pek çok polimer, yarı kristal ve **küresel** yapıya sahiptir. İsminden de anlaşılacağı gibi, her bir oluşum kabaca küre şeklinde büyür.

Şekil 14.13 Bir küresel kristal polimerin detaylı yapısının şematik gösterimi

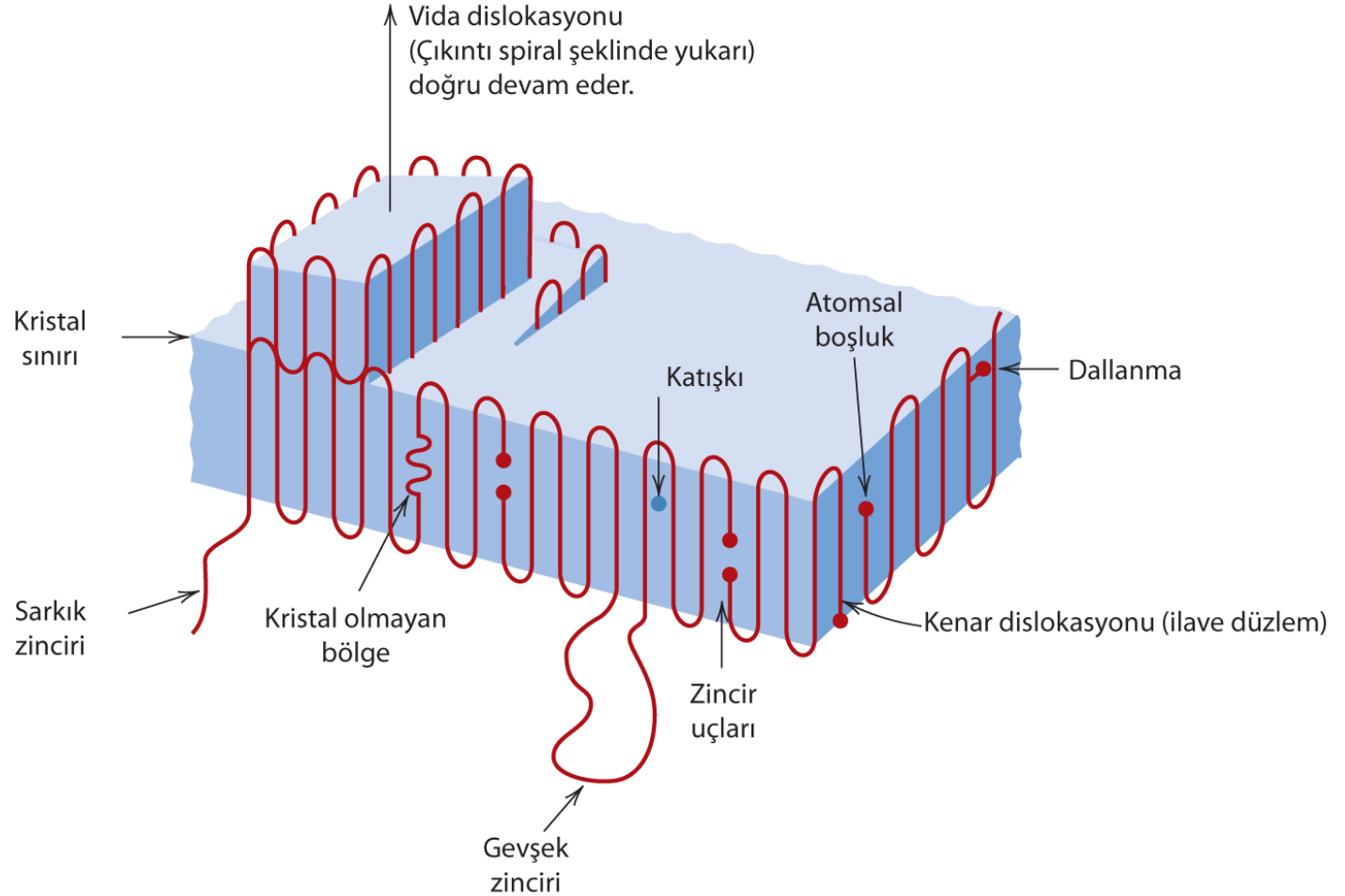


Şekil 14.14 Bir polietilen küresel kristal polimerin TEM fotoğrafı (çapraz polarize ışık kullanılarak) detaylı yapısının şematik gösterimi. Komşular arasında doğrusal sınırlar oluşmuş ve her birisinde malta haçı deseni görünümü mevcut. $\times 525$ (F. P. Price General Electric Company izni ile basılmıştır.)



14.13 POLİMERLERDEKİ KUSURLAR

Şekil 14.15 Polimer kristalitlerdeki kusurların şematik gösterimi



14.14 POLİMER MALZEMELERDE YAYINMA

Tablo 14.6 Çeşitli Polimerelere Ait Oksijen, Azot, Karbon Dioksit'in 25°C'deki Geçirgenlik Katsayıları

Polimer	Gösterim	P_M [$\times 10^{-13} (cm^3 STP)(cm)/(cm^2 s Pa)$]			
		O ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ O
Polietilen (düşük yoğunluk)	LDPE	2,2	0,73	9,5	68
Polietilen (yüksek yoğunluk)	HDPE	0,30	0,11	0,27	9,0
Polipropilen	PP	1,2	0,22	5,4	38
Poli (vinil klorür)	PVC	0,034	0,0089	0,012	206
Polistiren	PS	2,0	0,59	7,9	840
Poli (vinilden klorür)	PVDC	0,0025	0,00044	0,015	7,0
Poli (etilen tereftalat)	PET	0,044	0,011	0,23	—
Poli (etil metakrilat)	PEMA	0,89	0,17	3,8	2380

Kaynak: J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, and D. R. Bloch (Editors), *Polymer Handbook*, 4th edition (1999) Yayın hakkı John Wiley & Sons, New York Firmasına ait olup John Wiley & Sons Firmasının izni ile basılmıştır (New York).