T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ENJEKSİYONLA KALIPLANMIŞ POLİOLEFİNLERİN ÖZELLİKLERİNE PLASTİK KATKILARIN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Vildan CAN

DANIŞMAN
Doç. Dr. Tuncer YALÇINYUVA

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma 10.07.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ

Doç. Dr. Tuncer Yalçınyuva
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Fakülte

Prof. Dr. Mehmet Burçin Pişkin
Yıldız Teknik Üniversitesi-Cerrahpaşa
Kimya ve Metalurji Fakültesi

Prof. Dr. Tülin Banu İyim
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca ilerlediğim yolda, bilgi ve tecrübeleriyle bana destek olan, kıymetli hocam Doç Dr. Tuncer YALÇINYUVA'ya saygı, minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez dönemimde, deneysel çalışmalarım için bana laboratuvarlarını ve üretimlerini açan SETAŞ KİMYA A.Ş. ve fikir, önerileriyle desteklerini esirgemeyen çok değerli çalışanları Ahmet TURAN ve Hüsnü Kemal GÜRAKIN'a çok teşekkür ederim.

İş hayatına ilk adımımı attığım yer olan, bu çalışmayı gerçekleştirmemde desteklerini esirgemeyen ve içinde bulunmaktan gurur duyduğum METE PLASTİK SAN. TİC. A.Ş'ye, başta Ömer KARADENİZ, Pelin KARADENİZ, Özgür DOĞDU, Sevda ÖZDEMİR'e ve değerli mesai arkadaşlarıma bana kattıkları tecrübeler için teşekkür ederim.

Sahip olduğum için şanslı hissettiğim, hayatım boyunca her konuda bana koşulsuz destek olan canım aileme, nişanlım İlkay GÜRÇAY'a sevgileri ve emekleri için sonsuz teşekkür ederim.

Haziran 2019 Vildan CAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
TABLO LİSTESİ ..... **ix**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xiii**
SUMMARY ..... **xv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **2**
2.1 DÜNYADA VE TÜRKİYE'DE PLASTİKLERİN ÜRETİMİ VE TÜKETİMİ 2
2.2 POLİOLEFİNLERİN TANIMI 4
2.2.1 Polipropilen ve Uygulamaları 4
2.2.2 Polipropilen Türlerinin Sınıflandırılması, Kullanım Alanları ve Özellikleri 6
2.2.3 Polipropilen Yapısal Özellikleri 6
2.2.4 Polipropilenin Avantajları ve Dezavantajları 7
2.3 PLASTİKLER VE ÖZELLİKLERİ 8
2.3.1 Mekanik Özellikler 8
2.3.2 Isıl Özellikler 10
2.3.3 Kimyasal Özellikler 10
2.4 PLASTİKLERİN FİZİKSEL YÖNTEMLERLE MODİFİKASYONU VE KATKI MADDELERİ 11
2.4.1 Plastikleştiriciler 11
2.4.2 Darbe Dayanımını Arttırıcı Katkılar 12
2.4.3 Antioksidanlar 12
2.4.4 Ultraviyole (UV) Stabilizatörleri 13
2.4.4.1 Poliolefinlerin UV Degredasyonu 13
2.4.4.2 UV Absorplayıcılar, Engelleyiciler 15
2.4.4.3 Organik UV Absorplayıcılar 15
2.4.4.4 HALS 15
2.4.5 Isıl Kararlaştırıcılar (Thermal Stablizers) 16

2.4.6 Renklendiriciler 16
2.4.7 Alev Geciktiriciler 17
2.4.7.1 Alev Geciktiricilerin Yanma Mekanizmaları 18
2.4.7.2 Halojen Esaslı Alev Geciktiriciler 18
2.4.7.3 Halojen-Free Alev Geciktiriciler 20
2.4.8 Antistatik Katkılar 22
2.5 PLASTİKLERİN ŞEKİLLENDİRİLMESİ 22
2.5.1 Ekstrüzyonla Üretim 22
2.5.2 Enjeksiyon Kalıplama Üretim 25
3. MALZEME VE YÖNTEM 30
3.1 KİMYASAL MALZEMELER 30
3.1.1 Karışım Oranlarının ve Formülasyonların Belirlenmesi 32
3.2 HAMMADDE ÖĞÜTME VE ÖN KARIŞTIRMA 33
3.3 EKSTRÜZYON 33
3.4 TEST NUMUNELERİNİN ENJEKSİYON MAKİNASINDA HAZIRLANMASI 34
3.5 DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE (DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY- DSC) ANALİZİ 35
3.6 TERMOGRAVİMETRİK ANALİZİ (TGA) 36
3.7 YANMA TESTİ CİHAZI VE ANALİZİ 36
3.7.1 UL-94 Yanmazlık Testi 37
3.8 UV YAŞLANDIRMA TESTİ 38
4. BULGULAR 40
4.1 DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE (DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY/DSC) SONUÇLARI 40
4.2 TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA) SONUÇLARI 45
4.3 YANMA TESTİ SONUÇLARI 53
4.4 UV TESTİ SONUÇLARI 56
4.4.1 Gün Işığı Testi Sonuçları 56
4.4.2 UV Yaşlandırma Kabini Sonuçları 58
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 64
KAYNAKLAR 66
ÖZGEÇMİŞ 70

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Plastik Hammadde Üretim Oranları (2018/6).....3

Şekil 2.2: Plastik Mamul üretimi [2].....3

Şekil 2.3: Sektörler Bazında Plastik Mamul Üretimi-2018/6 (1000 Ton) [2].....4

Şekil 2.4: Polipropilenin yapısı [11]. 6

Şekil 2.5: Gerilim-Gerinim Eğrisi.....9

Şekil 2.6: Dış mekanda UV ışınlarına maruz kalma etkileri.....14

Şekil 2.7: Ana bileşenleriyle ektruder [33]. 23

Şekil 2.8: Ektrüzyon vidası bölgeleri. 24

Şekil 2.9: Çift vidalı extruder sistemleri. 25

Şekil 2.10: Enjeksiyon ünitesinin elemanları [38]. 26

Şekil 2.11: Enjeksiyon kalıplama aşamaları [38].....28

Şekil 3.1: Enjeksiyon makinası. 35

Şekil 3.2: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Cihazı. 36

Şekil 3.3: TGA Cihazı.....36

Şekil 3.4: Yanma Kabini 37

Şekil 3.5: UL-94 Test çubuğu örneği 38

Şekil 3.6: UV Yaşlandırma Cihazı.....39

Şekil 3.7: UV test numuneleri.....39

Şekil 4.1: Kopolimer DSC sonuçları.....42

Şekil 4.2: MA023 DSC sonuçları. 42

Şekil 4.3: MB280 DSC sonuçları.....43

Şekil 4.4: MB012 DSC sonuçları.....43

Şekil 4.5: Antiasit pigment DSC sonuçları. 44

Şekil 4.6: Kopolimer TGA sonuçları. 45

Şekil 4.7: Antiasit TGA sonuçları. 46

Şekil 4.8: UV-234 TGA sonuçları 47

Şekil 4.9: UV-1164 TGA sonuçları. 48

Şekil 4.10: Nor 116 TGA sonuçları. 49

Şekil 4.11: 1.numune TGA sonuçları. 50

Şekil 4.12: 2.numune TGA sonuçları. 50

Şekil 4.13: 3.numune TGA sonuçları. 51

Şekil 4.14: 4.numune TGA sonuçları. 51

Şekil 4.15: 5.numune TGA sonuçları. 52

Şekil 4.16: 6.numune TGA sonuçları. 52

Şekil 4.17: 500 saat UV sonuçları. 56

Şekil 4.18: 1000 saat UV sonuçları. 57

Şekil 4.19: 1500 saat ilk 4 numune UV sonuçları. 57

Şekil 4.20: 1500 saat 5 ve 6. numune UV sonuçları. 58

Şekil 4.21: 740 saat sonuçları. 60

Şekil 4.22: 1000 saat sonuçları. 61

Şekil 4.23: 1500 saat sonuçları. 63

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Plastik Mamul Üretiminde Sektörel Dağılım (2016). 2

Tablo 2.2: Plastik Hammadde Yerli Üretim Miktarları (2018/6). 2

Tablo 2.3: Homopolimer ve Kopolimer Bazı Özellikleri [11]. 7

Tablo 2.4: Polipropilenin Avantaj ve Dezavantajları [10,11,12]. 7

Tablo 2.5: Poliolefinlerde yaygın olarak kullanılan FR'ler [26]. 19

Tablo 2.6: Poliolefinlerde kullanılan bazı alev geciktiricilerin karşılaştırılması [20]. 21

Tablo 3.1: Denemelerde kullanılan PP kopolimerin özellikleri. 30

Tablo 3.2: Denemelerde kullanılan UV katkıları ve özellikleri. 30

Tablo 3.3: Analizlerde kullanılan alev geciktirici özellikleri. 31

Tablo 3.4: Denemelerde kullanılan antiasitin özellikleri. 31

Tablo 3.5: Denemelerde kullanılan pigment özellikleri. 31

Tablo 3.6: Denemelerde kullanılan kimyasal maddelerin yapısal formülleri. 32

Tablo 3.7: Karışım oranları, katkılar ve deneme sayıları. 33

Tablo 3.8: Hazırlanan masterbatchler. 34

Tablo 3.9: Test numuneleri için gerekli miktarlar. 34

Tablo 3.10: Enjeksiyon makinası özellikleri. 35

Tablo 3.11: UL-94 sınıflandırma koşulları. 38

Tablo 4.1: Kopolimer, UV katkıları ve antiasit numunelerinin DSC analiz verileri 41

Tablo 4.2: Deneme numunelerinin ağırlık kaybı yaşandığı sıcaklık değerleri. 53

Tablo 4.3: Gözlem için tanımlama kodları. 54

Tablo 4.4: 1. Denemenin Sonuçları. 54

Tablo 4.5: 2. Denemenin Sonuçları. 55

Tablo 4.6: 3. Denemenin Sonuçları. 55

Tablo 4.7: 4. Denemenin Sonuçları. 55

Tablo 4.8: 5. Denemenin Sonuçları. 55

Tablo 4.9: 500 saat UV Test Sonuçları. 58

Tablo 4.10: 740 saat UV Test Sonuçları. 59

Tablo 4.11: 1000 saat UV Test Sonuçları. 60

Tablo 4.12: 1500 saat UV Test Sonuçları 62

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

MPa : Mega paskal
L/D : Vida çap uzunluğu
µm : Mikrometre
DE : Toplam değişim
a : kırmızılık

Kısaltmalar **Açıklama**

PE : Polietilen
PP : Polipropilen
UV : Ultraviyole
PVC : Polivinil Klorür
PS : Polistren
PET : Polietilen Teraftalat
LDPE : Düşük Yoğunluklu Polietilen
C : Karbon
H : Hidrojen
HDPE : Yüksek Yoğunluklu Polietilen
T_g : Camsı geçiş sıcaklığı
DOP : Dioktil ftalat
FR : Flame retardant
HALS : Hindered amine light stabilizers (Engellenmiş amin ışık stabilizatörleri)
mm : Milimetre
nm : Nanometre
UVA : Ultraviyole absorber
H-FR : Halojenli Flame retardant (halojenli alev geciktirici)
ATH : Amonyum trihidrat
MDH : Magnezyum hidroksit
TBBA : Tetrabisfenol A
ABS : Akrilonitril bütadien stiren

APP : Amonyum polifosfat

g : Gram

kg : Kilogram

sn : Saniye

dk : Dakika

mg : miligram

MFI : Melt Flow Index (Erime akış indeksi)

RPM : Rate per minute (dakikada dönme sayısı)

DSC : Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)

TGA : Termogravimerik Analiz

DTA : Diferansiyel Termogravimetrik Analiz

T.Ö : Test öncesi

T.S : Test sonrası

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ENJEKSİYONLA KALIPLANMIŞ POLİOLEFİNLERİN ÖZELLİKLERİNE PLASTİK KATKILARIN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Vildan CAN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Tuncer YALÇINYUVA

Plastikler günlük hayatımızda önemli bir yer tutmaktadırlar. Zaman içerisinde plastik malzeme bileşimleri alanında sağlanan gelişmelerle birlikte, plastik malzemeler takviye edilerek daha üstün özelliklere sahip olmaları sağlanmıştır. Bu özelliklerin sağlanabilmesi için poliolefin hammaddenin yanında, plastik ürünün fiziksel ve mekanik özelliklerini değiştiren plastifiyanlar, renklendiriciler, statiklenmeyi önleyici antistatikler, UV stabilizatörleri, yanma dayanımını artırıcı katkılar, antioksidanlar vb. plastik katkı maddeleri kullanılmaktadır. Kullanılan plastik katkı maddelerinin birbiriyle ve hammadde ile uyumları çok önemli olmakla birlikte son ürünün özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle, katkı maddelerinin birbiriyle uyumları incelenerek ortaya çıkan problemlerin giderilmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışmada, poliolefinlerden olan polipropilenin plastik sektöründe, stadyum koltuklarında kullanımı ve plastik katkılarının polipropilen üzerindeki etkileri incelenmiştir. Stadyum koltukları, açık/kapalı yüzme havuzlarında, stadyumlarda, okulların spor salonları gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, denemede kullanılacak katkılar belirlenmiş, katkı olarak kullanılan alev geciktirici sabit tutulmuştur. Ekstruderde %90 kopolimer ve %10 diğer katkılar olacak şekilde UV ve antiasit masterbatchleri hazırlanmıştır. Tablo 3.7'de gösterilen reçetedeki masterbatchler ve Tablo 3.9'daki gerekli miktarlar baz alınarak kopolimere UV katkıları, antiasit ilave edilerek kuru karışım yapılmış ve enjeksiyon makinasında nihai numuneler hazırlanmıştır.

Hazırlanan masterbatchlerin test numunelerinin hazırlandığı enjeksiyon prosesinde diğer katkılarla uyumunu incelemek için DSC analizleri, TGA analizleri, yanma testleri ve UV testleri yapılmıştır.

Haziran 2019, 86 sayfa.

Anahtar kelimeler: plastikler, UV, alev geciktiriciler, poliolefinler

SUMMARY

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF PLASTIC ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF INJECTION MOLDED POLYOLEFINS

Vildan CAN

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Tuncer YALÇINYUVA

Plastics have an important place in our daily lives. Together with the developments in the field of plastic material compositions over time, plastic materials have been reinforced to provide superior properties. In order to provide these properties, in addition to polyolefin raw materials, plasticizers, colorants, anti-static antistatics, UV stabilizers, additives that increase the fire resistance, antioxidants, etc., which change the physical and mechanical properties of the plastic product. plastic additives are used. The compatibility of the plastic additives with each other and with the raw material is very important, but directly affects the properties of the final product. Therefore, it is aimed to eliminate the problems arising by examining the compatibility of the additives with each other.In this study, the use of polypropylene, which is one of the polyolefins, in the plastic sector, stadium seats and the effects of the plastic additives on polypropylene have been investigated. However, this use requires a number of features.

In this thesis, the additives to be used in the experiment were determined and the flame retardant used as the additive was kept constant. UV and antacid masterbatches were prepared with 90% copolymer and 10% other additives in the extruder. Based on the masterbatches in the recipe shown in Table 3.7 and the required amounts in Table 3.9, UV additives, antacids were added to the copolymer to make a dry mixture and final samples were prepared in the injection machine.

DSC analyzes, TGA analyzes, combustion tests and UV tests were performed to examine the compatibility of the prepared masterbatches with other additives in the injection process in which the test samples were prepared.

June 2019, 86 pages.

Keywords: plastics, UV, flame retardants, polyolefins

1. GİRİŞ

Polimerler, tekstilden ilaç endüstrisine, kauçuk ve plastik sektörüne kadar çok farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Polimerlerin her alanda kendine yer bulmasıyla birlikte polimer üretim ve işleme teknikleri de sanayi için önemli hale gelmiştir. Bu sektörlerden özellikle plastikler hayatımızın hemen her yerinde vardır. Ambalaj, yapı ve inşaat, sağlık, ulaşım, elektrik-elektronik, tarım, spor, tekstil, tasarım gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Plastik sektörü oldukça geniş bir çalışma alanına sahiptir. Plastik ambalajlar, bahçe mobilyaları, stadyum koltukları gibi birçok ürün grubuna sahiptir. Plastiğin bu anlamda yakaladığı ticari başarı, esneklik, dayanıklılık, hafiflik, kararlılık, geçirmezlik ve kolay temizlenebilme özelliklerini bir arada taşımasından kaynaklanmaktadır. Bu özellikler sayesinde plastikler, her türlü ticari ve endüstriyel kullanıcı için mükemmel bir ürün olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada poliolefin ailesinden olan polietilen (PE) ve polipropilenin (PP) plastik sektöründe kullanımı ve plastik katkılarının özelliklerine etkileri incelenmiştir. Spor alanında kullanılan stadyum koltukları, açık/kapalı yüzme havuzlarında, stadyumlarda, okulların spor salonlarında gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Ancak bu kullanım beraberinde birtakım özellikleri barındırmasını gerektirir. Kullanım alanına göre ultraviyole dayanım, holiganlara karşı korunma için darbe dayanımı ve yanmazlık gibi birçok özellik barındırır. Bu özellikleri sağlamak için de birçok katkı kullanılır. Kullanılan bu katkıların bazıları birbiri ile uyum sağlarken bazıları ise uyumsuzluk yaratır ve özelliğini kaybeder. Bu ve bunun gibi sorunları ortadan kaldırmak için birçok çalışma yapılmış ve yapılmaktadır.

Bu tez çalışmasında ise stadyum koltuklarında ultraviyole dayanımı ve yanmazlığı artırmak için kullanılan katkıların birbirine olan uyumsuzluğunu gidermek amaçlanmıştır. Stadyum koltuklarında UV ve yanmazlık katkısı bir arada kullanıldığında birbiri ile reaksiyona girmekte ve güneşe maruz kaldığında koltuğun yüzeyinde bozulmalar meydana gelmektedir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1 DÜNYADA VE TÜRKİYE'DE PLASTİKLERİN ÜRETİMİ VE TÜKETİMİ

Dünya geneline baktığımızda her yıl milyonlarca ton plastik üretilip tüketilmektedir. Bazı plastiklerin kullanımları ise toplam tüketim göz önüne alındığında önemli bir orana sahiptir. Bu plastikler, alçak yoğunluklu polietilen (LDPE), lineer alçak yoğunluklu polietilen (LAYPE), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), polipropilen (PP), polivinil klorür (PVC) ve polistren olarak sayılabilir.

Dünya plastik sektöründe küresel talep, katma değeri daha yüksek plastik hammaddeler lehine artmaktadır. Standart plastik hammaddelerde yıllık tüketim artış hızı %5'in altında, mühendislik plastiklerde ise %5'in üzerindedir [1].

Tablo 2.1: Plastik Mamul Üretiminde Sektörel Dağılım (2016).

Üretim Alanı	Yüzde (%)
Ambalaj	40
Yapı ve İnşaat	22
Beyaz Eşya	10
Otomotiv	4
Tekstil	4
Tarım	6
Diğerleri	14
Toplam	100

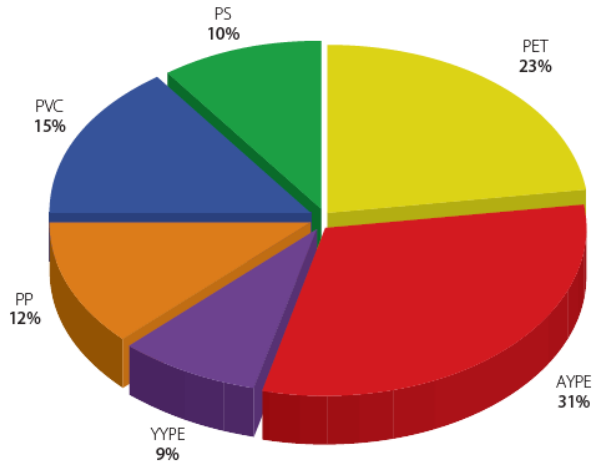
Türkiye'deki plastik hammadde üretimine bakıldığında, 2018 yılının ilk yarıyılında toplam plastik hammadde üretiminin 507 bin ton civarında gerçekleştiği tahmin edilmektedir [2].

Tablo 2.2: Plastik Hammadde Yerli Üretim Miktarları (2018/6).

	1000 Ton
AYPE	157
YYPE	45
PE	202
PP	61
PVC	76
PS	51
PET	117
TOPLAM ÜRETİM	507

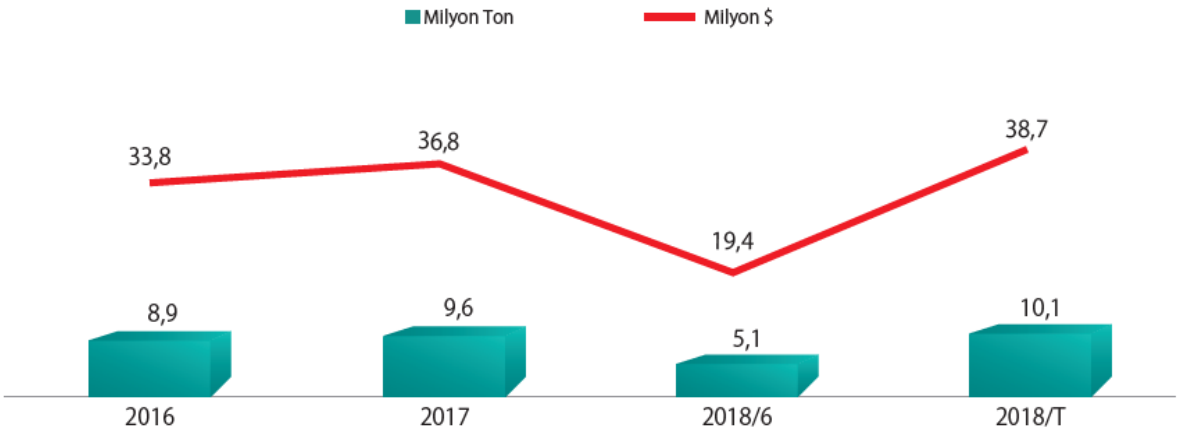
*AYPE; alçak yoğunluklu polietilen, YYPE; yüksek yoğunluklu polietilen, PE; polietilen, PP; polipropilen, PVC; polivinil klorür, PS; polistiren, PET; polietilen teraftalat.

Türkiye'deki plastik hammadde üretiminin 2018 yılının ilk yarıyılındaki yüzdelik durumu ise Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

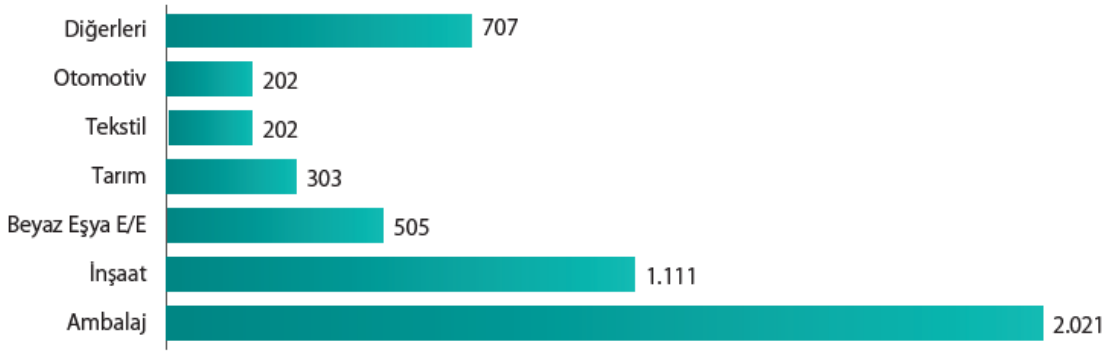


Şekil 2.1: Plastik Hammadde Üretim Oranları (2018/6).

Türkiye'deki plastik mamul duruma bakıldığında ise, 2018 yılının ilk yarıyılında 5,1 milyon tonluk toplam plastik mamul üretiminde 2 milyon 21 bin ton ile plastik ambalaj malzemeler başı çekmekte, plastik inşaat malzemeleri üretimi ise 1,1 milyon ton ile bir sonraki sırada yer almaktadır [2].



Şekil 2.2: Plastik Mamul üretimi [2].



Şekil 2.3: Sektörler Bazında Plastik Mamul Üretimi-2018/6 (1000 Ton) [2].

2.2 POLİOLEFİNLERİN TANIMI

Bir grup önemli ticari plastik, sadece karbon (C) ve hidrojen (H) atomlu üniteleri ve sadece halka yapıları içermez. Olefin normalde daha geniş bir anlama sahip olmasına rağmen, bu gruba genellikle "poliolefinler" veya "olefinik reçineler "denir ve kısaca "olefinikler" terimi kullanılır.

Poliolefinler şekilsiz veya kristal yapıda olabilir ve termoplastik, termoplastik elastomerler veya termosetler gibi davranırlar [5].

Basitçe, bir poliolefin elde etmek için üç bileşen gereklidir: monomer/ko-monomer, katalizör/başlatıcı sistemi ve polimerizasyon reaktörü [5].

Tüm poliolefin üretim proseslerinin merkezinde polimer zincirinin büyümesini desteklemek için kullanılan sistem bulunmaktadır. Endüstriyel uygulamalar için, polietilen serbest radikal başlatıcıları veya koordinasyon katalizörleri ile üretilirken, polipropilen sadece koordinasyon katalizörleri ile üretilir. Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) serbest radikal süreçleri kullanılarak yapılır ve kısa zincirli dallar ve uzun zincirli dallar içerir [5].

Poliolefinler, polietilen ve polipropilen olmak üzere iki ana türe ayrılabilir.

2.2.1 Polipropilen ve Uygulamaları

PP ya da polipropilen propen monomerinden üretilen yarı sert, şeffaf, kolay şekillendirilebilen kristalli bir termoplastiktir. Doğrusal bir hidrokarbon reçinesidir. Polipropilen kimyasal formülü (C_3H_6) olup kullanılan en ucuz plastikler arasındadır [10].

Özgül ağırlığının günümüzde ticari olarak kullanılmakta olan tüm plastik malzemelere göre daha düşük olduğu söylenebilir. Aynı kalıba döküldüğünde polipropilen malzemeler daha hafiftir.

Polipropilen polietetilene göre sıcaklıkla daha az genleşir ve soğudukça çok daha az büzülür. Bu sebeplerden dolayı da deforme olma ve çatlama ihtimali düşüktür [4].

Polipropilen 120 °C'ta akmaya başlar ve bu sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda daha uzun süre kullanılabilirler ve kimyasal direnci yüksektir [4].

Ambalaj Uygulamaları,

Esnek Ambalaj: PP filmlerin mükemmel optik berraklığı ve düşük nem buharı iletimi, gıda ambalajlarında kullanılmasını sağlar. Film sarmalı, elektronik endüstri filmleri, grafik sanat uygulamaları, tek kullanımlık bebek bezi ve kapaklar, vb. sayılabilir [10].

Sert Ambalaj: PP kasa, şişe ve tencere üretmek için şişirilir. PP ince duvarlı kaplar gıda ambalajlarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Tüketici Ürünleri: Yarı saydam parçalar, ev eşyaları, mobilyalar, ev aletleri, bavullar, oyuncaklar vb. sayılabilir.

Otomotiv Uygulamaları: Batarya kutuları ve tepsileri, tamponlar, çamurluk astarları, iç kaplamalar, paneller ve kapı kaplamaları sayılabilir.

Lifler ve Kumaşlar: PP elyaf, rafya / yarık film, bant, çemberleme, sürekli kesintisiz filament, elyaf lifleri, bükülmüş bağ ve sürekli filament içeren bir dizi uygulamada kullanılmaktadır.

Tıbbi Uygulamalar: Tek kullanımlık şırıngalar, polipropilenin en yaygın tıbbi uygulamasıdır. Diğer uygulamalar arasında tıbbi şişeler, teşhis cihazları, petri kapları, numune şişeleri, yiyecek tepsileri, tavalar, hap kapları vb. sayılabilir.

Endüstriyel Uygulamalar: Polipropilen levhalar, yüksek gerilme mukavemeti, yüksek sıcaklıklara dayanıklılık ve korozyon direnci gibi özellikleri nedeniyle, sanayi sektöründe asit ve kimyasal tanklar, levhalar, borular, İade Edilebilir Taşıma Ambalajları vb. kullanılmaktadır [10].

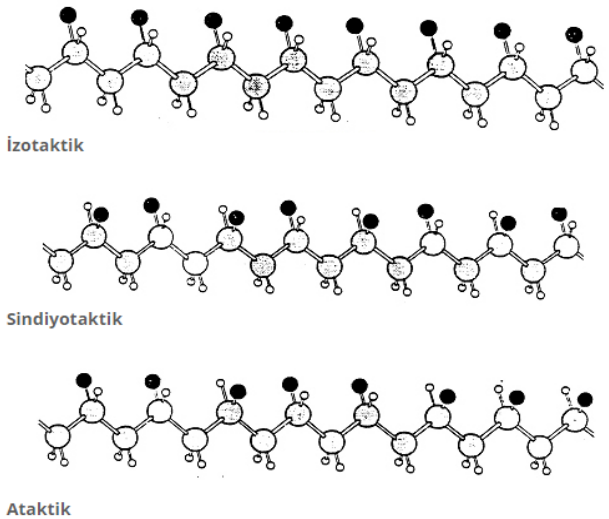
2.2.2 Polipropilen Türlerinin Sınıflandırılması, Kullanım Alanları ve Özellikleri

Polipropilen türleri üçe ayrılır:

- Homopolimerler: En yaygın olarak kullanılan genel amaçlı türdür ve yarı kristalli sadece polipropilen monomeri içerir [10]. Homopolimerler enjeksiyon ve şişirme ile kalıplamaya uygundur. Plastik koli bandı, film kutusu, oyuncak, mutfak eşyaları, endüstriyel parça üretimi, televizyon kutusu, elektrikli ev eşyaları, enjektör, banyo eşyaları vb. sayılabilir.

  Film: Genel amaçlı kullanılan film üretimi, düz film , halı, peruk, masa örtüsü, kumaş, giyim eşyası ve iplik üretimi, iplik, çuval, bigbag*, halat, ambalaj ipliği ve ambalaj malzemesidir [4].
- Kopolimerler: Enjeksiyon üretiminde darbe mukavemeti yüksek veya aynı zamanda ısıya dayanıklıdır. Meşrubat, meyve, ekmek, sebze ve balık kasası, gaz ve benzin bidonları, banyo mutfak eşyalarıdır. Film uygulamalarında kullanıldıklarında ise düşük ısıya dayanıklıdır ve yırtılmaz. Soğukta dondurulacak ve korunacak gıdaların paketlenmesinde, iç çamaşırı imalatında kullanılır [4].
- Rastgele/gelişigüzel (random) kopolimerler: Vakumlu ve/veya oluklu levha, boru, profil, plaka üretiminde şişirerek kalıplama yöntemi kullanılarak şekillendirilir [4].

2.2.3 Polipropilen Yapısal Özellikleri



Şekil 2.4: Polipropilenin yapısı [11].

*Flexible Inetrmadiate Bulk Container/FIBC; polipropilen ipliklerinden üretilmiş, 200-2000 kg kapasiteli büyük kumaş çuvallar.

Polipropilen kristallenebilen bir polimer olmakla birlikte özellik bakımından polietilene benzerdir. Polipropilenin polietilenden bir başka üstün özelliği daha dayanıklı bir polimer olmasıdır. Buna karşılık polipropilen homopolimer soğukta kullanıma dayanıklı değildir. Çizilmeye ve sürtünmeye daha dayanıklıdır ancak dokunuşu sert, soğukta kırılgandır. Polipropilenin soğuğa dayanıklılığını iyileştirmek için farklı monomerlerle kopolimerleri hazırlanmaktadır. Polipropilen, değişik dolgular katılarak hazırlanan kompountlar mühendislik plastiği olarak kullanılabilmektedir. Dolgu malzemesi olarak kalsiyum karbonat mika, talk, cam elyafı kullanılabilir; bu dolguların tane şekli ve yapısı önemlidir [4].

Tablo 2.3: Homopolimer ve Kopolimer Bazı Özellikleri [11].

	Homopolimer	Kopolimer
Yoğunluk (kg/m^3)	905	905
Gerilme Direnci (Mpa)	33	25
Kopma Uzaması (%)	150	300
Çentikli İzod Etkisi (kj/m)	0,07	0,1
Isı bozulma sıcaklığı (ºC/0,45 Mpa)	105	100
Isı bozulma sıcaklığı (ºC /1,8 Mpa)	65	60

2.2.4 Polipropilenin Avantajları ve Dezavantajları

Tablo 2.4: Polipropilenin Avantaj ve Dezavantajları [10,11,12].

Avantaj	**Dezavantaj**
Ucuzdur	UV bozulmasına karşı hassas
Yüksek eğilme dayanımı	Yüksek kalıp çekme ve ısıl genleşme
Neme dayanıklı	Yüksek derecede yanıcı
İyi kimyasal direnç	Oksidasyona karşı hassasiyet
İyi yorulma direnci	Darbe ve çizilmelere karşı zayıf direnç
İyi darbe dayanımı	Kötü boya yapışması
İyi elektrik yalıtkanı	
İyi sıcaklık dayanımı	

2.3 PLASTİKLER VE ÖZELLİKLERİ

Polimerleri oluşturan moleküllerin ağırlığı, yapısı, moleküller arasındaki bağ ve fonksiyonel gruplar polimer kütlelerinin özelliklerini oluşturmaktadır. Bu özellikler şunlardır:

Kullanıldıkları alana bağlı olarak polimerlerin ışık geçirgenliği farklı seviyelerde istenebilir. Şeffaf polimerlerin ışık geçirgenliği, işlenmeleri sırasında değişik boyalar katılarak veya ürünün yüzey dokusu değiştirilerek kontrol edilebilir. Karbon siyahı, titanyum dioksit, beyaz renkli görünen polimerlerin birçoğunda opak görünüm vermesi amacıyla kullanılır. Polimerler ne kadar şeffaf olursa olsun bozunma meydana gelebilir ve polimer zincir içerisindeki kimyasal bağlar kırılarak çoğu polimerin şeffaflığı azalır, sarının tonlarına döner [6].

Polimerlerin çoğu renksizdir fakat işlenme öncesi ve sırasında uygun katkı maddeleri katılarak renklendirilebilirler. Bu katkılara renklendirici/pigment adı verilir [6]. Pigmentlerle opak görünüş sağlanırken çözünür organik boyalarla şeffaf bir görünüş elde edilebilir [6].

2.3.1 Mekanik Özellikler

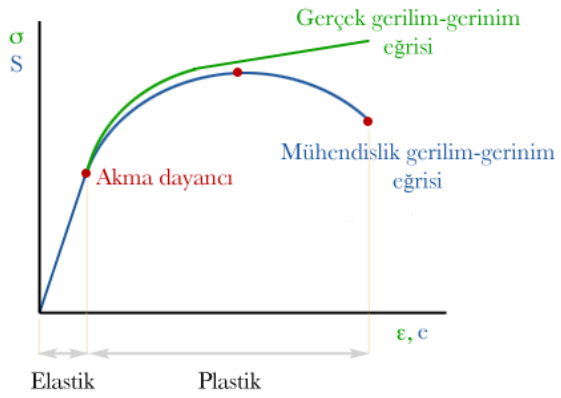
Polimer malzemelerinin mekanik özellikleri yapılarına, işleme yöntemlerine ve kullanıldıkları çevre koşullarına göre değişkenlik gösterir. Polimer malzemelerin kullanılacağı yere göre belli sertlik,sağlamlıkta olması ve ayrıca mekanik özelliklerini istenilen süre koruyabilmesi istenmektedir [6]. Ancak polimerler, üzerine uygulanan kuvvetin büyüklüğüne de bağlı olarak koparlar, uzarlar, bükülürler, yırtılırlar, kırılırlar veya parçalanabilirler. Mekanik özellikler, maddelerin çekme, sıkıştırma gibi dış etkenler karşısında gösterdikleri tepkileri kapsar. Polimerlerden üretilen malzemelerin çekme dayanımı, darbe dayanımı, sıkıştırma dayanımı, sertlik türü gibi mekanik özellikleri standart koşullarda veya malzemenin kullanılacağı koşullara yaklaştırılmış laboratuvar ortamında yapılan testlerle ölçülebilmektedir [6].

Genel olarak polimer bir malzemenin mekanik özelliklerinin test sonuçlarından, dış kuvvetlerin ektisiyle ortaya çıkan uzama, akma, kopma vb. deformasyonlar anlaşılır. Polimer bir malzemeye dış kuvvet uygulandığında polimer malzeme şekil ve boyut değiştirir. Eğer malzemeye uygulanan kuvvet kaldırıldığında ilk haline geri dönüyorsa bu deformasyon "ideal elastik deformasyon" olarak tanımlanır ve moleküler düzeyde bir molekülün arasındaki bağların gerilmesi ve bağ açılarının değişmesi sonucu görülen bir deformasyondur [6].

Gerilim-Gerinim Eğrileri:

Gerilme, polimer malzemenin birim alanına uygulanan kuvveti; gerinim ise, malzemenin bu kuvvetin etkisi ile uzamasını ifade eder. Bir polimerin mekaniksel davranışları gerilme-gerinim özellikleri ile incelenir. Bu amaçla özel olarak şekillendirilmiş olan malzeme, belirlenmiş bir yönde gerdirilerek davranışları gözlenmektedir. Bu davranışlara göre polimer maddeler dört genel grupta sınıflandırılabilirler [6].

- Elyaf
- Sert/Rijit plastikler
- Esnek plastikler
- Elastomerler



Şekil 2.5: Gerilim-Gerinim Eğrisi.

Mekanik Özelliklere Çekme Hızı ve Sıcaklığın Etkisi:

Sıcaklık plastiklerin mekanik özelliklerine en çok etki eden faktörlerden biridir ve etkilendikleri sıcaklık diğer maddelere göre daha düşüktür. Genellikle düşük sıcaklıkta sert ve sağlam olan malzemede sıcaklığın artmasıyla elastik modül düşer ve uzama artar.Ayrıca sıcaklıkla birlikte çekme hızı da önemlidir. Hızlı çekmede kırılgan ve sert görülen malzeme, yavaş çekmede daha yumuşak fakat kırılmaz malzeme cevabı vermektedir [6].

Gevşeme (relaxation) ve sünme (creep):

Polimer malzemelerin mekanik özellikleri zamana bağlı olarak değişmektedir. Zamana bağlı davranışın incelenmesi için ise gevşeme ve sünme testleri uygulanmaktadır.

Yorulma:

Polimer malzemenin hangi koşullarda, ne kadar süre kullanılabileceğini göstermesi bakımından yorulma önemlidir. Tüm materyallerde olduğu gibi polimerlerden üretilen malzemeler de işlenme nedeniyle yapı içinde hatalar barındırırlar. Bu malzemeler gerilim ve gerinim altında kaldıkları zaman mikroskopik hatalardan başlayan deformasyon zamanla büyüyüp yayılır ve sonunda malzeme yorulur ve kopar [6].

Çarpma direnci:

Polimer malzemelerin darbeye karşı dirençleri önemli bir özelliktir. İzod ve charpy ile yapılan darbe direnci (impact strength) plastik malzemenin dayanıklılığının bir ölçüsüdür. Yüksek çekme direnci ve orta derecede uzaması olan plastiklerin darbe direnci iyidir. Yumuşak ve zayıf malzemeler ise mükemmel çarpma direnci gösterir. Sıcaklık plastiğin uzamasını arttırdığı gibi darbe direncini de arttırır. Sıcaklık düşünce kırılganlık artar [6].

2.3.2 Isıl Özellikler

Plastiklerin en önemli ısıl özellikleri; genleşme katsayısı, ısıl iletkenliği, özgül ısı, ısıyla bozunma sıcaklığı, ısıl dayanım ve yanıcılığıdır. Bunlar içinde en önemlisi ısıl iletkenliğidir. Plastikler düşük ısıl iletkenliğine sahiptir ve yalıtkan malzemelerdir. Ancak bu amaçla kullanılırken plastiğin bozunmasına yol açacak yüksek sıcaklıklardan kaçınılmalıdır çünkü plastiklerin ısıya karşı direnci düşüktür. Bazı plastikler oda sıcaklığında dahi deforme olabilirler. Polimerlerin ısıl iletkenliklerinin düşük olması ısıl yorulmaya neden olur. Bu nedenle ısıl yorulmayı azaltmak için polimerlere destekleyici katkı maddeleri eklenir. Bu şekilde polimerik malzemelerin ısıl iletkenlikleri artırtılabilir.

2.3.3 Kimyasal Özellikler

Polimerler malzemelerin diğer malzemelere göre en önemli avantajı kimyasal davranışlara çok daha az duyarlıdır. Plastikler, asitler gibi zarar veren kimyasallara karşı dayanıklıdır. Florlu polimerler kimyasal açıdan oldukça inerttirler [6].

Polimerler kimyasal çevre ile farklı şartlarda, farklı hız ve derecelerde etkileşirler. Bu etkileşim; kimyasal reaksiyon, absorpsiyon, plastikleşme ve çevreyle gerilim etkisi şeklinde meydana gelir.

Polimerler iyi çözücülerle etkileştiklerinde şişerek boyutları değişir ve sonunda yeteri kadar etkileşirlerse çözünürler. Bu çözünme, polimerlerin çok uzun zincirli olmalarından kaynaklı olarak zaman alır. Eğer bu çözücü polimer için iyi bir çözücü değilse yapıda absorbe olur ve plastikleştirici gibi davranır,polimeri çözmez ama plastikleştirir. Plastikleşen polimerin T_g'si düşer ve yapı yumuşar, sertlik, dayanıklılık ve sünme direnci azalır [6].

2.4 PLASTİKLERİN FİZİKSEL YÖNTEMLERLE MODİFİKASYONU VE KATKI MADDELERİ

Plastiklerin otomotiv, elektronik, günlük kullanım eşyaları, paketleme malzemesi gibi tüm kullanım alanlarında amaca uygun kullanımlarında mutlaka katkılarla modifiye edilmesi gerekir. İşleme ve depolama problemlerinin dışında uzun süreli performans iyileştirme, yeni sağlık ve çevre düzenlemelerine uyma, ucuzlatma gibi sorunlar ancak katkı maddelerinin plastiğe ilave edilmesiyle sağlanabilmektedir. Katkılar kullanım amacına göre farklı şekillerde katılabilir. Depolamanın problem yaratmaması için kullanılan katkılar hemen üretimden sonra katılırken, muhtelif amaçla kullanılan katkılar ise ya kompounding ya da masterbatch yapılarak eklenir [1].

2.4.1 Plastikleştiriciler

Plastikleştiriciler, çoğunlukla polivinil klorürde (PVC) kullanılan yüksek hacimli katkı maddeleridir [8]. Plastik işleme karışımlarına eklenir ve son ürünün fiziksel ve mekaniksel özelliklerini değiştirirler. Isı ve basınçla şekillendirmede plastiğin akışını ve işlenebilirliğini kolaylaştırır, kırılganlığı azaltır, esnekliği artırır. Bu dolgu maddeleri plastikle uyumlu olmalı, çok iyi karışma özelliğine sahip olmalı ve yapı içinde kalabilmelidir [9].

En fazla PVC'de kullanılsa da pek çok plastik tipi için plastikleştirici kullanımı gerekebilmektedir. Bu tür plastikleştiricilere harici (external) plastikleştirici adı verilir. Harici plastikleştiriciler az miktarlarda kullanıldığında plastik belirli ölçüde kırılgan olabilir, bu nedenle de plastikleştiriciye özgü miktardı kullanılarak istenilen sonuçlara ulaşılabilir. Dezavantajları, plastikten zamanla yüzeye göç ederek uzaklaşabilirler, bununla birlikte zamanla miktarları azalarak plastiğin fiziksel ve mekanik özelliklerini olumsuz etkilerler ve plastiğin temasta bulunduğu malzemeleri kimyasal olarak kirletebilmeleri sayılabilmektedir. Bu da özellikle gıda maddeleri ile temas eden plastikler için oldukça önemli bir durumdur [1].

Bir diğer plastikleştirici ise dahili (internal) plastikleştiricilerdir. Camsı geçiş sıcaklığı yüksek olan polimerlere yol açan monomerlerle, camsı geçiş sıcaklığı daha düşük polimerler oluşturan monomerlerle kopolimerleri oluşturması yöntemine dayanır. Bu yöntemde polimer zincirinin kimyasal yapısı değiştiğinden sonunda ortaya çıkan kopolimerler belli fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olurlar. Her düzey için kopolimer üretilmesi ve çeşitli yüzeylerde değiştirilebilmesi özelliklerini taşır ancak bu yöntem daha pahalıdır ve daha az uygulanmaktadır [1].

Yaygın olarak kullanılan plastikleştiriciler; dioktil ftalat (DOP), dibutil ftalat, diizooktil ftalattır [9]. Ancak dioktil ftalatın (DOP) kullanımı ile ilgili çevre ve sağlık kaygısı sorunları ortaya çıktığından dioktil tereftalat ve yüksek ftalat plastikleştiricilerine yönelme artmıştır. Bunun dışında bazı alev geciktiricili (FR) sınıflarda plastikleştirici olarak fosfor bazlı olan plastikleştiriciler kullanılır. Özel kullanımlar için bir çok plastikleştirici geliştirilmiştir [8].

2.4.2 Darbe Dayanımını Arttırıcı Katkılar

Darbe dayanımını arttırıcı katkı maddeleri plastiklerin mekanik, elektriksel ve ısıl özelliklerini öenmli ölçüde etkiler, boyut kararlılığını sağlar ve bazı durumlarda maliyeti düşürmek için kullanılırlar [9]. Darbe dayanımını artırıcı katkıların kullanımlarının genel amacı, çatlama başlamadan ya da yayılmadan önce plastik deformasyona sebep olan darbe enerjisini yok etmektir [15].

Darbe dayanımını artırıcı katkılarda aranan bazı özellikler şunlardır: Düşük T_g, mininum miktarda kullanıldığında dahi etkinlik ve iyi yapışmadır [16].

2.4.3 Antioksidanlar

Antioksidanlar atmosferde bulunan oksijen polimerin bozunmasını hızlandırırlar [13]. Bu nedenle antioksidanlar plastik malzemelerin yapısını, havanın oksijeninin olumsuz etkilerini önlemek veya geciktirmek için uygulanmaktadır [14]. Antioksidanlar ya doğrudan oksijeni bağlarlar ya da plastik reçine ile birlikte kararlı bir ürün oluşturarak oksitlenmeyi önlerler. Antioksidanlar plastik granül üretimi esnasında yapıya ya da ürün basımı sırasında granüllerin arasına ilave edilerek kullanılmaktadır [9].

2.4.4 Ultraviyole (UV) Stabilizatörleri

UV duyarlılığı, zincir kırılmasının bir sonucu olarak malzemenin bozunmasına neden olan karmaşık fotolitik ve foto-oksidatif mekanizmalara dayanmaktadır. Reaktif radikaller, enerji bakımından zengin UV ışığı ile üretilmektedir. Oksijen varlığında plastikler oksitlenmektedir ki buna foto-oksidasyon adı verilmektedir [19]. UV ışığı, dış mekan ürünlerini etkilemekle beraber kullanım ömrünü azaltmaktadır [20]. UV, malzemeleri fiziksel olarak bozarken aynı anda yüzeyinde tebeşirlenme, parlaklık kaybı, çatlama ve mekanik özelliklerini düşürürken sararmaya ve renk değişikliklerine neden olabilmektedir. Bunun haricinde bir ambalaj malzemesinden geçmesine izin verilen UV içerisinde bulunan ürüne zarar verebilir, yiyecek ve içeceğin besin değerini dahi düşürmektedir. Bu nedenle UV bloke edici, emici ve stabilize edici katkı malzemelerinin kullanımı önemlidir [20].

2.4.4.1 Poliolefinlerin UV Degredasyonu

Polimer degradasyonunun UV ışığı ile başlatılması, esas olarak polimerle karıştırılmış UV emici türlerin varlığına bağlıdır. Doymuş poliolefin moleküllerinin kendisi çok fazla UV ışığını absorbe etmemektedir. Bu nedenle en zararlı UV etkileri, katalizör kalıntıları, pigmentler, işleme yardımcıları, alev geciktiriciler veya genellikle çift bağlar içeren herhangi bir organik molekül gibi UV emiciler tarafından emilmektedir. Bu moleküller, bağları kırarak ve serbest radikalleri serbest bırakarak emdikleri UV enerjisinin bir kısmını serbest bırakırlar [20].

Bozunma işlemi polipropilende baskın olan zincir polimeri veya polietilende baskın olan çapraz bağlama reaksiyonları ile sonuçlanmaktadır. Foto oksidasyon esas olarak korunmasız bir reçinenin yüzeyinde gerçekleşir, ancak UV enerjisi reçinenin içindeki elementler tarafından bloke edilmezse, katı madde içinde derinlerde foto oksidasyon oluşabilir [20].

Poliolefin bağları, 290-310 nm aralığında PP için 290-300 nm ve 330-370 nm UV (UV-A aralığında) dalga boylarıyla bir şekilde bozunabilir [21].

UV'deki bu bozulma göz önüne alındığında, bir tür koruma veya stabilizasyon olmadan, poliolefinler güneş ışığı veya UV ışınlarına maruz kaldıklarında nispeten hızlı bir şekilde özelliklerini kaybedebilmektedir. Örneğin, 1,5 mm plaka şeklindeki yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) sadece 2000 saatlik hızlandırılmış hava koşullarında (UV ışınlarına maruz kaldığında) darbe dayanımının %80'ini kaybedebilmektedir [22].

Poliolefinlerin yapılarındaki farklılıklar UV'ye de farklı tepki göstermelerine sebep olmaktadır. Örneğin, dallı düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), doğrusal düşük yoğunluklu polietilenden (LLDPE) veya HDPE'den daha kolay bozulma eğilimi göstermektedir. Yani, genel olarak, bozunma, bir polimerin amorf fazında kristal fazdan daha kolay gerçekleşir. Burada stabilizatörlerin farklı tepki göstermeleri bir çok etkene bağlıdır. Bazı stabilizatörler PE'de veya PP'de kullanıldığında az veya çok etkili olabilir veya bir ürünün rengini az veya çok değiştirebilir. Ayrıca farklı PP formları (homopolimer ve kopolimer), aynı stabilizatör kullanıldığında UV'ye duyarlılıklarında farklılık gösterebilmektedir [20].

Kullanılan katkı maddelerinin seçimi çok önemlidir ve farklı etkiler göstermektedir.



Şekil 2.6: Dış mekanda UV ışınlarına maruz kalma etkileri.

Dış mekan mobilyalarında, bu tez çalışmasında da incelendiği üzere özellikle stadyum koltuklarında, hava şartlarının sürekli değiştiği durumlarda bu tür sorunlara çokça rastlanmaktadır. Bu tür bozunmalar resimdede görüldüğü gibi renk değişiklikleri ve bunun yanında birçok özellik kayıplarına sebep olmaktadır. Ayrıca alev geciktiricileri ve UV stabilizatörlerini bir araya geldiğinde ışığın halojenli alev geciktirici ile Hindered Amine Light

Stablizers (HALS) stabilizatörleri arasında kimyasal bir reaksiyonu aktif hale gelmekte ve ışık stabilizasyon özelliklerini etkisiz hale getirmektedir [23].

2.4.4.2 UV Absorplayıcılar, Engelleyiciler

UV emiciler, zararlı UV radyasyonunu emer ve ısıl enerji olarak yayarlar. UV emiciler 290-400 nm aralığında UV ışığı emmelidir, ayrıca saydam olmalı, yani görünür spektrumda renksiz olmalıdır [24]. UV emiciler genel olarak karbon siyahı, pigementler ve dolgu maddeleri içerir. Özellikle TiO_2 (titanyum dioksit), ucuz, etkili ve yararlı bir dolgu malzemesi /pigmenttir. Bu nedenle UV absorplayıcı olarak adlandırılırlar [20].

2.4.4.3 Organik UV Absorplayıcılar

Organik moleküller, UV dalga boylarını farklı derecelerde absorbe ederler. Organik UV absorplayıcılar UV ışınları tarafından farklı türlere dönüştürülür. Organik emiciler etkilidir fakat zamanla etkinliklerini kaybederler. Poliolefinlerde kullanılan UV absorplayıcılar genellikle benzen halkası bazlıdır ve aşağıda verilmiştir [20].

- UV'yi 230-390 nm arasında emen UVA-1 adı verilen de benzefenonlar,
- UV'yi benzofenonlardan daha fazla absorbe eden UVA-2 ve UVA-3 olarak bilinen üretimi de zor olan benzoriazoller,
- HALS ile birleştirildiğinde daha uzun vadeli UV stabilitesi sağlayan UVA-4 olarak adlandırılan triazinler,
- Düşük dalga boylarında UV'yi emdiklerinden dolayı fenil veya aril esterler.

2.4.4.4 HALS

HALS'ler yapılan araştırmalar sonucunda poliolefinlerde özellikle de PP lerde çok fazla kullanılmaktadır [25]. Poliolefinlerin ışık stabilizasyonunda yüksek derece iyileşme sağladığından HALS'lar yüksek performans istenildiğinde kullanılır. Ancak HALS sinerjistik etkilerinden dolayı, PVC veya halojenli alev geciktiriciler gibi halojen içeren bileşiklerle kullanılmamaktadır [26]. İlk zamanlarda sadece düşük moleküllü HALS'lar vardı ve birlikte kullanıldıklarında sinerjistik etki olmamaktaydı. Kullanılan bu HALS'ler, HALS-1 olarak adlandırılmaktadır. Ancak, yüksek göç, ektraksiyona karşı orta direnç göstermesi üzerine polimerik HALS'ler geliştirilmiştir. Geliştirilen HALS-2 ve HALS-3 yüksek molekül

ağırlıklıdır ve diğerlerine ek avantajı, poliolefinler uzun vadeli ısıl kararlığına sahip katkılardır [25]. Düşük ve yüksek molekül ağırlıklı HALS'ın kombinasyonları daha çok sinerjizm sağlamaktadır. Düşük molekül ağırlıktan yüksek molekül ağırlığa kadar HALS'ler için tanımlar verilmiştir. HALS-1 ve HALS-6 arası daha düşük moleküllü, HALS-7 ve yukarısı daha yüksek moleküllü, daha ağır ve göçmeyen anlamına gelecek şekilde numaralandırılmıştır [20].

HALS'lar kendi içlerinde ya da UV absorplayıcılarla birleştirilerek performansı artırılabilir. Ancak HALS, diğer kararlaştırıcılar (stabilizer), alev geciktiriciler ve diğer katkılarla kullanıldığında reaksiyona girebilir, renk değişikliklerine, fiziksel, kimyasal ve mekaniksel olarak özelliklerinde değişikliğe sebep olabilmektedir [20].

Bir HALS molekülünün aktif amin grubu tipik olarak hidrojen -(NH), alkil -(NR) veya alkoksi -(NOR) bazlıdır. Genellikle baziktirler ve etkinlikleri asidik ortamda azalır. Bu nedenle daha az bazik olan NOR-HALS'ler geliştirilmiştir ve UV absorplayıcı ile birlikte kullanıldığında bozunmaya karşı direnç göstererek parlaklığı koruyabilir [20].

2.4.5 Isıl Kararlaştırıcılar (Thermal Stablizers)

Bazı polimerler, daha zayıf kimyasal bağlara sahiptir ve çoğu zaman erime sırasında başarısız olarak plastiğin performansının düşmesine sebep olur. Bazı ticari polimerler ise polimeri oluşturan kısımların ısıl kararlılığını daha da azaltan katalizör atıkları ve ısıl ayrışma ürünleri gibi kimyasal safsızlıkları içerir [17]. Sıcaklık aralığının genişletilmesi ve kullanma ömrünün artırılması amacıyla ısıl kararlaştırıcılar katkı olarak kullanılmaktadır [1]. Isıl kararlaştırıcılar, polimer hatalarının ve safsızlıkların olumsuz etkilerini bloke ederek erime sırasında molekül ağırlığındaki değişimi en aza indirir [17].

2.4.6 Renklendiriciler

Pigmentler ışığı yaymanın yanında ışığı emen katı maddelerdir. Boyalar ise ışığı emen fakat dağılmayan, çözünür maddelerdir. Bu nedenle boyadan gelen renk pigmentlerden daha parlak, daha keskin ya da saydamdır [17]. Plastiklerin çoğunda renk için pigment kullanılmaktadır. Çünkü pigmentler genel olarak ısıl ve ışığa maruz kalma açısından daha dayanıklıdır [17]. Plastiklere renklendirici ilave etmenin amacı, istenmeyen renk özelliklerini engellemek, diğer

özelliklerini etkilemeden estetikliğini artırmak ve rengini korumaktır [18]. Bir renklendirici de istenilen özellikler şunlardır:

Ürün içinde çok iyi dağılmalı, plastiğin özelliğini bozmamalı, UV ışığına dayanabilmeli, boyar madde kusmamalıdır [9].

2.4.7 Alev Geciktiriciler

Günlük yaşantımızda ev ve ofislerde, iş yerlerinde kısacası hayatımızın her alanında kullandığımız ürünlerin birçoğu yangın riskini ortaya çıkarmaktadır. Riskin ortaya çıkması kadar yangının ortaya çıkış mekanizmasının anlaşılması da çok önemlidir. Yangın bir tutuşmayla başlar ve müdahale edilmezse yayılır.

Kolay işlenmeleri, düşük ağırlık ve yüksek mekanik özelliklerinden dolayı kullanılan termoplastikler, doğal yapılarında yanıcı olduklarından uygun şekillerde modifiye edilmedikleri durumda yangın riskini artırırlar [45]. Bu nedenle, yanmayan ve yanmayı geciktirici malzemeler kullanılmaktadır. Alev geciktirici maddeler reaktifler ve katkı maddeleri olarak iki tiptir. Katkı maddeleri genellikle dolgu malzemesi olarak kullanılırlar ve reaktiflerin tersine diğer bileşenlerle reaksiyona girmezler [46].

Alev geciktiriciler farklı derecelerde yanıcılığı engellmesi için plastik bileşiklere eklenen ya da başka şekillerde dahil edilen kimyasal bileşikler olarak adlandırılır [26]. Alev geciktiriciler, tutuşma durumunda yanmayı yavaşlatarak alevin diğer bileşenlere sıçramasını engelleyerek tutuşmayı zorlaştırıp alevleri söndürür ve yangının yayılmasını önler [45].

Alev geciktiriciler birçok alanda kullanılır. Poliolefinlerde tel, kablo uygulamaları, elektronik cihazlar, stadyum koltukları, filmler ve lifler, inşaat uygulamaları gibi [20].

Alev geciktiricilerin sahip olduğu mekanizmalar;

- Gaz fazı; Katkı maddeleri bozunur ve oksijen temasını önlerler.
- Katı faz; oluşan yalıtkan tabaka, oksijen ve ısıya karşı bariyer görevi üstlenir.
- Soğutma; Su açığa çıkartarak yüzeyi soğuturlar ve alevi söndürürler

Ayrıca alev geciktiricileri için bazı hususların göz önünde bulundurulması gerekmektedir:

- Parlayabilme
- Tutuşabilme
- Duman oluşumu
- Isının açığa çıkması
- Alevin yayılması
- Yangın gazının zehirlilik durumu [45].

2.4.7.1 Alev Geciktiricilerin Yanma Mekanizmaları

Polimerlerin yanması basitçe hızlı, ekzotermik ve oksijene bağlı bozunma işlemi olarak tanımlanabilir. Yanma sürekli radikal mekanizma üzerinden yürüyen bir işlemdir:

- Polimeri yanıcı olan gaz haldeki türlere parçalayan yüksek sıcaklıkla başlatılır.
- Hidrojen radikalleri bu ayrışmadan gelen ısı ile çekilerek oksijen molekülleri ile birleştirilir.
- Bu reaksiyon ekzotermik olarak karbon monoksitle reaksiyona giren diğer radikalleri oluşturur.
- Yanma reaksiyonu, alev geciktiriciler tarafından engellenmediği ya da durdurulmadığı sürece yanmayı artıran zincir reaksiyonuna neden olan ısı ile daha fazla •H radikali meydana getirir [20].

Alev geciktiricilerin birçok türü vardır. Bunlar, halojenli organik bileşikler, inorganik, mineral bazlı bileşikler, şişen fosfor bazlı kömür oluşturucu bileşiklerdir.

2.4.7.2 Halojen Esaslı Alev Geciktiriciler

Bu kategoride bromlu ve klor içeren alev geciktiriciler yer almaktadır. İyotta bu gruba dahil edilebilir ancak pahalı ile ve bileşikleri ısıya, ışığa göre nispeten daha kararsızdır [47].

- Yüksek sıcaklıkta, halojen FR'ler (H-FR) halojen radikallerini molekülün organik bileşenlerinden ayırırlar.
- Halojen radikalleri, poliolefin ile reaksiyona girerek hidrojen halojenür molekülleri üretir.
- Hidrojen halojenürler, H• ve HO• radikallerini nötralize ederek, halojenür radikallerini üretir.

Bu reaksiyonlar yanmayı bastırmak için gereken etkiyi sağlar. Bu nedenle bromlu bileşikler kolay ayrıştıklarından tercih edilir. Bununla beraber H-FR'ler HALS aktivitesine müdahale edebilir ve FR'ler genellikle yüzeyde çiçeklenme yapar. Halojenli FR'ler poliolefinlerde kullanıldıklarında çiçeklenme direnci, ısıl kararlılık, UV kararlılığı, renk oluşumu gibi birçok özelliklerini etkilemektedir.

Tablo 2.5: Poliolefinlerde yaygın olarak kullanılan FR'ler [26].

FR Tipi	Bileşik	Poliolefin uygulamaları
Halojenli[a]	Decabromodifenileter (deca-BDE)	PP fiber film, zayıf çiçeklenme direnci fakat iyi renk
Halojenli[a]	Tetrabromobisfenol A bis(2,3-dibromopropil eter)	PP için düşük yüklemeler; UL-94 V-2 uygulamaları
Halojenli[a]	Klorlu parafin	Düşük yoğunluklu PE için; yüksek ısıl stabilite
Fosfor esaslı	Amonyum polifosfat ve nitrojen sinerjisti	PE ve PP için enjeksiyon ve ekstrüzyon
Fosfor esaslı	Melamin fosfat	PP için geliştirilen halojensiz FR
Mineral	Alüminyum trihidrat (ATH)	Endotermik ve yüksek yüklemeler
Mineral	Magnezyum hidroksit (MDH)	Yüksek yüklemeler, PP'in yeteri kadar yüksek ayrışma sıcaklıkları

*a Halojenlenmiş FR ürünleri bir miktar antimon trioksit içerir.

Brom İçeren Halojenli Alev Geciktiriciler:

Bromlu alev geciktiriciler polimerlerin direncini geliştirmek için endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır [48]. Ancak sağlık ve çevre sorunları ile ilgili kaygılar vardır. Fonksiyonları, yanma sırasında geciktirici ısıl olarak ayrışırak hidrobromik asit açığa çıkar. Açığa çıkan bu asit daha sonra gaz fazındaki yanma reaksiyonunu durdurur. Bromlu alev geciktiriciler polimerin yanma sıcaklıklarından daha düşük sıcaklıklarda ayrışabilirler [49]. Genel olarak bromlu alifatik bileşikler daha kolay ayrıştıklarından aromatik bileşiklerden daha etkili alev geciktiricilerdir [50].

Bromlu FR sınıfından olan decabromodifenil oksit, en düşük maliyetli halojenli FR ürünü olmakla beraber yaklaşık %83 brom içeren aromatik benzen halka bileşiktir. Poliolefin, akrilonitril bütadien stiren (ABS), polistren, polyester, PVC gibi polimerlerde genellikle antimon trioksit beraber kullanılır. Decabromodifenil etan da diğer ürüne benzeyen diğer bir FR türüdür. Bu da %82 oranında brom içerir ve benzer şekilde çalışır , decabromodifenil oksite göre daha az çiçeklenme yani katkı maddesinin bir bileşenin ya da substratın yüzeyine göçü olduğundan geliştirilmiştir. Çiçeklenme bazen ürün yüzeyinde toz şeklinde kendisini

gösterir [20]. Deca gibi kullanılan farklı bir FR olan tetrabromobisfenol A (TBBA), sadece FR katkısı değil ayrıca bir reaktiftir ve matrisle reaksiyona sokulur. TBBA genellikle doymamış polyester ve epoksi reçinelerle reaksiyona girer. Yaklaşık %68 brom içeren aromatik bileşiktir ve genellikle poliolefinlerde kullanılır. Uygun bir sinerjist ile kullanıldığında ise UL-94, V-2 sınıfı yanıcılığını sağlayabilir [51].

Klor İçeren Alev Geciktiriciler:

Klorlu parafinler: Genel olarak kauçuk maden kayışları ve elastomerlerde kullanılır. Düşük maliyet, kolay işlenebilme özelliği vardır ve 230 °C'ye kadar stabilite olabilirler. Bu nedenle de birçok poliolefinde kullanılabilirler [47]. Klorlu parafinler en fazla %75-76 oranında klor içerir ve parafin hidrokarbonun klorlanması ile üretilmektedir [5]. Antimon trioksitle kullanımının yanısıra magnezyum-oksit ve nano katmanlar ile de kullanılabilmektedir [47].

Dechlorane Plus: Genellikle naylonda ve düşük duman poliolefin uygulamalarında kullanılır [51]. Erime sıcaklığı 350 °C'dir ve %67 oranında klor içerir. PVC formülasyonlarında doğal alev geciktiriciliğini artırmak için genelde antimon trioksit ile beraber kullanılır [26].

2.4.7.3 Halojen-Free Alev Geciktiriciler

Halojensiz FR'ler oldukça etkilidir, çünkü halojenli alev geciktiricilere göre daha sorunsuz ve zehirlilikleri daha azdır. Bazı halojensiz alev geciktiriciler fosforlu, azotlu bileşikler ve inorganik mineraller olarak tanımlanabilir.

Fosfor Esaslı Alev Geciktiriciler:

Genel olarak fosfor esaslı alev geciktiriciler oksijen veya azot içeren polimerlerde daha etkilidir [52]. Fosfor esaslı alev geciktiricilerin kullanım alanları, epoksiler, poliüretanlar, poliamidler ve polyesterlerden elde edilen ürünlerdir [47]. Bu ürün grubu, organik fosfatlar, fosfonat, fosfat ve halojen içeren bileşikler, amonyum polifosfat (APP), kırmızı fosfor içeren bileşikler içerir [51].

Fosfat tuzlarına dayalı fosfor esaslı FR'ler, yanan plastiğin yüzeyinde genişleyerek şişer ve köpük oluşturarak alttaki plastiği izole ederek yanmasını engeller. Fosforlu alev geciktiriciler dumanı iyi bastırırlar ve H-FR'lerin yan ürünlerinin UV stabilizatör ile sorun çıkarmazlar [20].

Fosfor esaslı alev geciktiricilerin bazı avantajları ve dezavantajları vardır:

Avantajları şu şekilde sıralayabiliriz:

- Düşük özgül ağırlık
- Düşük fosfor içeriğinde bile verimlilik

- Antimon trioksit sinerjistine gerek yoktur.
- Çoğu halojen esaslı alev geciktiricilerden daha iyi UV stabilite sağlar.
- Halojenli FR'lere göre daha az duman
- Çoğu fosfor esaslı FR'ler biyolojik olarak parçalanabilir bu nedenle kalıcı değildir.

Dezavantajlar ise şu şekildedir:

- Karışım maddesi eklenmezse poliolefin, elastomer ve stirenlerde düşük verim sağlar.
- Çoğu fosfor esaslı alev geciktiriciler hidrofiliktir, bu nedenle kullanımı sınırlar.
- Kırmızı fosforun yanı sıra inorganik fosfatların termal stabilizitesi düşük olduğundan kullanımı sınırlıdır.
- Aside duyarlı polimerlerin geri dönüşümü, organofosfatların kararsızlığı nedeniyle sorunludur.
- Bazı fosfatlar suda yaşayan organizmalar için toksit etki yapar.
- Bazı durumlar dışında halojen esaslı FR'lere göre maliyetleri yüksektir [52].

Mineral Esaslı Alev Geciktiriciler:

Mineral esaslı alev geciktiriciler olarak kullanılan alüminyum trihidrat (ATH) ve magnezyum di-hidroksit (MDH), diğer alev geciktiricilere kıyasla daha düşük maliyetli olmakla beraber çevreye daha iyi uyum sağlarlar ve toksititeleri yok denecek kadar azdır [5]. Bu alev geciktiriciler, tek başlarına ya da başka sinerjistlerle birlikte kullanılabilirler. Mineral FR'ler, PE ve PP'de tel ve kablo uygulamaları, yer döşemeleri, kiremit, kanal, levha, film, inşaat uygulamalarında kullanılmaktadır [20]. 200-340 °C aralıklarına kadar ısıtıldıklarında ayrışırlar ve inert gazlarla metal oksitleri serbest bırakırlar. Reaksiyon endotermik olduğundan üretilen su yanma gazlarını seyrelterek reaksiyonun boğulamasına yardım eder ve yanma sırasında meydana gelen dumanı baskı altına alır [20]. Düşük bozuşma sıcaklıkları nedeniyle polipropilen ve poliamid için dolgu maddesi olarak kullanılamazlar. Fazla miktarda ATH katkısı, üründe viskozite, tokluk ve spesifik yoğunluğunu artırır. Özel plastiklerde magnezyum di- hidroksit ve antimon trioksit alternatifleri kullanılır [46].

Tablo 2.6: Poliolefinlerde kullanılan bazı alev geciktiricilerin karşılaştırılması [20].

	Halojenli FR (antimon oksitle)	**Mineral bazlı FR**	**Fosfor Bazlı FR**
Birim kütle başına genel alev geciktirici etkisi	Yüksek	Düşük	Orta ile yüksek
Duman Bastırma	Düşük	Yüksek	Orta ile yüksek
Sağlık/ Çevre dayanımı	Kötü	İyi	Kabul edilebilir

Tablo 2.6: Poliolefinlerde kullanılan bazı alev geciktiricilerin karşılaştırılması (Devam)

Final bileşiğin yoğunluğu/spesifik Yerçekimi	Düşük ile orta	Yüksek	Düşük
UV ışık stabilizatörleri ile girişimi	Yüksek	Düşük	Düşük
Bozunma ürünün zararına ilişkin endişeler	Yüksek	Düşük	Orta

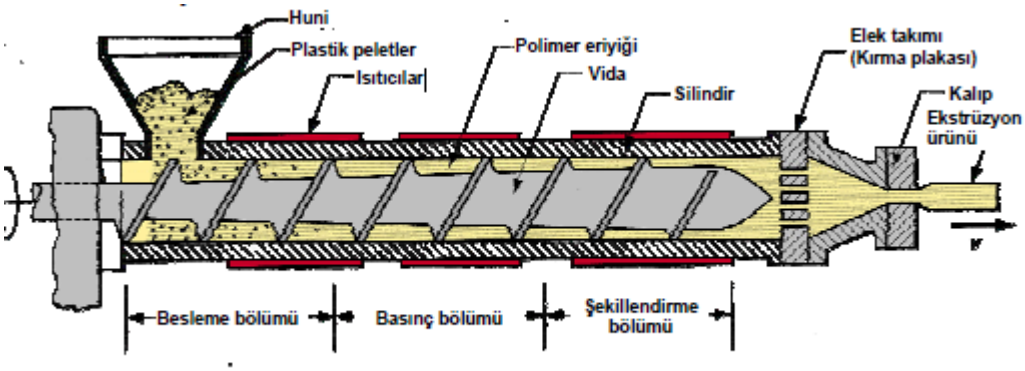
2.4.8 Antistatik Katkılar

Plastiklerin işlenmesi veya kullanımları sırasında diektrik özellikleri nediyle elektrik birikmesi oluşur. Biriken bu elektrik ürün üzerinde yabancı madde, toz, kir, daha ileri durumda yanmaya ve patlamalara vb. durumlara sebep olur [9]. Antistatik ajanlar atmosferden nemi çekerek polimer üzerinde oluşan statik yüklerin giderilmesi için su tabakası oluşturabilen hidroskobik kimyasallardır [18]. Antistatik seçiminde polimer ile uyumluluğuna, parçanın kullanımına ve istenen antistatik aktivite seviyesine dikkat edilmelidir. Bunun yanında bakılması gereken diğer özellikler, renk, şeffaflık, toksitite, işlem sırasında stabilite, fiziksel özelliklerine etkisidir [18].

2.5 PLASTİKLERİN ŞEKİLLENDİRİLMESİ

2.5.1 Ekstrüzyonla Üretim

Bir malzemenin belli bir hacimde, kalıp boyunca sonsuz bir vidalı olarak dönen boru, profil, çubuk, yassı veya yuvarlak film, levha, kablo kılıflama vb. şekillerde devamlı olarak eldesiyle sağlanmasına ekstrüzyon adı verilir [27]. Polimer kullanım amacına göre bazı dolgu maddeleri ile ya da başka plastiklerle karıştırılararak vidaya beslenir. Vida, polimeri ekstrüder boyunca döndürüp sürükleyerek granülleri eritir, aynı zamanda sıkıştırarak vidanın dönme hareketleriyle eriyen polimeri karıştırarak homojen hale getirir [28]. Eriyen polimer yumuşak olduğundan ektruder kafasına geldiğinde belli bir çekme sistemi ile sürekli çekilerek boyutlandırılır ve daha sonara su dolu kanaldan geçirilerek soğutulup katılaşması sağlanır. Katılaşan polimer istenilen boyutlarda kesilerek şekil verilir [6]. Polimerler, ektruderlere birçok şekilde beslenebilir. Bunlar; çoğunlukla toz, granül, geri kazanılmış ürünler için farklı şekillerde eriyik olarak beslenebilmektedir [28]. Plastik endüstrisinde tek vidalı ve çift vidalı olmak üzere iki farklı ekstrüzyon tipi vardır:



Şekil 2.7: Ana bileşenleriyle ektruder [33].

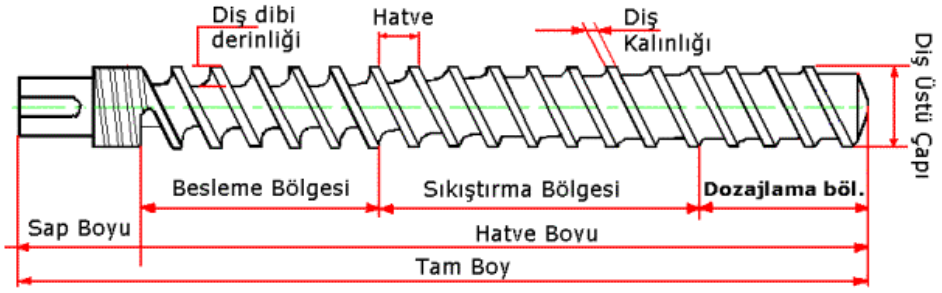
Tek vidalılarda, basınç yaratma etkisiyle, sürükleme akışısının etkisine bağlıdır. Bu sırada basınç artar ve bunun nedeni de vida ile kovan arasındaki etkileşimidir. Polimerin eritilmesi sırasında yüksek ısı transferi olmaktadır, ayrıca bol miktarda kayma (shear) ve karıştırma olmaktadır. Kayma miktarı, ısı ve karıştırma birbirinden bağımsız olduğundan dolayı kontrol edilmesi zordur. Bu nedenle yüksek çıkış miktarlarında sabit işlem yapmak zorlaşmaktadır [29]. Böyle durumlarda ısıtma vidanın dönme hızının değiştirilmesiyle kontrol edilebilmektedir.

Düşük hızda eriyen polimer, kovan ve vida arasında daha uzun süre etkileşimde kalır, kayma azaldığından ısı miktarı azalarak özellikleri güçlenir [30]. Tek vidalı ektruderlerde işlem üç bölgeden oluşur.

Besleme Bölgesi, besleme hunisinden soğuk malzeme alınıp ısıtılır ve sıkıştırma bölgesi beslenir. Bu sırada ısıtma işlemi de başlamış olur, besleme bölgesinde vida diş derinlikleri sabittir ve ileriye doğru uygun beslemeyi yapmaktır [35].

Sıkıştırma Bölgesi, vida diş derinlikleri besleme bölgesinde daha az olduğundan malzeme kalınlığı azdır dolayısıyla malzeme yeteri kadar akışkan hale gelir, ısıtılır, böylece sıkıştırma bölgesinde homojen bir şekilde eriyerek karışımın bir sonraki bölgelere akışı sağlanmaktadır [30, 35]. Besleme bölgesinde sıkışan gazlar sıkıştırma sonucu dışarı alınmakta bu nedenle de sıkıştırma bölgesinin sonuna gaz ventili konulmuştur. Gaz ventili sayesinde bu bölgede basınç düşürülerek vakumla ya da gazların atmosferle direkt teması ile gaz dışarıya atılır [35].

Ölçme Bölgesi (metering), vidanın son kısmıdır, diş yüksekliği sabittir ve homojen basınç ve sıcaklık dağılımı vardır. Ölçme bölgesinden çıkan eriyik filtre ve delikli destek plakasından geçerek yabancı malzemelerin geçmesini engeller ve kalıba girerek kalıbın şeklini alır [35].



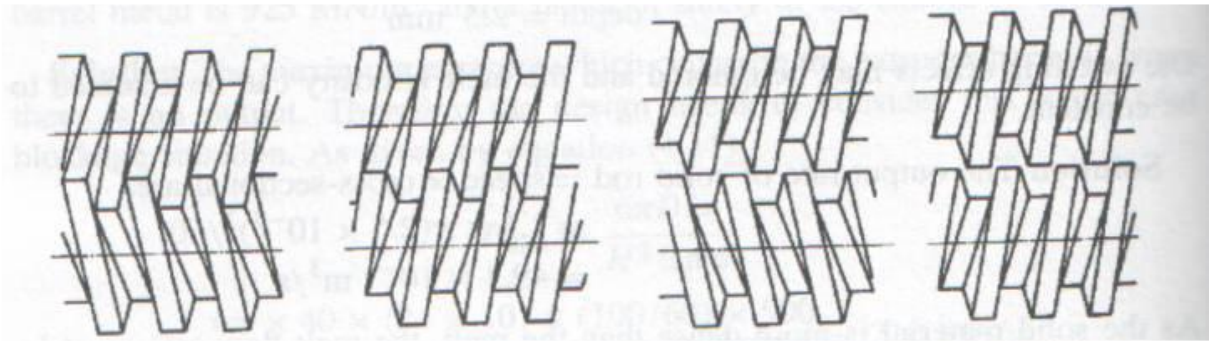
Şekil 2.8: Ektrüzyon vidası bölgeleri.

Çift vidalı ektruderlerde ise, etkin karıştırma, daha homojen karışım, ısı üretimi vardır ve verimlilik yüksektir. Karşı ve aynı dönüşlü olmak üzere vidaların birbirine göre durumları ve birbirine geçen (intermeshing/self wiping) ve tam uyumlu olmayan (non-intermeshing) olarak düzenlenmesi söz konusudur [31]. Ters yönlü (counter rotating), çift vidalı bir ekstruderde malzemeye uygulanan kayma gerilmesi ve basınç değerine yakın bir mekanizma ve etkin bir şekilde sıkıştırılmasıyla gerçekleşir. Ancak eş yönlü (co-rotating) sistemde malzeme bir vidadan ötekine aktarılarak gerçekleştirilir. Eğer malzeme ısıl hassasiyete sahipse, ekstruderden hızlıca ve düşük sıkışma ihtimali ile iletilebildiğinden uygun bir düzenleme olarak kabul edilebilir. Vidalar birbirine geçen tipte ise, vidalardaki hareket yavaştır ama itici hareketi daha büyüktür [32]. Çift vidalı ektruderler işlenmesi zor olan, maliyetin önemsiz olduğu durumlarda kullanılır.

Çift vidalı ektruderlerin etkin karıştırma özellikleri bilindiğinden birçok farklı tipte vidaya eklenen karıştırıcı tipleri vardır.

Yoğurucu (kneading) tip vidalar ve dişli tipler. Yoğurucu (kneading) tiplerin etkisi hem parçalayıcı (dispersive) hem de dağıtıcı (distributive) karıştırma görevi görür. Dişli tipler (gear mixer) ise dağıtıcı yani homojen karıştırma görevi görmektedir.

- Eş yönlü (co-roating);iç içe vida, vida etrafında 8 çizerek polimer eriyiğinin akış yolunu uzatır. Kovanda daha uzun kalır. Zıt yönlü ektruderlere oranla daha düşük shear ve vida üzerinde karıştırma/ yoğurma elemanları varsa, compoundlamada daha üstün performans gösterir.
- Zıt yönlü (counter-roating); iç içe ve ayrı vida, burada da parçalayıcı ve dağıtıcı karıştırma söz konusudur.



Eş yönlü (geçmeli) Ters yönlü (geçmeli) Eş yönlü (geçmesiz) Ters yönlü (geçmesiz)

Şekil 2.9: Çift vidalı extruder sistemleri.

Endüstriyel ektruderlerde, genellikle silindir iç çapı, genellikle 40-150 mm arasında, vida çap uzunluğu (L/D) oranı termoplastiklerde 15/1-50/1 arasındadır.

Ektruderlerde kullanılan iki çeşit besleme tipi vardır:

Tam besleme (Flood feding); Genellikle tek vidalı ve tek tip hammadde kullanıldığında tam besleme yapılır, silolar yardımıyla gerçekleşir.

Azar azar besleme (Starve feding); Hammadde toz, granül formlarını içinde barındıran bir karışım ise kullanılır. Burada besleyici olarak volumetrik ve gravimetrik besleyiciler kullanılır.

Volumetrik besleyicide hammaddenin hacim ve boyutu önemlidir. Dönme hızları aynıdır ancak yoğunlukları farklı olduğundan düşme aynı anda gerçekleşmez. Gravimetriğe göre daha ucuz ancak hassas değildir.

Gravimetrik besleyicide ise, hassas teraziler olduğundan daha hassas ölçüm yapılabilmektedir. Kullanılan hammadde, katkı sayısına göre silo sayısı değişmektedir. Volumetriğe göre daha pahalıdır.

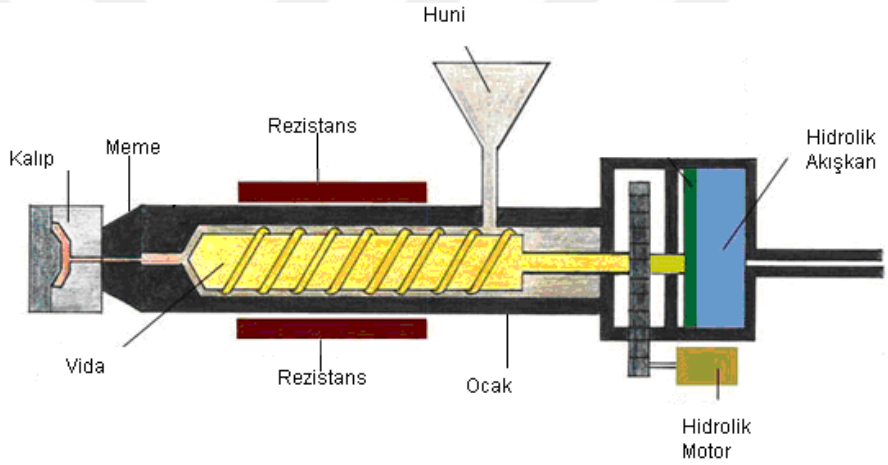
Tek vidalı ektruderlerde genellikle tam besleme yapılır ve besleme hızı vida hızı ile belirlenir. Çift vidalı ektruderlerde ise, azar azar besleme yapılır, besleme hızından bağımsız ekstra kontrolü sağlanır [44].

2.5.2 Enjeksiyon Kalıplama Üretim

Enjeksiyonla kalıplama üretimi, en yaygın kullanılan polimer imalat işlemlerindendir. Erimiş polimeri belirli basınç altında kapalı bir kalıp boşluğuna doldurulur ve burada katılaşır, soğutma

işlemi yapılır ve kalıp açılarak ürün alınır [6, 33, 35]. Ancak erimiş polimerin viskozitesi yüksek olduğundan kalıba doldurulması çok kolay değildir. Bu nedenle büyük kuvvet kullanılmaktadır [37].

Plastik enjeksiyon işlemi, diğer üretim yöntemlerine göre uygulanması daha kolay olan yaygın olan üretim metodudur. Hammadde tek bir işlemle kalıplanabildiğinden, enjeksiyon işlemi sonrasında başka bir işlem gerektirmez ve bu nedenle de seri üretim yapılması çok daha kolaydır, ekonomiktir ve tercih sebebidir [38]. Plastik enjeksiyon üretimlerinde kalın ve ince cidarlı birçok ürün üretilebilmektedir. Bunlar, plastik kovalar, gıda kapları, ev aletleri, elekronik parçalar, stadyum koltukları, bahçe mobilyaları, oyuncak, tıbbi cihaz, otomotiv parçaları, tepsiler gibi birçok ürün sayılabilmektedir.



Şekil 2.10: Enjeksiyon ünitesinin elemanları [38].

Enjeksiyon makinası, kalıplama malzemesini ısıtma silindirinin içinde eriten ve kalıp içinde katılaştırmak için enjekte eden bir makinadır [39]. Enjeksiyon makinaları birçok bileşene sahiptir. Yatay ve dikey olarak farklı şekillerde tasarımları vardır. Ayrıca elektrikli ya da hidrolik sistemli olabilirler [40].

Enjeksiyon makinesi, beş kısma ayrılır:

- Enjeksiyon Sistemi: Besleme hunisi, kovan ve vida

  Besleme hunisi; vidanın beslenebilmesi için işlenmemiş hammaddenin koyulduğu haznedir. Besleme hunisi kolay monte edilebilir, kolay temizlenebilir, kolay doldurulup boşaltılabilir ve toz geçirmez olmalıdır. Normal durumlarda makine çalışırken hammadde huniye doldurulur, huniden besleme bölgesine buradan da vidanın dönme

hareketleriyle ve rezistansla meme boşluğuna iletilir. İşlenecek hammaddenin granül halde olması sorun yaratmazken toz halde olması ise çökmesinden dolayı topaklaşıp kovan girişinde tıkanabileceğinden istenmez. Bu duruma engel olmak içinde huniye karıştırıcı ya da vida konveyörleri takılabilmektedir [38].

Vida; Hammaddenin beslenmesi, eritilmesi, karıştırılması, kalıba itilmesi görevini yapmaktadır. Vida sisteminde, eritme performansı, kısa zamanlı malzeme transferi, etkili eritme ve karıştırma, kendini iyi temizleyebilme özellikleri aranmaktadır. Genellikle besleme, ölçme ve sıkıştırma bölgesine sahip olan üç bölgeli üniversal vidalar yaygın olarak kullanılan ekonomik, teknik ve termoplastiklerin işlenmesi açısından uygun olan vida tipleridir. Uzunluk/çap oran, L/D genellikle termoplastiklerde 18-24 arasındadır [38]. Enjeksiyon makinasında besleme bölgesinde vida diş yüksekliği yüksektir. Erime sıkıştırma bölgesinde gerçekleştiğinden bu bölgede vida diş yüksekliği kademeli olarak azalır ve sıkıştırma bölgesinde diş yüksekliği en küçük değerini alır. Sıkıştırma kapasitelerine göre enjeksiyon makinaları küçük yani 25-150 ton, normal 150-750 ton ve büyük 750-5000 ton şeklinde gruplanabilir [6].

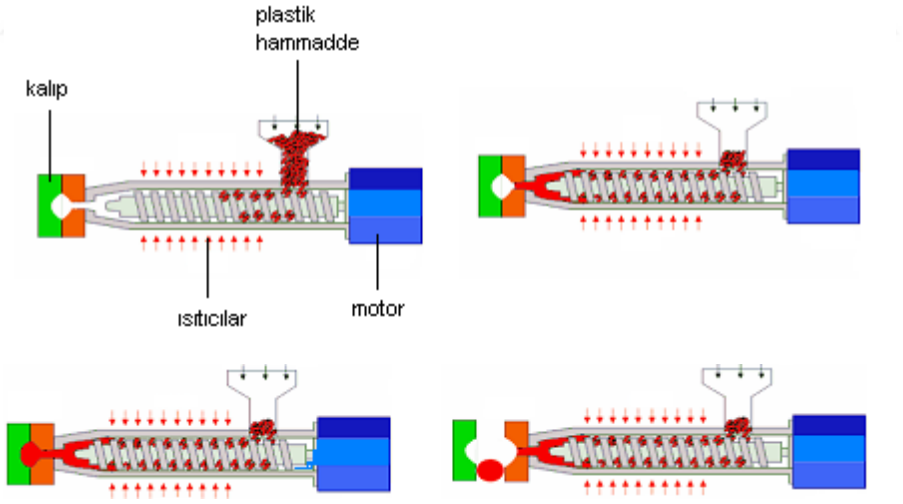
- Hidrolik Sistem: Sonsuz vidanın dönmesi, itme sisteminin kalıbı kapatması, kalıbı basınç altında tutmak için gerekli gücü sağlar.
- Kalıp Sistemi: Kalıbın bağlantı, soğutma elemanları, kalıp boşluğu, enjeksiyon deliği.
- İtici Sistem: Kalıbı açıp kapatma ve kalıbın hareketli parçasını taşıma.
- Kontrol Paneli: Sıcaklık, basınç, enjeksiyon hızı, vida konumu, dönme hızı vb. işlem parametlerini ayarlar [6].

Enjeksiyonla kalıplamada çok hassas ürünler dahi üretilebilmekte olup 15 g'dan 25 kg'a kadar birçok parça seri olarak üretilebilmektedir. Ancak parçanın gramajı arttıkça kalıp parçalarının ve makine boyutları farklılaşmaktadır. Kalıplar birkaç parçadan oluşabilir ve bir parçanın üretim süresi 1 sn ile 30 sn arasında değişebilmekle beraber parçanın boyutuna göre 1 dk veya daha yukarı olabilmektedir. Kalıplar bir veya birden fazla gözlü olabilir. Ancak kalıp maliyetleri çok yüksek olduğundan fazla gözlü olması daha ekonomiktir [41].

Enjeksiyon makinalarında üretimler, kullanılan hammadde, makina, hava koşulları, vida tasarımları, kalıp gibi birçok etmene bağlıdır. Termoplastik bir ürün üretilmişse hidroskopiktir bu durumda 24 saat içerisinde %0,2 - %0,35 oranında nem çekerler, ancak ürünün mekanik yapısını çok etkilemezler. Fakat enjeksiyonda plastik malzeme %0,2'den fazla nem çekmemesi

için kullanımından önce kurutma fırınında en az 2-4 saat aralığında ve 80-85 °C de kurutulması gerekmektedir [41].

Enjeksiyon kalıplama işlemi, kullanılacak hammaddenin hazırlanması ile başlar ve eğer hammadde nemli ise kurutma işlemi yapılır. Renklendirme ve dolgu maddeleri katılacaksa genelde kurutma işlemi yapılmaktadır. Kalıp soğuk olmamaktadır, orta yumuşama sıcaklığındaki plastikler için sıcaklığın 50-70 °C'de olması yeterlidir. Granül halindeki malzeme huniden cihaza verilir, kontrol edilen sıcaklıkla eriyen malzeme istenilen sıcaklığa geldiğinde belli bir basınç ve hızda kalıba enjekte edilir, ancak malzeme ocakta fazla tutulup yakılmamalı, soğuk halde de enjekte edilmemelidir. Ocak sıcaklığı 265 °C'de ise malzeme ocakta maksimum 5-6 dk, eğer 280 °C'de ise 2-3 dk'yı geçmemelidir. Malzeme ocakta olması gereknden fazla beklerse mal yanar ve üründe renk değişikliklerine sebep olur. Isıtılmış bölgeye gelen malzeme erimeye başlar ve buradan da valften geçerek asıl enjeksiyon bölgesine gelir, malzeme yeterli birikmeye ulaştığında otomatik olarak valf plastiğin geçişini kapayarak kalıba gidişini sağlar ve enjeksiyon sağlanır [38,41].



Şekil 2.11: Enjeksiyon kalıplama aşamaları [38].

Enjeksiyon yönteminin avantajları,

- Seri üretim yapabilme,
- Yüksek hacimlerde ürün eldesi,
- Düşük maliyet,
- Otomasyona uygun,

- Genellikle son işlem gerektirmez,
- Fire çok azdır,
- Aynı makina ve kalıpta birden fazla hammadde ile üretim yapılabilir,
- Kalıba ilave parçalar eklenebilir,
- Kalıplanan ürünün mekanik özellikleri iyidir [42].

Enjeksiyon Yönteminin Dezavantajları;

- Kar oranı düşüktür,
- Kalıplar maliyetlidir,
- Enjeksiyon makinaları ve yedek parçaların pahalı olmasıdır,
- Ürün kontrolünün makine tarafından direkt ve sürekli yapılamamasıdır [38].

Plastik enjeksiyon üretim sırasında ve sonrasında kullanılan malzeme özellikleri, kalıp tasarımları, proses ayarları ya da operatörden kaynaklı hatalar olmaktadır. Bu hataların en önemlileri, çapak, hava kabarcığı, yanık izi, lekeler, sararmalar, çöküntü, boya izleri, nem, çarpılma, parçanın kalıpta kalması, eksik baskı, akış ve birleşme izleri olarak sıralanabilir [43]. Karşılaşılan hataların ise bir veya birden fazla sebebi olmakla beraber, her soruna karşılık çözümler mevcuttur. Bu çözümler proses ayarları, hammadde değişikliği, kalıp üzerinde yapılacak değişiklikler olabilir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 KİMYASAL MALZEMELER

Bu çalışmada çok yüksek etkili polipropilen kopolimer kullanılmıştır. Polipropilen (PP) kopolimer ile ilgili fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Denemelerde kullanılan PP kopolimerin özellikleri.

	Metod	Değer
Erime Akış İndeksi (MFI) (g/10 dk)	ISO 1133	25
Çekme Gerilmesi (MPa)	ISO 527-2	17
Çekme Gerinimi (Mpa)	ISO 527-2	2
İzod Darbe dayanımı (+23º C)(kj/m^2)	ISO 180	40
İzod Darbe dayanımı (-20º C)(kj/m^2)	ISO 180	9
Esneklik Modülü (MPa)	ISO 178	850
Vicat Yumuşama Sıcaklığı (º C)	ISO 306	137

Tüm çalışmada kullanılan benzatriazol içeren UV-234 absorber, triazin esaslı UV-1164 stabilizatörleri BASF ürünü olup, Doğanay Kimya'dan tedarik edilmiştir. Nor 116 kimyasal adıyla geçen UV stabilizatör ve poliolefin için yanmaz katkısı içeren ürün yine BASF ürünüdür. Ayrıca halojenli alev geciktirici bu denemede kullanılmış olup, UV ve Nor-116'ya ait özellikler Tablo 3.2'de, alev geciktiriciye ait özelliklerine Tablo 3.3'de sunulmuştur.

Tablo 3.2: Denemelerde kullanılan UV katkıları ve özellikleri.

	UV-234	UV-1164	Nor 116
Kimyasal Adı	Fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)	2-[4,6-bis(2,4-dimetillfenil)-1,3,5-triazin-2-yl]-5-(oktiloksi)fenol	Triazin
Molekül Ağırlığı (g/mol)	448	509	2261
Erime Aralığı (ºC)	137-141	-	108-123
Alevlenme Noktası (ºC)	>150	>350	>100

Tablo 3.3: Analizlerde kullanılan alev geciktirici özellikleri.

	Metod	Değer
Erime Akış İndeksi (MFI) (g/10 dk)	ISO 1133	-
Yoğunluk (g/cm^3)	ISO 1183	1,23
Erime Sıcaklığı (ºC)	ISO 11357	160-165
İzod Darbe dayanımı (+23º C)(kj/m^2)	ISO 180/1A	-
İzod Darbe dayanımı (-30º C)(kj/m^2)	ISO 180/1A	-
Yanma oranı (0,75 mm)	UL-94	-
Yanma oranı (1,6 mm)	UL-94	V0
Proses sıcaklığı (ºC)	-	180-220
Enjeksiyon sıcaklığı (ºC)	-	20-50

Denemelerde ısıl kararlaştırıcı, asit temizleyici ve proses stabilizatör olarak kullanılan antiasit Clariant'ın Hycite 713 kodlu ürünüdür. Antiasite ait özellikler Tablo 3.4'de verilmiştir.

Tablo 3.4: Denemelerde kullanılan antiasitin özellikleri.

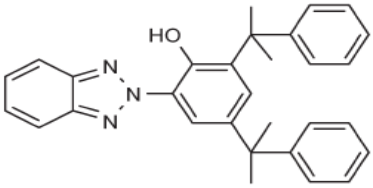
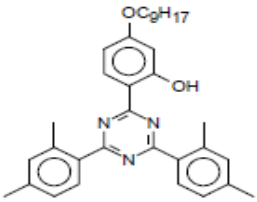
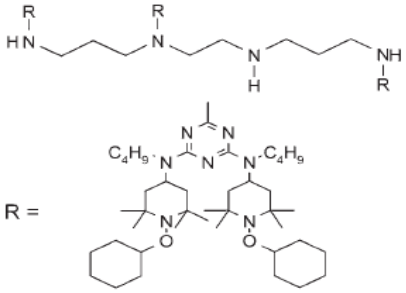
MgO / Al_2O_3 (mol/mol)	4,0 – 5,0
Fe (ppm)	max. 100
Ağır metaller (Pb, Cr,Cd,Hg) (ppm)	max. 10
Partikül boyutu, D50 (µm)	0,3 – 0,6

Üretim ve sonrasında ürünlerde en çok sorun yaşanan boya rengi olan kırmızı bu denemede kullanılmıştır. Kırmızı masterbatch organik yapıda olmakla birlikte %13 konsantre bir üründür. Özellikleri Tablo 3.5'de sunulmuştur.

Tablo 3.5: Denemelerde kullanılan pigment özellikleri.

Erime Noktası Sıcaklığı (ºC)	110
Bozunma sıcaklığı (ºC)	260
Işık Haslığı	8
Taşıyıcı	LDPE

Tablo 3.6: Denemelerde kullanılan kimyasal maddelerin yapısal formülleri.

UV-234	
UV-1164	
Nor 116	

3.1.1 Karışım Oranlarının ve Formülasyonların Belirlenmesi

Yapılan çalışmada, stadyum koltuğu üretiminde daha önce yaşanan problemler göz önüne alındığında alev geciktiricinin aynı kalması, UV katkılarında değişiklik yaparak denemelerin yapılmasına karar verilmiştir. Bu sonuca göre mevcut alev geciktirici ile uyumlu alternatif UV katkıları araştırılmıştır. Katkıların oranları ve deneme sayıları Tablo 3.7'da verilmiştir. Tabloda da görüldüğü gibi alev geciktirici, Nor 116, antiasit ve boya sabit tutulup sadece UV katkılarının oranları değiştirilerek formülasyonlar oluşturulmuştur. Deneme 1 ve 3'te UV katkısı olarak Nor 116 ve UV-1164 kullanılmıştır. Deneme 1'de Nor 116 (%0,3) ve UV-1164 (%0,4) kullanılırken deneme 3'te UV-1164 miktarı artırılarak %0,6 olarak kullanılmıştır. Deneme 2 ve deneme 4'te UV katkısı olarak Nor 116 ve UV-234 kullanılmıştır. Deneme 2'de Nor 116 %0,3 ve UV-234 %0,4 kullanılırken Deneme 4'te UV-234 miktarı artırılarak %0,6 olarak kullanılmıştır. Böylece 1-5 arasındaki her bir denemede UV katkısı olarak çift kompanentli katkılar kullanılmıştır. Katkıların tipleri ve miktarlarının sonuç üzerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Kırmızı pigment kullanılmasının sebebi ise, stadyum koltuklarında alev geciktirici ve UV bir arada kullanıldığında ve dış mekan ürünü olduğunda en çok solmaların yaşandığı renk olmasıdır.

Antiasitin etkisini görmek için de antiasitsiz bir karşılaştırma denemesi (deneme 5) yapılmıştır. Deneme 5 ürünü deneme 3 ile karşılaştırılmak üzere tasarlanmıştır. Söz konusu iki deneme formülasyonlarında FR, Nor 116, UV-1164 ve pigment miktarları aynı tutulmuştur. Deneme 3'te %0,5 (ağırlıkça) antiasit kullanılırken, deneme 5'te antiasit yer almamaktadır. Ayrıca PP'nin tek başına özelliklerini görebilmek için de referans olarak bir deneme yapılmıştır (deneme 6).

Tablo 3.7: Karışım oranları, katkılar ve deneme sayıları.

	1. Deneme	2. Deneme	3. Deneme	4. Deneme	5. Deneme	6. Deneme
Kopolimer (%) *						99
FR (%)	5	5	5	5	5	
Nor 116(%)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	
UV-1164 (%)	0,4		0,6		0,6	
UV-234 (%)		0,4		0,6		
Antiasit (%)	0,5	0,5	0,5	0,5		
Kırmızı pigment (%)	1	1	1	1	1	1

*% değerleri ağırlıkça olarak verilmiştir.

3.2 HAMMADDE ÖĞÜTME VE ÖN KARIŞTIRMA

Polimer granüllerini öğütmek ve katkılarla birleşimini sağlamak için özel yapım öğütücü kullanılmıştır. Polipropilen esaslı kopolimer öğütücüde öğütülmüştür. Bu öğütülmüş toz halindeki kopolimer kullanılarak UV katkıları ve antiasit ile %90 polimer + %10 katkı olacak şekilde ayrı ayrı toz karışımlar hazırlanmıştır. Karışımların homojen olmasını sağlamak için özel yapım olan yüksek hızlı mikserde (high sheer mixer) 6 dk süreyle karıştırılmışlardır.

3.3 EKSTRÜZYON

Yüksek hızda mikserde hazırlanan toz karışımlar eritilmek ve masterbatch granülleri üretmek üzere aşağıda özellikleri verilen ekstrudere ayrı ayrı beslenmiştir.

Vida çapı 35 mm, L/D=44, vida hızı 350 rpm olan çift vidalı ve aynı yöne dönen (Twin Screw ekstruder/TSE) ekstruder kullanılmıştır ve 190 - 230 °C sıcaklıkları arasında tam besleme (flood feding) yapılarak çalışılmıştır. Ekstrüzyon granüllerin elde edilmesi her bir masterbatch için yaklaşık yarım saat sürmektedir. Her bir masterbatchten yaklaşık 10'ar kg elde edilmiştir. Elde edilen masterbatchler nemini atması için ortam koşullarında yaklaşık 48 saat bekletilmiştir.

Tablo 3.8: Hazırlanan masterbatchler.

Masterbatch Kodu	Miktar (kg)	Karışım (%)
MA023	10	% 10 Nor 116 % 90 PP
MB280	10	% 10 UV-1164 % 90 PP
MB012	10	% 10 UV-234 % 90 PP
Antiasit MB	10	% 10 Antiasit % 90 PP

3.4 TEST NUMUNELERİNİN ENJEKSİYON MAKİNASINDA HAZIRLANMASI

Tablo 3.7 ‘de gösterilen reçetelere göre UV testi ve yanma testleri için enjeksiyon makinasında test numuneleri basılmak üzere her bir denemeden kopolimer, FR, masterbatchler, antiasit ve kırmızı pigment kullanılarak ve toplamda 2.500 g olacak şekilde karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlar için 2.500 g’a göre gerekli miktarlar Tablo 3.9’da verilmiştir.

Tablo 3.9: Test numuneleri için gerekli miktarlar.

	1. Deneme	2. Deneme	3. Deneme	4. Deneme	5. Deneme	6. Deneme
Kopolimer (g)	2320	2320	2315	2315	2327,5	2475
FR (g)	125	125	125	125	125	0
MA023 (g)	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	0
MB280 (g)	10	0	15	0	15	0
MB012 (g)	0	10	0	15	0	0
Antiasit (g)	12,5	12,5	12,5	12,5	0	0
Kırmızı Pigment (g)	25	25	25	25	25	25

ARBURG marka 320K 700-250 S model enjeksiyon makinasında 190 - 210 °C sıcaklık değerleri arasında çalışılmıştır. Enjeksiyon makinasının çalışma şartlarına ait detaylar Cihazlar bölümünde detaylı sunulmuştur. UV testi için birer referans olacak şekilde her bir deneme için 10’ar adet numune basılmıştır. UL-94 yanmazlık testi için 3,2 mm kalınlığında yine her bir deneme için 10’ar adet numune basılmıştır.

Tablo 3.10: Enjeksiyon makinası özellikleri.

Vida Çapı (mm)	30
L/D oranı	23,3
Enjeksiyon basıncı (bar)	1500
Vida dönüş hızı (m/min)	15,9
Geri basınç (bar)	240
Enjeksiyon akış hızı (ccm)	35
Değişim basıncı (bar)	381



Şekil 3.1: Enjeksiyon makinası.

3.5 DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE (DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY- DSC) ANALİZİ

Denemelerde kullanılan PP kopolimer, Nor 116, UV 234, UV 1164 ve antiasidin analizlerini yapmak için Mettler Toledo marka DSC 2 Star Systems cihazı kullanılmıştır. Cihaz -150 ile 700 °C arasında ölçüm yapabilmektedir. DSC analizi 300 °C'ye gidecek şekilde 10 °C/dk, ısıtma hızı ile hava atmosferinde yapıldı.



Şekil 3.2: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Cihazı.

3.6 TERMOGRAVİMETRİK ANALİZİ (TGA)

Denemede kullanılan kopolimer, Nor 116, UV 234, UV 1164, antiasit ve deneme numunelerinin son durumdaki kütle kayıplarının analizi için Lınseıs PT1600 TGA-DTA cihazı kullanılmıştır. Sıcaklık aralığı -150 ile 1000 °C arasındadır. TGA analizi, 10 °C/dk, ısıtma hızı ile hava atmosferinde ortalama 40 mg numune ile yapılmıştır.



Şekil 3.3: TGA Cihazı.

3.7 YANMA TESTİ CİHAZI VE ANALİZİ

Test numunelerinin yanmazlık özelliklerini incelemek için UL-94 testi metodu kullanılmıştır ve yanma testi cihazının tasarımı ve yapımı firmanın kendisine ait olan yanma kabini kullanılmıştır. UL-94 testinin kullanılma sebebi, ihracat çalışmalarında yanmazlık standardı

olan en az V-2 sınıfını yakalama gerekliliği istenmektedir. Dolayısıyla hazırlanan numuneler bu standart bakımından değerlendirilmiştir. Yanma kabini tüple çalışıyor olup, üzerinde alev tutma saniyesini görebilmek için gösterge vardır. Yanma kabininden çıkan duman filtre yardımıyla tutulur. Test numunesini tutturmak için kıskaç, seviyesini ayarlayabilmek için ise ayar kolu vardır. İş güvenliği açısından ise kabine dışarıdan müdahaleyi sağlayan eldiven vardır. Dolayısı ile el direkt olarak kabin içerisine girmeden testler yapılabilmektedir.



Şekil 3.4: Yanma Kabini

3.7.1 UL-94 Yanmazlık Testi

Polimerlerin yanmaya karşı gösterdikleri tepkiye göre yanmazlık sınıfları belirlenir. UL-94 testi plastik malzemelerin yanıcılığını belirlemek için tasarlanmıştır. ASTM D3801, IEC 60695-11, IEC 60707 ve ISO 1210'da tanımlanmış bir standarttır. [52] Dikey ve yatay yanma testleri mevcuttur. Dikey yanma testine göre 5 farklı konfigürasyon vardır. Ancak bunlardan üç tanesi en çok kullanılandır. V-0, V-1 ve V-2. Bu çalışmada V-2 sınıfı arandığından bu kısma ait veriler sunulmuştur.

Numune boyutları: 125 mm uzunluk ve 13 mm genişliğindedir. Numune kalınlıkları 0,8 mm, 1,6 mm ya da 3,2 mm kalınlığında olabilir. Bu çalışmada kullanılan numune kalınlığı 3,2 mm'dir. Test numuneleri oda sıcaklığında 48 saat şartlandırılmıştır. Her bir deneme karışımından 5'er adet iki defa yakma suretiyle test edilmiştir. Test çubukları dikey olarak yerleştirilmiştir. Numunenin 300 mm altına pamuk yerleştirilir. Alev boyutu da ayarlandıktan sonra numuneye 10 sn boyunca alev uygulanır ve alev kesilir. İlk uygulamadan sonra sönme

süresi 30 saniyeyi geçmemelidir. Her uygulamadan sonra sönme süresi kaydedilmiştir. İlk alev söndükten sonra ikinci alev uygulaması yapılır ve sönme süresi kaydedilir. Her bir deneme için aynı işlemler yapılmıştır. V-2 sınıfına göre kabul şartları Tablo 3.11'de sunulmuştur.

Tablo 3.11: UL-94 sınıflandırma koşulları.

Sınıflandırma	**V-0**	**V-1**	**V-2**
Her yakmadan sonra kendisini söndürme zamanı	≤ 30 sn	≤ 30 sn	≤ 30 sn
10 uygulama sonrası toplam süre	≤ 50 sn	≤ 250 sn	≤ 250 sn
Parçanın tamamen yanması	Hayır	Hayır	Hayır
Pamuğun damlayan parçalar ile alev alması	Hayır	Hayır	Evet



Şekil 3.5: UL-94 Test çubuğu örneği

3.8 UV YAŞLANDIRMA TESTİ

Stadyum koltuklarında yanmazlık kadar UV dayanımları da çok önemli olduğundan dayanımını ölçümleyebilmek, tüketiciye solmaya karşı dayanımına süre verebilmek için bu testi doğru yapabilmek önem taşımaktadır. Bu nedenle test numunelerinin UV dayanımını ölçebilmek için Q-SUN marka Xenon test kabini ve 1800 Wattlık ARC Xenon lamba kullanılmıştır. Kullanılan UV lambaların ömrü 1500 saattir ve cihaz başına bir lamba kullanılmaktadır. Kullanılan sensörün yalıtımlı ya da yalıtımsız olması, ışık seviyesi, filtre tipi, lamba yaşı ve oda sıcaklığına bağlı olmakla birlikte, sıcaklık 35 °C ve 103 °C arasında herhangi bir değere

ayarlanabilmektedir. 1 saat 45 dk ışık, 15 dk yağmurlama olacak şekilde saf su ile 65 ºC'de ve 60 w/m^2 ışık şiddetinde test edilmiştir. Basılan numuneler üç kademeli olup, orta kademesinden ölçüm yapılmaktadır. Parlak olan yüzeyden de ölçüm alınıp parlaklık kaybına bakılmaktadır. 500 saatte bir kontrol yapılıp değerler kaydedilmiştir.

UV cihazında 740 saatte çıkan arıza nedeniyle teste bir süre ara verilmiştir. Sorun giderildikten sonra teste kaldığı yerden devam edilmiştir. Kabinlerde yapılan UV testleri zorlaştırılmış ve hızlandırılmış koşullar olduğundan sonuçlar gerçeği yansıtmayabilmektedir. Bunun için gerçek ortam şartlarında sonucu görebilmek için fabrika bahçesinde stadyum koltukları için ayrılan tribünlere de numuneler sırasıyla konulmuştur. Buna gün ışığı testi adı verilmiştir ve gün ışığı testinde gerçek ortam şartlarına bırakılmıştır. Gün ışığındaki numuneler de 500 saatte bir kontrol edilmiştir ve kabinde yapılan testlerle karşılaştırılmıştır. Test 1500 saatte sonlandırılmıştır.



Şekil 3.6: UV Yaşlandırma Cihazı.



Şekil 3.7: UV test numuneleri.

4. BULGULAR

Bu çalışmada, poliolefinlerden olan polipropilenin plastik sektöründe, stadyum koltuklarında kullanımı ve plastik katkılarının polipropilen üzerindeki etkileri incelenmiştir. Stadyum koltukları, açık/kapalı yüzme havuzlarında, stadyumlarda, okulların spor salonları gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, denemede kullanılacak katkılar belirlenmiş, katkı olarak kullanılan alev geciktirici sabit tutulmuştur. Ekstruderde %90 kopolimer ve %10 diğer katkılar olacak şekilde UV ve antiasit masterbatchleri hazırlanmıştır. Tablo 3.7'de gösterilen reçetedeki masterbatchler ve Tablo 3.9'daki gerekli miktarlar baz alınarak kopolimere UV katkıları, antiasit ilave edilerek kuru karışım yapılmış ve enjeksiyon makinasında nihai numuneler hazırlanmıştır.

Hazırlanan masterbatchlerin test numunelerinin hazırlandığı enjeksiyon prosesinde diğer katkılarla uyumunu incelemek için DSC analizleri, TGA analizleri, yanma testleri ve UV testleri yapılmıştır.

4.1 DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE (DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY/DSC) SONUÇLARI

Kopolimer ve katkıların granül ve masterbatch üretim prosesleri esnasındaki davranışlarını görebilmek amacıyla kopolimerin, UV katkıların ve antiasitin DSC analizleri yapılmıştır. Kopolimer, UV katkı ve antiasitin DSC grafikleri Şekil 4.1-4.5'de gösterilmiştir. İlgili analizlere ait veriler ise Tablo 4.1'de gösterilmiştir. Masterbatchlerin hazırlandığı ekstrüzyon prosesi 190-230 °C'de, test numunelerinin basıldığı enjeksiyonla kalıplama prosesi 190-210 °C'de gerçekleştirilmiştir.

Denemede kullanılacak katkılar belirlenmiştir ve ekstruderde %90 kopolimer ve %10 diğer katkılar olacak şekilde UV ve antiasit masterbatchleri hazırlanmıştır. Malzemeler Tablo 3.7'de gösterilen reçetedeki masterbatchler ve Tablo 3.9'daki gerekli miktarlar baz alınarak kopolimere UV katkıları, antiasit ilave edilerek kuru karışım yapılmış ve enjeksiyon makinasında nihai numuneler hazırlanmıştır.

Hazırlanan masterbatchlerin test numunelerinin hazırlandığı enjeksiyon prosesinde diğer katkılarla uyumlu bir şekilde eridiğinden emin olmak için kopolimer, UV masterbatchleri, antiasit masterbatchlerinin erime noktasını tespit etmek amacıyla DSC analizleri çekilmiştir.

Granül yapıdaki polipropilen kopolimer taneleri, DSC cihazında 10 °C/dk hızla ısıtılarak erime eğrileri Şekil 4.1'de gözlenmiştir. Kopolimer, UV katkıları ve antiasit numuneleri 300 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Isıtma esnasında endotermik keskin bir erime piki gözlenmiştir.

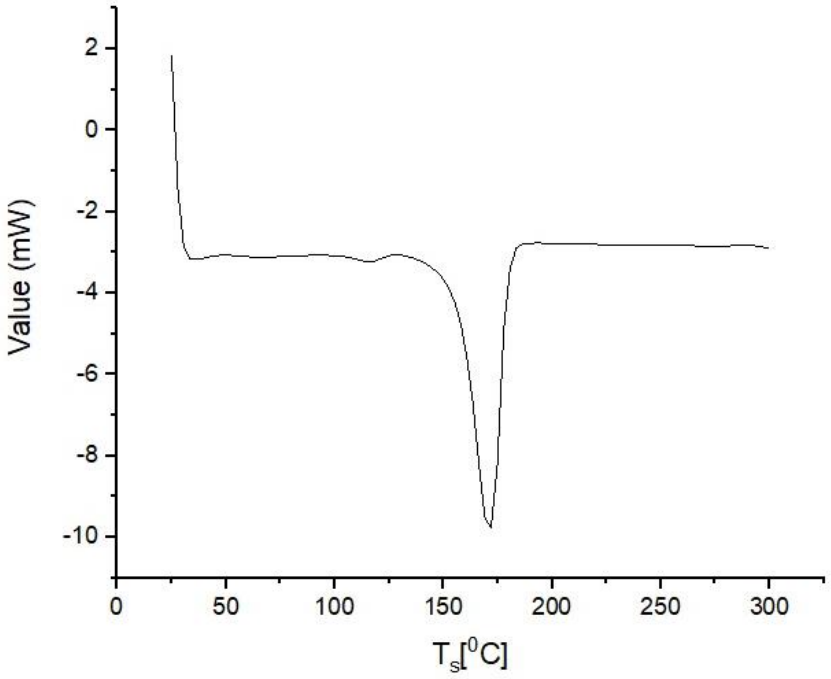
Kopolimer, UV katkıları ve antiasit numunelerinin ait erimeye başladığı sıcaklık, onset, offset ve pik sıcaklıkları Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Kopolimer, UV katkıları ve antiasit numunelerinin DSC analiz verileri

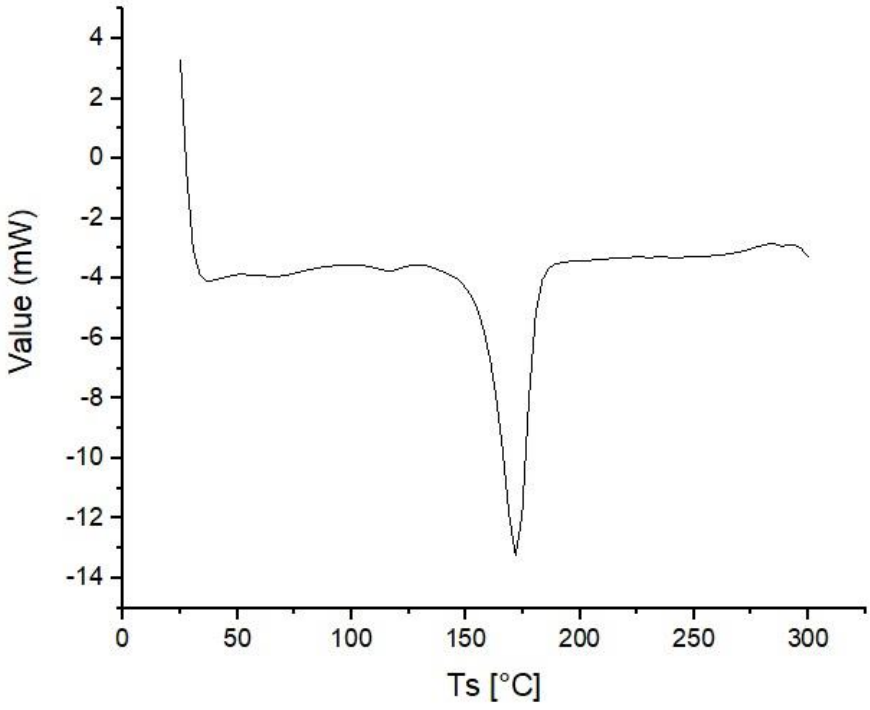
	Erimeye başladığı sıcaklık (ºC)	Onset (ºC)	Pik (ºC)	Offset (ºC)
Kopolimer	133	152	172	181
MA023	130	155	172	181
MB280	135	155	172	183
MB012	128	147	171	183
Antiasit Pigment	143	155	171	180

Tablo 4.1'de görüldüğü üzere kopolimerin farklı UV katkılarıyla ve antiasit masterbatchleriyle elde edilen numunelerin DSC analizleri görülmektedir. Bu tablodan da görüleceği üzere PP kopolimer bazlı farklı katkıların ve antiasitin DSC eğrilerinde, bütün numunelerin erime tepe noktası yaklaşık olarak aynı sıcaklık olmakla birlikte polimerin erime tepe sıcaklığını değiştirmediği görülmektedir.

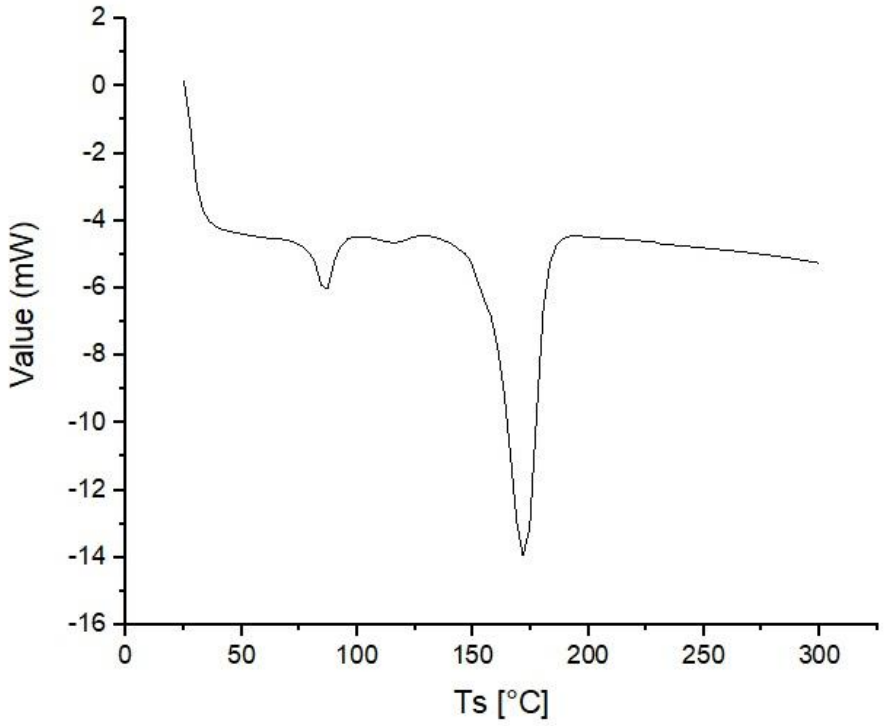
Tablo 4.1'de görüleceği üzere farklı UV masterbachleri ve antiasit masterbatchleri erime başlangıç sıcaklıklarında farklanmaktadır. MA023, erime başlangıç sıcaklığı 130 °C iken, antiasit erime başlangıç sıcaklığı 143 °C'dir. Bu sebeple, enjeksiyon prosesi 190-210 °C arasında gerçekleştiği için tüm UV ve antiasit masterbatchlerinin enjeksiyon prosesinde eridiği tespit edilmiştir.



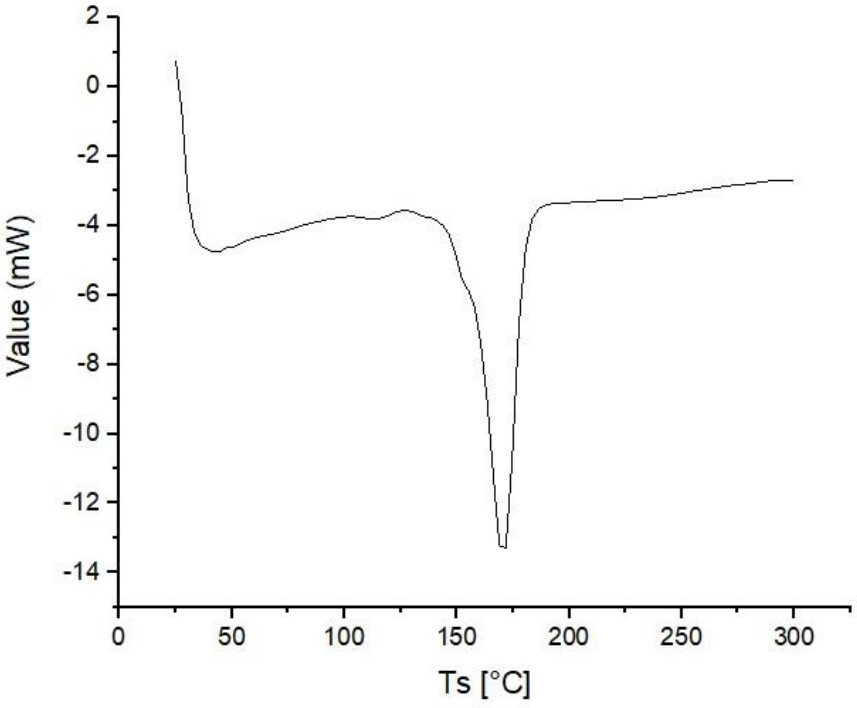
Şekil 4.1: Kopolimer DSC sonuçları.



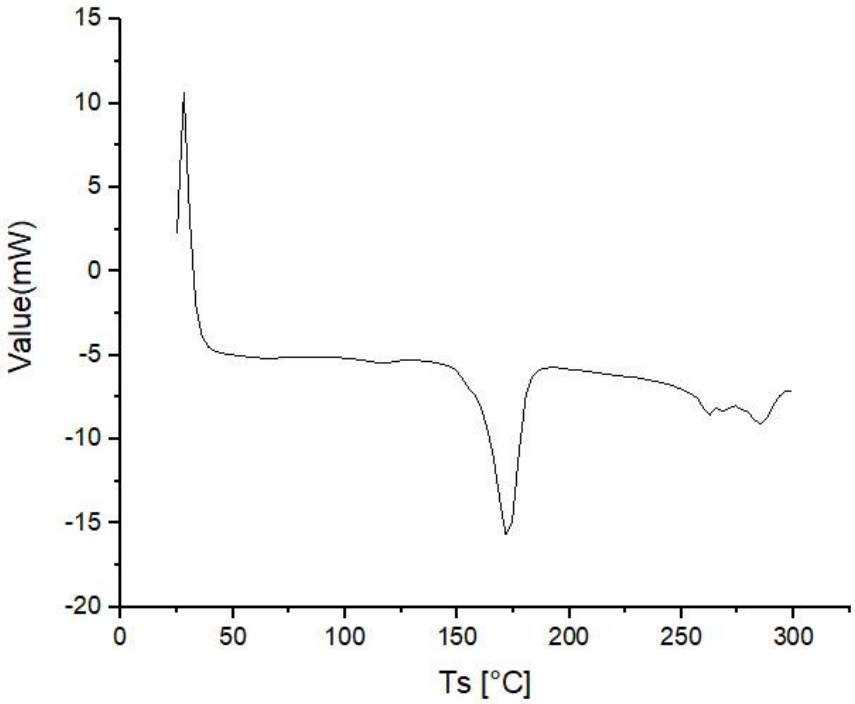
Şekil 4.2: MA023 DSC sonuçları.



Şekil 4.3: MB280 DSC sonuçları.



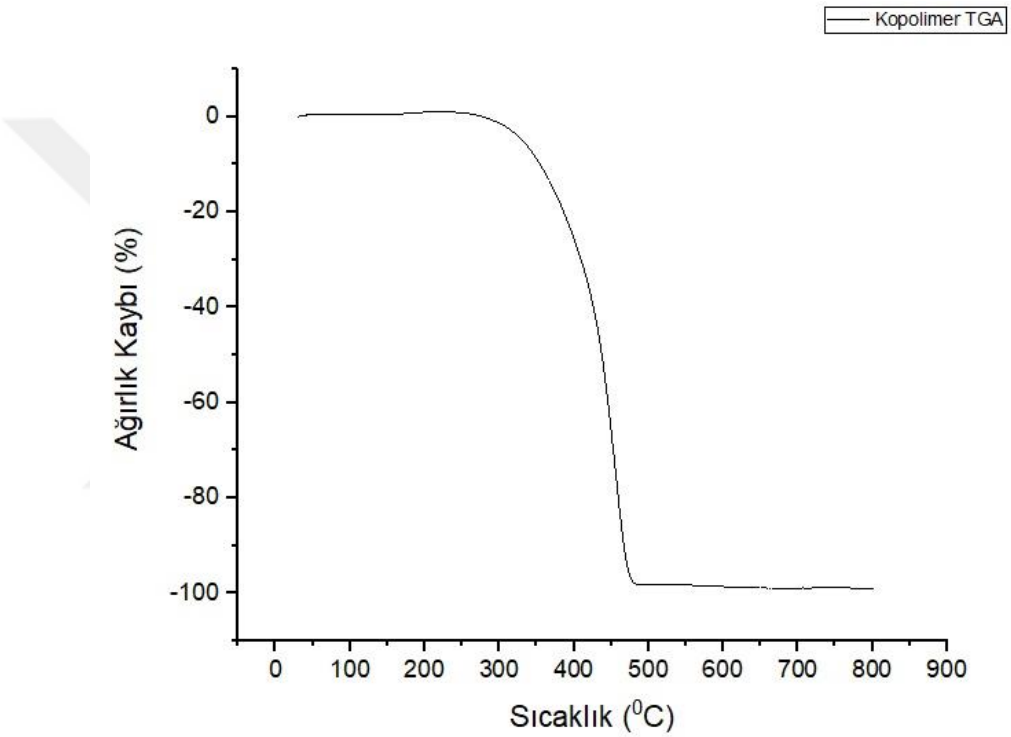
Şekil 4.4: MB012 DSC sonuçları.



Şekil 4.5: Antiasit pigment DSC sonuçları.

4.2 TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA) SONUÇLARI

TGA analizi, 10 °C/dk, ısıtma hızı ile hava atmosferinde ortalama 40 mg numune ile yapılmıştır. Polimerin bir basamakta tamamen bozunduğu gözlenmektedir. Ağırlık kaybı 474 °C'de (%96 ağırlık kaybı) pratik olarak tamamlanmıştır. 800 °C'ye geldiğinde %99 ağırlık kaybı yaşanmıştır. Polipropilen kopolimere ait TGA analizi sonuçları Şekil 4.6'da sunulmuştur.

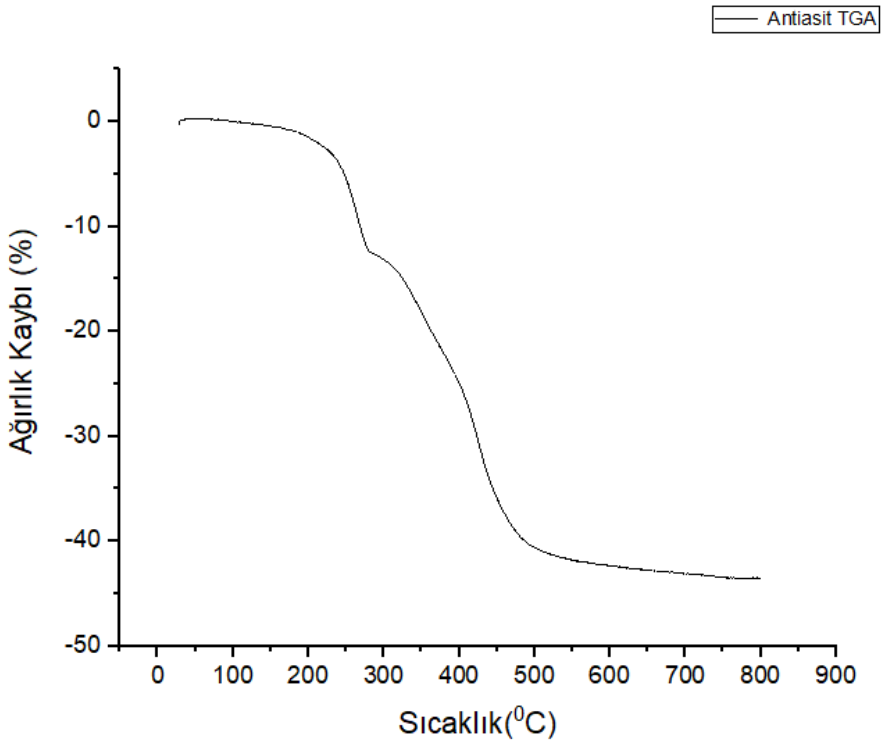


Şekil 4.6: Kopolimer TGA sonuçları.

Enjeksiyon prosesi sırasında kullanılan katkıların ısıl bozunmaya uğramadığından emin olmak amacıyla üç adet UV katkısı ve bir antiasitin TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. İlgili TGA grafikleri Şekil 4.7-4.10 arasında verilmiştir.

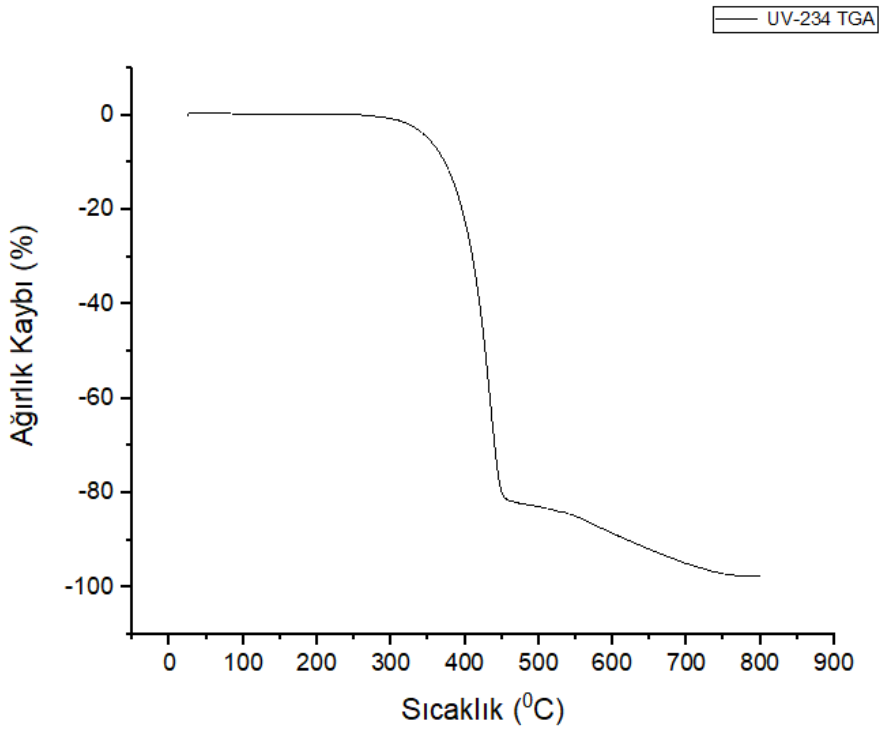
Antiasit TGA sonuçları incelendiğinde, 800 °C'de ulaşılan ağırlık kaybı %43 olan antiasit molekülünün 800 °C'ye kadar yapılan TGA analizinde 70 °C 1.bozunmaya başladığı görülmektedir. Bu bozunma 800 °C'ye kadar beş farklı aşamada gerçekleşmektedir. 2.bozunma basamağının 205 °C'de %1 ağırlık kaybı görülmekte ve proses şartlarında ciddi bir (ekstrüzyon,

enjeksiyon) kayıp olmadığı gözlenmektedir. 3.bozunma basamağı 279 °C, 4.bozunma basamağı 396 °C ve 5.bozunma basamağı 495 °C olduğu gözlenmektedir. Antiasite ait TGA analizi Şekil 4.7 ‘de sunulmuştur. TGA analizleri tamamlandığında 800 °C’de test krozesi için antiasitin %57 bakiyesi yanmadan kalmıştır.



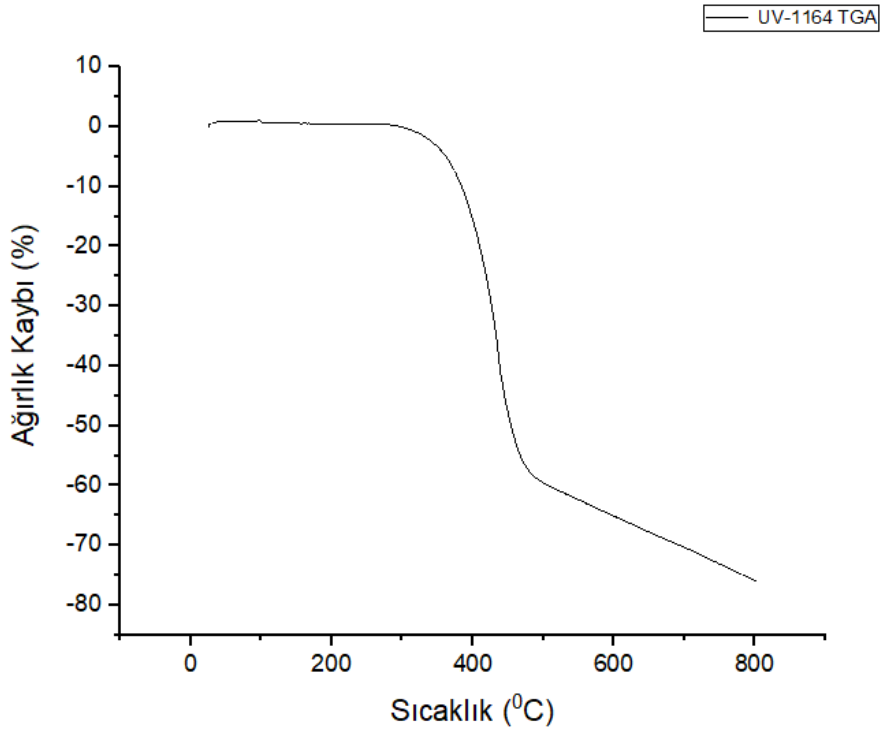
Şekil 4.7: Antiasit TGA sonuçları.

UV-234 bozunma 800 °C’ye kadar yapılan TGA analizi incelendiğinde UV’nin iki aşamada parçalandığı ve 256 °C’de bozunmaya başladığı gözlenmektedir. 1.aşama 454 °C’de, 2.aşama ise 758 °C’de tamamlanmaktadır. Proses sıcaklığında herhangi bir ağırlık kaybı olmadığı gözlenmiştir. 800 °C’ye gelindiğinde %98 ağırlık kaybına ulaşmıştır. UV-234’e ait TGA analizi sonuçları Şekil 4.8 ‘de sunulmuştur.



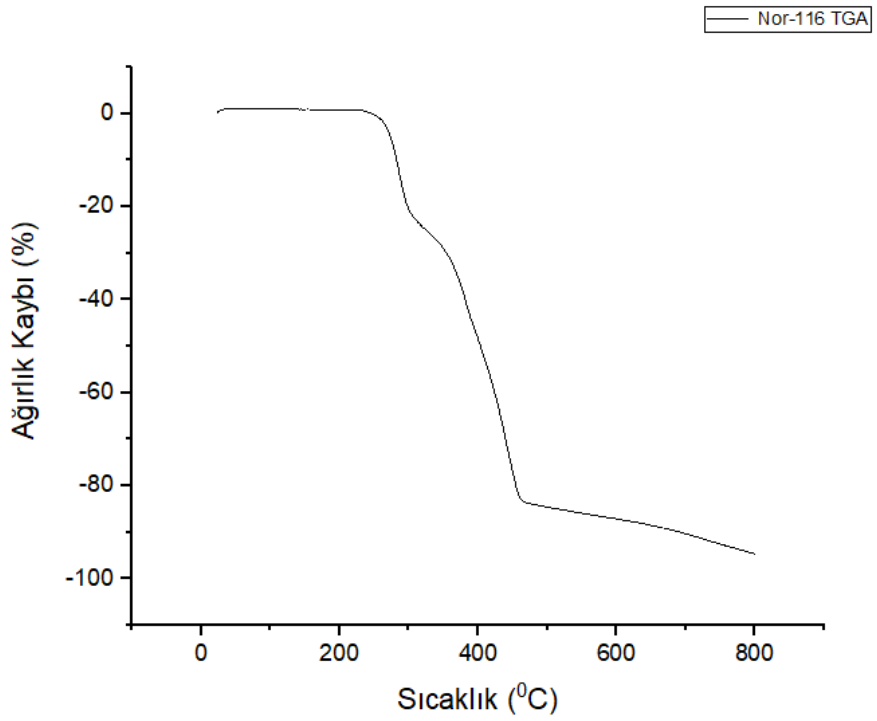
Şekil 4.8: UV-234 TGA sonuçları

UV-1164'ün TGA analizi incelendiğinde 469 °C'dan sonra 800 °C'ye kadar lineer bir ağırlık kaybı gözlenmektedir. 800 °C'ye ulaştığında ağırlık kaybı %76 olmaktadır. UV-1164'e ait TGA analizi sonuçları Şekil 4.9 'de sunulmuştur. TGA analizleri tamamlandığında 800 °C'de test krozesi için UV-1164'ün %24 bakiyesi yanmadan kalmıştır.



Şekil 4.9: UV-1164 TGA sonuçları.

Nor-116'nın TGA analizi incelendiğinde ilk olarak 213 °C'de bozunmaya başladığı ve ağırlık kaybının 302 °C'de olduğu tespit edilmiştir. 2.aşama sıcaklığı 359 °C'de, 3.aşama 464 °C'de tamamlanmaktadır. 800 °C'ye ulaştığında ağırlık kaybı %95 olmaktadır. Nor-116'ya ait TGA analizi sonuçları Şekil 4.10 'da sunulmuştur.

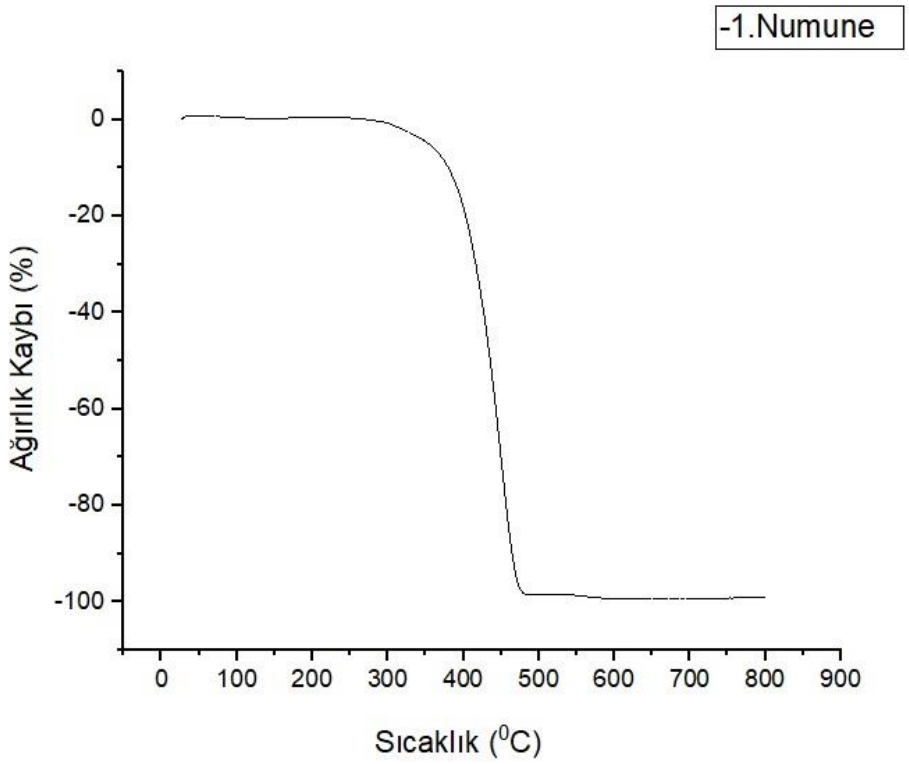


Şekil 4.10: Nor 116 TGA sonuçları.

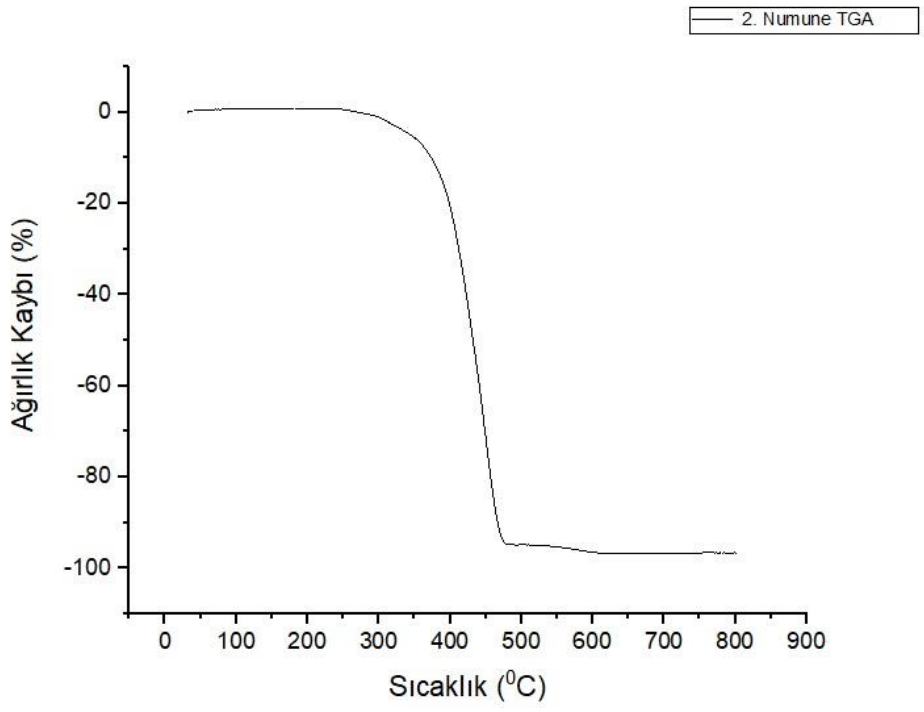
Deneme 1-6 numunelerinin 10 °C/dk hava şartlarında yapılan TGA analizleri incelendiğinde numunelerin benzer şekilde bir büyük bozunma kademesiyle parçalandığı gözlenmektedir. Esas bozunma kademesi 450-500 °C arasında tamamlanmaktadır. Daha sonra küçük bir omuzla ağırlık kaybının 600-650 °C'de tamamlandığı gözlenmektedir.

Yapılan TGA analizlerinde UV katkılarının ve antiasitin 190-210 °C sıcaklığında gerçekleşecek erime prosesinde ısıl bozunmaya uğramayacakları tespit edilmiştir.

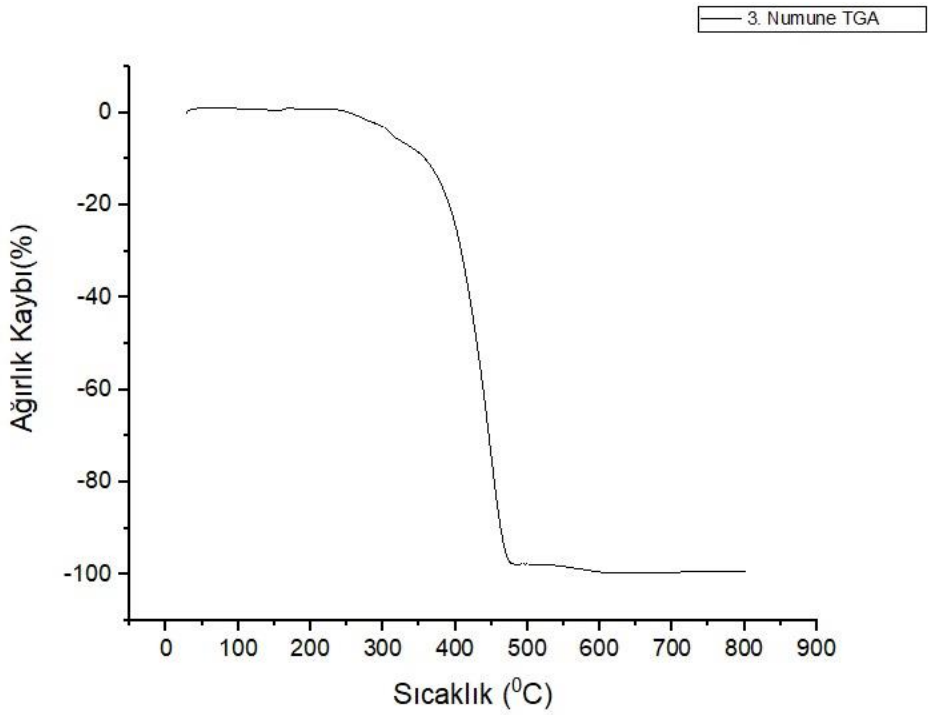
Deneme numunelerine ait TGA grafikleri Şekil 4.11-4.16 arasında verilmiştir.



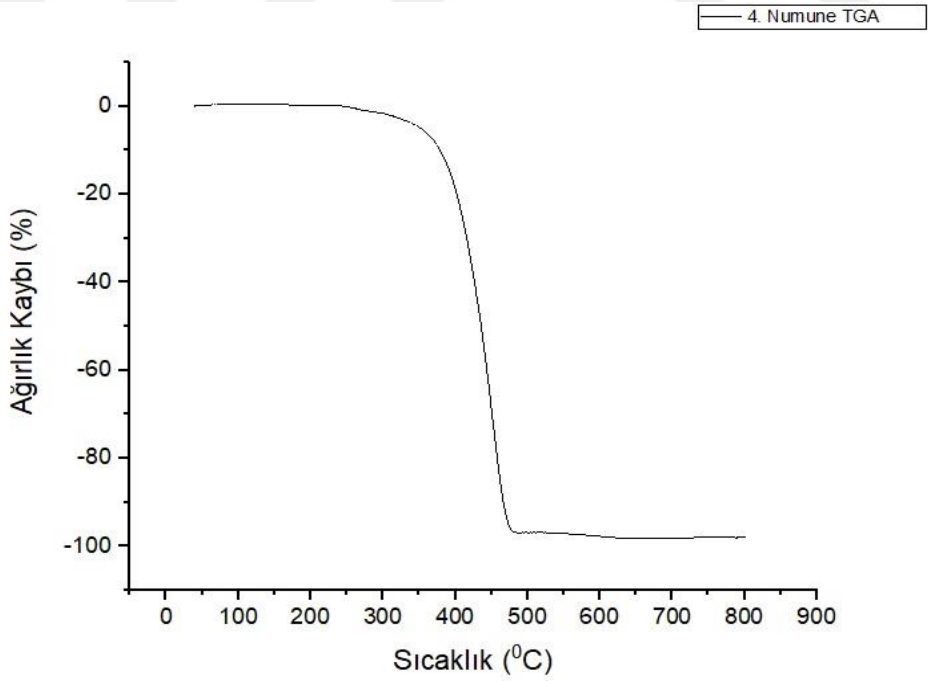
Şekil 4.11: 1.numune TGA sonuçları.



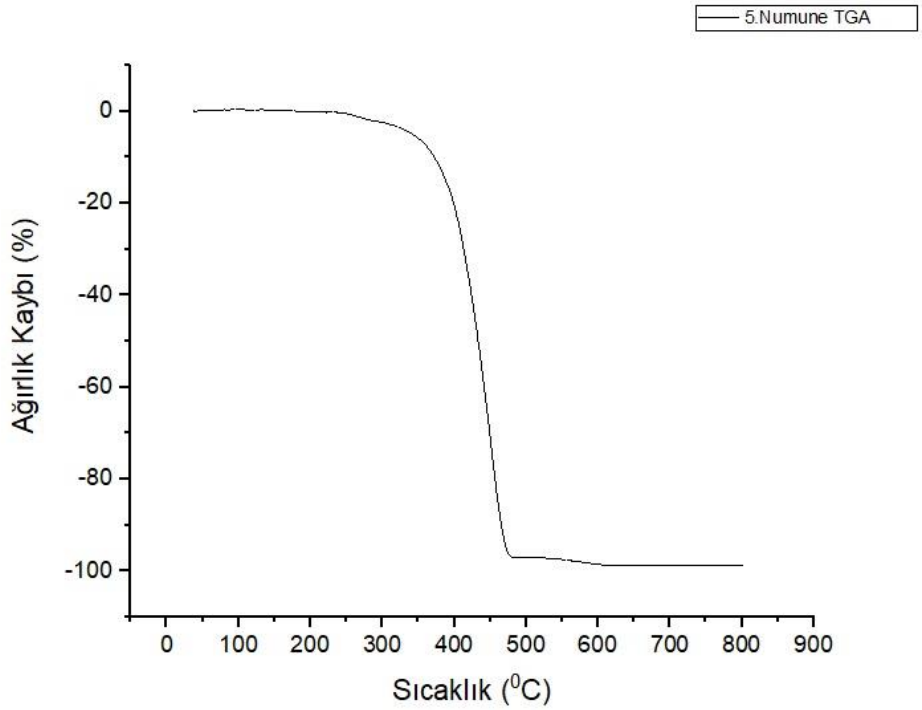
Şekil 4.12: 2.numune TGA sonuçları.



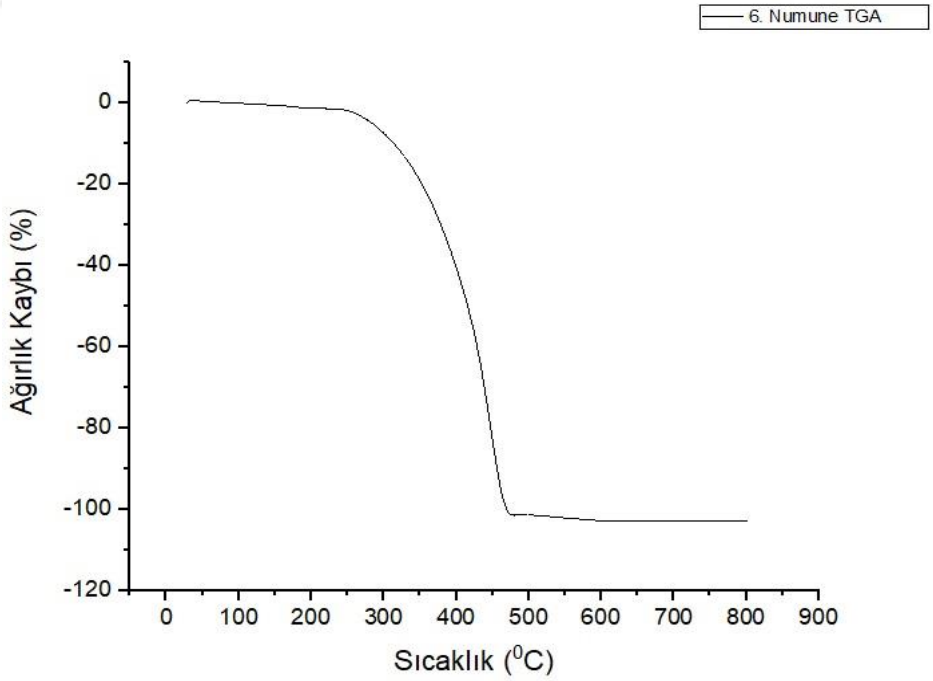
Şekil 4.13: 3.numune TGA sonuçları.



Şekil 4.14: 4.numune TGA sonuçları.



Şekil 4.15: 5.numune TGA sonuçları.



Şekil 4.16: 6.numune TGA sonuçları.

Numunelere ait belirli yüzdelerdeki ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklık değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2: Deneme numunelerinin ağırlık kaybı yaşandığı sıcaklık değerleri.

TGA	Sıcaklık (°C)						
% Ağırlık Kaybı	Kopolimer	1. deneme	2. deneme	3. deneme	4. deneme	5. deneme	6. deneme
20	387	404	398	392	401,1	399	353
40	428	426	420	418	423	420	401
60	445	444	438	440	446	441	431
80	458	458	455	453	458,1	457,5	446
1. Kademe sonu	478	475,5	473	477	480	478	473

Tablo 4.2'de görüldüğü üzere tüm deneme numunelerinin TGA analizinde malzemeler 250 °C'den itibaren bozunmaya başlamaktadırlar. Farklı yüzdelerdeki ağırlık kayıplarına karşılan gelen sıcaklık dereceleri karşılaştırıldığında 6.deneme numunesinin diğer numunelere göre daha düşük sıcaklıklarda bozunduğu görülmektedir. 6.deneme dışındaki diğer numuneler karşılaştırıldığında %20 ağırlık kaybına uğrayan kopolimerin diğer numunelerden daha önce 387°C'de ulaştığı gözlenmektedir.

Sonuç olarak deneme numuneleri içinde 6.deneme numunesinin diğer numunelere göre ısıl dayanım açısından daha zayıf olduğu görülmüştür. Isıl bozunmanın başlangıcında kopolimerin diğer numunelere göre daha hızlı bozunduğu tespit edilmiştir. (%20 ağırlık kaybı, 387 °C). Deneme 1-5 arasındaki numunelerin ısıl dayanımları benzer niteliktedir. Deneme 6 numunesinde katkı bulunmamakta, sadece kopolimer ve pigment bulunmaktadır. Deneme 1-5 numunelerinde UV katkıları yer almaktadır. Diğer numunelerin, deneme 6 ve kopolimere göre ısıl bozunmaya karşı daha dayanıklı olduğu gözlenmektedir. Bu durumun UV katkılarının ısıl dayanımını bir miktar artırdığı şeklinde yorumlanabilir.

4.3 YANMA TESTİ SONUÇLARI

Malzeme ve yöntem bölüm 3.7'de yapılan analizlerin sonuçları Tablo 4.4 - 4.8 arasında verilmiştir. Yapılan UL-94 V-2 sınıfı testine göre Tablo 4.3'de gözlem için tanımla kodlarından D'nin (damlama var, pamuk yandı) sağlanması gerekmektedir. Sonuçlar değerlendirildiğinde UL-4'e göre sadece deneme 2 ve 4 sonuçlarının UL-94 sınıflarının gerekliliklerini sağladığı görülmektedir. 2.denemeye ait malzeme içeriği; %5 alev geciktirici, %0,3 Nor 116, %0,4 UV-

234, %0,5 antiasit ve %1 boyadır. 4. denemeye ait karışım ise; %5 alev geciktirici, %0,3 Nor 116, %0,6 UV-234, %0,5 antiasit ve %1 boyadır. Diğer denemelere ait karışımlar UL-94 V-2 sınıfını karşılayamamıştır.

Bu iki numune yanmazlık özelliği olarak karşılaştırıldığında sönme zamanları toplamı kıyaslandığında UL-94 standardı V-2 sınıfına göre maksimum 250 saniyede sönmesi gerekmektedir. Deneme 2 ürünü toplam 126 saniye, deneme 4 ürünü 180 saniyede sönmüştür ve V-2 şartlarını bu bakımdan gerçekleştirmektedir. Diğer taraftan her iki numunede de damlama var, pamuk yandı (Tablo 4.3) şartını sağlamıştır. Diğer numunelerden, 1, 3 ve 5 deneme numunelerinin sonuçları incelendiğinde test numunesi tutucuya kadar yandı (A), dolayısıyla V-2 standardının şartını sağlayamamıştır. Deneme 2 ve deneme 4'ü kıyasladığımızda deneme 2 toplam süreler karşılaştırıldığında toplam 126 saniye sönme zamanıyla en düşük süreye ulaşmıştır. Toplam sönme zamanı 180 saniye olan deneme 4 ürününe göre daha iyi yanma performansı göstermektedir. Burada t_1 1.yakmadan sonraki sönme zamanı ve t_2 ise 2.yakmadan sonraki sönme zamanıdır. Sonuçlar değerlendirilirken t_1 ve t_2'nin toplam süresi alınmıştır.

Tablo 4.3: Gözlem için tanımlama kodları.

Gözlem (x1+x2) için Tanımlama Kodları	
A	Test Çubuğu tutucuya kadar yandı
B	Damlama yok
C	Damlama var, pamuk yanmadı
D	Damlama var, pamuk yandı
E	Test çubuğundan çıkan duman ateş kaynağını söndürdü
F	Diğer:…….

Tablo 4.4: 1. Denemenin Sonuçları.

Deney No	Sönme zamanı (sn) t_1	Gözlem x_1	Sönme Zamanı (sn) t_2	Gözlem x_2
1	2	D		A
2	2	D	110	A
3	2	D	110	A
4	2	D		A
5	2	D		A

Tablo 4.5: 2. Denemenin Sonuçları.

Deney No	Sönme zamanı (sn)	Gözlem	Sönme Zamanı (sn)	Gözlem
1	1	D	30	D
2	1	D	25	D
3	1	D	45	D
4	1	D	10	D
5	2	D	10	D
Toplam süre	6		120	

Tablo 4.6: 3. Denemenin Sonuçları.

Deney No	Sönme zamanı (sn)	Gözlem	Sönme Zamanı (sn)	Gözlem
1	1	D	120	A
2	2	D	110	A
3	1	D	110	A
4	1	D		A
5	2	D		A

Tablo 4.7: 4. Denemenin Sonuçları.

Deney No	Sönme zamanı (sn)	Gözlem	Sönme Zamanı (sn)	Gözlem
1	2	D	30	D
2	1	D	2	D
3	2	D	40	D
4	1	D	30	D
5	2	D	70	D
Toplam süre	8		172	

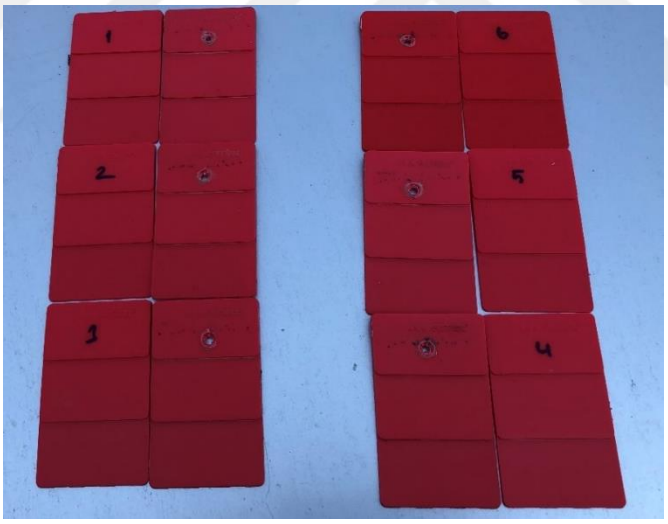
Tablo 4.8: 5. Denemenin Sonuçları.

Deney No	Sönme zamanı (sn)	Gözlem	Sönme Zamanı (sn)	Gözlem
1	3	D	120	A
2		A		
3		A		
4	3	D		A
5	2	D		

4.4 UV TESTİ SONUÇLARI

4.4.1 Gün Işığı Testi Sonuçları

Gün ışığı testi, işletme içerisinde doğal ortam şartlarının sağlanarak UV dayanımını gerçek olarak gözlemlemek için işletme içerisinde yapılan bir testtir. Yaşlandırma testinde sağlanan hızlandırılmış ve ağır şartlar burada tamamen doğanın dengesine bırakılmış olup, gerçek dayanımını görmek daha doğru sonuçlar vermektedir. Bu nedenle, UV yaşlandırma testi ve gün ışığı testi eş zamanlı olarak yürütülmüştür. İşletme bahçesinde yapılan gün ışığı testlerine göre ilk 500 saatte herhangi bir renk değişimi gözlenmemiştir. Referans numunelerle gün ışığı testinde 500 saat kalan numuneler yan yana konularak gözlem yapılmıştır. Ancak UV yaşlandırma test cihazının 500 saat sonuçları ile karşılaştırıldığında test cihazında yapılan test numunelerinde bir miktar değişim söz konusudur. Cihazdaki şartlar hızlandırılmış ve daha ağır koşullarda olduğundan ortam şartları ile fark olması doğaldır. 500 saatlik sonuçlar Şekil 4.17'de sunulmuştur.



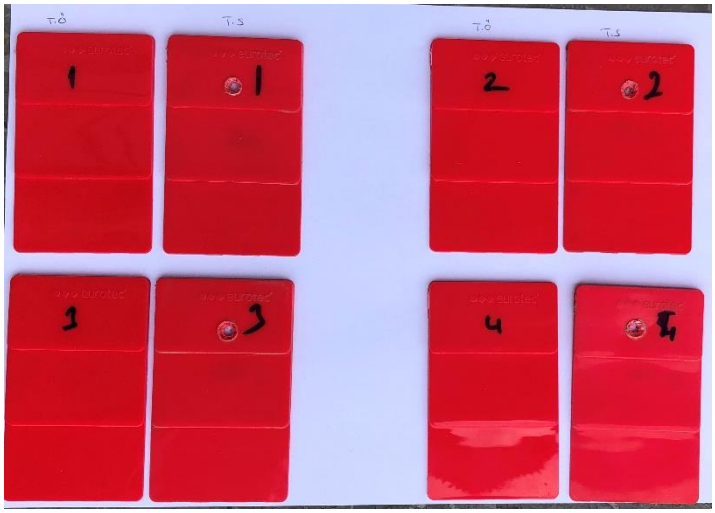
Şekil 4.17: 500 saat UV sonuçları.

500 saat sonrasında devam eden gün ışığı testleri 1000 saatte tekrar referans numunelerle birlikte kontrol edilmiştir. Ancak gözle görülen herhangi bir solmaya, renk değişikliğine rastlanmamıştır. 1000 saatlik gün ışığı testleri Şekil 4.18'de sunulmuştur.



Şekil 4.18: 1000 saat UV sonuçları.

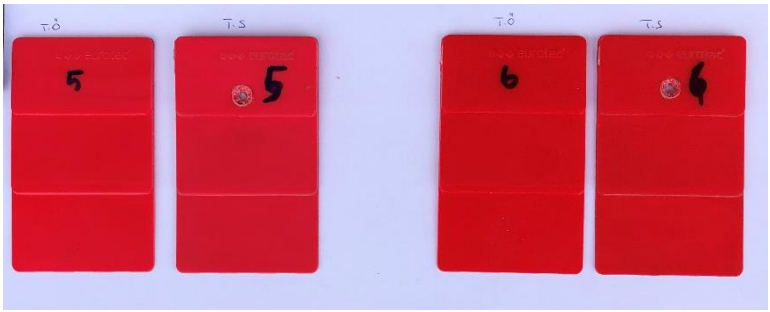
1500 saat gün ışığı testi sonuçlarına bakıldığında tüm numunelerin referans numuneye göre renk solması yaşandığı gözlenmiştir. İlk dört numunede en çok renk solması deneme 4 numunesinde yaşanmış, sonra sırasıyla 3,2,1 şeklinde devam etmiştir ve sonuçlar Şekil 4.19'da sunulmuştur.



Şekil 4.19: 1500 saat ilk 4 numune UV sonuçları.

1500 saatlik gün ışığı testlerinde 5 ve 6. numunelere bakıldığında en çok renk solmanın deneme 5 numunesinde yaşandığı gözlenmiştir. Tüm numuneler karşılaştırıldığında en çok solma 5, sonrasında deneme 4 numunesindedir. Deneme 5 test numunesi, anstiasitsiz olarak çalışılmış ve %0,6

oranında UV-1164 bulundurmaktadır. 5 ve 6. numunelere ait gün ışığı testi sonuçları Şekil 4.20'de sunulmuştur.



Şekil 4.20: 1500 saat 5 ve 6. numune UV sonuçları.

4.4.2 UV Yaşlandırma Kabini Sonuçları

İlk 500 saat sonuçlarının fotoğrafları çekilemediğinden sunulamamıştır. Ancak ilk 500 saat sonuçlarına göre 6. numune hariç değişim gözlenmemiştir. 6. numunenin sadece boya ve polipropilen içermesi sebebiyle referans olarak kabul edilmiştir. Bu nedenle değişimin 500 saatte gözlenmesi doğaldır. Burada bizim için önemli olan kriterler DE ve a değerleri. DE; toplam değişim, a ise eski yani kırmızılık azalması demektir. Ayrıca parlaklıkta önemli bir kriterdir. Buna göre ilk 500 saat sonuçlarına göre DE,a ve parlaklıklar Tablo 4.9'da sunulmuştur.

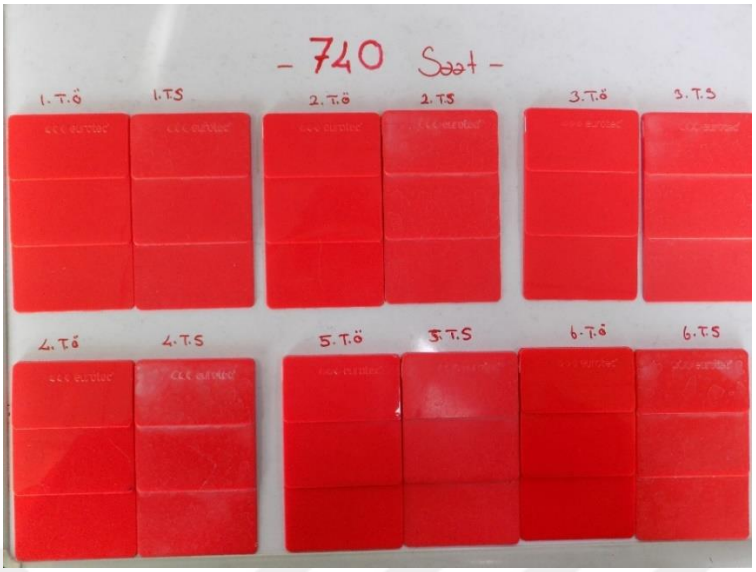
Tablo 4.9: 500 saat UV Test Sonuçları.

1. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
1 T.Ö	54,49	------	T.Ö:84,6
1. 500 SAAT	54,18	1,32	T.S:59,5
2. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
2 .T.Ö	54,66	------	T.Ö:82,1
2.500 SAAT	54,22	0,94	T.S:48,9
3. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
3 .T.Ö	54,77	------	T.Ö:83,6
3. 500 SAAT	54,19	0,91	T.S:59,0
4. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
4.T.Ö	55,03	------	T.Ö:83,7
4.500 SAAT	54,43	0,97	T.S:58,7
5. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
5.T.Ö	54,73	------	T.Ö:81,6
5.500 SAAT	54,71	1,06	T.S:59,4
6. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
6.T.Ö	55,12	------	T.Ö:81,1
6.500 SAAT	53,62	2,07	T.S:54,5

740 saatlik UV test sonuçlarında deneme 1,2 ve 3,4 numunelerini karşılaştırdığımızda UV-1164'ün UV-234 katkısından daha iyi olduğu gözlenmiştir. Hem kırmızılık azalması yani a daha az hem parlaklık azalması daha az, DE daha düşük. Deneme 1 ve 3 numunelerini karşılaştırdığımızda ise UV-1164 kullanmıştık ancak oranı %0,4'ten %0,6'ya yükseltmemiz performansını iyileştirmemiştir. Deneme 2 ve 4 numunelerinde UV-234 kullanmıştık ancak %0,4'ten %0,6'ya yükseltmemiz performansını kötüleştirmiş ve parlaklık hariç tüm veriler kötüleşmiştir. Deneme 3 ve 5 numunelerini karşılaştırdığımızda deneme 5 numunesinden antiasidi kaldırmış ve UV-1164'ü %0,6 olarak kullanmıştık. Ancak burada da antiasit kaldırıldığında hiç fark olmadığı gözlenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.10'da ve 740 saatlik görsel de Şekil 4.21'de sunulmuştur.

Tablo 4.10: 740 saat UV Test Sonuçları.

1. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
1 T.Ö	54,49	------	T.Ö:84,6
1. 500 SAAT	54,18	1,32	T.S:59,5
1. 740 SAAT	53,8	1,2	T.S :28,3
2. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
2 .T.Ö	54,66	------	T.Ö:82,1
2.500 SAAT	54,22	0,94	T.S:48,9
2.740 SAAT	53,16	2,2	T.S:21,6
3. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
3 .T.Ö	54,77	------	T.Ö:83,6
3. 500 SAAT	54,19	0,91	T.S:59,0
3. 740 SAAT	53,82	1,33	T.S:28,9
4. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
4.T.Ö	55,03	------	T.Ö:83,7
4.500 SAAT	54,43	0,97	T.S:58,7
4.740 SAAT	52,88	2,95	T.S:42,6
5. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
5.T.Ö	54,73	------	T.Ö:81,6
5.500 SAAT	54,71	1,06	T.S:59,4
5.740 SAAT	53,54	1,32	T.S:35,5
6. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
6.T.Ö	55,12	------	T.Ö:81,1
6.500 SAAT	53,62	2,07	T.S:54,5
6.740 SAAT	52,74	1,06	T.S:28,4



Şekil 4.21: 740 saat sonuçları.

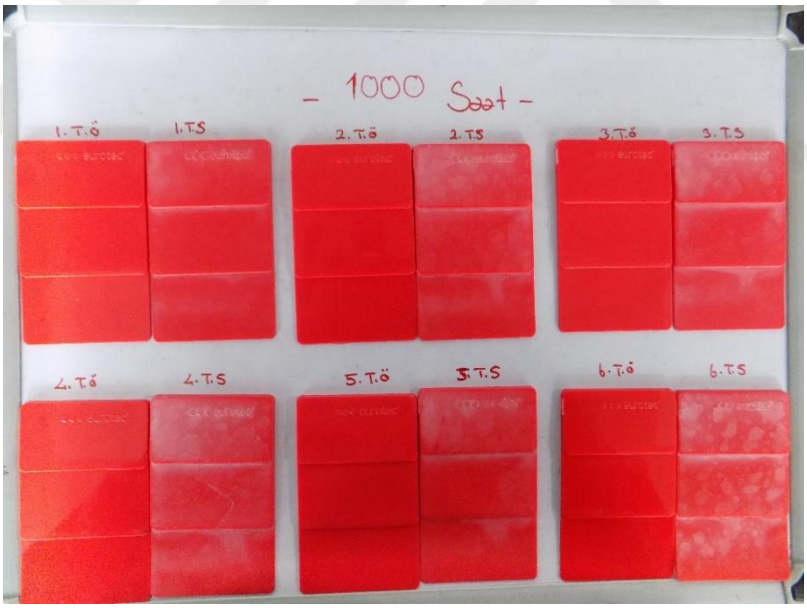
1000 saatlik UV test sonuçlarında Tablo 4.9'da tüm sonuçlar karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. 1,2 ve 3, 4 karşılaştırıldığında DE değerindeki en fazla değişim deneme 4 numunesinde gözlenmiştir. UV-1164 kullanılan deneme 1 ve 3 numunelerinde a değerinde ve DE değerlerinde fazla bir değişiklik gözlenmemiştir. UV-234 kullanılan deneme 2 ve 4 numunelerinde DE ve parlaklıklarda ciddi değişim söz konusudur. Karşılaştırmalı sonuçlara ait Tablo 4.11 ve Şekil 4.22'de sunulmuştur.

Tablo 4.11: 1000 saat UV Test Sonuçları.

1. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
1 T.Ö	54,49	------	T.Ö:84,6
1. 500 SAAT	54,18	1,32	T.S:59,5
1. 740 SAAT	53,8	1,2	T.S: 28,3
1.1000 SAAT	52,99	1,96	T.S: 19,2
2. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
2. T.Ö	54,66	------	T.Ö:82,1
2.500 SAAT	54,22	0,94	T.S:48,9
2. 740 SAAT	53,16	2,2	T.S:21,6
2. 1000 SAAT	51,91	4,44	T.S:18,9
3. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
3. T.Ö	54,77	------	T.Ö:83,6
3. 500 SAAT	54,19	0,91	T.S:59,0
3. 740 SAAT	53,82	1,33	T.S:28,9
3. 1000 SAAT	52,38	3,76	T.S:37,0
4. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
4.T.Ö	55,03	------	T.Ö:83,7

Tablo 4.11: 1000 saat UV Test Sonuçları (devam).

4.500 SAAT	54,43	0,97	T.S:58,7
4.740 SAAT	52,88	2,95	T.S:42,6
4.1000 SAAT	50,69	6,73	T.S:17,1
5. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
5.T.Ö	54,73	------	T.Ö:81,6
5.500 SAAT	54,71	1,06	T.S:59,4
5.740 SAAT	53,54	1,32	T.S:35,5
5.1000 SAAT	52,98	2,12	T.S:24,4
6. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
6.T.Ö	55,12	------	T.Ö:81,1
6.500 SAAT	53,62	2,07	T.S:54,5
6.740 SAAT	52,74	1,06	T.S:28,4
6.1000 SAAT	48,65	8,29	T.S:20,9

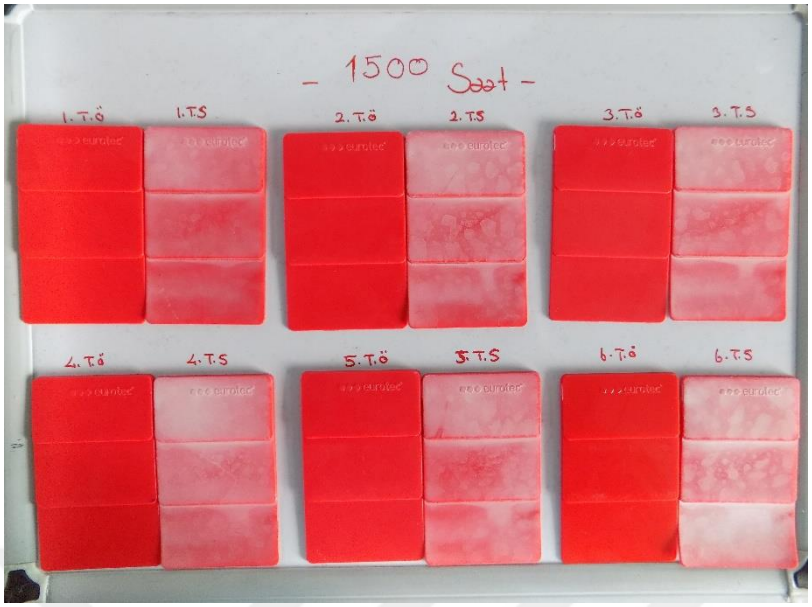


Şekil 4.22: 1000 saat sonuçları.

1500 saate gelindiğinde artık numuneler tamamen kaplandığı için renk okuması mümkün olmamaktadır. Dışarı kusma söz konusu olduğu için 1000 saate kadar renk okutmadan yararlanılmıştır. Ancak 1000 saatten sonra gözle değerlendirme yapılmıştır. Tüm değerler ve görsele bakıldığında en iyi formülasyonun deneme 1 numunesi olduğu gözlenmektedir. Deneme 1 numune formülasyonu %0,4 oranında UV-1164 içermektedir. 1500 saate ait değerler Tablo 4.12, görseli de Şekil 4.23'de sunulmuştur.

Tablo 4.12: 1500 saat UV Test Sonuçları

1. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
1 T.Ö	54,49	------	T.Ö:84,6
1. 500 SAAT	54,18	1,32	T.S:59,5
1. 740 SAAT	53,8	1,2	T.S: 28,3
1.1000 SAAT	52,99	1,96	T.S: 19,2
1.1500 SAAT	44,23	15,33	T.S:10,1
2. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
2. T.Ö	54,66	------	T.Ö:82,1
2.500 SAAT	54,22	0,94	T.S:48,9
2. 740 SAAT	53,16	2,2	T.S:21,6
2. 1000 SAAT	51,91	4,44	T.S:18,9
2.1500 SAAT	36,13	26,27	T.S:8,5
3. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
3. T.Ö	54,77	------	T.Ö:83,6
3. 500 SAAT	54,19	0,91	T.S:59,0
3. 740 SAAT	53,82	1,33	T.S:28,9
3. 1000 SAAT	52,38	3,76	T.S:37,0
3.1500 SAAT	43,67	16,48	T.S:10,2
4. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
4.T.Ö	55,03	------	T.Ö:83,7
4.500 SAAT	54,43	0,97	T.S:58,7
4.740 SAAT	52,88	2,95	T.S:42,6
4.1000 SAAT	50,69	6,73	T.S:17,1
4.1500 SAAT	37,72	25,12	T.S:4,4
5. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
5.T.Ö	54,73	------	T.Ö:81,6
5.500 SAAT	54,71	1,06	T.S:59,4
5.740 SAAT	53,54	1,32	T.S:35,5
5.1000 SAAT	52,98	2,12	T.S:24,4
5.1500 SAAT	42,06	18,25	T.S:9,9
6. Numune	a*(D65)	dE*ab(D65)	Parlaklık
6.T.Ö	55,12	------	T.Ö:81,1
6.500 SAAT	53,62	2,07	T.S:54,5
6.740 SAAT	52,74	1,06	T.S:28,4
6.1000 SAAT	48,65	8,29	T.S:20,9
6.1500 SAAT	36,13	28,27	T.S:6,0



Şekil 4.23: 1500 saat sonuçları.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Plastik malzemelerin daha üstün özelliklere sahip olmalarını sağlamak için poliolefin hammaddenin yanında, plastik ürünün fiziksel ve mekanik özelliklerini değiştiren plastifiyanlar, renklendiriciler, statiklenmeyi önleyici antistatikler, UV stabilizatörleri, yanma dayanımını artırıcı katkılar, antioksidanlar vb. plastik katkı maddeleri kullanılmaktadır. Kullanılan plastik katkı maddelerinin birbiriyle ve hammadde ile uyumları çok önemli olmakla birlikte son ürünün özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle, bu tez çalışmasında katkı maddelerinin birbiriyle uyumları incelenerek ortaya çıkan problemlerin giderilmesi amaçlanmıştır.

Kopolimer, katkıların granül ve masterbatch üretim prosesleri esnasındaki davranışlarını görebilmek amacıyla kopolimerin, UV katkıların ve antiasitin yapılan DSC analizleri sonuçları incelendiğinde, PP kopolimer bazlı farklı katkıların ve antiasitin DSC eğrilerinde, bütün numunelerin erime tepe noktası yaklaşık olarak aynı sıcaklık olmakla birlikte polimerin erime tepe sıcaklığını değiştirmediği görülmektedir.

Enjeksiyon prosesi 190-210 °C arasında gerçekleştiği için tüm UV ve antiasit masterbatchlerinin enjeksiyon prosesinde eridiği tespit edilmiştir.

Enjeksiyon prosesi sırasında kullanılan katkıların ısıl bozunmaya uğramadığından emin olmak amacıyla üç adet UV katkısı ve bir antiasitin TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. TGA analizleri incelendiğinde antiasitin diğer numunelerden farklı olarak 5 aşamada bozunduğu, diğer numunelerin ise 2 aşamada bozunduğu gözlenmiştir. UV-1164 katkısı ve antiasitin 800 °C'ye ulaştığında bir miktar bakiyesinin yanmadan kaldığı görülmektedir.

TGA analizinde, deneme 1-6 numuneleri 250 °C'den itibaren bozunmaya başlamaktadırlar. Farklı yüzdelerdeki ağırlık kayıplarına karşılan gelen sıcaklık dereceleri karşılaştırıldığında 6.deneme numunesinin diğer numunelere göre daha düşük sıcaklıklarda bozunduğu görülmektedir. Sonuç olarak deneme numuneleri içinde 6.deneme numunesinin diğer numunelere göre ısıl dayanım açısından daha zayıf olduğu görülmüştür. Isıl bozunmanın başlangıcında kopolimerin diğer numunelere göre daha hızlı bozunduğu tespit edilmiştir. Deneme 1-5 arasındaki numunelerin ısıl dayanımları benzer niteliktedir. Diğer numunelerin,

deneme 6 ve kopolimere göre ısıl bozunmaya karşı daha dayanıklı olduğu gözlenmektedir. Bu durum, UV katkılarının ısıl dayanımını bir miktar artırdığı şeklinde yorumlanabilir.

TGA ve yanma analizleri birlikte değerlendirildiğinde deneme 2 ve 4 numunelerinin yanmaya karşı gösterdiği performansın diğer numunelere göre daha üstün olduğu ve UL-94 yanma standardı V-2 sınıfı şartlarını sağladığı görülmektedir. Buradan yola çıkarak deneme 2 ve 4 numuneleri yanmaya karşı diğer numunelere karşı daha dirençlidir diyebiliriz ki TGA analizleri de bunu destekler niteliktedir. Tablo 4.2'de görüldüğü üzere deneme 2 ve 4 arasında %0,4'ten %0,6'ya kullanımda bir artış söz konusudur. Tablo 4.2'de yüzde ağırlık kaybına karşılık gelen bozunma sıcaklıklarının deneme 4'te daha yüksek olduğu görülmektedir.

Deneme numunelerinin UV dayanımını görebilmek için, gün ışığı testi (Bölüm 4.4.1) ve UV kabininde testleri gerçekleştirilmiştir. Gün ışığı testine göre, yaşlandırma testinde sağlanan hızlandırılmış ve ağır şartlar burada tamamen doğanın dengesine bırakılmış olup, gerçek dayanımını görmek daha doğru sonuçlar vermektedir. Bu nedenle, UV yaşlandırma testi ve gün ışığı testi eş zamanlı olarak yürütülmüştür. Gün ışığı testi sonuçlarına göre UV kabinindeki ağır ve hızlandırılmış şartlar burada olmadığından 1500 saat sonunda aynı renk kaybı burada yaşanmamıştır. Ancak bu sonuca göre en fazla renk kaybının deneme 5 numunesinde yaşandığı yorumlanabilir. Diğer deneme numuneleri arasında en iyisi 1 ve 2 olduğu görülmüştür. Yanma testleri ile kıyaslama yapıldığında da yanma testini geçen deneme 2 numunesi alternatif olarak tercih edilebilir.

UV yaşlandırma kabini 1500 saat sonuçları yorumlandığında, artık numuneler tamamen kaplandığı için renk okuması mümkün olmamaktadır. Dışarı kusma söz konusu olduğu için 1000 saate kadar renk okutmadan yararlanılmıştır. Ancak 1000 saatten sonra gözle değerlendirme yapılmıştır. Tüm değerler ve görsele bakıldığında en iyi formülasyonun deneme 1 numunesi olduğu gözlenmektedir. Deneme 1 formülasyon %0,4 oranında UV-1164 içermektedir. Deneme 1 numunesine alternatif olarak deneme 3 numunesi kullanılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Savaşçı. Ö.T., Uyanık. N., Akovalı. G., *2017, Ana Hatlarıyla Plastikler ve Plastik Teknolojisi, Pagev Yayınları*.

[2] Eroğlu, Y., 2018/6, *Türkiye Plastik Sektörü İzleme Raporu*, 8,9,11,21.

[3] Pagev,2019, https://www.pagev.org/polipropilen [Ziyaret Tarihi: 31 Ocak 2019].

[4] Ezdeşir. A., Erbay. E., Taşkıran. İ., Yağcı. M.A., Cöbek. M., Bilgiç. T., Ülçer. Y., 2006, *Polimerler-I, Pagev Yayınları*, İstanbul, ISBN: 975-6816-02-3.

[5] Pehlivan. S.,Ayvaz. N., İçöz. Y., 2018, *Poliolefin Esaslı Halojensiz Alev Geciktirici Katkı Masterbatch Üretimi*,Bitirme Projesi, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, İstanbul.

[6] Saçak. M., *2014, Polimer Teknolojisi, Gazi Kitapevi, Ankara*, ISBN: 978-975-8895-82-3.

[7] Soy. U., 2001**,** *Geri Dönüşümün Pa'nın Mekanik Özelliklerine Etkisi*, Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.

[8] Kutz. M.,*2017, Applied Plastics Engineering Handbook, Elsevier*, USA, ISBN: 978-0-323-39040-8

[9] Eker. A., 2009, *Plastiklerin Fiziksel Yöntemlerle Modifikasyonu ve Katkı Maddeleri*, Ders notları, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

[10] Omnexus, 2017, *Polyproplene (PP) Plastic- Complete Guide*, https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polypropylene-pp-plastic [Ziyaret Tarihi: 9 Nisan 2019]

[11] Hindle. C., 2019, British Plastic Federation, *Polyproplene*, https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/pp.aspx [Ziyaret Tarihi: 9 Nisan 2019]

[12]Creative Mechanisms, 2016, *Everything You Need to know about polyproplene (PP) plastic*, https://www.creativemechanisms.com/blog/all-about-polypropylene-pp-plastic# [Ziyaret Tarihi: 8 Nisan 2019]

[13] Evcin A., 2017, *Polimer Malzemeler*,Ders Notları, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar.

[14] Plastik Katkı Maddeleri, 2015, *Önemli ve Yaygın Kullanılan Plastikler,* http://plastikkatkimaddeleri.com/onemli-ve-yaygin-kullanilan-plastikler/ [Ziyaret Tarihi: 16 Nisan 2019]

[15] Kenny. J.M., Jasso- Gastinel C.F., 2016, Additives in Polymers, *Chapter 4*, DOI: 10.1016/B978-0-323-44353-1.00004-X

[16]https://www.researchgate.net/profile/Pierfrancesco_Cerruti/publication/309055045_Additives_in_Polymers/links/5a900c4e0f7e9ba4296a6f66/Additives-in-Polymers.pdf [Ziyaret Tarihi: 16 Nisan 2019]

[17] Coleman A.E,2011, Applied Plastics Engineering Handbook, Plastic Additives, Honored Fellow of the Society of Plastics Engineers, *Plastics Engineer & Chemist*, C P Technology, PA 17584, USA

[18]Polymer Additives and Reinforcements, http://abl.gtu.edu.tr/hebe/AblDrive/77281304/w/Storage/101_2011_1_471_77281304/Downloads/lecture-9.pdf [Ziyaret Tarihi: 15 Nisan 2019]

[19]Massey. L.,*2007, The Effects of UV Light and Weather on Plastics and Elostomers, PDL,*USA, ISBN-13: 978-0-8155-1525-8 (978-0-8155)

[20] Tolinski. M.,*2015, Additives for Polyolefins, PDL,* USA, ISBN: 978-0-323-35884-2

[21] B. Sanders, 2014, *Value Creation With Innovative Stabilization Solutions ,Polyolefin Performance, Applied Market Information.*

[22] P. Solera, 2007, *Weathering And Light Stabilization Of Select Plastic Materials*

[23] Chemie. G.,2009, *UV Stabilizer And Flame Retardant Combination, Plastics Additives & Compounding, Material News.*

[24] Mc. Keen. L.,*2013, The Effect Of UV Light And Weather On Plastics And Elastomers, PDL,* USA, ISBN: 978-1-4557-2851-0

[25]Gugumus. F., 2001, Possibilities and limits of synergism with light stabilizers in polyolefins 1. HALS in polyolefins, *Polymer Degration and Stability*, Elsevier, 75 (2002) 295–308

[26] Kutz. M., *2011, Applıed Plastıcs Engıneerıng Handbook,Process and Materials, Elsevier,PDL Handbook Series*, USA, ISBN: 978-1-4377-3514-7

[27] Polymer Processing,2012, Engıneerıng Trıpos Part Iıa: Module 3c1 Manufacturıng Engıneerıng Trıpos Part Iıa: Module 3p1 2012-13

[28] Durmuş. A.,2001, *Şekillendirilmiş Poliolefinlerin DSC ile İncelenmesi,*Yüksek Lisans Tezi,İstanbul Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[29]Sakarya Üniversitesi, *Polimerlerin Üretim Yöntemleri*, http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/49007/30594/12._polimerlerin_%C3%BCretim_y%C3%B6ntemleri.pdf [Ziyaret Tarihi: 30 Nisan 2019]

[30] Ocak. G.,Baba. E.,Terlemezoğlu. A., Güleç. C., 2018, *Masaüstü Plastik Ektrüzyon Makinası Tasarımı ve İmalat*, ıBitirme Projesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi.

[31]Teknik Rehber, 2009, *Ekstrüzyon Makinesinin Tanımı*, http://teknikrehber.net/ekstruzyon-makinesinin-tanimi/ [Ziyaret Tarihi: 30 Nisan 2019]

[32] Tokgöz. Ü.,2008, *Plastik Boru İmalatında Boru Kalibresinde Termoelektrik Soğutma Uygulaması ve Kontrolü,* Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[33] Vural. M., Üretim Yöntemleri, Ders Notları, İstanbul Teknik Üniversitesi, Makine Fakültesi, İstanbul.

[34] *Polymer Processing,* http://pioneer.netserv.chula.ac.th/~sanongn1/processing.pdf [Ziyaret Tarihi: 28 Nisan 2019]

[35] Eker. A., 2009, Plastiklerin Şekillendirme Yöntemleri, Ders Notları, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

[36] Turaçlı. H., *1999, Ektrüzyon Teknolojisine Giriş, Pagev Yayınları*,İstanbul.

[37]Anonim, Chapter 2, *Injection Molding Process*, http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/3400/8/08_chapter%202.pdf [Ziyaret Tarihi: 30 Nisan 2019]

[38] Milli Eğitim Bakanlığı, 2011, Plastik Teknolojisi, Enjeksiyon Makinelerinde Üretim, Megep,Ankara.

[39] Anonim, *Injection Molding,* https://www.mep.co.jp/en/pdf/product/novaduran/molding.pdf [Ziyaret Tarihi: 1 Mayıs 2019]

[40] 2007, *Injection Molding,* https://www.custompartnet.com/wu/InjectionMolding [Ziyaret Tarihi: 1 Mayıs 2019]

[41] Can. C., 2008, *Plastik Enjeksiyon Kalıplamada Termoplastik Malzemelerin Modelleme ve Analizleri,* Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

[42] Teknik Rehber, 2009, *Plastik Enjeksiyon Yönteminin Avantajları,* http://teknikrehber.net/plastik-enjeksiyon-yonteminin-avantajlari/[Ziyaret Tarihi: 1 Mayıs 2019]

[43] Kaptı. O., 2015, Kalıpçılık Tekniği Ders Notları, Üretim Hataları, Mühendislik Fakültesi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.

[44] Xanthos. M.,*1992, Reactive Extrusion Principles and Practice, Hanser Yayınları,* New York, ISBN 3-446-15677-1.

[45] Eurotec, Yanmaya Dayanıklı Termoplastikler ile Akılcı Çözümler, Alev Geciktirici Mühendislik Plastikleri ile Yangına Karşı Mükemmel Koruma, Tekirdağ.

[46] Kaya. M., Oz. D., 1999, Mineral Esaslı Alev Geciktirici ve Duman Bastına Katkı Maddeleri, 3. Endüstriyel Hammadde Sempozyumu, İzmir.

[47] Weil. D. E., Levchik. V. S., *2009, Flame Retardants for Plastics and Textiles, Hanser,* USA, ISBN 978-1-56990-454-1.

[48] Barantoni. F.,Cozzani. V., Cuzzola. A., Petarca. L.,2001, Investigation of hexabromocyclododecane thermal degration pathways by gas chromotography/mass spectrometry,Rapid Communications in Mass Spectrometry, 15:690-698.

[49] Antos. K., Sedlar. J., 2005, Influence of Brominated Flame Retardant Thermal Decomposition Products on HALS, *Polymer Degration and Stability*, Elsevier, 90 (2005) 188-194.

[50] Bar-Yakov. Y., Hini. S., 2002, Fire-Retardant Polyolefin Compositions, US Patent Application Publication, Pub.No: US 2002/0169240 A1.

[51] Innes. A., Innes. J., 2011, *Flame Retardans, Applıed Plastıcs Engıneerıng Handbook*,Process and Materials, In: Kutz. M.(ed),27, Elsevier,PDL Handbook Series, USA, ISBN: 978-1-4377-3514-7, 476-477

[52] Levchik. S., 2014, *Phosphprus-Based FRs, Non-Halogenated Flame Retardant Handbook*, In: Morgan. A.(ed),2, Scrivener, America, ISBN 978-1-118-68624-9,18,19,20

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Vildan CAN
Doğum Yeri	Lüleburgaz
Doğum Tarihi	27.11.1992
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	0 543 402 12 68
E-Posta Adresi	Vildancan39@hotmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri Lisans	
Üniversite	Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2014

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Kimyasal Teknolojiler

Makale ve Bildiriler