T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ANALİTİK CİHAZLAR İLE PP/PE KARIŞIM ORANLARININ TESPİT EDİLMESİNE YÖNELİK ANALİZ METODU GELİŞTİRİLMESİ VE DOĞRULUĞUNUN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hasan YÖRÜK

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

OCAK 2023

T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ANALİTİK CİHAZLAR İLE PP/PE KARIŞIM ORANLARININ TESPİT EDİLMESİNE YÖNELİK ANALİZ METODU GELİŞTİRİLMESİ VE DOĞRULUĞUNUN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hasan YÖRÜK
(19234899026)

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Kenan YILDIRIM

OCAK 2023

BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 19234899026 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Hasan YÖRÜK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "ANALİTİK CİHAZLAR İLE PP/PE KARIŞIM ORANLARININ TESPİT EDİLMESİNE YÖNELİK ANALİZ METODU GELİŞTİRİLMESİ VE DOĞRULUĞUNUN ARAŞTIRILMASI" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Kenan YILDIRIM** .....
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Y. Dilek KUT** .....
Bursa Uludağ Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Ö. Yunus GÜMÜŞ …….
Bursa Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 16 Şubat 2023
Savunma Tarihi : 19 Ocak 2023

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

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Hasan YÖRÜK

İmzası :

Eşime ve oğluma,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez danışmanlığımı üstlenerek çalışmalarımın her aşamasında değerli katkılarını esirgemeyen hocam Prof. Dr. Kenan Yıldırım'a, tez çalışmamda desteklerini esirgemeyen BUTEKOM genel müdürüm Dr. Mustafa Hatipoğlu'na, kıymetli görüşlerinden yararlandığım Prof. Dr. Mehmet Karahan hocama, çalışmalarımın her aşamasında destek olan çalışma arkadaşlarıma, tez jürimde bulunan ve tezimle ilgili kıymetli görüşlerinden yararlandığım Prof. Dr. Y. Dilek Kut hocama ve Dr. Öğr. Üyesi Ömer Yunus Gümüş hocama ayrıca yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım süresince bana anlayış gösteren değerli eşime ve oğluma teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2022

Hasan YÖRÜK
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ……vii
İÇİNDEKİLER viii
KISALTMALAR x
SEMBOLLER xi
ÇİZELGE LİSTESİ xiii
ŞEKİL LİSTESİ xiv
ÖZET……xvi
SUMMARY xviii
1. GİRİŞ… 1
1.1 Tezin Amacı 2
1.2 Literatür Araştırması 2
1.3 Hipotez 6
2. KANTİTATİF KİMYASAL ANALİZLER 7
2.1 TS EN ISO 1833 Standardı 7
2.1.1 Polipropilen ve polietilen nem içeriği 7
2.1.2 Kimyasal çözücünün TS EN ISO 1833-1 standardına göre çözünmeyen bileşene etkisi 8
2.1.3 Kantitatif kimyasal analizde kullanılan ekipmanlar 9
2.1.4 TS EN ISO 1833-1'de kantitatif kimyasal analiz süreci 9
2.1.5 TS EN ISO 1833-23 standardına göre polietilen ve polipropilen polimer bileşenlerinin miktarsal analizi 10
2.1.6 TS EN ISO 1833 Standartlarına göre kantitatif kimyasal analiz sürecinde yaşanan problemler 11
2.2 Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) 11
2.2.1 DSC ölçme prensibi 13
2.2.2 DSC termogramlarının değerlendirilmesi 17
2.2.2.1 Camsı geçiş 17
2.2.2.2 Erime entalpisi 18
2.2.2.3 Kristalinite oranı 20
2.2.2.4 Entalpi değerlendirmesi 20
2.2.3 DSC çalışmasını etkileyen faktörler 22
2.2.3.1 Cihaz kalibrasyonunu kontrol etme 22
2.2.3.2 Numune boyutu ve numune hazırlama 24
2.2.3.3 Numune kabı ve sıkıştırma aparat seçimi 24
2.2.3.4 Kullanılan inert gaz 25
2.2.3.5 Soğutucular 25
2.2.3.6 Termal eğriye tarama oranının ve numune boyutunun etkileri 25
2.2.3.7 Termal tarihçe etkileri 27
2.3 Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrofotometre 29
2.4 Termal Gravimetrik Analiz (TGA) 30

2.5 Polimerler 30
2.5.1 Polimerlerin tarihçesi 30
2.6 Polipropilen (PP) 32
2.6.1 Polipropilen üretimi 32
2.6.2 Polipropilenin genel özellikleri 33
2.6.3 Polipropilenin kullanım alanları 34
2.7 Polietilen (PE) 35
2.7.1 Polietilen üretimi 35
2.7.2 Polietilen kullanım alanları 36
2.8 Polimer Alaşım ve Karışımları 37
2.8.1 Polimeri Karıştırmanın Amaçları 39
3. MATERYAL YÖNTEM 41
3.1 Materyal 41
3.2 Yöntem 46
3.2.1 PP/HDPE karışımların hazırlanması 46
3.2.2 FTIR ile çalışma yöntemi 48
3.2.3 TGA ile çalışma yöntemi 49
3.2.4 DSC ile çalışma yöntemi 49
3.2.5 Matematiksel denklem 51
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 53
4.1 FTIR Spektrumları 53
4.2 TGA Termogramları 56
4.3 DSC Termogramları 62
4.4 MS Excel Programı ile Yapılan Çalışma Sonuçları 71
4.5 Metot Doğrulama 79
4.6 DSC Termogram Analizinde Pik Alanı Hesaplama Yöntemi 80
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 82
KAYNAKLAR 84
ÖZGEÇMİŞ 87

KISALTMALAR

ABS : Akrilonitril Butadien Stren
ATR : Attenuated Total Reflectance-Zayıflatılmış Toplam Yansıma
DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA : Diferansiyel Termal Analiz
EPDM : Etilen Propilen-Dien Kopolimeri
FTIR : Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
GCMS : Gaz Kromotografisi Kütle Spektrofotometresi
HDPE, LDPE: Yüksek Yoğunluklu Polietilen
iPP : Izotaktik Polipropilen
IR : Infrared
ISO : Uluslararası Standardizasyon Teşkilatı
PE : Polietilen
PE-HD : Yüksek Yoğunluklu Polietilen
PET : Poli (Etilen Teraftalat); Polyester
PP : Polipropilen
PP/PE : Polietilen- Polipropilen Karışımı
PS : Polistiren
PVC : Polivinilklorür
TGA : Termal Gravimetrik Analiz
TS : Türk Standartları
UV : Ultraviyole

SEMBOLLER

a_1 : Çözünmeyen bileşen için kabul edilmiş higroskopik nemi

a_2 : Çözünen bileşenin kabul edilmiş higroskopik nem değeri

b_1 : Çözünmeyen bileşenin ön işlemden kaynaklanan kayıp yüzdesi

b_2 : Çözünen bileşenin ön işlemden kaynaklanan kayıp yüzdesi

cal : Kalori

cm : Santimetre

cm^{-1} : Dalga sayısı

c_p : Özgül ısı kapasitesi

d : Düzeltme faktörü

dk : Dakika

dT : Birim zaman

g : Gram

J : Joule

k : İndiyum düzeltme faktörü

m : Kütle, Metre

m_0 : Numunenin kuru kütlesi

m_1 : Kalıntının kuru kütlesi

mg : Miligram

ml : Mililitre

mW : Mili watt

N : Newton

P : Temiz, kuru çözünmeyen bileşen yüzdesi

Pr : Referans termal güç

Q : Isı enerjisi, Eklenen ısı

Q_{OR} : Fırından referans kabına olan ısı akışı

Q_{OS} : Fırından numune kabına olan ısı akışı

s : Saniye

T_{efm} : Bitiş sıcaklığı

T_{eim} : Başlangıç sıcaklığı

T_{fm} : Erimenin ölçülebilir bitiş noktası

t_g : Camsı geçiş sıcaklığı

T_{im} : Erimenin ölçülebilir başlangıcı

T_{pm} : Maksimum pik sıcaklığı

$\mathbf{T_R}$	**:** Referans malzeme sıcaklığı
$\mathbf{T_S}$	**:** Numune sıcaklığı
v	**:** Isıtma hızı
W	**:** Watt
x	**:** Erime entalpisi
y	**:** Polimer oranı
$\mathbf{\Delta H_m}$	**:** Absorblanan ısı miktarı (Entalpi değişimi)
ΔH	**:** Entalpi değişimi
ΔP	**:** Termal güçteki fark
ΔQ	**:** Isı akışındaki değişimi
ΔT	**:** Sıcaklık değişimi
$\mathbf{\Delta H_c}$	**:** Soğuk kristalizasyon ısısı
%	**:** Yüzde
°C	**:** Santigrat derece
µW	**:** Mikro watt

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Çeşitli elyafların ticari nem yüzdeleri ve nem faktörleri. **8**
Çizelge 2.2 : DSC'de ölçülebilen ısıl olaylar **15**
Çizelge 2.3 : Bazı polimerlerin %100 kristalin olması için erime entalpileri **20**
Çizelge 3.1 : Hazırlanan polimer karışımlar ve polimer oranları **47**
Çizelge 3.2 : Ekstrüder kısımlarının sıcaklık dağılımı **48**
Çizelge 4.1 : FTIR spektrumların piklerine karşılık gelen gruplar..... **54**
Çizelge 4.2 : Karışımların 1377 cm^{-1} ve 720 cm^{-1} piklerine karşılık gelen şiddetleri**56**
Çizelge 4.3 : Karışım polimer malzemelerin bozunma başlangıç ve bitiş sıcaklıkları **61**
Çizelge 4.4 : Toplu DSC termogramı için seçilen polimer karışım numuneleri **70**
Çizelge 4.5 : Polimer karışım oranları ve DSC entalpi sonuçları..... **72**
Çizelge 4.6 : DSC verilerinin MS Excel regresyon analizinden elde edilen denklemler..... **78**
Çizelge 4.7 : Metot doğrulama sonuçları..... **80**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : DSC cihazında ısıl olayların gösterimi **14**
Şekil 2.2 : DSC cihazında Heat flux yönteminin gösterimi **15**
Şekil 2.3 : DSC cihazında Power compensation yönteminin gösterimi **16**
Şekil 2.4 : Camsı geçişin basamak şeklinde gösterimi **17**
Şekil 2.5 : Bir erime eğrisindeki karakteristik sıcaklıklar **18**
Şekil 2.6 : Erime eğrisi ve semi-kristalinler için lamel kalınlık dağılımı. **19**
Şekil 2.7 : Entalpi değerlendirmesi için farklı baseline tiplerinin (doğrusal ve eğimli) gösterimi **21**
Şekil 2.8 : Polipropilen malzemesi için doğrusal ve eğimli baseline çizgileri gösterimi **21**
Şekil 2.9 : İndiyumun 3 aylık süre ile yapılan entalpi (a) ve erime sıcaklık (b) değerleri. **23**
Şekil 2.10 : Tarama hızı etkisi **26**
Şekil 2.11 : Numune miktarı etkisi **26**
Şekil 2.12 : Yüksek yoğunluklu Polietilen (HDPE) numunesinin ısıtma-soğutma-ısıtma termogramı. **28**
Şekil 2.13 : PET'in termal geçişini gösteren ısıtma eğrisi **29**
Şekil 2.14 : Polipropilenin yapısı **33**
Şekil 2.15 : Polietilen yapısı **35**
Şekil 2.16 : Polimer alaşım ve karışımlarının şematik gösterimi **38**
Şekil 2.17 : PE/PP polimer karışımı ve PE\PP\EPDM polimer alaşımının şematik gösterimi **38**
Şekil 3.1 : Çalışmada kullanılan polipropilen (sol) ve polietilen (sağ) polimeri **41**
Şekil 3.2 : Mettler Toledo ML6001T tek dijitli terazi **42**
Şekil 3.3 : POLARTEK POLMAK-PLM25 Çift Vidalı Ekstrüder **43**
Şekil 3.4 : Mettler Toledo XPE105 5 dijitli hassas terazi **43**
Şekil 3.5 : TA DSC-Q2000 DSC cihazı **44**
Şekil 3.6 : TA DTA-Q600 TGA cihazı **45**
Şekil 3.7 : SHIMADZU IRTracer-100 FTIR cihazı **45**
Şekil 3.8 : Polimer karışımların tartılması **46**
Şekil 3.9 : Polimer karışımların ekstrüder de hazırlanması **47**
Şekil 3.10 : Ekstrüder çalışma şartlarını gösteren kontrol ekranı **48**
Şekil 3.11 : PP-PE polimer karışımının DSC termogramı (Sıcaklık) **50**
Şekil 3.12 : PP-PE polimer karışımının DSC termogramı (Zaman) **50**
Şekil 4.1 : Hazırlanan 11 adet polimer karışımının birlikte FTIR spektrumu **54**
Şekil 4.2 : Hazırlanan 11 adet polimer karışımının birlikte FTIR spektrumu (3100-2700 cm^{-1}) **55**
Şekil 4.3 : Hazırlanan 11 adet polimer karışımının birlikte FTIR spektrumu (1550-1300 cm^{-1}) **55**

Şekil 4.4 : Hazırlanan 11 adet polimer karışımının birlikte FTIR spektrumu (720 cm^{-1}) **56**
Şekil 4.5 : Hazırlanan 11 adet polimer karışımının birlikte TGA termogramı **58**
Şekil 4.6 : Hazırlanan 11 adet polimer karışımının birlikte sıcaklığa karşı ağırlığının türev TGA termogramı **58**
Şekil 4.7 : Hazırlanan 11 adet polimer karışımının birlikte TGA termogramı (%100-%70) **59**
Şekil 4.8 : Hazırlanan 11 adet polimer karışımının birlikte TGA termogramı (%15-%0) **59**
Şekil 4.9 : Hazırlanan 11 adet polimer karışımının birlikte TGA termogramı (350 °C-550°C) **60**
Şekil 4.10: %100 HDPE polimerinin DSC termogramı **63**
Şekil 4.11: %10PP %90HDPE karışım polimerinin DSC termogramı **64**
Şekil 4.12: %20PP %80HDPE karışım polimerinin DSC termogramı **64**
Şekil 4.13: %30PP %70HDPE karışım polimerinin DSC termogramı **65**
Şekil 4.14: %40PP %60HDPE karışım polimerinin DSC termogramı **66**
Şekil 4.15: %50PP %50HDPE karışım polimerinin DSC termogramı **66**
Şekil 4.16: %60PP %40HDPE karışım polimerinin DSC termogramı **67**
Şekil 4.17: %70PP %30HDPE karışım polimerinin DSC termogramı **68**
Şekil 4.18: %80PP %20HDPE karışım polimerinin DSC termogramı **68**
Şekil 4.19: %90PP %10HDPE karışım polimerinin DSC termogramı **69**
Şekil 4.20: %100PP polimerinin DSC termogramı **70**
Şekil 4.21: Çizelge 4.4'te verilen seçili polimer karışımların birlikte DSC termogramı **71**
Şekil 4.22: PP oranına göre 1.set örneklerin PP entalpi değişimi **73**
Şekil 4.23: PP oranına göre 2.set örneklerin PP entalpi değişimi **73**
Şekil 4.24: PP oranına göre 3.set örneklerin PP entalpi değişimi **74**
Şekil 4.25: PP oranına göre 3 set örneğin birleştirilmiş PP entalpi değişimi **75**
Şekil 4.26: HDPE oranına göre 1.set örneklerin HDPE entalpi değişimi **75**
Şekil 4.27: HDPE oranına göre 2.set örneklerin HDPE entalpi değişimi **76**
Şekil 4.28: HDPE oranına göre 3.set örneklerin HDPE entalpi değişimi **77**
Şekil 4.29: HDPE oranına göre 3 set örneğin birleştirilmiş HDPE entalpi değişimi **77**

ANALİTİK CİHAZLAR İLE PP/PE KARIŞIM ORANLARININ TESPİT EDİLMESİNE YÖNELİK ANALİZ METODU GELİŞTİRİLMESİ VE DOĞRULUĞUNUN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Plastik sektörünün başlangıcında daha çok tek bileşenli (kompozisyonunda bir polimerik yapının olduğu) polimer malzemeler imalatta kullanılmıştır. Değişen ihtiyaçlar ve beklentiler birçok uygulamada bu tek bileşenli yapılar yetersiz kalmaktadır. Bir ürünün belli bir uygulamada bazı özellikleri çok iyi iken, bazı özellikleri çok zayıf kalmaktadır. Buda ya ürünün kullanım ömrünü kısaltmakta veya o plastik malzemenin kullanımını sınırlamaktadır. Farklı özellikleri iyi olan polimer malzemeleri karıştırılarak çok daha üstün ve yeni özelliklere sahip polimer malzeme karışımları üretilmeye başlanılmıştır.

Polimer karışımları makromoleküllerin fiziksel olarak birbiri içine karışması ile oluşmaktadır. Makromoleküler arasında oluşan moleküller arası bağlar sayesinde farklı makromoleküllerin bir arada durması gerçekleşmektedir. Molekül karışımları bir kopolimer yapı arz etmemektedir. Kopolimerlerde; farklı monomerlerin aynı makromolekül zincir yapısında kovalent bağlar ile birbirine bağlanmasıyla oluşur. Zincir yapısındaki monomer konfigürasyonu farklı şekillerde yapılabilmektedir. Farklı makromoleküle sahip polimerlerinin birbiri içinde makromoleküler bazda karıştırılması ile polimerlerin alaşımları elde edilir. Bu alaşımlarda makromoleküler seviyede fiziksel olarak bir karışım söz konusudur ve uzun süredir imalat endüstrisinde çeşitli nedenlerle uygulanmaktadır. En yaygın kullanılan karışımlar arasında yer alan polipropilen (PP) ve polietilen (PE) karışımlarındaki PP ve PE oranları hem proses parametrelerini hem de nihai ürün özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Hem granül halindeki PP/PE karışımlarının hem de nihai üründeki PP/PE karışım oranlarının bilinmesi hem proses parametrelerinin ayarlanması hem de kullanım ortamındaki ürün davranışının öngörülmesi için zorunluluk arz etmektedir. PP ve PE'nin tanımlanması Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) gibi analitik metotlar ile yapılabildiği gibi ksilen çözücüsünde sıcakta çözünme durumuna göre de belirlenmektedir. Hem analitik metotlarda hem de çözme metodunda oran ayrımının yapılmasına yönelik bir metot mevcut değildir. Her

ne kadar ISO 1833-23 metodunda bu ayrımın yapılması öngörülmüş olsa da metot yayınlanmadığı için hiçbir laboratuvar tarafından kullanılmamaktadır. PP ve PE en önemli ayırt edici özelliği olan termal davranış farklılığından faydalanılarak oran tespitine yönelik bir metot geliştirilebileceği öngörüsü ile bu çalışma başlatılmıştır. Her iki polimerin erime sıcaklık farklılığından polimer ayrımı yapılarak söz konusu erime pik alan entalpi enerji farklılığından oran tespitinin yapılması bu çalışmada amaçlanmıştır. Bilinen PP/PE oranlarındaki numuneler ile çalışılarak PP ve PE ait entalpi enerjileri DSC cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Ölçülen enerji ile oranlar arasında regresyon analizi yapılarak regresyon denklemi elde edilmiştir. Regresyon denkleminin R^2'sinin 0,98 gibi yüksek bir katsayı sahip denklem oluşturulduğundan doğruluğu yüksek bir test metodu oluşturulmuştur. Elde edilen bu denklem kullanılarak oranları bilinmeyen örneklerin oran tespiti yapılabilir hale geldiği deneme ölçümleri ile ispatlanmıştır. %30PP- %70HDPE ve %60PP- %40HDPE karışıma sahip malzemelerin oranları elde edilen denklem ile %27-%73 ve %59-%41 olarak bulunmuştur. Elde edilen ±%3 lük sapma TS EN ISO 1833-1 standardında belirtilen kabul edilebilir limit olan %5'lik sapmanın altında kalmıştır.

Anahtar kelimeler: Polietilen (PE), Polipropilen (PP), ISO 1833-23, Polimer karışımı, DSC, FTIR, TGA.

DEVELOPMENT OF ANALYSIS METHOD FOR DETERMINING PP/PE BLENDS RATIOS WITH ANALYTICAL DEVICES AND INVESTIGATION OF ITS ACCURACY

SUMMARY

At the beginning of the plastics industry, mostly single-component (with a polymeric structure in its composition) polymer materials were used in manufacturing. Changing needs and expectations make these single-component structures insufficient in many applications. Because while some features of the same product are very good in a certain application, some features are very weak. This either shortens the life of the product or limits the use of that plastic materials. By mixing polymer materials with different properties, new polymer material mixtures with much superior properties have been started to be produced.

These mixtures can be made in two different ways as chemical and physical mixtures. Of these, chemical mixtures are mixtures based on monomers, and they are made in the form of macromolecules consisting of two or more different monomers in the polymerization process, and these polymers are called copolymers. Alloys of polymers obtained by mixing polymers with different macromolecules within each other on a macromolecular basis. These alloys are physically mixed at the macromolecular level and have long been applied in the manufacturing industry for a variety of reasons. PP and PE ratios in polypropylene (PP) and polyethylene (PE) blends, which are among the most widely used blends, affect both process parameters and final product properties. Knowing both the granular PP/PE mixtures and the PP/PE mixture ratios in the final product is essential for both adjusting the process parameters and predicting the product behavior in the usage environment. Identification of PP and PE can be done by analytical methods such as Fourier transform infrared (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), as well as by their hot solubility in xylene solvent. There is no method for making ratio separation in both analytical methods and solution method. Although it is foreseen to make this distinction in the ISO 1833-23 method, it is not used by any laboratory since the method has not been published. This study was initiated with the foresight that a method for rate determination could be developed by utilizing the difference in thermal behavior, which is the most important distinguishing

feature of PP and PE. In this study, it is aimed to determine the ratio from the melting peak area enthalpy energy difference by making the polymer separation from the melting temperature difference of both polymers. Enthalpy energies of PP and PE were measured using DSC device by working with samples with known PP/PE ratios. The regression equation was obtained by performing a regression analysis between the measured energy and the ratios. Since the equation with a high coefficient of 0.98 for the R^2 of the regression equation was created, a test method with high accuracy was created. By using this equation obtained, it has been proved by trial measurements that the ratio determination of the samples with unknown ratios becomes possible. The ratios of materials with 30%PP- 70%HDPE and 60%PP-40%HDPE mixture were found as 27%-73% and 59%-41% with the equation obtained. The ±3% deviation obtained was below the 5% deviation, which is the acceptable limit specified in the TS EN ISO 1833-1 standard.

Keywords: Polyethylene (PE), Polypropylene (PP), ISO 1833-23, Polymer blend, DSC, FTIR, TGA.

1. GİRİŞ

Tekstil liflerinin tanınması metotları TS 4739 standardında yer alır. Standart daha çok kimyasal ayrımları içermektedir. Genelde tekstil lifleri çözücülerde çözülerek tanınır. Ancak teknoloji ilerledikçe analitik cihazların artması sebebiyle liflerin tayin edilmesi test cihazları ile yapılmaktadır. Test cihazların, kimyasal ayrımlara göre test maliyetinin uygun olması, çevreci olması, daha kısa sürede sonuç vermesi ve pratikliğinden dolayı daha avantajlı görülmektedir. Analitik test cihazlarının yatırım maliyetleri yüksektir ancak kısa sürede maliyetini karşılamaktadır. Buna rağmen kimyasal ayrımlar doğruluğu yüksek olmasına rağmen, uzun sürede testlerin analiz edilmesi, tehlikeli atık ve test/analiz maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle dezavantajlı olarak görülmektedir. Bu nedenle TS 4739 standardı günümüzde çok yaygın olarak kullanılmamaktadır. Kompozisyonda bulunan liflerin tanımı ise TS 4739 standardına göre yapılır ya da analitik cihazlar ile yapılmaktadır. Kompozisyondaki liflerin miktarsal oranı ise TS 1700, TS 4785 ve TS EN ISO 1833 standartlarında geçen metotlara göre yapılmaktadır [1-4]. TS EN ISO 1833 standart serisinin yayınlanmasından sonra TS 1700 ve TS 4785 standartların güncelliği kaldırılmıştır. Her iki standardı da içerecek şekilde TS EN ISO 1833 standart serileri hazırlanmış ve miktarsal karşılaştırmalar bu standart serileri üzerinden devam etmektedir. Bu standart serilerine göre test metot maliyetlerinin yüksek olması ve süreçlerinin uzun olması, uzman iş gücü gerektirmesi hem maddi olarak hem de personel iş yükü olarak ağır bir süreçtir. Ayrıca laboratuvarlar arası tekrarlanabilirliğinin düşük olması ve kullanılan kimyasalların çevreye ve insan sağlığına olan zararlı etkileri nedeniyle yeni analiz yöntemleri geliştirilmesi gerekmektedir. Elyaf tanımında kullanılan en önemli analitik cihazlar; Mikroskop, FTR, DSC ve TGA'dır. Tekstilde kullanılan lifler genellikle %98 oranında organiktir. TGA özel şartlarda ve özellikle inorganik liflerin tanınmasında kullanılır. Organik liflerin tanınması için TGA pek kullanılmadığı için sık kullanılan bir analitik cihaz değildir. Organik bazlı elyaflar için yaygın olarak kullanılan test cihazları FTR, DSC ve mikroskoptur. Bu cihazlar ile TS 4739 standardında olmayan metotla lifi tayin

edebiliriz. TS 1700 standardı ikili karışım liflerin ve TS 4785 standardı ise üçlü karışım liflerinin kimyasal analiz metotlarını içermektedir. TS EN ISO 1833 standardı ise tüm karışımların analizi için ortak bir yöntemi kapsar. Güncel olarak karışım oranlarının belirlenmesinde “TS" standartları yerine "TS EN ISO 1833" serisi standartları kullanılmaktadır. TS EN ISO 1833 seri standartlar; TS EN ISO 1833-1, TS EN ISO 1833-2 standartları ile başlayıp TS EN ISO 1833-29 standardına kadar devam etmektedir. TS EN ISO 1833-1 standardı, kantitatif kimyasal analizin genel prensiplerini ve ikili lif karışımlarındaki hesaplama formüllerini anlatırken, TS EN ISO 1833-2 standardı ise üçlü karışımlardaki yöntemleri ve hesaplama formüllerini içerir. Polietilen ve polipropilen karışımı (siklohekzanon kullanılan yöntem) kantitatif analizi için de TS EN ISO 1833-23 standardı kullanılır [6]. Ancak henüz bu standart yayınlanmamıştır.

1.1 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı; PE-PP karışımlı plastik, iplik ve kumaş formundaki ürünlerin miktarsal olarak analizini analitik cihazlar ile yapmaktır. Bu çalışma neticesinde TS EN ISO 1833-23 standart metoduna alternatif olacak metot gerçekleştirilecektir. Bu metot kimyasal çözücü kullanılarak yapılan miktarsal analize göre; çevreci, sağlığa zararsız, hızlı sonuç alınabilen ve daha düşük maliyetli bir çalışma olacaktır. Ayrıca DSC cihazı ile yapılan çalışma sonuçları laboratuvarlar arası tekrarlanabilirliğinin ve doğruluğun yüksek olduğu bir metot geliştirmektir.

1.2 Literatür Araştırması

Abdel-Hamid I. Mourad ve arkadaşları, Isıl işlem görmüş ve işlem görmemiş çok düşük yoğunluklu polietilen, izotaktik polipropilen ve bunların karışımlarının termal özellikleri araştırılmış. Beş farklı ağırlık yüzdesinde LLDPE/iPP içeren enjeksiyonla kalıplanmış harmanlar hazırlanmış ve 2, 4, 7 ve 14 gün boyunca 100 °C'de termal olarak işleme tabi tutmuşlardır. Termal işlem ve karışım oranının termal ve kimyasal stabilite üzerindeki etkisini incelemek için DSC-diferansiyel taramalı kalorimetri, TGA-termogravimetrik ve IR-kızılötesi spektral analiz teknikleri kullanılmıştır. PE ilavesi erime sıcaklığı, füzyon ısısı ve PP erime tepe noktası sıcaklığı ve kristalinite yüzdesinin azalmasına neden olmuştur, bu da her iki polimerin de kısmen karışabilir olduğunu göstermiştir. Yaşlanma süresi ile erime sıcaklığının arttığı bulunmuş, ancak

füzyon ısısı önemli ölçüde etkilenmemiş. Farklı yaşlandırma zamanlarındaki tüm karışımların IR spektrumları herhangi bir bozunma göstermemiştir [7].

G.A. Gallargler, R. Jakeways ve arkadaşları, PE-PP kompozisyonları hakkında araştırmalar yapmışlardır. Bu polimerlerin çalışma sonucunda uyumsuz çift olduklarını gözlemlemişlerdir. PP-PE karışımlarının termal özelliklerini, fiziksel özelliklerini ve yapısal özelliklerini belirlemişlerdir. Bu çalışmalara ek olarak basınç (yük) altında kristallenebilme özelliklerini de inceleme yapmışlardır [8].

Abdel-Hamid I. Mourad ve arkadaşları, Isıl işlem görmüş ve işlem görmemiş polietilen, polipropilen ve bunların karışımları termal yaşlanma/işlem ve karışım oranının (bileşim aralığı) mekanik (çekme ve sertlik) ve termal özellikler (dinamik bir hava atmosferinde termogravimetrik analiz kullanılarak) üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla yürütülmüştür. Ağırlıkça %100/00, 75/25, 50/50, 25/75 ve %0/100 içeren PE/PP karışımlarının numuneleri enjeksiyon kalıplama tekniği ile hazırlandı ve 2, 4, 7 ve 14 gün boyunca 100 °C'de termal olarak işleme tabi tutmuşlardır. Çekme ölçümleri, artan PE içeriği ile akma dayanımının ve modülün azaldığını göstermiştir. Ayrıca PE, PP ve bunların karışımlarının sünek modlarda deforme olduğu gözlemlenmiştir. Geniş bir deformasyon aralığında düzgün bir akma geçirirler, bunu gerinim sertleşmesi ve ardından kırılma izler. Saf PE için kırılma gerilimi, saf PP'ye göre çok daha yüksek bulunmuş ve bunların karışımları için ara değerler gözlenmiştir. Sertlik ölçümleri ayrıca, PE/PP karışımlarında artan PE içeriğinin PP'nin sertlik değerini azalttığını, ancak 100 °C'de termal yaşlandırmanın, çekme özellikleri için de geçerli olan polimer sertliğini etkilemediğini ve aralarında iyi bir korelasyon olduğunu ortaya koymuştur. Tüm polimerler en az 365 °C'de ayrışmaya başlar. Mekanik özelliklere gelince, karışım oranı termal özellikleri etkilemiş ancak yaşlandırma süresi etkilememiştir [9].

Polietilen (PE) ve polipropilen (PP) karışımları, belirli uygulamalar için sürdürülebilir bir şekilde yeni malzemeler üretirken polimer atık geri dönüşümünü teşvik etmek için her zaman yoğun araştırmaların konusu olmuştur. Bununla birlikte, termodinamik olarak karışmayan bu poliolefinler, homopolimerlerinkiyle karşılaştırıldığında genellikle daha düşük performans sergileyen ikili bir sistem oluşturur. Yüksek performanslı ve uygun maliyetli bir ürün geliştirmek için PE/PP karışım uyumluluğunu daha iyi anlamak için birçok çalışma yapılmıştır. Hem reaktif olmayan hem de reaktif uyumlulaştırma, bir PE/PP karışımı için kırılgandan sünekliğe geçişi

destekler. Ancak, nihai ürün genellikle yüksek talepkar ticari uygulamalar için gereksinimleri karşılamamaktadır. Bu nedenle, sentetik veya doğal olan bir takviye dolgu maddesi ile daha fazla PE/PP modifikasyonu, üstün ve özel özelliklere sahip, yüksek performanslı takviyeli polimer karışımlı kompozitler üretmek için iyi bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır. A Graziano ve arkadaşları, PE ve PP arasındaki arayüzey yapışmasını arttırmak için uygulanan uyumlulaştırma tekniklerindeki son gelişmeleri özetlemektedir. Ayrıca, bu karışımın yenilikçi endüstriyel uygulamalar için kullanılmasına izin verecek daha etkili uyumluluk stratejilerinin tanıtılması için, termodinamiğin PE/PP sinerjisi üzerindeki etkisinin daha iyi anlaşılmasına yönelik gelecek perspektifleri tartışmışlardır [10].

Tüketici sonrası plastiklerin büyük bir akımı, polietilenlerin ve polipropilenlerin uyumsuz doğası nedeniyle genellikle homopolimerlerin performansına kıyasla daha düşük performans sergileyen karma bir polietilen ve polipropilen karışımıdır. Bu karışımın yapısını, morfolojisini, mekanik, termal ve reolojik davranışını karakterize etmek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. İşleme, modifikasyon ve uyumlulaştırmanın etkisi de çeşitli çalışanlar tarafından incelenmiştir. JW Teh ve arkadaşları, bu önemli karışımın anlaşılmasına yardımcı olmak için polietilen-polipropilen karışımları üzerinde yapılan çalışmaların bir incelemesini yapmışlardır [11].

Akovalı G ve öğrencisi Uluşahin C., tarafından yapılmış olan tez çalışması için hazırlanan alaşımların statik, dinamik ve mekanik özellikleri incelenmiş olup, bu alaşımların uyum dereceleri araştırılmıştır. Ayrıca bu çalışmada, düşük yoğunluk derecesine sahip polietilen (LDPE) ve polipropilen (PP) alaşımlarının yüzey özellikleri de karşılaştırılmıştır. LDPE-PP alaşımlarının yüzey özelliklerindeki değişimler, değme açısı ölçümleri ile incelenerek ölçümlerin sonunda alaşımların yüzey serbest enerji değişimlerindeki artışın belirli bir düzende olmadığı anlaşılmıştır. Alaşımların karakterizasyonu, DSC ve FTIR spektroskopi ile yapılmıştır. Poisson oranı değerleri, tek yönlü çekme testleri süresi boyunca strain gage'ler kullanılarak belirlenmiştir. Çalışmada en yüksek serbest enerji değeri, içeriğinde yüzde 50 LDPE olan alışım için bulunmuştur. İçeriğinde yüzde 25 ve yüzde 50 oranında LDPE bulunan alaşımların, elastik modül değerleri ve çekme dayanımlarında artışların olduğu da gözlenmiştir. Çalışmada yapılan DSC ve FTIR analizlerinin sonucunda, alaşımların termogram ve spektrumlarının saf örneklere ait değerlerin toplamı olduğu anlaşılmış ve bunun da düşük uyum derecesinin bir göstergesi olduğu yorumuna varılmıştır [12].

Meziane O ve arkadaşları kaolinin tabakaları arasına amonyum tuzu yerleştirerek elde ettikleri malzemeyi PP içine katarak bir çalışma yapmışlardır. PP/kaolin karışımı eriyik karıştırma ile hazırlanmıştır. Modifiye kilin hazırlanan kompozitlerin özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. XRD sonuçları, amonyum tuzu ile yapılan işlemin kilin başlangıç durumuna geri dönmesine neden olduğunu göstermiştir. TGA termogramları kompozitlerin termal bozunmasında bir artışa işaret ederken, DSC sonuçları, matriste kil varlığında kristalleşme sıcaklığının ve erime noktasının azaldığını göstermiştir. Kaolin katkısı hem kristalleşme hızını hem de kristalizasyon sıcaklığı artırmıştır. Buna karşın oluşan kristal yapılarını ve stabilitesini etkilememiştir. Katkının genelde amorf bölgede bulunduğu tespiti yapılmıştır. Erime entalpisinde büyük bir değişime neden olmamıştır [13].

Guessoum M ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da Meziane O ve arkadaşlarının çalışmasına benzer katkı ve sonuçlar elde edilmiştir. Kaolin katkısının PP'nin termal ve mekanik özellikleri ile bozunma davranışı üzerindeki etkileri, mekanik testler, DSC ve TGA analizleri ile incelenmiştir. Dolgu maddesi/matrisin zayıf etkileşimleri, önce üre ile amodifikasyon, ardından bir amonyum tuzu ve bir silan bağlama maddesi ile yüzey işlemi kullanılarak güçlendirilmiştir. XRD sonuçları, 10.7 °A d-değerindeki tepe noktasının üre/kaolin kompleksinde arttığını, ancak amonyum tuzu ile yapılan işlemin kilin başlangıç durumuna geri dönmesine neden olduğunu göstermiştir. DSC sonuçları, kaolin içeriğinin bir fonksiyonu olarak kristalleşme sıcaklığında azalma gösterirken, kompozitlerin mekanik özellikleri önemli farklılıklar sergilemiştir. Katkının kristal yapılarında ve erime entalpilerinde büyük bir değişime neden olmadığı sonucuna varmışlardır. TGA termogramlarından kaolinin PP'nin termal kararlılığını geliştirdiği belirlenmiştir [14].

Makromoleküllerin artan uzunlukları hareketliliklerini azaltır ve kristalitlerin oluşmasını zorlaştırır. Bu nedenle, polimerdeki kristalin amorf malzemeye oranı, moleküler ağırlık arttıkça azalır. Bu azalan bir yoğunluğa neden olur, çünkü moleküllerin kristal bir düzenlemesi, en büyük paketleme yoğunluğunun durumunu temsil eder. Ayrıca, makromoleküller arasında etki eden ikincil kuvvetleri kristal halde en etkili olduğundan, artan moleküler ağırlığın bir sonucu olarak polimerdeki kristal faz miktarındaki bir azalma, elastik modülün azalmasına ve aşınmanın azalmasına yol açar [15]. Polimer erime entalpisi kristal bölgeler ile ilgili olup kristalinite oranına bağlı olarak değişmektedir. Kristalinite oranı artıkça erime oranı

da artmaktadır. Moleküler ağırlık artışı kristalinite oran artışını etkilemesine rağmen, bu değişimin ticari olarak üretilen PP ve PE'de düşük seviyede olmasından dolayı molekül ağırlık değişiminin polimer karışımlarının erime entalpisi bazında tespitinde etkisinin düşük olduğu düşünülmektedir. Çünkü literatürün 54. Sayfasındaki şekil 3.23'teki grafikten moleküler ağırlık değişiminin kristalinite oranına etkisinin düşük olduğu görülmektedir.

Fatou J.G ve arkadaşları, düşük molekül ağırlıklarında kristalleşme entalpi piklerinin geniş oluştuğu, yüksek molekül ağırlık durumunda daha dar bir soğuk kristalleşme entalpisinin oluştuğunu bildirmişlerdir. 12.500- 47.000 molekül ağırlığı arasında molekül ağırlık değişiminin soğuk kristalleşme davranışına ve pik enerjisine etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Molekül ağırlıkları arttıkça erime sıcaklığının arttığı bilgisi verilmiştir. Molekül ağırlığın artmasıyla kristal büyüklüklerin varyasyonunun düştüğü bu nedenle soğuk kristalleşme entalpi pikinin daha dar oluştuğu belirtilmiştir. Molekül ağırlığının erime entalpisine etkisine yönelik bilgi verilmemiştir [16].

1.3 Hipotez

DSC cihazı kullanılarak PP/PE karışımdan oluşan polimer malzemenin kompozisyon belirlenmesine yönelik miktarsal analizi yapılabilir ve bu analiz için yeni bir metot oluşturulabilir.

2. KANTİTATİF KİMYASAL ANALİZLER

2.1 TS EN ISO 1833 Standardı

Standart serisi halinde olan TS EN ISO 1833 standartların farklı bölümlerinde tarif edilen yöntemler genelde, her bir bileşenin seçici çözeltisini esas almaktadır. Bileşen uzaklaştırıldıktan sonra çözülmeden kalan diğer bileşen tartılır ve çözülen bileşenin oranı kütle kaybından hesaplanır. Bu seri TS EN ISO 1833-1, TS EN ISO 1833-2 standartları ile başlayıp TS EN ISO 1833-29 standardına kadar devam etmektedir. TS EN ISO 1833-1 standardı bütün elyaf karışımlarının analizleri için ortak olan bilgileri verir. Ayrıca ikili elyaf karışımlarındaki hesaplama formülasyonlarını içerir. TS EN ISO 1833-2 standardı ise üçlü elyaf karışımlarındaki yöntemleri ve hesaplama formüllerini içerir. Polietilen ve polipropilen karışımı (siklohekzanon kullanılan yöntem) kantitatif analizi için TS EN ISO 1833-23 standardı kullanılır. Ancak henüz bu standart yayınlanmamıştır [4-6].

2.1.1 Polipropilen ve polietilen nem içeriği

Nem tekstil düzeylerinde ve özellikle tekstil liflerinde önemli bir parametredir özellikle doğal liflerde nem alışverişi yüksektir sentetik liflerde nem alışverişi çok azdır ya da kısmi olarak görülebilir. Miktarsal elyaf analizleri kuru ağırlık olarak ölçümler alınarak ya da şartlandırılmış ortamda ölçümler alınarak yapılır. Kuru ağırlık üzerinden elyaf analizleri yapıldığında liflerin ticari nem değerleri test sonrası eklenir. Ticari nem oranları TSE 5571-4 ISO/TR 6741-4 standardı içerisinde belirtilmiştir [17]. TS EN ISO 1833-1 standardına göre elyaf analizleri kuru kütle baz alınarak yapılır. Çeşitli elyafların 20°C sıcaklık ve %65 nisbi nem ortamında ticari nem yüzdeleri ve nem faktörleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Hem PE hem de PP Çizelge 2.1'de görüldüğü gibi ticari nem içeriği %0'dır [18]. Bünyesine nem almadığı için oran belirlenmesi analizinde nem içerikleri dikkate alınmayabilir. Nemin etkisi miktarsal analizde "0" olduğu için PP/PE kompozisyon analizinde ticari nem içeren malzemelerden farklılık arz etmektedir. Analiz sonucuna ticari nem etkisi yansıtılmamaktadır.

Çizelge 2.1 : Çeşitli elyafların ticari nem yüzdeleri ve nem faktörleri.

Elyaf	Nem alma yüzdesi %	Nem faktörü
Pamuk (ham ve kasarlı)	8.0	1.08
Pamuk (merserize)	11.0	1.11
Keten (ham)	10.0	1.10
Keten (kasarlı ve flok)	8.5	1.08
Kenevir (ham)	11.0	1.11
Jüt	12.5	1.12
Rami	7.5	1.07
Yün	14.5	1.14
Tabii ipek (ham)	10.5	1.10
Tabii ipek (pişmiş)	9.5	1.09
Viskoz elyafı	13.5	1.13
Modal	12.5	1.12
Bakır ipeği	12.5	1.12
Triasetat	4.0	1.04
Kazein elyafı	14.0	1.14
Alginat elyafı	20.5	1.20
Polivinilklorür	0	1.00
Poliamid	4.0	1.04
Poliakrilonitril	1.0	1.01
Poliester	0.5	1.005
Polietilen	0	1.00
Polipropilen	0	1.00

2.1.2 Kimyasal çözücünün TS EN ISO 1833-1 standardına göre çözünmeyen bileşene etkisi

TS EN ISO 1833-1 standart içerisinde geçen ve ISO 1833 seri standartların farklı bölümlerinde tarif edilen yöntemler, kompozisyon içerisindeki seçilen çözücüye dayanır. Bu karışımlarda, çözücü ile uzaklaştırılan bileşen ve daha sonra çözünmeyen bileşen tartılır ve çözünen bileşenin oranı kütle kaybına göre hesaplanır. Bir karışımda çözünmeyen bileşen olarak alınan ancak çözmek için kullanılan reaktifle kısmen çözülme olabilmektedir. Standart seriler kontrol edilerek mümkünse çözünmeyen elyaf üzerinde hiç etkisi olmayan ya da çok az etkisi olan reaktifler seçilir. Kimyasal analiz sırasında çözünmeyen bileşende kütle kaybı olduğu biliniyorsa, verilen düzeltme faktörü kullanılarak sonuçta düzeltme yapılmalıdır. Bu düzeltme faktörleri, laboratuvarlar tarafından test öncesi hazırlıklar, analiz yönteminde belirtilen uygun reaktif seçilmesi ve son tartıma kadar yapılan süreçlerde elde edilmiştir.

Bu düzeltme faktörleri sadece bozunmamış elyafa uygulanır ve işlem sırasında bozunmuş elyaf için farklı düzeltme faktörleri gerekebilir. Düzeltme faktörü kimyasal analiz esnasında kütle kaybı olduğu biliniyorsa mutlaka eklenmelidir. TS EN ISO 1833 standart serileri içerisinde geçen çözücülerin hangi elyafa ne kadar zarar verebileceğine yönelik düzeltme faktörleri (d) verilmiştir. Çözücülerin elyaflara zarar verip vermediğini anlamak için analiz öncesi kompozisyon içerisindeki tüm elyafların tanımlanmış olmalıdır. [4].

2.1.3 Kantitatif kimyasal analizde kullanılan ekipmanlar

Polimer miktarsal oranlarının belirlenmesi tamamen bir kantitatif kimyasal analizdir. Bu nedenle analizler sırasında birçok cihaz ve ekipman kullanmak gereklidir. Bunların başlıcaları; lifsi maddeleri uzaklaştırmak için ekstraksiyon cihazı, tartım kapları, saklama kapları, vakumlu balon, erlen, filtre kağıtları, silika jel içeren desikatör, numunelerin kuru tartımlarını alabilmek için etüv (105 ± 3°C) ve analitik hassas terazidir [4].

2.1.4 TS EN ISO 1833-1'de kantitatif kimyasal analiz süreci

Kantitatif kimyasal analizler kuru kütle olarak yapıldığından test edilecek numunenin kondisyonlanmasına gerek yoktur. Elyaf olmayan maddeler uzaklaştırıldıktan sonra test numunesinden 1 gram ağırlığında üç adet test örneği hazırlanır. Tartım kabına konulan numuneler etüvde sabit kütleye gelene kadar kurutma işlemine devam edilir. Sabit tartıma getirme işlemi en az 4 saat olmak üzere en fazla 16 saat havalandırmalı bir etüv (105 ± 3) °C'de gerçekleştirilir. Sabit tartıma gelen numuneler etüvden alınarak soğutma işlemi için desikatöre alınır. Desikatörde soğuma gerçekleşene kadar en az 2 saat bekletilir. Soğuması tamamlanan numunenin tartımı için 0,0002 gram hassasiyetli terazi kullanılır. Numunenin kesilmesinden tartım alıncaya kadar yapılan işlemler çıplak el ile yapılmayıp eldiven kullanılmalıdır.

Tartılan test örnekleri uygun erlenler içerisine konulur, seri standartların ilgili kısmında geçen miktar ve konsantrasyonda çözücü eklenir. Su ısıtmalı çalkalayıcı ve/veya sadece ısıtmalı su banyosunda erlenler ilgili standartta geçen süre ve sıcaklıkta çözme işlemi yapılır. Süzme işlemini yapmak için huni kullanılır. Çözücüde çözünmeyen kısım etüvde 105°C'de kurutulur. Soğutma işlemi için desikatörde bekletilir ve tartımı alınır.

1.tartıma numune kuru kütlesi,

2.tartıma çözünmeden kalan kuru kütle denir.

Çözünmeden kalan bileşenin yüzdesi Formül 2.1'e göre hesaplanır [4].

$$P = (100 \times m_1 \times d) / m_0 \quad (2.1)$$

P: Temiz, kuru çözünmeyen bileşen yüzdesi

m_0: Numunenin kuru kütlesi

m_1: Kalıntının kuru kütlesi

d: Düzeltme faktörü

Çizelge 2.1'de verildiği gibi elyaflar farklı miktarlarda nem içerirler. Testin yapılışı kuru ağırlık üzerinden gidilerek yapıldığından ölçüm sonrası ticari nem miktarının sonuca eklenmesi büyük önem taşımaktadır. Ticari nem dahil hesaplama Formül 2.2'ye göre yapılmaktadır.

$$P_{1A} = \frac{100P_1(1+\frac{a_1+b_1}{100})}{P_1(1+\frac{a_1+b_1}{100})+(100-P_1)(1+\frac{a_2+b_2}{100})} \quad (2.2)$$

P_{1A} : Çözünmeyen bileşenin, ön işlem esnasındaki kütle kaybına ve kabul edilmiş higroskopik nem değerlerine göre düzeltilmiş yüzdesi,

P_1 : Temiz kuru çözünmeyen bileşenin hesaplanmış yüzdesi,

a_1 : Çözünmeyen bileşen için kabul edilmiş higroskopik nem yüzdesi,

a_2 : Çözünen bileşenin kabul edilmiş higroskopik nem yüzdesi

b_1 : Çözünmeyen bileşenin ön işlemden kaynaklanan kayıp yüzdesi,

b_2 : Çözünen bileşenin ön işlemden kaynaklanan kayıp yüzdesidir.

2.1.5 TS EN ISO 1833-23 standardına göre polietilen ve polipropilen polimer bileşenlerinin miktarsal analizi

PP/PE karışım oranlarındaki farklılık nihai ürünün fiziksel performansını ve ısıl davranışlarını değiştirmektedir. Bu nedenle ürünlerin karışım oranlarının tespiti önem arz etmektedir. Hali hazırda standart bir metodun olmaması bu tespiti zorlaştırmaktadır. Her ne kadar TS EN ISO 1833-23: Tekstil- Kantitatif kimyasal analiz- Bölüm 23: polietilen ve polipropilen karışımları (siklohekzanon kullanılan yöntem) isimli bir standart metot TS EN ISO 1833-1 metodunda belirtilmiş olsa da bu çalışma başladığında yayınlanmadığı ve Laboratuvar tarafından kullanılmadığı

görülmüştür. Dolayısıyla PP/PE kompozisyon analizinde kullanılacak standart bir metodun olmadığı literatür araştırma sonucu anlaşılmıştır. TS EN ISO 1833-23 metodu yayınlanmış olsa dahi diğer yaş kimyasal metotları gibi birçok zorlukları, kimyasal tüketimini, çevre kirliliği gibi yan etkileri oluşacaktır [6].

2.1.6 TS EN ISO 1833 Standartlarına göre kantitatif kimyasal analiz sürecinde yaşanan problemler

TS EN ISO 1833 standartlarına göre miktarsal analizlerin test süreci oldukça uzundur. Dolayısıyla test aşamalarında birçok zorluk ile karşı karşıya kalınmaktadır. Bu zorlu süreç teste numunelerin hazırlanmasından başlayarak, ön işlemlerde ardından testlerin yapılmasının her aşamasında görülmektedir. Tüm test süreci göz önüne alındığında testin sonlanması yaklaşık iki günü bulmaktadır. Bu süre test personelinin iş yükünü artırmaktadır. Süreçlerin uzun ve zor olmasının yanında kimyasal malzeme kaybı da oldukça fazla olmaktadır. Çok aşamalı test süreçleri olduğundan hata riskini artırmaktadır ayrıca hatalı bir yol izlendiğinde test sürecine tekrardan en baştan başlamak gerekmektedir.

2.2 Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)

DSC; bir numuneye ve bir referans malzemeye gelen ve bunlardan çıkan ısı akışı, numune ısıtılırken, soğutulurken veya sabit sıcaklıkta tutulurken sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Ölçüm sinyali, miliwat cinsinden numune tarafından emilen veya salınan enerjidir. Birçok farklı sektörde DSC cihazı kullanılmaktadır. Bunların başlıcaları termoset-termoplastik ürünler, tekstil, ambalaj, kimyasal malzemelerin analizinde kullanılır.

DSC, endotermik ve ekzotermik etkileri saptamanıza, pik alanlarını (geçiş ve reaksiyon entalpileri) ölçmenize, bir pik veya diğer etkileri karakterize eden sıcaklıkları belirlemenize ve özgül ısı kapasitesinin ölçümünde kullanılır. Endotermik fiziksel olaylar olarak erime, buharlaşma, süblimleşme örnek verilebilir. Adsorpsiyon ekzotermik, kristalin geçiş ise hem endotermik ve hem de ekzotermik olabilen birer fiziksel değişimlerdir. Endotermik (ısı emme) ve ekzotermik (ısı yayma) ısıl olaylar ile erime sıcaklığı ve entalpisi, ısı kapasitesi, camsı geçiş (yumuşama) ve malzeme reaksiyon özelliklerinin tespitinde kullanılır. DSC termogramı ısı akışını zaman ve sıcaklık ile ilişkilendirerek malzeme geçişlerini belirler.

Kalorimetre diğer yöntemler arasında özel bir yer tutar. Fiziksel ve kimyasal değişime uğrayan malzemelerin emilen ve salınan ısı miktarını ölçmek için kullanılır. Bu değişiklik ile malzemelerin iç enerjisi değişir. Entalpi (H) olarak bilinen bu iç enerji iki faz arasındaki entalpi değişiminin bir sonucudur. Entalpideki bu değişim Formül 2.3'teki gibi tanımlanır.

$$\Delta H = \int c_p \, . \, dT \qquad (2.3)$$

ΔH : Entalpi değişimi

c_p : Özgül ısı

dT : Birim zaman'dır.

DSC cihazı ile entalpi değişimi (ΔH) ölçülebilmektedir. Ölçülen entalpi, birim kütleyi katı fazdan sıvı faza çeviren ısı miktarı (J/g) olarak ifade edilir. Endotermik bir reaksiyon olan erime olayı DSC termogramında pik olarak görülür. Malzemeye verilen ısı miktarının, malzeme kütlesine bölünmesiyle entalpi değişimi bulunur. Entalpi değişim enerjisi termal eğride pikin altında kalan alanın ölçülmesiyle bulunur. Entalpi değişimi Formül 2.4'teki gibi bulunur;

$$\Delta H = Q/m \qquad (2.4)$$

ΔH : Entalpi değişimi

Q : Isı enerjisi

m : Kütle' dir [15,16].

Isı kapasitesi, polimer malzemenin endotermik (ısı emme) ve ekzotermik (ısı yayma) olayları ile değişir. Kristalin yapıda entalpiyi artıran olaylar endotermik olarak adlandırılır, bunlar yapının erimesi, camsı geçiş ve buharlaşma gibi termal geçişlerdir. Entalpiyi azaltan olaylar ekzotermik olarak adlandırılır, bunlar ise çapraz bağ oluşumu, kristalizasyon ve bozunma gibi termal geçişlerdir. Amorf yapıda bağların kopması ile camsı geçiş sıcaklığı geçekleşir bu olay ile cihazda pik oluşmaz, ısı kapasitesinde azalma meydana gelir.

Enerji formu olan ısı joule birimi ile ölçülür. Isı ve enerji birbirinden farklı kavramlardır. Bir joule (J); 1 Newton (N) kuvvetin, bir cismi kuvvet doğrultusunda 1 metre (m) hareket ettirmek için yapılan iş miktarıdır (gereken enerji). Mekanik özellikte olmasına rağmen Joule ısı enerji için uygun bir formdur. Saniyedeki Joule değişimine ısı akışı denmektedir.

Sıcaklık; belirli bir skalada ölçülen ısı derecesidir ve Santigrat (°C) skalası kullanılmaktadır.

Bir watt (W); 1 saniye (s) zamanda 1 Joule iş için harcanan güçtür. Isı akışı watt veya miliwatt olarak da ölçülür. 1 Miliwatt (mW) 1 watt'ın 1000'de biridir. Isı akışı numunenin ısınırken veya soğurken DSC tarafından ölçülen enerji akışıdır.

Bir kalori (cal); 1 gr suyun sıcaklığını 1°C arttırmak için gerekli olan ısı miktarıdır (1cal = 4,184 J) [19, 21].

Özgül ısı kapasitesi(c_p), 1 gr maddenin sıcaklığını sabit basınç altında 1°C arttırmak için gerekli olan enerji miktarıdır. Isı kapasitesini hesaplamak için ayrıntılı ekipmana ihtiyaç duyulduğundan, DSC cihazında bu değer yerine birm zamanda birim kütle başına ısı akışı hesaplanmaktadır. Eklenen ısı (Q), özgül ısı kapasitesiyle doğru orantılıdır. Orantı faktörü ise birimi v olan ısıtma hızıdır. Isı kapasitesi ile ısı akışı arasındaki ilişki Formül 2.7 ve Formül 2.8'de gösterildiği gibidir.

$$Q = c_p \times m \times \Delta T \tag{2.5}$$

$$Q/m = v. c_p \tag{2.6}$$

c_p : Özgül ısı kapasitesi
m : Malzeme kütlesi
Q : Eklenen ısı
ΔT : Sıcaklık değişimi
v : Isıtma hızı'dır.

Isıtma hızı ve kütle arasındaki ilişki Formül 2.6'da görülmektedir. Isı akışı (numuneye giren veya çıkan enerji akışı), sıcaklık ve/veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülür [22].

Erime pikinden kristalinite oranın hesaplanması malzeme için termogramda ki erime enerjisinin spesifik bir özellik olduğunu göstermektedir [23,24].

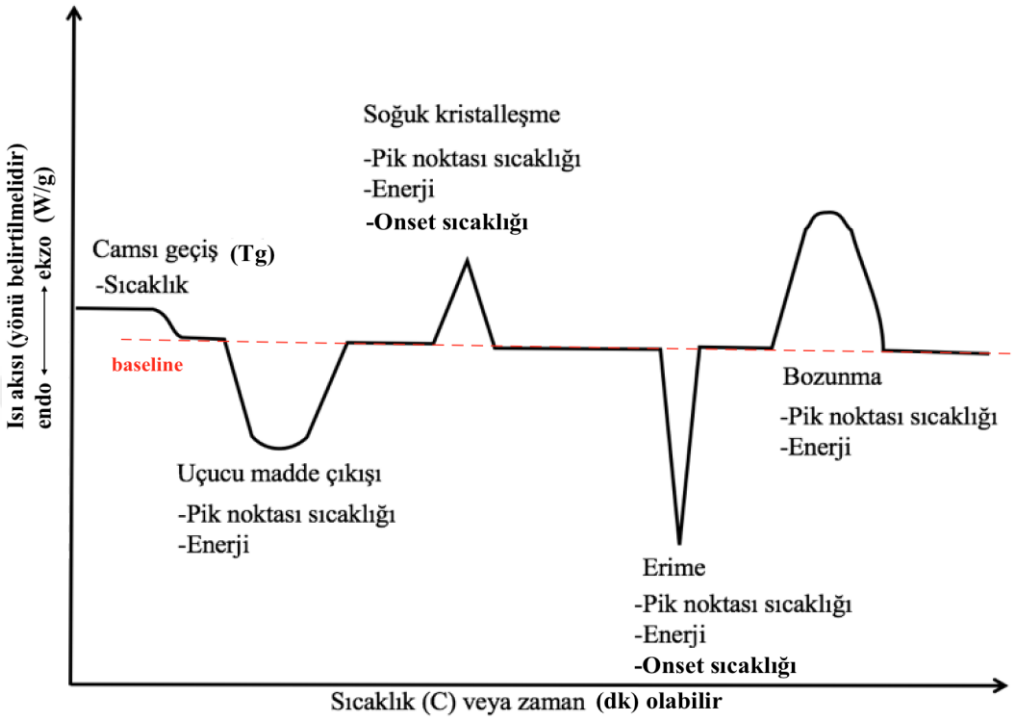
2.2.1 DSC ölçme prensibi

DSC cihazında numune ile referans malzeme arasında ısıl geçişleri ölçmek için iki farklı metot uygulanır;

1.Isı akışlı metot (Heat Flux)

2.Güç dengelemeli metot (Power Compensation)

Power compensation metodu malzemeye gelen ve giden ısı akışını ölçer, heat flux metodu ise örnek ile boş referans kabına verilen sıcaklık değişimini ölçer ve ısı akışını tayin etmek için cihaz hesaplamalar yapar [19]. Her iki metot sonucuna göre de Şekil 2.1'deki gibi bir termogram elde edilir.



Şekil 2.1: DSC cihazında ısıl olayların gösterimi [20].

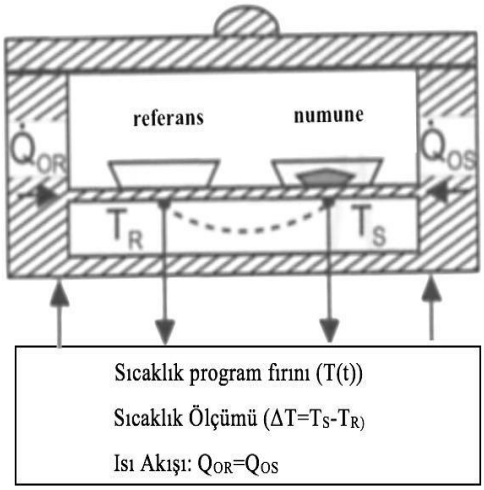
Cihaz yardımıyla ısı akışının (Q), baseline'a göre hesaplanması ile entalpideki değişim hesaplanır. Hiçbir reaksiyon veya geçiş gerçekleşmiyorsa eğri doğrusal görülür bu doğrusal kısma baseline denir. Hiçbir ısıl olay gerçekleşmediği başlangıç değeri sıfır olarak kabul edilir [20].

Çizelge 2.2'deki ısıl olaylar DSC termogramlarının analizi ölçülür [20].

Çizelge 2.2 : DSC'de ölçülebilen ısıl olaylar.

Durum	Endotermik	Ekzotermik
Faz Değişimi	X	X
Erime	X	-
Kristalleşme	-	X
Buharlaşma	X	-
Süblimasyon	X	-
Oksidasyon	-	X
Bozunma	X	X
Pre-curing (Reçineler)	-	X
Camsı geçiş	Baseline değişimi	
Cp değişimi	Baseline değişimi	

Heat Flux metodunda numune ve referans malzeme bir ısıtma kaynağından aynı oranda ısıtma ve soğutma yapılan bir fırından oluşur (Şekil 2.2). Tavalar arasında oluşan sıcaklık farkı kaydedilir ve bir güç farkına dönüştürülür. Bu güç farkı ısı akışındaki farkı verir. Eğer numune ve referans malzeme uygulanan metoda aynı tepkiyi verirse ısı akışı sabit kalır.



Şekil 2.2 : DSC cihazında Heat flux yönteminin gösterimi [22].

T_R : Referans malzeme sıcaklığı,

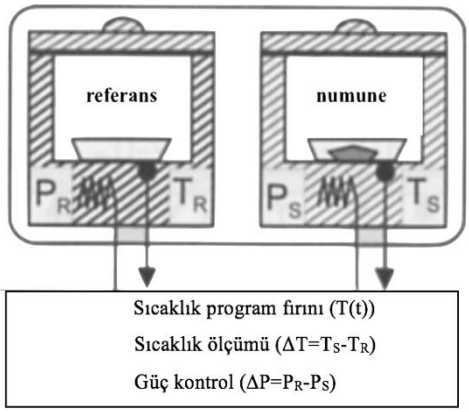
T_S : Numune sıcaklığı,

Q_{OR} : Fırından referans kabına olan ısı akışı,

Q_{OS} : Fırından numune kabına olan ısı akışı'dır.

Kullanım kolaylığı, gaz çıkışı olan numunelerde çalışma yapılsa dahi basit ölçüm yapabilmesi ve göreceli sağlamlığı gibi ısı akışlı DSC metodun avantajları vardır. Termogram da ısıtma eğrileri düzgün bir baseline verir ve camsı geçişler net bir şekilde ölçülür.

Power compensation metodunda numune ve referans malzeme ayrı ayrı ısıtılır. İki küçük ayrı fırından oluşan sistemde bağımsız termokupllar ile ölçüm alınır (Şekil 2.3). Isıtma ve soğutma esnasında iki fırın arasında sıcaklık farkı oluşması halinde numunedeki enerji değişimini kontrol etmek için numune haznesine enerji uygulanır ve fazla enerji uzaklaştırılır. Metodun sistemi ideal olarak her zaman 'termal boşluk' durumunda tutar. Termal güçteki fark (ΔP), referans termal güce (P_R) göre ısı akışındaki değişimdir (ΔQ).



Şekil 2.3 : DSC cihazında Power compensation yönteminin gösterimi [22].

T_R : Referans malzeme sıcaklığı,

T_S : Numune sıcaklığı,

P_R : Referans fırınının termal gücü,

P_S : Numune fırınının termal gücü' dür.

Hızlı reaksiyonları ölçmek için power compensation yöntemine sahip DSC kullanılabilir. Küçük fırınların düşük zaman sabitleri vardır. Reaksiyon hızlı olarak gerçekleştiğinden numune ile referans arasında sıcaklık farklar düşük olmaktadır [22].

Yavaş reaksiyon hızlarında (30°C/dk'ya kadar) ısı akışlı yöntemine sahip DSC kullanılır, çünkü ısıtma ve soğutma etkili olmaktadır. Hızlı reaksiyon hızlarında (500°C/dk'ya kadar) ısıtma ve soğutma esnasında enerji telafi özelliği bulunmaktadır.

Her iki yöntemde aynı sonuçları vermektedir, dolaysıyla iki yönteme de Diferansiyel Taramalı Kalorimetre denir [22].

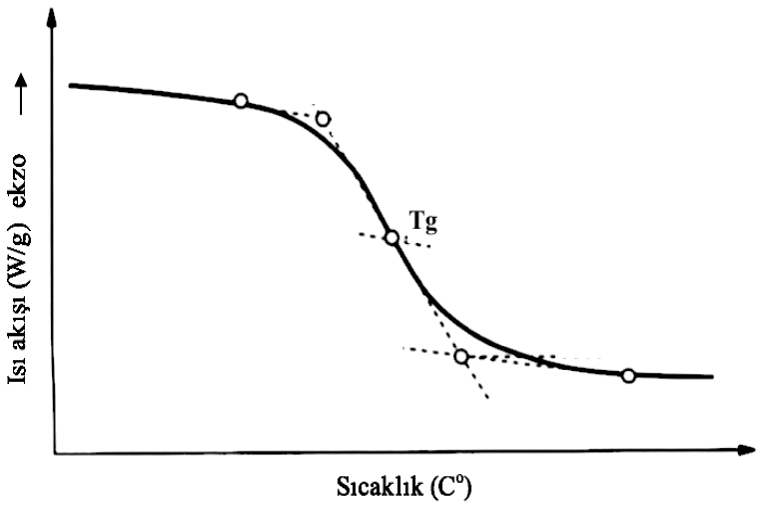
2.2.2 DSC termogramlarının değerlendirilmesi

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), polimerlerin ısınmaya tepkisini araştırmak için kullanılan bir tekniktir. Değişen sıcaklığa veya zamana karşı, kütle veya kütle yüzdesinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen eğriye termogram denir. Termogramın yorumlanabilmesi için aşağıda verilen kavramların bilinmesi gerekmektedir.

2.2.2.1 Camsı geçiş

Amorf polimerlerin veya yarı kristal termoplastiklerin amorf alanlarının camsı geçişleri, camsı veya enerji-elastik halden lastik veya entropi-elastik hal değişimini işaret eder. Zincir segmentlerinin hareketliliği camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üstünde oluşur. Termal hareketlilik (segment hareketi) oluşması nedeniyle kademeli olarak özgül ısı kapasitesinde (c_p) değişiklik oluşur. Entalpi ve hacim bakımından belli bir değişime uğrayan malzemenin bu geçişi gerçek faz geçişi değil bir rahatlama geçişidir. Geçişin olduğu bu sıcaklık aralığına camsı geçiş denir.

Endotermik bir tepkime sonrası tipik camsı geçişin gösterimi Şekil 2.4'te gösterilmektedir. Isı akışında (veya ısı kapasitesinde) kademeli bir değişiklik meydana gelir.



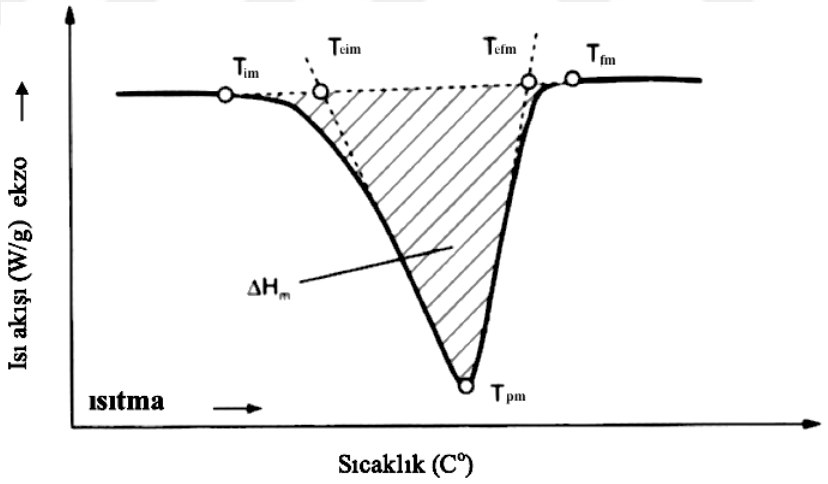
Şekil 2.4 : Camsı geçişin basamak şeklinde gösterimi [22].

Polimer bağlarındaki fiziksel kuvvetlerin yumuşamasını karakterize etmeye camsı geçiş sıcaklığı T_g, denir. Camsı geçiş kimyasal yapının polimer dallanması ve çapraz bağlanması değeri ile ilgilidir. Camsı geçiş polimerin morfolojisine bağlı iken, morfolojide polimere daha önce uygulanan termal olaylara bağlıdır. [22, 24].

2.2.2.2 Erime entalpisi

Termogramda erime piki altında kalan bölge, polimerin faz değişimi için gerekli olan enerji miktarını hesaplamak için kullanılır. Entalpi değişimi (ΔH) Joule/gram (J/g) cinsinden tanımlanır. Endotermik bir reaksiyon olan erime, enerji absorplar. Erime pik alanın belirlenip hesaplanması malzeme karakterizasyonu ve süreç iyileştirme açısından çok önemlidir. Hesaplanan pik alanı ayrıca kristalinite oranın hesaplanmasında da kullanılır. Alan hesaplanması, erime pikinin başlangıç sıcaklığı ile bittiği sıcaklık noktaları arasında baseline'ın işaretlemesi ile yapılır [19].

Maddenin katı halden sıvı hale geçişine erime denir. Bu geçişte kütle kaybı ve kimyasal bir değişim oluşmaz. Entalpi değişikliği endotermik olarak eşlik eder. DSC eğrisinde kullanılan terimleri ve erime entalpisi Şekil 2.5'te gösterilmektedir [22, 27].



Şekil 2.5 : Bir erime eğrisindeki karakteristik sıcaklıklar.

T_{im} : Erimenin ölçülebilir başlangıcı

T_{eim} : Başlangıç sıcaklığı

T_{pm} : Maksimum pik sıcaklığı

T_{efm} : Bitiş sıcaklığı

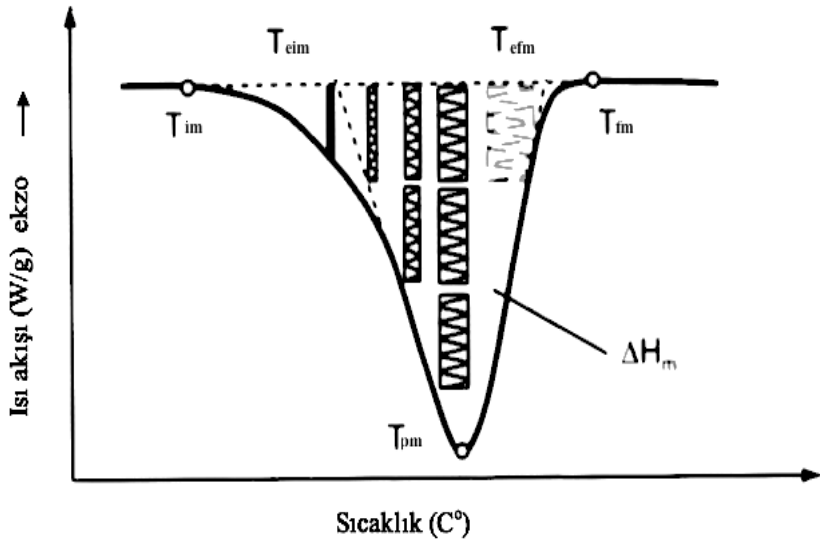
T_{fm} : Erimenin ölçülebilir bitiş noktası

ΔH_m : Absorblanan ısı miktarı (Entalpi değişimi)'dir.

Yarı kristalin malzemeler geniş bir aralıkta erime gerçekleştirir. Erime aralığı gibi camsı geçiş aralığı da malzemelerin yapısına göre farklılık gösterir.

Erime eğrisinin şekli, erime süreci ve elde edilen değerler malzemelerin ısıl geçmişi ve fiziksel geçmişi ile ilgilidir. Ayrıca erime olayı, ısıtma sırasında sıcaklık-zaman değişiminden etkilenir (ısıtma hızı vb.). Düşük ısıtma hızındaki taramalar, polimerde kristal yapıyı yeniden düzenleme ve yeniden kristalleştirmeyi veya her ikisini de oluşumunu etkiler.

Farklı katman kalınlıklarına sahip polimerler, yarı kristalin polimerleridir. Polimer yapısındaki buz düzensiz yapının erime eğrisi Şekil 2.6'da gösterilmektedir [22, 24]. Yapıdaki küçük kristaller daha erken erime gösterirken büyük kristaller daha yüksek sıcaklıklarda erimektedir. Pik aralığının geniş olması yapıdaki kristalin büyüklüklerinin fazla olmasıyla ilgilidir, bunun tersi de doğrudur [23].



Şekil 2.6 : Erime eğrisi ve semi-kristalinler için lamel kalınlık dağılımı [22].

DSC termogramında tespit edilebildiği ölçüde başlangıç sıcaklığında (T_{im}), ince veya daha az kusursuz olan kristalitlerin erimesi başlar. Kristalitlerin çoğunun eridiği sıcaklık erime pik sıcaklığıdır (T_{pm}). Tüm kristalitlerin tamamen erimiş ve kristalit düzenin yok olduğu sıcaklıkta erime bitiş sıcaklığıdır (T_{fm}). Bu sıcaklığa erime sıcaklığı (T_m) da denir. Başlangıç sıcaklığı, T_{im}'yi, bitiş sıcaklığı T_{fm} ile birleştiren baseline çizilir ve bu alandan entalpi değişimi (ΔH) hesaplanır. Bir numunenin entalpi değişimi erime durumunda mevcut kristalin bölgenin eritilmesi için gerekli olan enerji miktarıdır. [22, 24].

2.2.2.3 Kristalinite oranı

Yarı kristalin polimer malzemelerde görülen sertlik, kırılganlık, rijitlik veya modül, optik, sürünme veya soğuk akış vb. özelliklerinin birçoğu kristallik yüzdesi ile doğrudan orantılıdır.

Erime pik alanı kristalinite oranı belirlenmesi için hesaplanır. Erime (ΔH_m) ve soğuk kristallenme (ΔH_c) ısıları, pik altındaki alanlar toplanarak (J/g) belirlenir. Termal geçmişine bağlı olarak DSC tarama sırasında ekzotermik reaksiyon olan soğuk kristalizasyon piki gözlenebilir veya görülmez. Kristalinite yüzdesini hesaplamak için Formül 2. 7 kullanılarak;

$$\% \text{ Kristalinite} = [\Delta H_m - \Delta H_c] / \Delta H_m^o \text{ x } \% 100 \quad (2.7)$$

ΔH_m : Erime ısısı (J/g),

ΔH_c : Soğuk kristalizasyon ısısı (J/g),

ΔH_m° : Bu terim referans bir değerdir ve polimerin % 100 kristalin olması halinde erime ısısını temsil eder (J/g).

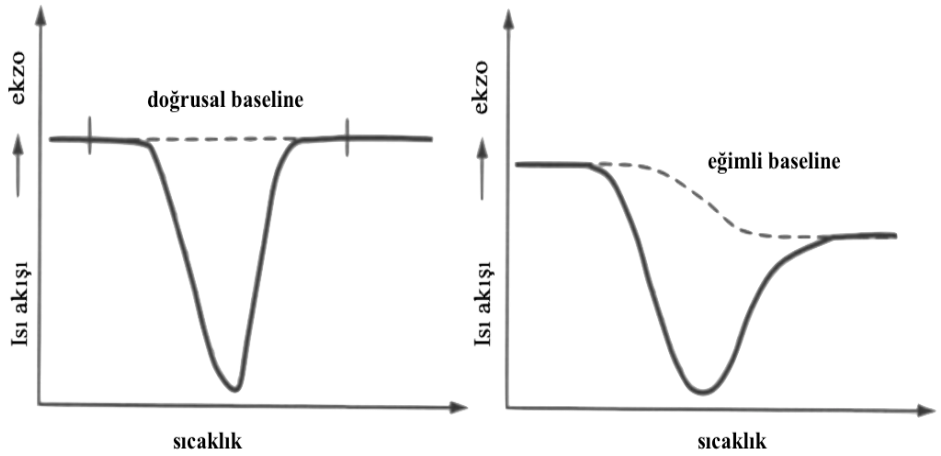
Çizelge 2.3 : Bazı polimerlerin %100 kristalin olması için erime entalpileri [25].

Polimer	ΔHm° (J/g)
Naylon 6	230,1
Naylon 6.6	255,8
PET	140,1
Polipropilen	207,1
Polietilen	293,6

2.2.2.4 Entalpi değerlendirmesi

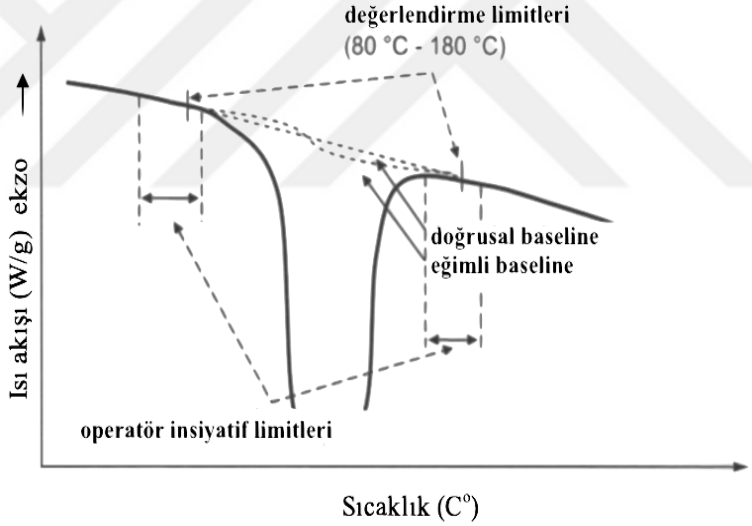
Termogram da oluşan değişimlerin analizini yaparken önce baseline düz bir çizgi çizdirilir. Erime ve kristalizasyon sırasında c_p'de bir değişiklik olsa da bu çizgi çizdirilir. Şekil 2.7'de termogramda çizdirilen iki baseline tipide gösterilmektedir. c_p değişiminde kimyasal reaksiyonlar olduğundan düz bir baseline çizilmesi için işaretleme yapılacak çok fazla nokta yoktur. Termoset malzemelerde çapraz bağlanma reaksiyonları oluşarak baseline kaymasına sebep olabilmektedir. Geçiş öncesi ve sonrası noktaları birleştirmek için tanjant eğimi ile belirgin olmayan noktalar çizdirilir.

Erime veya kristalizasyon eğrilerinin analizinde eğimli baseline çok kullanılmaz. Eğimli baseline daha çok organik (uçucu) maddelerin ya da kimyasal reaksiyonların buharlaşması termogramında kullanılırlar.



Şekil 2.7 : Entalpi değerlendirmesi için farklı baseline tiplerinin (doğrusal ve eğimli) gösterimi [22].

Sadece eğim farkı değil, Şekil 2.8'de görüldüğü gibi aynı zamanda baseline oluşturmak için çizilen teğetlerin belirlendiği sıcaklıklar da sonuçları değiştirebilmektedir.



Şekil 2.8 : Polipropilen malzemesi için doğrusal ve eğimli baseline çizgileri gösterimi [22].

Her iki baseline çiziminde erime tepe sıcaklığına (T_{pm}) etkisi olmamaktadır. Ölçüm tekniği de karşılaştırılabilir niteliktedir. Deneysel olarak belirlenen ΔH_m değeri, çizdirilen baseline'a doğrudan bağlıdır. Termogram üzerindeki eğri ideal olarak çizilmemişse aynı ölçüm üzerinden %30'a kadar entalpi farklılığı görülebilir [22, 24].

2.2.3 DSC çalışmasını etkileyen faktörler

DSC cihazı çalışırken analiz sonuçlarını etkileyecek parametrelere dikkat edilmesi gerekmektedir. Bu parametreler kontrol edilmezse tekrarlanamayan test sonuçları elde edilir. Doğru ve tekrarlı sonuçların alınabilmesi için aşağıdaki parametreler kontrol edilmelidir. Bunlar;

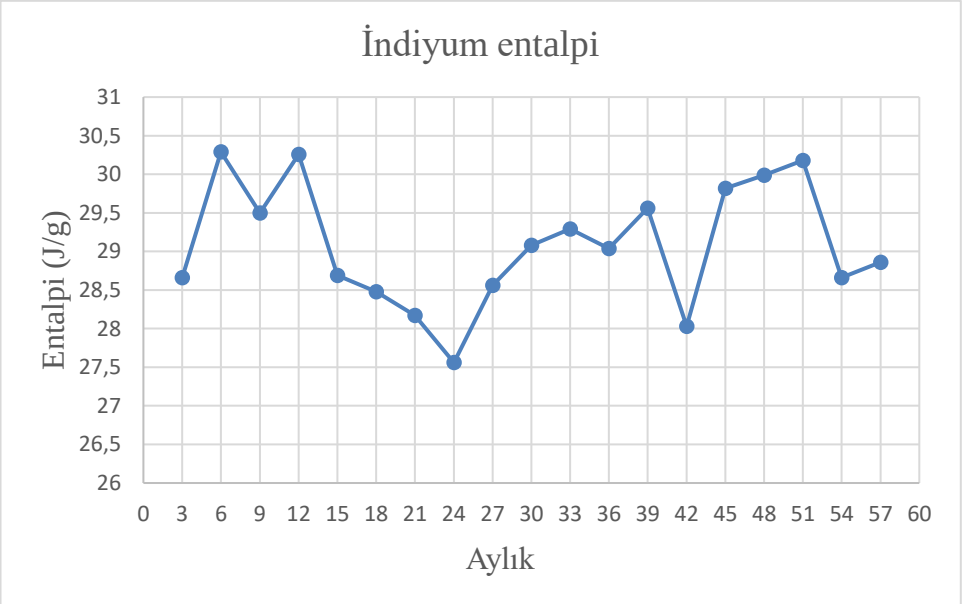
-Cihaz test ünitesinin temiz olması
-Soğutucu ünitesinin olması
-Kalibrasyonun zamanında ve doğru yapılması
-Test örneklerine uygun numune kabının seçilmesi
-Test örneği boyutu
-Test örneğinin hazırlanıp kapsüllenme aşaması
-Test örneğine uygun sıcaklık aralığın seçilmesi
-Sıcaklık artışının veya soğutma hızının doğru seçilmesi
-Gaz akış hızı [19, 20].

2.2.3.1 Cihaz kalibrasyonunu kontrol etme

Analitik cihazlar distribütör firmaları tarafından yıllık veya altı aylık sürede bakım ve kalibrasyonları yapılmaktadır. Bunun haricindeki zamanda da cihazın doğru şekilde çalışıp çalışmadığı kontrol etmek için ara doğrulamalar yapılmalıdır. TS EN ISO 11357 standardı içerisinde geçen referans malzemelerin biri veya birkaçı ile bu ara doğrulama yapılmalıdır. Standart içerisinde geçen ve en çok kullanılan referans malzeme indiyumdur. Erime sıcaklığı 156°C'de olan indiyum referansı ile doğrulama yapılır. Doğrulama için referans indiyum standart içinde geçen miktarda hazırlanır ve tarama hızı da yine standarda göre seçilir. Bu doğrulama çalışması laboratuvar uzmanın belirlemesi ile düzenli aralıklarda yapılır. Butekom laboratuvarındaki DSC cihazının yeni olması ve yıllık kalibrasyonlardaki sapmanın düşük olması sebebiyle üç aylık periyotlarda doğrulama yapılmaktadır.

Doğrulama sonrası termogramdan erime sıcaklığı ve entalpisi analiz edilir. Elde edilen değerler cihaza girilerek referans malzemenin olması gereken sınırlar içerisinde olup olmadığı kontrol edilir. Cihaza girilen değerler yazılımı sayesinde otomatik olarak düzeltme yapılır [19, 26].

Şekil 2.9'da indiyum referans değerinin üç aylık periyotlarda entalpi ve sıcaklık değerlerinin değişimi görülmektedir. Entalpi ve sıcaklık değerleri farklı sürelerde değiştiği gibi cihazlar arasında da değişim gösterebilir.



(a)



(b)

Şekil 2.9 : İndiyumun 3 aylık süre ile yapılan entalpi (a) ve erime sıcaklık (b) değerleri.

2.2.3.2 Numune boyutu ve numune hazırlama

En iyi sonucu almak için numune miktarı ve numune hazırlık aşamalarının her birinin aynı olması tekrarlı çalışmalarda çok önemlidir. TS EN ISO 11357-1 standardına göre numune tabanını kaplamalı ve ağırlığı 4 mg'dan ağır olmalıdır. [28].

Test edilecek numuneler farklı fiziksel formlarda olabilir; bunlar ince-kalın filmler, tozlar, kompozit parça, granül, parçacık veya sıvılardır. Numune hazırlama aparatının kötü seçilmesiyle yapısını değiştirebileceğinden numune hazırlık aşaması çok önem arz etmektedir. Örnek olarak kesme işlemi, polimer yapısını değiştiren kesme esnasında sürtünme meydana getiren ve mekanik enerjiyi ısı enerjisine çeviren bir kesici kullanımı söz konusudur. DSC için numune hazırlaması en kolay tozlar ve sıvılardır çünkü mekanik etkiye maruz kalma söz konusu değildir. Film numuneleri için temiz bir kağıt delici, makas, bıçak veya falçata kullanılabilir. Fiziksel durumu sert olan kompozit tabaka malzemesinde örnek hazırlamak için makas, falçata ve bıçak ile kullanılır. Bu aletler ile sürtünme meydana geleceği için malzemeye zarar verebilecek ısı üretir. Sürtünmeden ısı üretimini engellemek için numuneyle reaksiyona girmemesi için su bazlı bir soğutucu kullanılabilir. Tozdan daha büyük olan parçacıklar ve peletler düzensiz örneklerdir. Bu numunelerde en iyi numune hazırlama yolu falçata yardımıyla küçük parçalar haline getirmektir. Numunenin düzenli ısıtılması için küçük parçalar halinde olması çok önemlidir. Cihaza büyük parçalar halinde konma durumu olursa düzenli ısınma için daha yavaş tarama hızı seçilmelidir. Köpük numunelerin düşük yoğunluklarından dolayı numune hazırlama biraz zor olabilir. Bu durumda büyük hacimli numune kabı ve sıkıştırma için cımbız vb. kullanılmalıdır. Mekanik etki ile malzeme özellikleri değişeceğinden sıkıştırma esnasında köpüğün ezilmesi önlemelidir [19, 24].

2.2.3.3 Numune kabı ve sıkıştırma aparat seçimi

Cihazın çalışması esnasında sıcaklık artışı ile numunenin üniteyi kirletmesi söz konusudur. Kirletmesini engellemek için alüminyum metal kap içerisine sıkıştırılır. Bu sıkıştırma ile numunenin tutulması sağlanmış olur. Sıkıştırma kalorimetre cihazının numuneyi ısıtma esnasında ısı transferini artırır. Test edilecek numuneye göre kap seçimi ve sıkıştırma aparatları farklılık gösterir. Çalışma sıcaklığına ve test örneğine göre numune kap seçimi değişkenlik gösterir. Sıkıştırıcıların ve numune kapların kategorileri şunlardır;

-Standart tip olan alüminyum, platin vb. numune kapları ve sıkıştırıcılar

-Özel kaplar

-Fotokalorimetrik kaplar

-Uçucu örnek (hermetic) numune kapları ve sıkıştırıcılar

-Buhar basıncı numune kapları ve sıkıştırıcılar

-Büyük hacimli paslanmaz çelik numune kapları ve sıkıştırıcılar

-Yeniden kullanılabilir yüksek basınçlı kapsüller ve sızdırmazlık elemanları

-Otomatik örnek alma sistemi numune kapları ve üniversal sıkıştırıcılar [19, 24].

2.2.3.4 Kullanılan inert gaz

Saf bir gaz yardımıyla cihazın test ünitesi kontrol edilir. DSC cihazında kullanılan bu gaz kuru, saf (%99,9) ve gaz akışının 20-100 ml/dk arasında değişebiliyor olmalıdır. -120°C ile 750°C arası çalışmalarda en sık azot gazı kullanılır. Termal analizlerde 20 ila 100 ml/dk arasında bir hız seçilir [19].

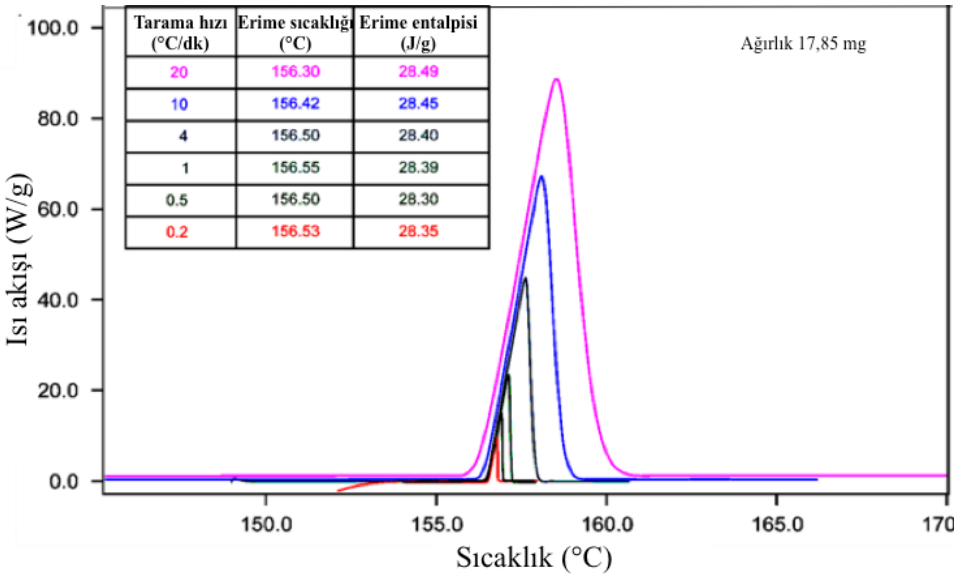
2.2.3.5 Soğutucular

DSC analizlerinde hangi sıcaklık aralığında çalışılırsa çalışılsın mutlaka soğutucu ünitesi kullanılır. Soğutucu ünitenin kullanımı ortam sıcaklığına bağlı değildir. Soğutucu kullanımı çalışılan aralıkta dengeyi sağlamak içindir. DSC cihazlarında -120°C'ye kadar çalışma sıcaklığı sağlayan ticari soğutucular (intercooler) bulunur. Bu sıcaklığın daha da altında çalışılmak istenirse sıvı azot kullanılmaktadır [19].

2.2.3.6 Termal eğriye tarama oranının ve numune boyutunun etkileri

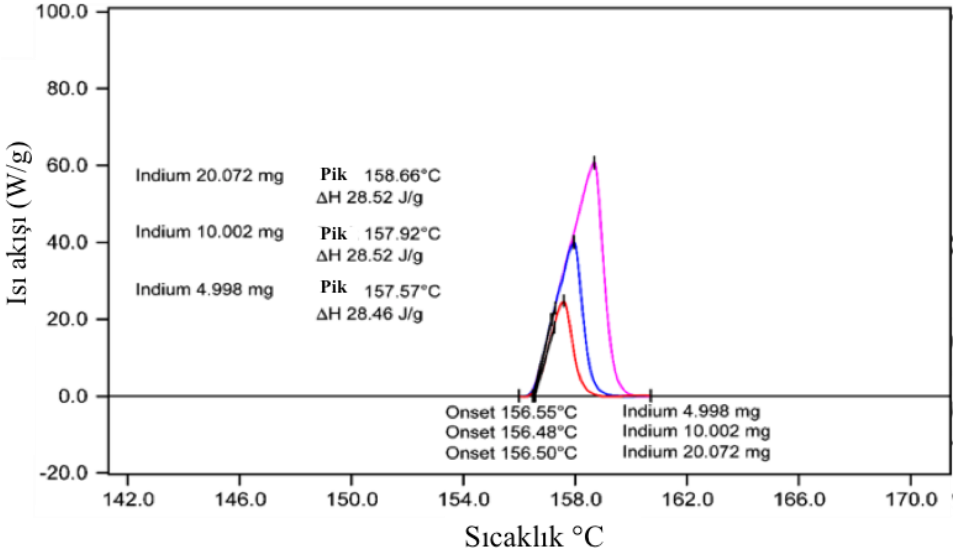
Test örneğine uygun numune kabı seçimi sonrası dikkat edilmesi gereken diğer değişkenler; örnek miktarı ve tarama hızının oranıdır.

Tarama hızının yavaş olması keskin ve iyi bir çözünürlüğe sahip baseline eğrisi almamızı sağlar. Yavaş olarak seçilen tarama hızı, sıcaklığı birbirine yakın olan bileşenleri ayırmak için kullanılır. 5°C/dk veya daha düşük sıcaklıkta çalışmalar yavaş tarama oranı olarak isimlendirilir. Tarama hızının, hızlı olması halinde geniş bir pik aralığı ve zayıf baseline çözünürlüğünde eğri almamızı sağlar (Şekil 2.10). Hızlı sonuç almak ve hassas olmayan çalışmalarda kullanılır. 10°C/dk veya daha hızlı tarama oranı camsı geçiş sıcaklığını bulmak için kullanılır [19].



Şekil 2.10 : Tarama hızı etkisi [23].

Yavaş tarama hızı ile numune boyutunun küçük olması ısıl olaylarda karşılaştırılabilir bir termogram sağlar. Numune boyutunun küçük olması keskin ve iyi bir çözünürlüğe sahip baseline eğrisi almamızı sağlar (Şekil 2.11). Sıcaklığı birbirine yakın olan bileşenleri ayırmak için kullanılır. Hızlı tarama ile numune boyutunun büyük olması karşılaştırılabilir bir termogram sağlar. Numune boyutunun büyük olması halinde geniş bir pik aralığı ve zayıf baseline çözünürlüğünde eğri almamızı sağlar. Camsı geçiş sıcaklığın analizinde numune boyutunun büyük olması tercih edilir [19].



Şekil 2.11 : Numune miktarı etkisi [20].

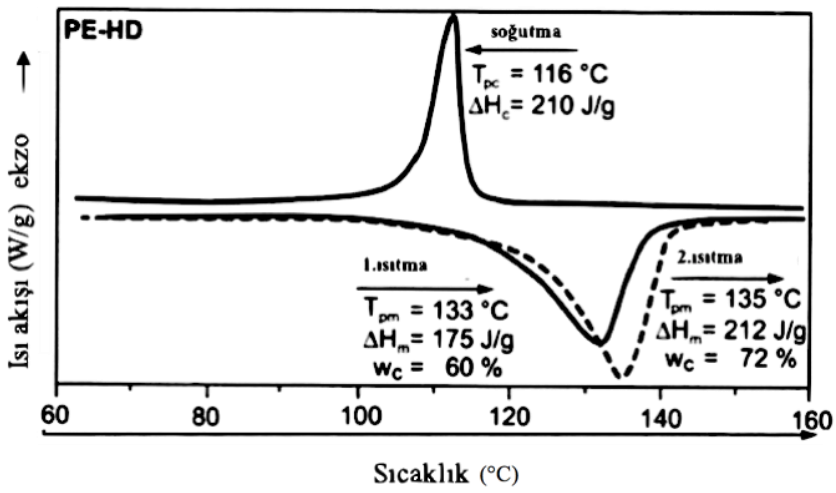
Numune miktarının artması ile miktara bağlı erime eğrisinin değişimi Şekil 2.11'de gösterilmektedir. Numune miktarının artması ile pik alanı da artmıştır. Ancak erimenin

oluşması için harcanan enerji de artmaktadır. Dolayısıyla pik alanı artarken enerji de arttığından entalpi değişimi (ΔH) sabit kalmaktadır. ΔH değeri her ölçümde aynı bulunur.

2.2.3.7 Termal tarihçe etkileri

Termal analizler eski tarihlerden itibaren kullanılan bir analitik metottur. Çünkü polimerlere uygulanan ısıl olay malzemenin geçmişi hakkında bilgi verir. Isıl olaylar polimerleri etkiler ve bu ısıl olaylara göre kullanımı şekillenir. Dolayısıyla laboratuvarda ilk kontrol edilmesi gereken ısıl geçmişidir. Erimesi, kristalleşmesi ve camsı geçiş sıcaklık değerleri malzemenin ısı geçmişinden etkilenir. Polimerlerde sıcaklık değişikliği ile termal gerilme meydana gelir ve bu gerilme sonuçları bilinmemektedir. Polimerlerin özellikleri karşılaştırılması için kontrollü bir termal geçiş her bir malzemeye doğru bir şekilde uygulanmalıdır. Isı geçmişini kontrollü hale getirmek için malzeme erime sıcaklığının üzerine çıkana kadar ısıtılır ve bu sıcaklıkta birkaç dakika tutulur. Bu işlem ile ısı geçmişi silinmiş olur ancak bu sıcaklıklarda malzemede buharlaşma ve çözünme olup olmadığı kontrol edilir. Erime sıcaklığının 10°C kadar üzerine çıkıp bu sıcaklıkta 5-10 dakika beklemek yeterli olur. Karşılaştırma yapılacak her numuneye ısıtma-bekleme-soğutma-bekleme-ısıtma işlemlerinin aynı uygulanması gerekmektedir.

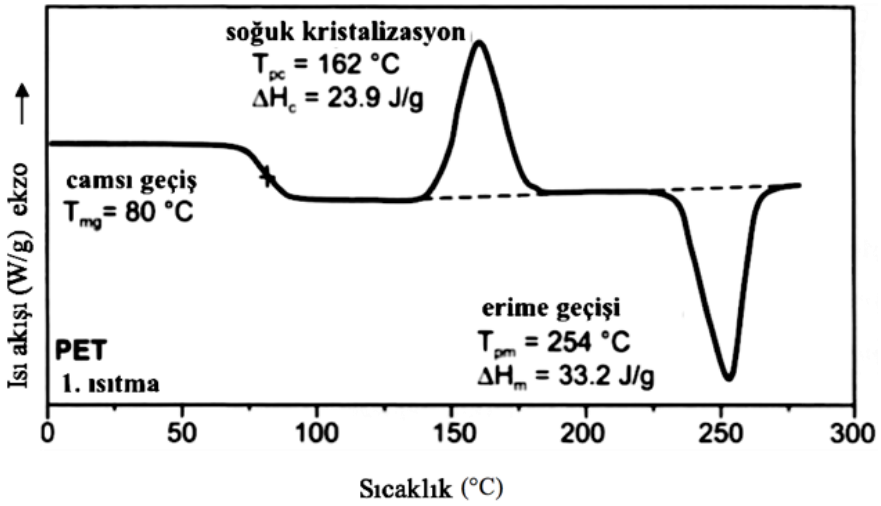
İlk ısıtmalar kendi aralarında ikinci ısıtmalar ise yine kendi aralarında karşılaştırma yapılmalıdır [22]. DSC ölçümünde ilk ısıtma termal ve mekanik ısı geçmişi ile ilgilidir. İkinci ısıtma ise malzemeleri karşılaştırma yaparak özellikleri belirlemek için kullanılır.



Şekil 2.12 : Yüksek yoğunluklu Polietilen (HDPE) numunesinin ısıtma-soğutma-ısıtma termogramı.

Oda sıcaklığından başlayıp 10°C/dk hızla 200°C'ye yükselen HDPE'nin ısıtma taraması Şekil 2.12'de gösterilmektedir. Örnek ortam sıcaklığına kadar 10°C/dk hızında kontrollü olarak soğutma yapılır. Daha sonra örnek tekrar 200°C'ye kadar ısıtılır. İki ısıtma eğrisi ve soğutma eğrisindeki pik sıcaklık ve entalpi değerleri analiz edilir. İkinci ısıtma daha yüksek tepe noktası sıcaklığına ve daha yüksek erime ısısına ulaşır. Dolayısıyla 1.ısıtma eğrisinden daha büyük kristalinite göstermektedir. 2.ısıtma eğrisinin erime sıcaklığı (ΔH_m), kabaca soğutma eğrisinden gelen kristalleşme entalpisine (ΔH_c) karşılık gelir ve 1. erime ısısından yaklaşık %20 daha yüksektir. Bu, işlem sırasında soğutma oranının DSC deneyinden daha yüksek olduğunu göstermektedir [22].

Isıtma sırasında meydana gelen soğuk kristalizasyon malzeme hakkında ilave kanıtlar sağlar. Bu etkiyi iyi gösteren polimere örnek olarak PET'i verebiliriz. Kristalleşmeyi büyük oranda bastıran bir proses olan, eriyikten T_g'nin altına hızla soğutulan bir numunenin 1. ısıtma eğrisi Şekil 2.13'te verilmiştir. Sonuç, gibi saydam, ağırlıklı olarak amorf bir malzemedir. Camsı geçiş sıcaklığı yarı kristalin termoplastiklerde 1.ısıtma eğrisinde görülür. 140°C'den itibaren, soğuk kristalizasyon (ΔH_c=23,9 J/g), segment hareketliliğinin daha fazla olması nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Var olan ve yeni oluşan kristaller yaklaşık 220°C'de erimeye başlamaktadır. Erime ısısı ΔH_m 33,2 J/g'dır. 33,2 J/g'lık erime ısısının kristalleşme entalpisi (ΔH_c) olan 23,9 J/g ile karşılaştırılması, kristalitlerin çoğunun sadece ısıtma sırasında oluştuğunu gösterir [21, 22, 24].



Şekil 2.13 : PET'in termal geçişini gösteren ısıtma eğrisi [22].

Soğutma işlemi yavaş veya hızlı olabilir. Eğer soğutma işlemi hızlı uygulanırsa malzeme kristallenmeye zaman bulamaz dolayısıyla kristalin oranı düşük, amorf oranı yüksek olur. Soğutma işleminin yavaş olması halinde malzeme makro molekülleri katlanır, kristallenmeye zaman bulur, bu nedenle kristalinite oranı yüksek amorf oranı düşük olur. İki kademeli çalışmalarda soğutma hızı önemlidir. İki analiz sonucunun karşılaştırması yapılırken soğutma hızı da aynı olmalıdır. Soğutma hızlarının aynı olması halinde ikinci ısıtmada elde edilen entalpi değeri malzemenin sipesifik entalpisi olacaktır [23].

2.3 Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrofotometre

FTIR spektrofotometre cihazı, analitik analiz yöntemlerinde kullanılarak malzemelerin molekül yapısı hakkında bilgi verir. Bu spektrumlar kullanılarak kimyasal maddeler, plastik, kauçuk, sünger, tekstil ve tekstil yardımcı malzemelerinin ve reçinelerin özellikleri karakterize edilir. FTIR cihazından verilen frekans değerleri molekül gruplarını etkiler ve bu etkileşim ile farklı dalga boylarında titreşimler oluşur. Moleküler grupların etkilenmesi malzeme için ayırt edici karakteristik bir özelliktir. Malzemelere özgü ortaya çıkan spektrumlar yorumlanarak analiz edilir. Spektrumların şiddeti ve alanlarından beer-lambert yasası kullanılarak miktarsal analiz de yapılabilmektedir. Spektrum şiddeti ve alanları sayesinde farklı oranlardaki malzemelerin kompozisyon analizi de yapılabilmektedir. Cihazda kullanılan ATR (Attenuated total reflectance-Zayıflatılmış toplam yansıma) tekniğiyle katı numunelerde çalışma kolaylığı sağlamaktadır. ATR tekniğiyle numune hazırlama

yapılmaksızın doğrudan ölçümler alınabilmekte ve miktarsal analiz yapılabilmektedir. FTIR ile miktarsal analiz, eşit karışım yapılmış ürünlerin tespitinde uygundur, karışımı eşit yapılmamış ürünlerde miktarsal analiz FTIR ile tek başına yeterli değildir. [20].

2.4 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Termal gravimetrik analiz (TGA) tekniği; bir numunenin ağırlığını ve dolayısıyla kütlesini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçer. Sıcaklık artışı ile kütledeki kademeli değişikleri analiz etmemizi sağlar. Bu kademeli değişikler; ısıl bozunma davranışı, inorganik dolgu miktarı (kül miktarı/cam elyaf oranı), karbon siyahı miktarı, polimerik malzeme miktarı, organik madde miktarıdır. Eğer malzeme karışım ise yaklaşık karışım oranların tespiti de yapılır. Madde miktarları yanı sıra malzeme bozunma ve başlangıç sıcaklıklar da elde edilir. Oksijen veya azot ortamında kontrollü bir atmosfer oluşturarak sıcaklık artışı ile malzemedeki ağırlık değişiminin ve % oranının analizi yapılır. Kütle kaybı esnasında açığa çıkan gazların analizi kromatografi (GCMS) cihazları veya FTIR kullanılarak malzeme karakterizasyonu yapılabilmektedir [20].

2.5 Polimerler

2.5.1 Polimerlerin tarihçesi

İnsanların, hayvanların, bitkilerin bileşiminde farklı formlarda dünyanın başlangıcından beri var olan ve hayatımızın her alanında kullanılan polimerlerin, polimer olarak adlandırılması Herman Staudinger'in makromolekül tanımlaması ile olmuştur (Polioksimetilen ve kauçuk üzerine yaptığı çalışmalarla). Makromolekül, polimerin diğer bir ifade ismi olup polimer ismi gibi yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerler üzerine bilimsel çalışmalar 1900'lü yılarda başlamış olup, polimerizasyon çeşidi açısından ilk sınıflandırılması Carothers tarafından “katılma ve kondenzasyon polimerleri" şeklinde yapılmıştır (Naylon üzerine yaptığı çalışmalarla). 20. Yüzyılda plastiklerin hayatımıza girmesiyle polimer kavramı gündelik hayatımıza da girmiş bulunmaktadır. Doğal olmayan insan yapımı polimerik malzeme üretme çalışmalarının ilki olarak Amerikalı Wesley'in 1968 yılında pamuk ve nitrik asidi karıştırıp içerisine kafur katarak bilardo topu yapımında kullandığı selüloz nitrat suni polimerin elde etmesi sayılabilir. Bu alandaki ilk patent ise, kafurun selüloz nitrat için iyi bir plastikleştirici olduğunu ve selüloz nitratın da iyi bir izolasyon maddesi

olduğunu bulan Hyatt'a aittir. 1925-30 yılları arasında polimerlerin ticari olarak alınır satılır hale gelmesiyle bu alandaki akademik çalışmalar hız kazanmıştır. Bu tarihten sonra birçok farklı polimer icat edilerek insanoğlunun kullanımına sunulmuştur. 1950 İkinci Dünya Savaşı sonrasında Ziegler (Alman bilim adamı) ve Natta (İtalyan bilim adamı) geliştirdikleri stereo-özellikli katalistlerle polimerler moleküler yapılarının polimerizasyon esnasında istenildiği gibi düzenlenebileceğini göstermiştir. Polipropilen (PP), Polivinilklorür (PVC) gibi stereo özellikteki polimerlerde önemli olan bu durum polimerik malzemenin birçok özelliğini etkilemektedir. Bu çalışma, polimerizasyon mekanizmasında katalizörün etkisini ortaya koymuş ve polimer üretimindeki katalizör konusundaki çalışmalarda ivmelenmiştir. Wesley'in elde ettiği ilk polimerik malzeme aslında tamamen insan sentezi bir polimer olmayıp, doğal bir polimer olan pamuk lifinin dejenere edilmesiyle elde edilen suni bir polimerdir. Tamamen insan sentezi olan ilk sentetik polimer ise bu icattan sonra 1909 yılında fenol-formaldehitin (fenolikler) sentetik polimerin sentezlenmesi ile olmuştur. 1920'li yıllarda selüloz asetat, üre-formaldehit, PVC ve naylon polimerlerinin sentezi gerçekleştirildi. 1930'li yıllarda akrilik, polistiren ve melamin polimerlerinin sentezi gerçekleştirildi. 1945'li İkinci Dünya Savaşı yıllarında polietilen, termoset poliester, ABS (akrilonitril bütadien stren) ve birçok sentetik kauçuk polimerlerinin sentezi gerçekleştirildi. 1950'li yıllarda poliasetal ve polikarbonat polimer ailesinin sentezi gerçekleştirildi. 1950'li yıllarda mühendislik plastikleri olarak bilinen naylon, fenoksi, poliamid, polifeniloksit, polisülfon polimerlerin sentezi gerçekleştirildi 1960-70'li yıllar arasında termoplastik poliester, mitril kauçuğu, polifenilsülfid ve polietersülfon polimerlerin sentezi gerçekleştirildi. Günümüzde; Polimer yapı-özellik ilişkisi açıklığa kavuşmuştur, yeni polimerizasyon teknikleri geliştirilmiştir, yeni ve düşük maliyetli monomerler üretilmiştir, polimeri oluşturan moleküler yapılar istenildiği gıbi konumlandırılabilmektedir, var olan polimerlerin kimyasal ve fiziksel modifikasyonları ile farklı özelliklerde polimerleler elde edilmektedir, yeni polimer sentezleri yapılmaktadır, düşük maliyetli polimerik malzeme üretimi yapılabilmekte ve en önemlisi geri dönüşüm ile polimerik malzemelerin tekrardan kullanımı yapılabilmektedir. Günümüzde polimerik malzeme kullanımı o kadar artmıştır ki artık dünya için en büyük kirletici olarak yerini almıştır. Çevre kirliliğinin önüne geçmek için son yıllarda önem verilen ve birçok akademik çalışmaya konu olan bu geri dönüşüm akımı polimer kullanımının önündeki en büyük engeli ortadan kaldırmıştır Özellikle kullan-at ürünlerin imalatında kullanılan polimerler için geri dönüşüm hem

maliyet açısından hem de çevre kirlenmesinin önlenmesi açısından önemli bir yol açmıştır [23].

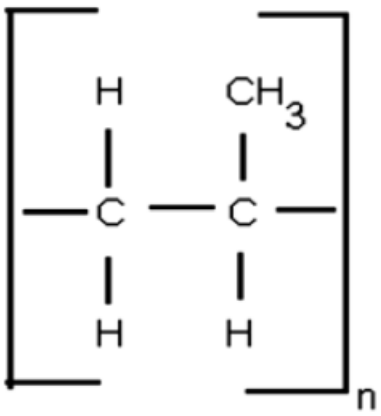
2.6 Polipropilen (PP)

Polipropilen, 1954 yılında G. Nattan tarafından bulunmuştur. G. Nattan, propilenin polimerizasyonu sırasında metal alkil/ metal tuzların tipi katalizörlerin stereospesifik etkisi olduğunu fark etmesiyle bulunmuştur. Günlük hayatta çok büyük hacimlerde kullanılan polimer türlerinden olan Polipropilen (PP), dört büyükler olarak adlandırılırken diğer üçü ise PE, PVC ve PS' dir. Bu dört polimer fiyat bakımından ucuz, orta pahalı ve pahalı, özel olarak gruplanan polimerlerden en çok kullanılan ve en ucuzu olan gruptadır. Ucuz olmaları yaygın olarak kullanılmalarına sebep olmaktadır [29].

2.6.1 Polipropilen üretimi

Monomer propilenin moleküler yapısı CH_2=CH-CH_3 şeklindedir. $TiCl_3$ katalizörü, Ziegler- Natta katalizörleri olarak bilinir. $TiCl_3$ katalizörü etkisiyle aradaki çift bağ açılır, açılan uçlara -CH_3 ve -H radikallerinin bağlanmasıyla polimer meydana gelir. Zincirin sonuna -H radikali bağlandığı zaman zincir oluşumu biter. Petrolden hafif yağların fraksiyonu olarak monomer polipropilen elde edilir ayrıca polipropilen doğal gazdan da eldesi vardır. 800 °C'nin üzerinde sıcaklıkla parçalanan gaz veya yağdan başarılı bir distilasyon sonucu C_3 fraksiyonlarından ayrılır. Polimerin sürekli polimerizasyonu için inert bir solvent içerisinde Ziegler- Natta tipi bir katalizör düşük altında sıvı fazda bir monomer ile kullanılır. Bu katalizör titanyum halit ve bir alüminyum alkil içermektedir. Genellikle bu katalizörler titanyum tetraklorid (TiC_{14}) ile trietilalüminyum ($C_6H_{15}Al$) veya dietilalüminyummonoklorür [Al(C_2H_5)2C1]'den ibarettir. Bir slurry faz (%10 katalizör, %90 nafta) oluşturmak için, iki bileşenden oluşan katalizör nitrojen altında nafta ile reaksiyona sokulur. Moleküler ağırlığı kontrol altında tutmak için üçüncü bir bileşen (co - katalizör) ve bir zincir transfer ajanı (hidrojen) kullanılabilir. Polimerizasyon 30-100° C'de ve 1,36 atm altındaki basınçlarda gerçekleştirilir. 60 ° C'de reaksiyon zamanı 8 saat ve dönüşüm %80-85'tir. Proses tamamlandıktan sonra, izotaktik polimerin ilave edilmesiyle reaksiyon karışımı solvent ve katalizör ile ataktik polimer içerir. Çözücü kısım santrifüjleme ile

karışımdan uzaklaştırılır. Geriye kalan kısım katalizörü uzaklaştıran bir ajan ile (su veya metil alkol) muamele ettirilir [29].



Şekil 2.14 : Polipropilenin yapısı.

2.6.2 Polipropilenin genel özellikleri

Polipropilen, beyaz, katı ve yarı şeffaf yapıda olan bir termoplastiktir. Kolay işlenebilirliği, maliyet/ performans dengesinin iyi olması sebebiyle birçok farklı kullanım alanına sahiptir. Yarı kristalin bir polimer olan polipropilen, otomotiv, tekstil, paketleme ve ev eşyaları yapımında yer almaktadır. Uzun süre 121 °C ye kadar olan sıcaklıklarda kullanılabilir. Polipropilen malzemelerin erime noktasının 160°C olması sebebiyle sterilize edilebilmektedirler. Sıcak çözgenlerde yumuşayan polipropilen, soğuk organik çözgenlerde çözünemezler. Kolay bir şekilde renklendirilememelerine rağmen elektriksel dirençleri oldukça iyidir ve birçok bükülmeden sonra bile sertlik yapılarını koruyabilirler. Mantarlara ve bakterilere karşı dayanıklı olan polipropilenler, -9,4 °C'nin altındaki sıcaklıklarda kırılgandırlar. Yakılabilir bir madde olmasına rağmen yavaş yanma davranışı göstermektedir. Uygun şekilde modifiye edildiği takdirde ısı dayanımı iyileştirilebilir. Polipropilen, 60°C'ye kadar olan sıcaklıklarda asitlere ve bazlara karşı dayanıklılık gösterirken; sülfirik asit, klor, nitrik asit ve diğer kuvvetli oksitleyicilerden etkilenmektedir. Gıda tüzüğüne uygun olan polipropilen, metal kaplanarak, şişirme ve enjeksiyon ile kalıplanır ve ekstrüde edilirse kullanılabilirler.

Polietilene göre soğudukça büzülmesi ve sıcaklıkla genleşmesi daha küçük olan polipropilen, bu sebepten dolayı nadiren deforme olmaktadır. Polietilene kıyasla daha iyi bir berraklığa sahiptir ve bunun nedeni kristalin bir malzeme olmasıdır [29].

Polipropilenin bazı avantajlarını özetleyecek olursak;

- ✓ Elektrik geçirgenliği oldukça azdır,
- ✓ Şekillerini koruma özellikleri iyidir
- ✓ Mükemmel bükülme ömrüne sahiptir,
- ✓ Darbelere karşı dayanıklılığı oldukça fazladır,
- ✓ Kimyasallara karşı dayanıklıdır.
- ✓ Isı geçirgenliği çok azdır.
- ✓ Spesifik ağırlığı en düşük polimerdir.

Polipropilenlerin bazı dezavantajlarını özetleyecek olursak;

- ✓ Hızlı bir şekilde oksidasyona uğrar,
- ✓ Düşük sıcaklıklarda kırılganlık gösterirler.

2.6.3 Polipropilenin kullanım alanları

150'den fazla polipropilen türü ticari olarak temin edilebilir. Türlerin geniş dağılımı, geniş bir kullanım yelpazesine yol açmaktadır. Ambalaj filmleri, otomobil parçaları (tampon, direksiyon simidi), çeşitli el aletleri, kaplama telleri ve kabloları, gıda ambalajlarında, kaplama ve laminasyon malzemesi olarak, özel giysi imalatında, pil kaplarının imalatında, laboratuvar cihazları, ilaç ambalaj sanayi, halı ve yer döşemesi imalatında, sentetik kağıt imalatında, halat ve çuval elyaf imalatında, sentetik çim, sigara gibi çeşitli amaçlar için bant ve video kaset imalatında kullanılır. Polipropilen ayrıca yumuşak malzemeleri paketlemek için ince bir film ve vidalı kapak olarak da kullanılır. Polipropilen diğer plastik malzemelere göre ucuzdur. Polipropilen hafif olmasına rağmen yüksek çalışma mukavemeti ve çekme mukavemeti nedeniyle geniş bir uygulama alanına sahiptir.

- ✓ **Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretilen polipropilen:** Otomotiv parçaları, optik ürünler, elektrik malzemeleri, ev ve mutfak araç gereçleri, endüstriyel amaçlı karmaşık parçalar, mekanik dayanım istenen parçalar kasalar, seyahat ürünleri, akü kutuları, konteynırlar, boru vb. alanlarda kullanılır.

- ✓ **Ekstrüzyon yöntemiyle üretilen polipropilen:** Tekstil-lifler, film, profil, levha ve şerit imalatında, berrak, sağlam ve parlak olması nedeniyle, balık ağı, halat, keçe, paspas, conta vb. alanlarda kullanılır.
- ✓ **Şişirme kalıplama yöntemiyle üretilen polipropilen:** Gıda, deterjan ve şampuan sanayinde vb. alanlarda kullanılır. Bu yolla edilen polipropilen en çok şişe yapımında kullanılır.

Termoplastiklerin kullanımı, estetik görünümleri, iyi tasarım esnekliği ve kullanım kolaylığı nedeniyle çok önemli bir rol oynamaktadır. Mekanik ve termal özelliklerin iyi kombinasyonu nedeniyle polipropilen, önümüzdeki yıllarda endüstride lider termoplastik reçine olmaya devam edecektir [29].

2.7 Polietilen (PE)

Petrokimya endüstrisinin başlıca ürünlerinden bir tanesidir etilen monomeri. Etilenin polimerleştirilmesi ile alçak yoğunluk polietilen (LDPE) ve yüksek yoğunluk polietilen (HDPE) elde edilir. Ambalaj sanayisinde en çok kullanılan hammaddelerdendir. Farklı özellikte polietilen ürünleri, yüksek sıcaklık ve basınçta katalizörler yardımıyla elde edilmektedir.

1957 'de yüksek yoğunluklu polietilenin sentezlenmesi, poliolefin liflerinin üretiminin başlangıcına bir neden olmuştur. HDPE, Ziegler- Natta boyutları ile bilimden düşüldüğünden dolayı polimerleşmesi ve daha kapsamlı olması. Kristalinite yüksek, tepe noktası 130-138 °C civarındadır. Mekanik özellikleri LDPE'den iyidir bu gelişim sayesinde yüksek yoğunluklu polietilen ve düz zincirli polietilen üretimi mümkün olmuştur.

2.7.1 Polietilen üretimi

Polietilen, etilen gazının yüksek basınç ve sıcaklık altında polimerizasyonu ile sentezlenir polimerizasyon ortamında bulunan az orandaki oksijen katalizör görevi yapar.

$$n\ CH_2{=}CH_2 \longrightarrow [\ CH_2 - CH_2\ ]\ n$$

Şekil 2.15 : Polietilen yapısı [30].

Plastik amaçlı ürünlerde kullanılan PE, yüksek basınçta elde edilmiştir. Yüksek basınç polietileni, 300 °C'de düzelere basılarak lif haline getirilebilir çünkü mol kütlesi 15000

civarındadır. Elde edilen bu lifler çok zayıftır. Yapıda yoğun dallanma nedeni ile polimerin yoğunluğu ve kristalitesi düşüktür, erime noktası da yaklaşık 115 °C gibi küçük bir sıcaklıktadır. Güneş ışınlarına karşı dayanıksızdır. y-ışınları etkisi ile çapraz bağlar oluşturularak ısıl kararlılığı biraz yükseltilebilse de, tekstil amaçlı kulanım için uygun değildir. Yüksek denyelerde üretilerek monofilament halinde (ör.500 denye) kullanılırlar. Dokumaları, plastik film duygusu verir ve korozif ortamlarda kullanılırlar [30].

2.7.2 Polietilen kullanım alanları

Polietilen çeşitleri çok olmasına karşın piyasada en çok kullanılan düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) olmak üzere iki çeşittir. HDPE ve LDPE arasındaki fark; üretim tekniğidir. LDPE yüksek basınç ve sıcaklıkta üretilirken, HDPE daha düşük basınç ve düşük sıcaklıkta üretilir.

Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE); Genelde yüksek molekül ağırlıklı ve düz zincirli polimerizasyon sonunda elde edilir, sertliği yüksektir. 118-135 °C arasında düzgün bir şekilde erir. Camsı geçiş pek gözlenmez.

Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE); Genelde dallanmış polietilen moleküllerinden meydana gelir HDPE'ye oranla daha elastik ve yumuşaktır. 110-120 °C arasında düzgün bir şekilde erir. Camsı geçiş pek gözlenmez.

Polietilen bazı avantajlarını özetleyecek olursak;

- ✓ Kolay kaynak edilebilme
- ✓ Elektriği izole kabiliyeti
- ✓ İyi talaşlı imalat özelliği
- ✓ Düşük aşınma
- ✓ Yüksek mukavemet
- ✓ Sürtünme katsayısı düşük

Yukarıdaki özelliklerinden dolayı polietilen çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Kullanım alanlarının arasında ev araç gereçleri, hortum, boru, oyuncak, tüp, şişe vb. malzemelerin yapımında, kablo kılıflanma, kumaş ve metallerin kaplaması vb. alanlarda kullanılır. Polimerik film üretimi ise en önemli kullanım alanıdır. PE filmlerden; Sera örtüsü, ambalaj filmi, alış-veriş poşetleri üretimi yapılmaktadır.

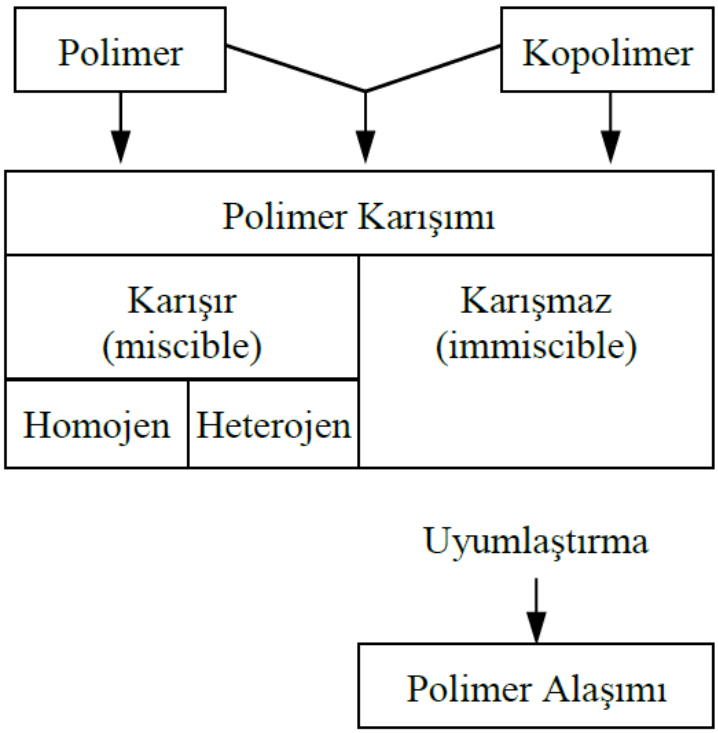
HDPE ise daha çok kutu, gaz tankı, kap, plastik şişe, film vb. ürünlerin yapımında kullanılır. [31].

2.8 Polimer Alaşım ve Karışımları

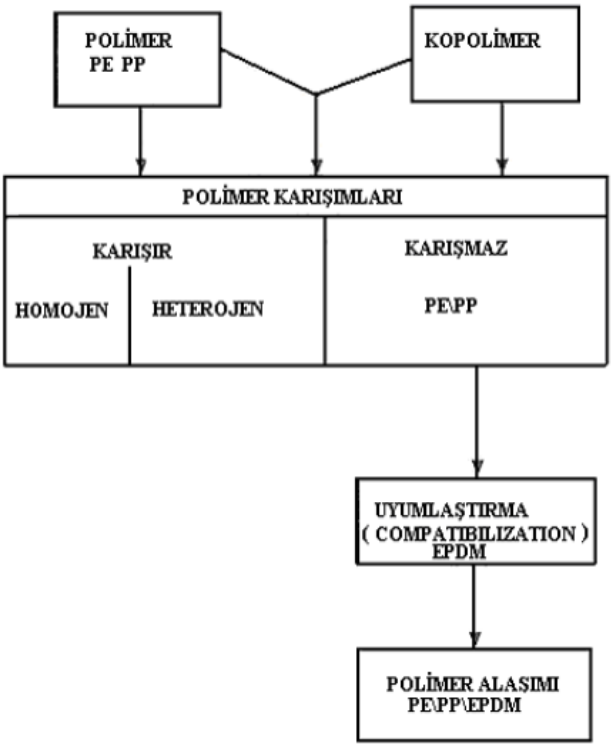
En az iki tip makromolekülün (polimer veya kopolimer) karıştırılmasıyla bir polimer harmanı oluşturulur. Bu iki makromolekül karışabilir veya karışmaz olabilir. Bu terimler termodinamik terimler kullanılarak açıklanmaktadır. Karışım seviyeleri termodinamik analiz ile belirlenir. Polimer karışımlarının ve harmanlarının sistematik bir sunumu Şekil 2.16'da gösterilmektedir.

Polimer alaşımında açıklığa kavuşturulması gereken bir diğer konu da polimer harmanlarıdır. Bunlar karışmayan morfolojik ve fazlar arası harmonizasyona sahip karışımlardır. Bu nedenle, polimer karışımları genellikle karışmazlar. İki bileşene ek olarak üçüncü bir bileşen eklemek, birinci ve ikinci bileşenlerin uyumluluğunu artırır. Şekil 2.16, bir polimer karışımı ile onun karışımları arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Polimer karışımları, polimer karışımlarının özel bir alt grubudur. Şekil 2.17, bir polietilen (PE) \ polipropilen (PP) polimer karışımını ve bir PE\PP \ etilen propilen dien kopolimer (EPDM) polimer karışımını şematik olarak göstermektedir.

Homojen polimer karışımı: çok benzer moleküler ağırlıklara sahip iki farklı polimer veya kopolimerin bir karışımı.



Şekil 2.16 : Polimer alaşım ve karışımlarının şematik gösterimi.



Şekil 2.17 : PE/PP polimer karışımı ve PE\PP\EPDM polimer alaşımının şematik gösterimi.

Yukarıdaki açıklamalardan da görülebileceği gibi, bir polimer karışımı yapmak için iki farklı polimer veya kopolimer seçilir. Ortaya çıkan ürüne polimer karışımı denir.

Bu polimer karışımı iki gruba ayrılır. Karışabilen ve karışmayan polimer karışımları. Bu karışmayan gruplar için farklı bir işlem uygulanıyor yani bu iki farklı polimer grubunu uyumlu hale getirmek için üçüncü bileşen olarak bir bağdaştırıcı ekleniyor. Ortaya çıkan ürüne polimer karışımı denir [32].

2.8.1 Polimeri Karıştırmanın Amaçları

Polimerler, iyi termal ve elektriksel yalıtım özellikleri, düşük olmaları nedeniyle endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Yoğunluk ve kimyasallara karşı yüksek direnç gösterirler, ancak mekanik olarak daha zayıftırlar ve metallerden daha düşük mukavemet ve sertlik sergilerler. Ancak polimer karışımları gelişmiş mekanik özellikler sunar. Deneysel testler yoluyla mekanik davranışın doğru tahmini, karışım karakterizasyonlarında ve yapısal tasarımda esastır.

Polimerlerin özellikleri molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı dağılımları ayarlanarak kontrol edilebilir. Ancak geniş bir yelpazede uygulama alanı bulan bu eşsiz malzemeler nadiren saf olarak kullanılır. Polimerik malzemelerin birçok alanda verimli bir şekilde kullanılabilmesi, antioksidant, renklendirici, plastikleştirici, darbe dayanımı arttırıcı, ısı / UV stabilizatörü, alev geciktirici, dolgu maddesi gibi katkı maddelerinin plastik reçinelere ilave edilmesiyle mümkün olabilmektedir.

Günümüzde, gelişen teknolojinin malzeme ihtiyaçları, malzemelerin çok daha üstün performans göstermesini gerektirmektedir. Polimer karışımlarının hazırlanması, modifiye polimerik malzemelerin hızlı bir şekilde geliştirilmesini sağlayan, istenen özelliklerde yeni malzeme oluşturmanın popüler bir yoludur. Polimer karışımları, en az iki makromoleküler maddeden, yani en az iki polimer ya da kopolimerden, oluşan; karışım içinde miktarca daha az bulunan polimerin yüzdesinin %2'yi geçtiği karışımlardır. Polimer karışımlarının performansı, karışım bileşenlerinin türü ile karışımdaki yüzdeleri ve karışımın katı haldeki morfolojisi tarafından belirlenir [7, 9, 33, 34].

Karıştırmanın asıl amacının ekonomik olduğu şüphesizdir. Malzeme, gerekli özelliklere göre daha düşük bir maliyetle üretilebiliyorsa, her zaman uygun bir seçenektir.

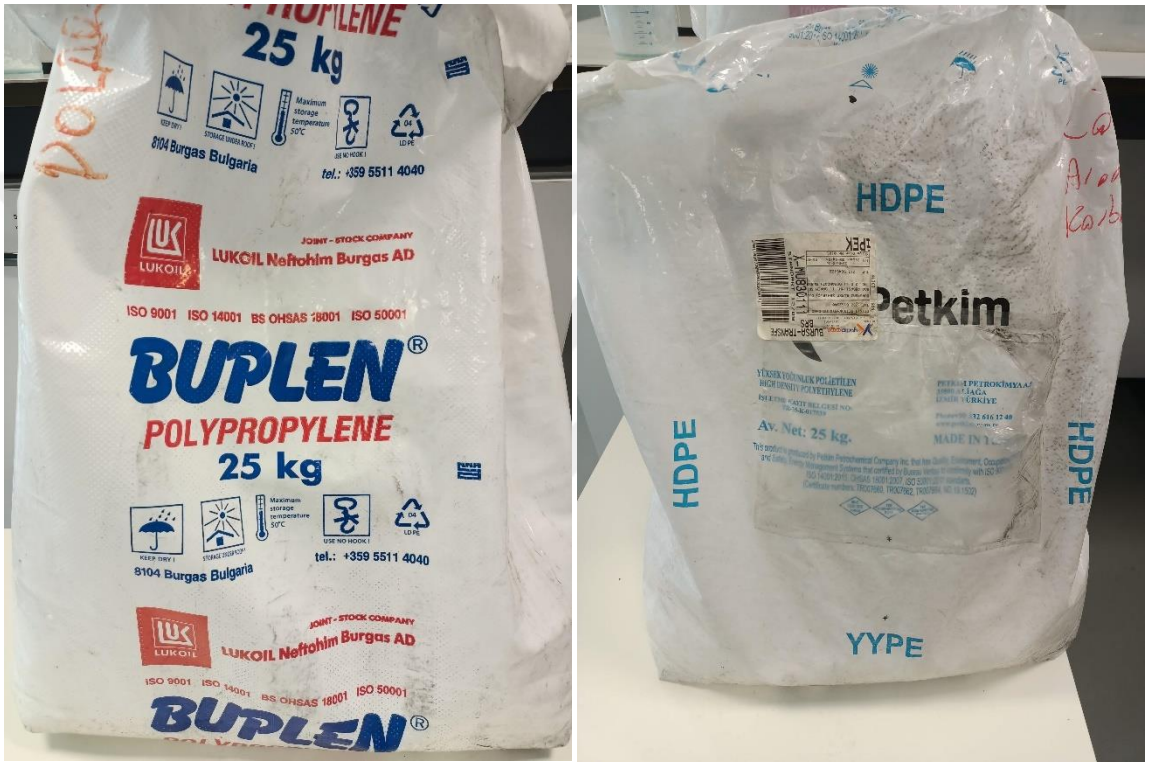
Malzemelerin karıştırılma sebepleri genel olarak;

- ✓ Mühendislik ürünlerin performansını artırırken, maliyeti düşük bir polimerle seyreltilmesi
- ✓ İstenilen fiziksel özelliklerin elde edilmesi
- ✓ Karışımın bileşiminin tüketici gereksinimlerine göre uyarlanması,
- ✓ Polimerlerde etkileşim sayesinde yüksek performanslı bir alaşım meydana getirmek [32].

3. MATERYAL YÖNTEM

3.1 Materyal

Bu tez çalışmasında PETKİM marka "PETİLEN YY B00552" kodlu yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ve Lukoil marka "BUPLEN 6531" kodlu polipropilen (PP) kullanılmıştır (Şekil 3.1) Her iki malzemede Butekom'dan temin edilmiştir [35,36].



Şekil 3.1 : Çalışmada kullanılan polipropilen (sol) ve polietilen (sağ) polimeri.

Polimer karışımlarını hazırlamak için Mettler Toledo marka ML6001T model terazide tartımlar alınmıştır (Şekil 3.2). Terazi hassasiyeti 0,1 g, maksimum ölçüm kapasitesi 6200 gramdır.



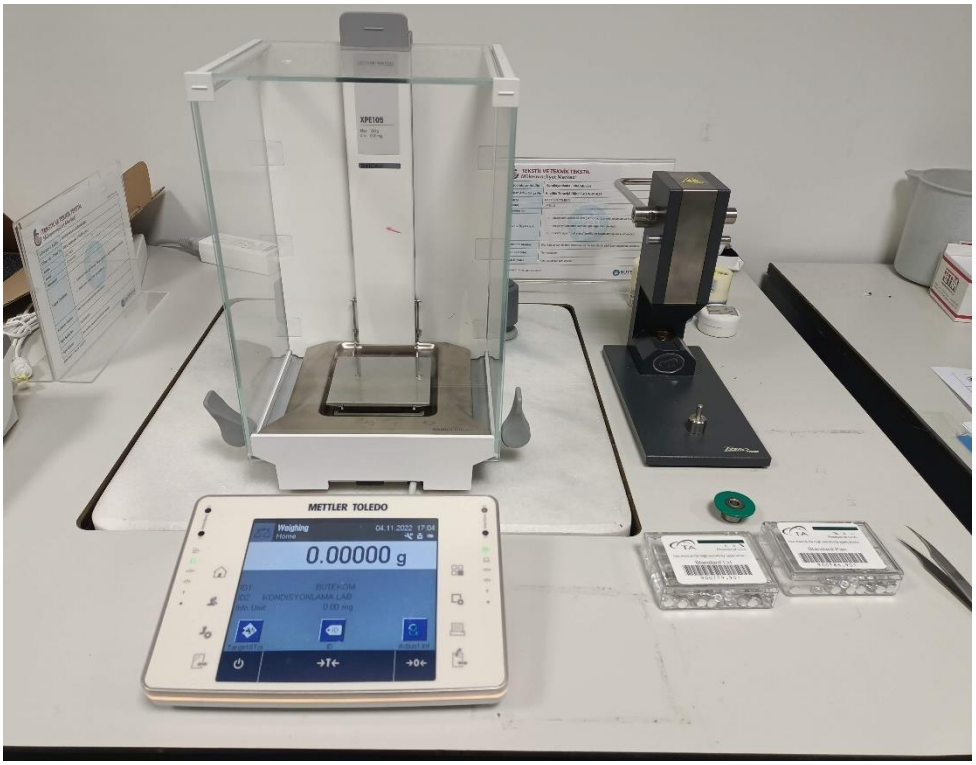
Şekil 3.2 : Mettler Toledo ML6001T tek dijitli terazi.

PP/HDPE polimer karışımlarını hazırlamak için POLARTEK marka POLMAK-PLM25 model Çift Vidalı Ekstrüder kullanılmıştır (Şekil 3.3). Cihazda iki ana besleme ve iki yan beslemeye bulunmaktadır. Cihaz çift vidalı (co-rotating) tiptedir, kovan uzunluğu (L/D) oranı 40'tır. Vida hızı 1-400 rpm hızında olup 1 rpm hassasiyetle set edilebilmektedir. Vida çapı 22 mm'dir. Cihazda maksimum çalışma sıcaklığı +350 ^{0}C'dir ve ±1 ^{0}C hassasiyette set edilmektedir.



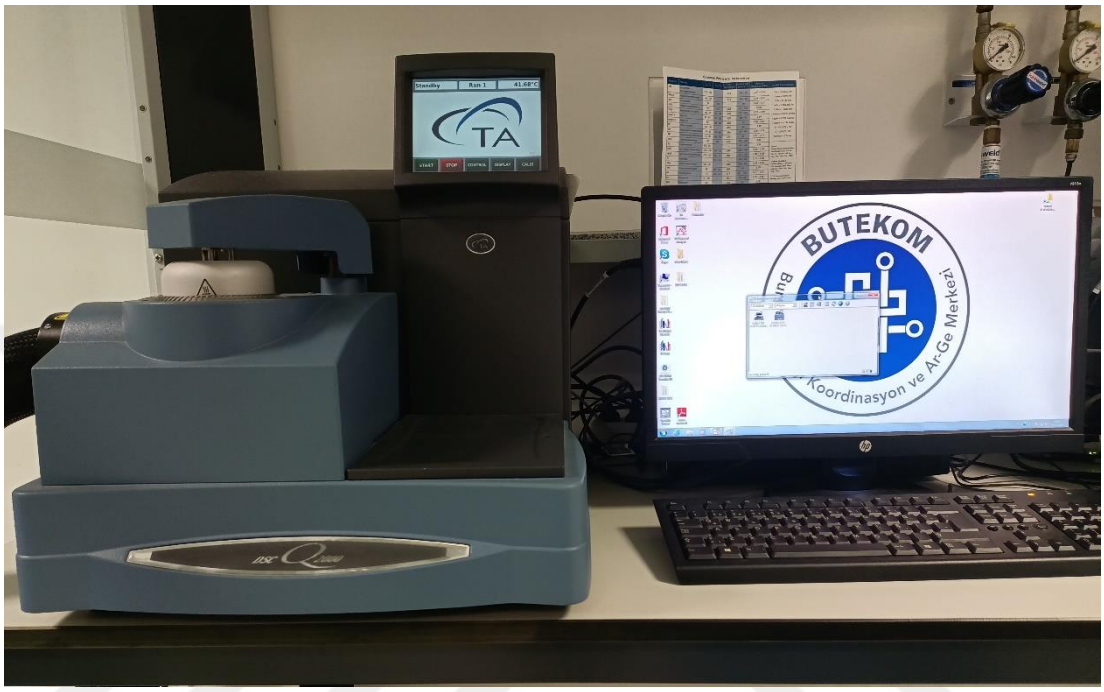
Şekil 3.3 : POLARTEK POLMAK-PLM25 çift vidalı ekstrüder.

Mettler Toledo marka XPE105 model hassas terazi analiz için gerekli numune tartımları için (Şekil 3.4) kullanılmıştır. Terazi hassasiyeti 0,01 mg, maksimum ölçüm kapasitesi 120 gramdır.



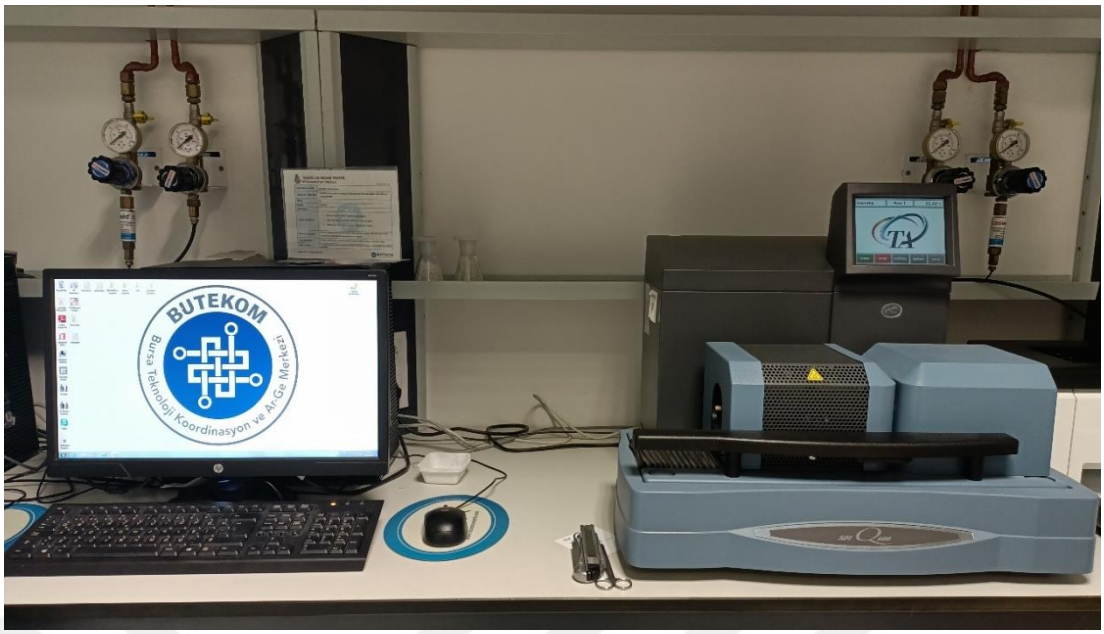
Şekil 3.4 : Mettler Toledo XPE105 5 dijitli hassas terazi.

DSC analizleri için TA marka DSC-Q2000 model, heat flux metoduna göre çalışan Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) test cihazı (Şekil 3.5) kullanılmıştır. DSC cihazın çalışma aralığı -90~600 derece, sıcaklık doğruluğu +/- 0,1°C, sıcaklık hassasiyeti +/- 0,01°C, dinamik ölçüm aralığı>+/- 500 mW ve hassasiyeti 0,5µW'tır. Analizde standart alüminyum, kapsüllenebilen numune kapları kullanılmıştır.



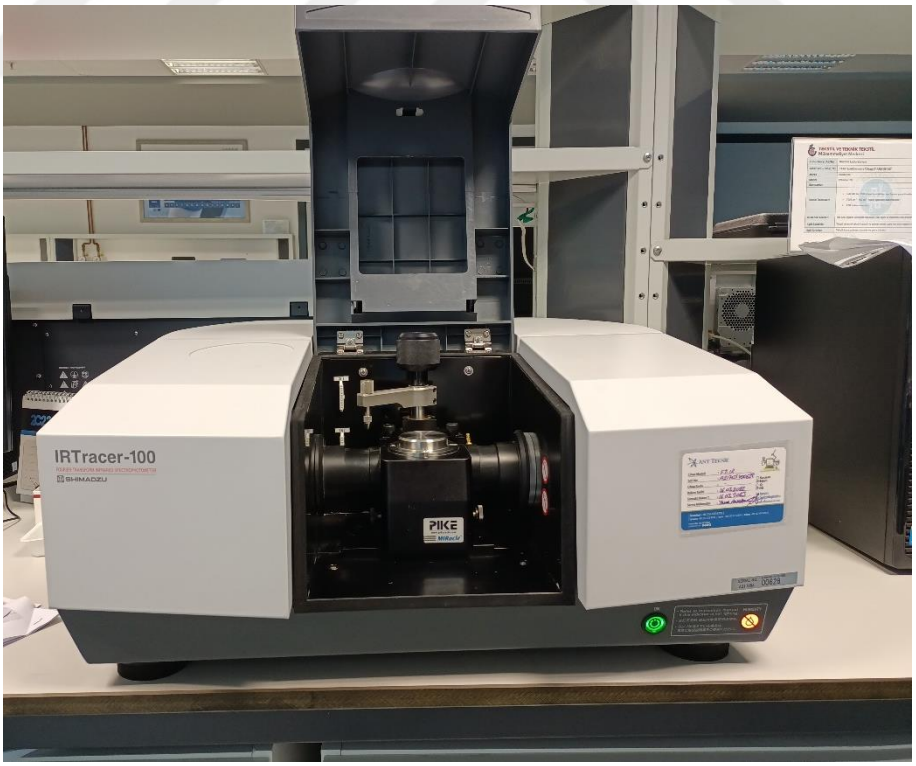
Şekil 3.5 : TA DSC-Q2000 DSC cihazı.

TGA analizleri için TA marka DTA-Q600 model Termal Gravimetrik/Diferansiyel Termal Analiz (TGA/DTA) test cihazı (Şekil 3.6) kullanılmıştır. Cihaz oda sıcaklığı ile +1500 ^{0}C arasında çalışabilen yatay terazilidir. Analizde standart alümina numune kapları kullanılmıştır.



Şekil 3.6 : TA DTA-Q600 TGA cihazı.

Moleküler yapı analizi için SHIMADZU marka IRTracer-100 model ATR ünitesi olan Fourier Transform Infrared (FTIR) spekrofotometre test cihazı (Şekil 3.7) kullanılmıştır.

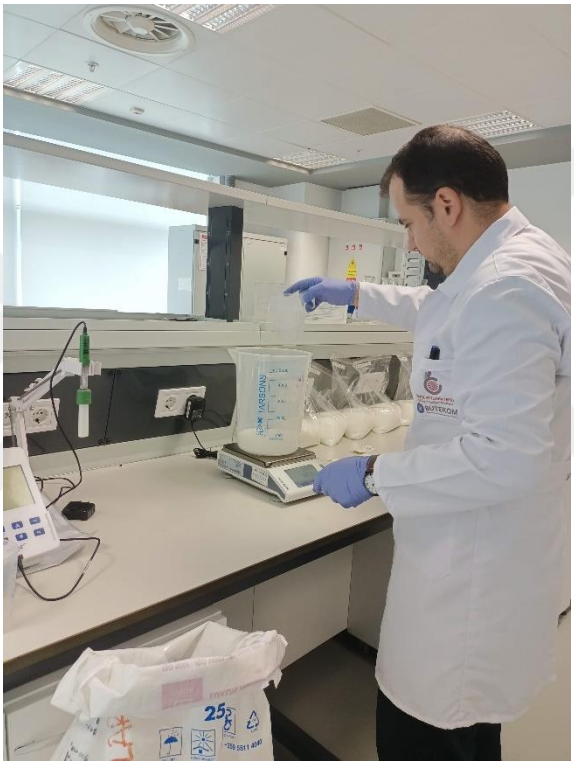


Şekil 3.7 : SHIMADZU IRTracer-100 FTIR cihazı.

3.2 Yöntem

3.2.1 PP/HDPE karışımların hazırlanması

Analizlerde kullanmak üzere kütlesel olarak %10'luk oran artışları ile %0'dan %100'e kadar PP polimeri içerecek şekilde toplam 11 adet PP-PE karışım numuneleri tartılarak hazırlanmıştır. Her polimer karışımı 1000 gram olacak şekilde 0,1 g hassasiyette tek dijitli terazi ile tartımlar yapılmıştır. Şekil 3.8'de tartımların hazırlanma aşamasını göstermektedir.



Şekil 3.8 : Polimer karışımların tartılması.

İlk kütlesel karışım %0 PP-%100 HDPE içermektedir. PP miktarı %100, HDPE miktarı %0 olana kadar %10'luk PP artışları ile karışımlar tartılarak hazırlanmış ve numaralandırılmıştır. Çizelge 3.1'de polimer karışım adları ve polimer oranları verilmiştir.

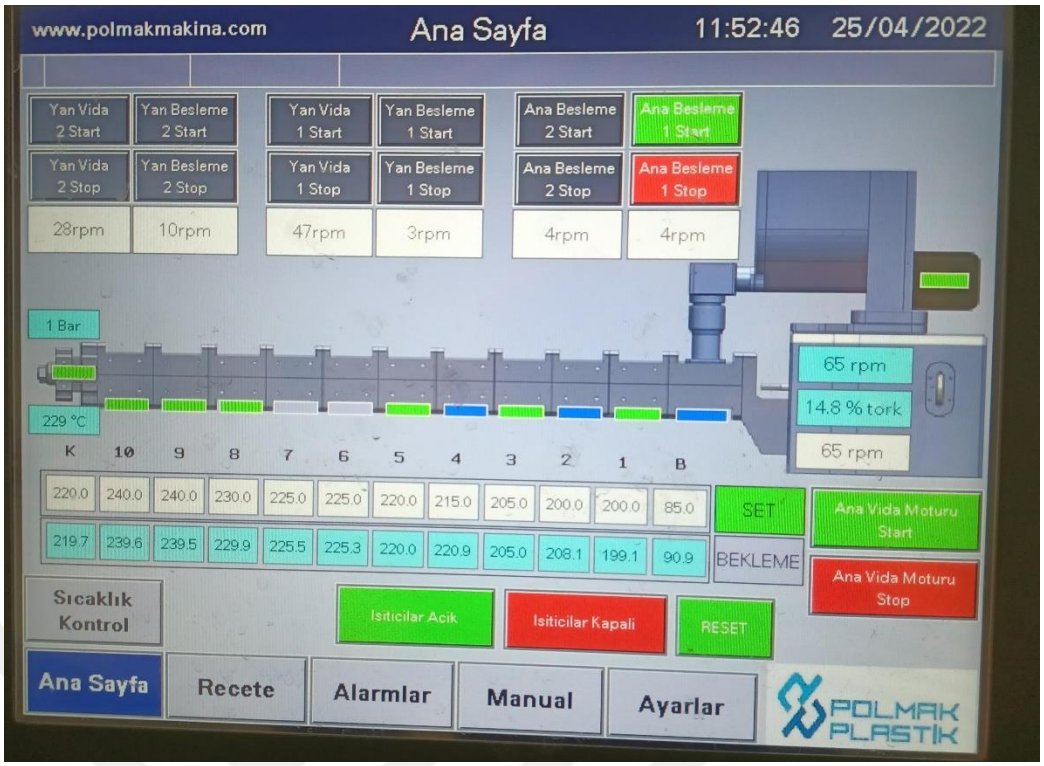
Çizelge 3.1 : Hazırlanan polimer karışımları ve oranları.

Karışım adı	Polimer karışım oranı	
1.karışım	%0 PP	%100 HDPE
2.karışım	%10 PP	%90 HDPE
3.karışım	%20 PP	%80 HDPE
4.karışım	%30 PP	%70 HDPE
5.karışım	%40 PP	%60 HDPE
6.karışım	%50 PP	%50 HDPE
7.karışım	%60 PP	%40 HDPE
8.karışım	%70 PP	%30 HDPE
9.karışım	%80 PP	%20 HDPE
10.karışım	%90 PP	%10 HDPE
11.karışım	%100 PP	%0 HDPE



Şekil 3.9 : Polimer karışımların ekstrüder de hazırlanması.

PP/HDPE farklı oranlarda hazırlanan polimer karışımların homojen dağılması ve hassas şekilde birbirine karışabilmesi için Çift Vidalı Ekstrüder cihazından geçirilmiştir. Şekil 3.9'da tartımların karışım ve ekstrüderden geçme aşamasını göstermektedir. Ekstrüder çalışma şartları Şekil 3.10'da ve Çizelge 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.10 : Ekstrüder çalışma şartlarını gösteren kontrol ekranı.

Ekstrüderin çalışma başlangıç sıcaklığı 85 ^{0}C'ye çıkış sıcaklığı ise 220 ^{0}C olarak ayarlandı. Set edilen kovan sıcaklıkları çizelge 3.2'de verilmiştir. Vida dönüş hızı 65 rpm'e ayarlandı. Bu çalışma şartlarında tork gücü %15-27 arasında değişmiştir.

Çizelge 3.2 : Ekstrüder kısımlarının sıcaklık dağılımı.

K	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	B
220	240	240	230	225	225	220	215	205	200	200	85

3.2.2 FTIR ile çalışma yöntemi

FTIR spektrumları 8 cm^{-1} çözünürlükte 4000-600 cm^{-1} dalga sayısı arasında ATR tekniğiyle ölçüm alınmıştır. Çift vidalı ekstrüder hazırlanan polimer karışımları FTIR analizinde kullanmak üzere %10'luk artışlarla %0'dan %100'e kadar PP polimeri içerecek şekilde 11 adet test örneği hazırlanmıştır. Çizelge 3.1'de polimer karışım adları ve polimer oranları verilen 11 adet numune hazırlanıp teste hazır hale getirilmiştir.

3.2.3 TGA ile çalışma yöntemi

TGA cihazında azot ortamında 30-600ºC arası, oksijen ortamında 600-900ºC arası, 100ml/dk gaz akışı ve 20ºC/dk tarama hızında ölçümler alınmıştır. Analiz sonucu, termogram üzerinde kütle değişimi, türev eğrisi referans alınarak hesaplanmıştır.

Çift vidalı ekstrüder hazırlanan polimer karışımları TGA analizinde kullanmak üzere %10'luk artışlarla %0'dan %100'e kadar PP polimeri içerecek şekilde 11 adet test örneği hazırlanmıştır. Çizelge 3.1'de polimer karışım adları ve polimer oranları verilen 11 adet numune hazırlanıp teste hazır hale getirilmiştir.

TGA cihazı yatay terazili olup her test öncesi numune haznesi olan alümina kap temizlenmiş ve daha sonra darası alınmıştır.

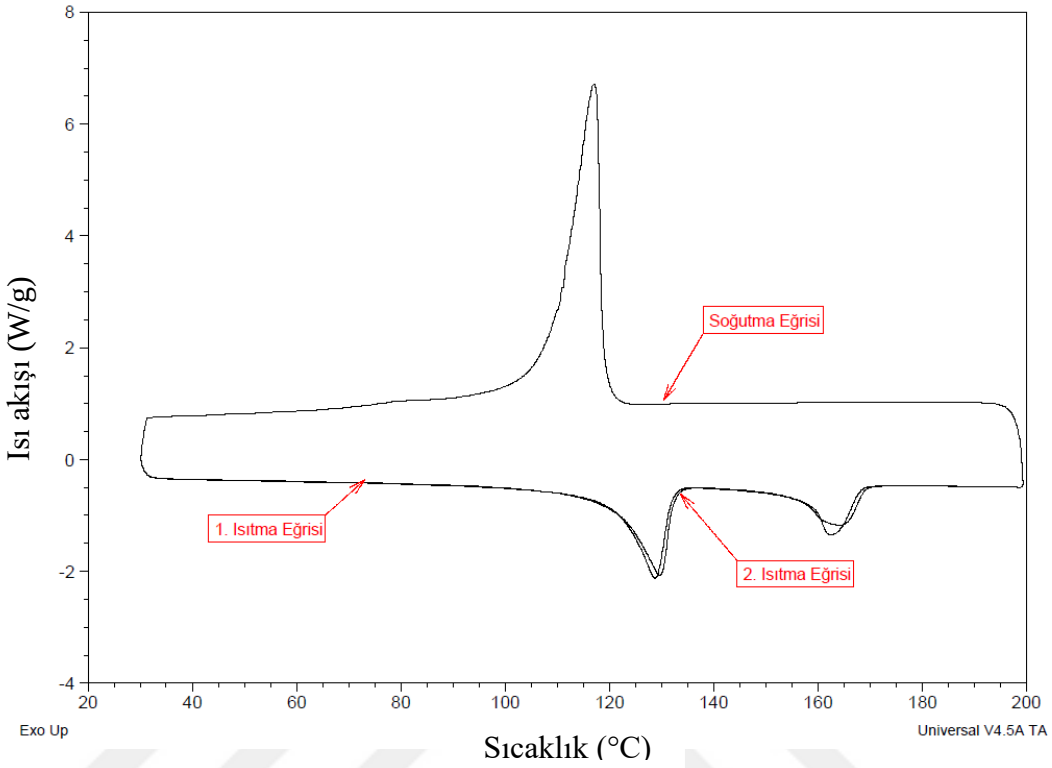
3.2.4 DSC ile çalışma yöntemi

DSC cihazında azot ortamında 30-200ºC arası, heat flux metodu ile, 100ml/dk gaz akışı ve 10ºC/dk tarama hızında ölçümler alınmıştır. Analiz sonucunda termogram üzerinde PP entalpi pikleri ve PE entalpi pikleri üzerinden hesaplamalar yapılmıştır. Termogramda pik alan hesaplamalarında lineer baseline kullanılmıştır.

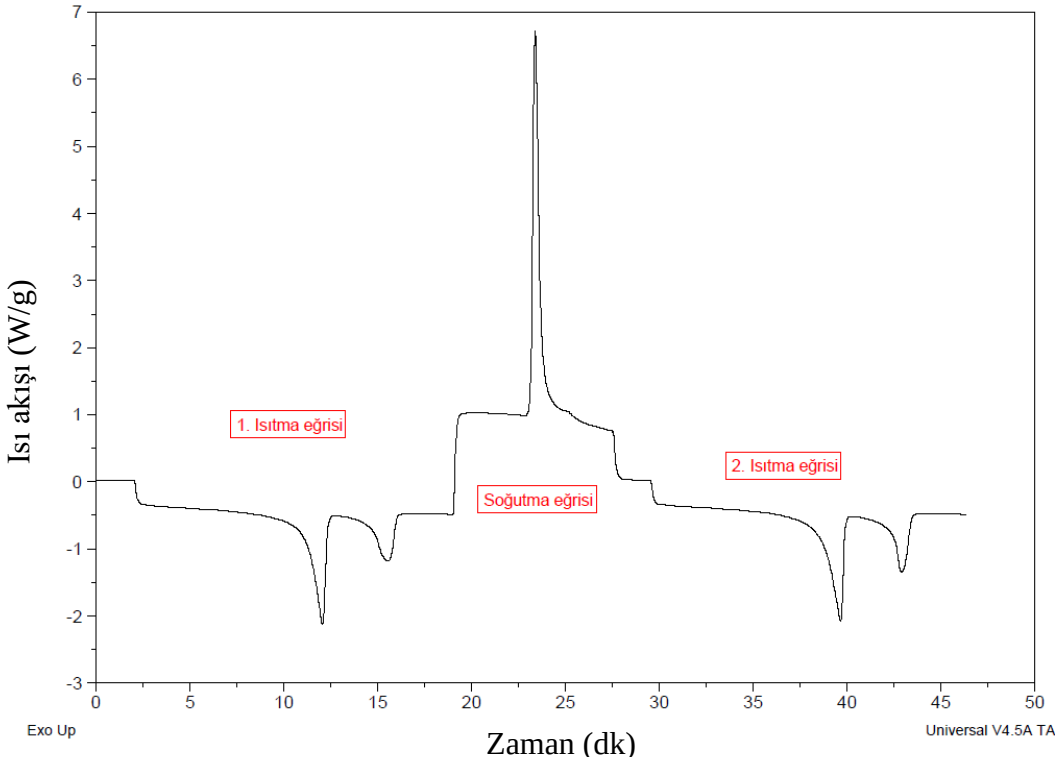
Çift vidalı ekstrüder hazırlanan ve Çizelge 3.1'de polimer karışım adları polimer oranları verilmiştir. DSC analizinde kullanmak üzere her polimer karışımında 3'er adet test örneği hazırlanmıştır. 11 adet polimer karışımından toplam 33 adet DSC analizi yapılarak entalpi ölçümleri hesaplanmıştır. Test örnekleri DSC cihazı için üretilmiş standart alüminyum numune kapları içerisine konularak özel presleme aletinde sıkıştırılarak kapsüllenmiştir. Hazırlanan test örneklerinin kütlesi Mettler Toledo XPE105 5 dijitli hassas terazi ile tartılmış ve numune miktarı TS EN ISO 11357-1 standardına uygun olarak hazırlanmıştır [28].

Tartımı yapılarak hazırlanan numuneler DSC cihazına sırayla yüklenmiş, yazılıma kütlesi girilmiştir. Cihazda ısıtma-soğutma-ısıtma şeklinde hazırlanan programa göre 30°C'den başlatılan ölçümler, 10 derece/dk tarama hızında sıcaklık artışı ile 200°C'ye kadar ısıtılmış, 1.ısıtma sonrası soğutmaya geçilerek 40 derece/dk hız ile 35°C'ye kadar soğutma yapılmıştır. Soğutma sonrası 2.ısıtmaya geçilerek 10 derece/dk tarama hızı ile tekrar 200°C'ye ısıtılmıştır. İkinci ısıtma işlemi de programda bittikten sonra cihaz oda sıcaklığına kadar soğutularak program tamamlanmıştır.

Şekil 3.11 ve Şekil 3.12'de PP-PE karışımlarının ısıtma-soğutma-ısıtma programına göre 2 çevrimli DSC termogramı verilmiştir.



Şekil 3.11 : PP-PE polimer karışımının DSC termogramı (Sıcaklık).



Şekil 3.12 : PP-PE polimer karışımının DSC termogramı (Zaman).

- ✓ 1.ısıtma eğrisi
- ✓ Soğutma eğrisi
- ✓ 2.ısıtma eğrisi

DSC'den elde edilen termogramlardan ikinci ısıtmadaki PP ve PE'nin erime entalpisi hesaplanmıştır.

PP ve PE erime sıcaklıkları ve entalpileri ölçülmüştür. PP'nin erime piki 155-165 ^{0}C civarında beklenmektedir. PE'nin erime piki 115-125 ^{0}C civarında beklenmektedir. PP-PE karışım oranları farklı olduğundan entalpileri de farklı olacaktır. Bu entalpi farklılığı ile PP ve PE arasında regresyon denklemi oluşturulmuştur. Elde edilen regresyon denklemi ile PP-PE karışımlarındaki PP ve PE oranı tespit edilmiştir.

3.2.5 Matematiksel denklem

DSC termogramlarının analiz sonuçlarından öncelikle PP erime entalpisinden PP oranı belirlenecek, PE erime entalpisinden ise PE oranı elde edilecektir. Karışımdaki PP ve PE oranına bağlı olarak erime entalpi değişimleri hesaplanacaktır. PP-PE iki değişken arasında MS Excel programında hesaplama yaptırılarak regresyon eğrisi oluşturulacaktır. PP erime entalpisi-PP oranı veya PE erime entalpisi-PE oranı hesaplanacaktır. Regresyon eğrisinden y=(ax+b)*k gibi 1.dereceden matematiksel bir denklem elde edilecektir. Elde edilen bu denklem sayesinde oranı bilinmeyen karışımların DSC analizi yapıldıktan sonra denklemde erime entalpileri yazılarak oranları bulunacaktır. Denkleme PP erime entalpisine göre oluşturulan denklemde PP entalpisi girildiğinde karışımdaki PP oranı, PE erime entalpisine göre oluşturulan denkleme PE entalpisi girildiğinde ise karışımdaki PE oranı bulunacaktır. Bulunan denklemde y değeri polimer oranını (%), x değeri PP erime entalpisini veya PE entalpisini (J/g), k ise DSC indiyum düzeltme katsayısını ifade etmektedir.

DSC cihazında indiyum referansı kalibrasyon da kullanılmaktadır ayrıca laboratuvarlar entalpi ölçümleri için indiyum ile doğrulama yapılmaktadır. Dolayısıyla her laboratuvar cihazda ölçüm yaparak indiyum entalpi ve sıcaklık değerini bilmelidir. Her laboratuvarda farklı cihaz kullanıldığından ve cihaz kalibrasyonundan gelebilecek belirsizlikleri azaltmak için bu çalışmada indiyum düzeltme katsayısı denkleme

eklenmiştir. Çalışmada bulunan denklemin aynı sonucu verebilmesi için denklem düzeltme katsayısı ile çarpılmalıdır.

Bu çalışmada DSC indiyum doğrulaması yapılmıştır, burada bulunan entalpi değerini metodu uygulayan laboratuvar dikkate alarak indiyum düzeltme faktörü (k) değerini hesaplaması gerekmektedir. k değeri, çalışmadan bulunan entalpi değerinin metodu uygulayan laboratuvardaki cihazın entalpi değerine bölünmesiyle bulunur.

$$k = \frac{\text{Tez çalışması esnasındaki indium entalpi değeri (j/g)}}{\text{Analiz esnasındaki cihazın indium entalpi değeri (J/g)}}$$

Hazırlanan numuneler DSC cihazı ile ısıtma-soğutma-ısıtma metodu kullanılarak analiz yapılmış ve elde edilen termogramdaki PP ve PE ait entalpi pik alanlarından hesaplanan değerler regresyon analizi yapılmıştır. Formüller 3.1 ve 3.2'de verilmiştir.

PP (%) oranı bulmak için;

$$y=(1{,}105x+0{,}7553)k \quad (3.1)$$

HDPE (%) oranı bulmak için;

$$y=(0{,}4913x+3{,}0875)k \quad (3.2)$$

Denklemleri kullanılarak kompozisyon analizi yapılmıştır.

y: Polimer oranı (%)

x: Entalpi (J/g)

k: Çalışma esnasındaki indiyum entalpisi / Test edilecek laboratuvarın indiyum entalpisidir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Ekstrüder de hazırlanan karışım numuneleri FTIR, TGA ve DSC cihazlarında ölçümler alınarak analiz edilmiştir. Yorumlar aşağıda sırasıyla verilmiştir.

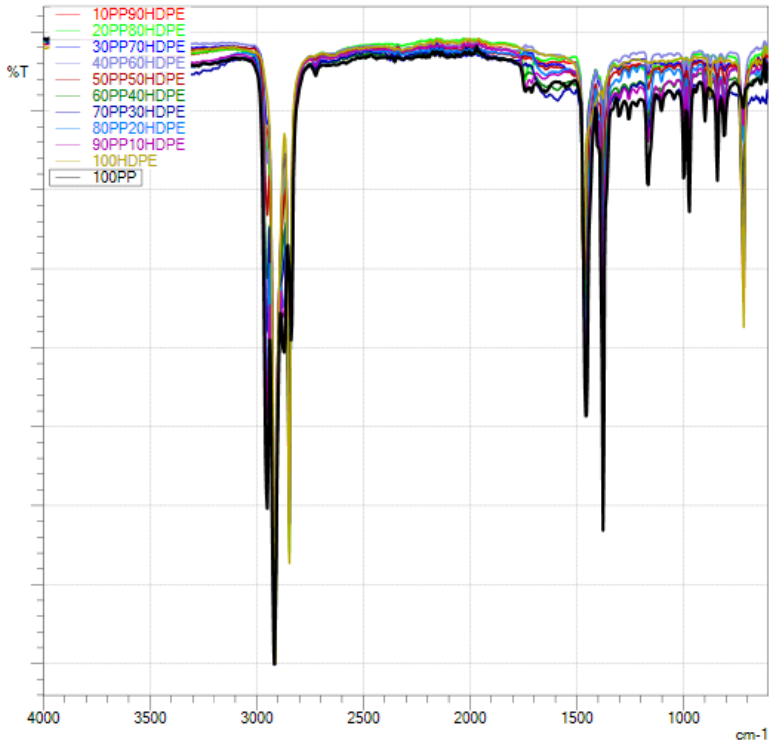
4.1 FTIR Spektrumları

Hazırlanan numunelerin FTIR spektrumları Şekil 4.1- 4.4 arasında verilmiştir. Şekiller incelendiğinde hem 2950-2800 cm^{-1} aralığından hem de 1460-1375 cm^{-1} aralığında pik şiddetlerinde değişimler görülmüştür. 720 cm^{-1}'deki $-CH_2$ grup (en az 4 $-CH_2$ grubunun art arda sıralanması halinde) pikinde kompozisyondaki PE oranına bağlı olarak pik şiddetin değiştiği PE oranı ile doğru orantılı olarak şiddetin arttığı Çizelge 4.2'de ve Şekil 4.4'te görülmüştür. PP makro molekül yapısında yan grup olarak metil grubu bulunduğundan grup $-CH_2$ oluşmamaktadır. Bilindiği gibi PE makro molekül yapısında sadece $-CH_2$ grubu olduğundan $-CH_3$ grubuna ait pikler oluşmamaktadır. PP makro molekülünde ise yan grup olarak $-CH_3$ grubu bulunduğundan 1375 cm^{-1} bu gruba ait pik ve 2900-2800 cm-1 aralığında ilave pikler oluşmaktadır. Çizelge 4.1'de FTIR spektrumların piklerine karşılık gelen gruplar listesi verilmiştir.

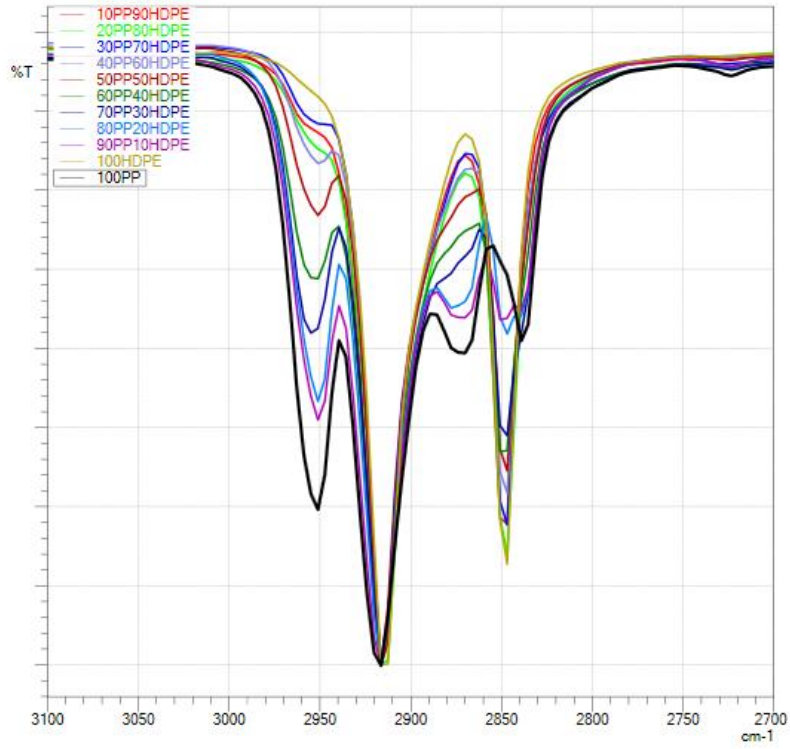
Kompozisyonda PP miktarı arttıkça $-CH_3$ grubuna ait 2950, 1460 ve 1375 cm^{-1} pik şiddetlerinin arttığı buna karşın $-CH_2$ grubuna ait 2920, 2850, 1455 ve 720 cm^{-1} pik şiddetlerinin azaldığı görülmüştür. Özellikle 1375 cm^{-1} $-CH_3$ grubuna ait pik şiddetinin kompozisyondaki PP artış oranı ile doğru orantılı olarak değiştiği Çizelge 4.2'de ve Şekil 4.4'te görülmüştür.

Çizelge 4.1 : FTIR spektrumların piklerine karşılık gelen gruplar.

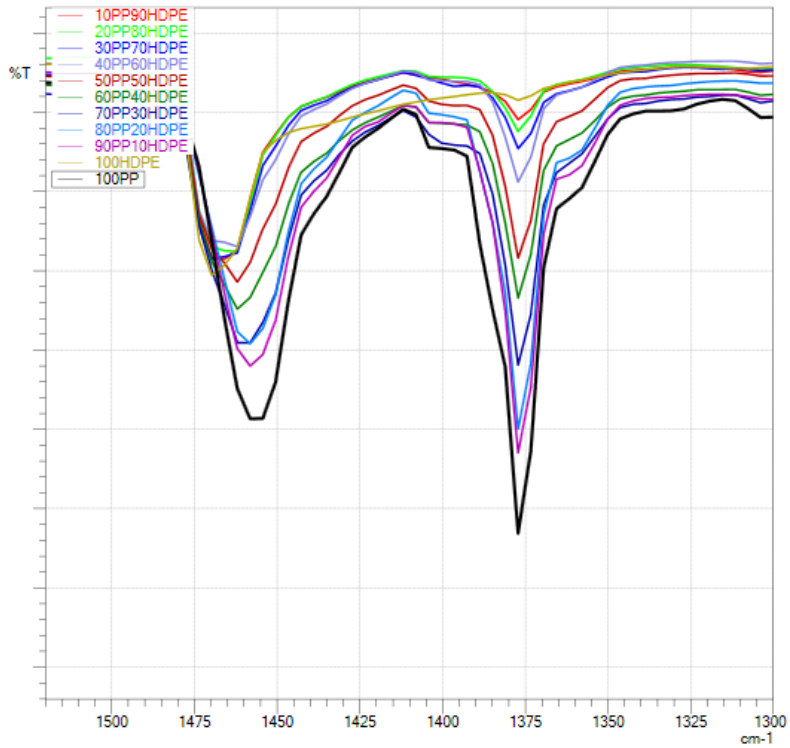
Grup	Pik (cm^{-1})	Titreşim formu
$-CH_3$	2960	Simetrik olmayan gerilim piki
$-CH_3$	2870	Simetrik gerilim piki
$-CH_3$	1460	Salınım piki
$-CH_3$	1375	Açılıp kapanma piki
$-CH_2$	2920	Simetrik olmayan gerilim piki
$-CH_2$	2850	Simetrik gerilim piki
$-CH_2$	1455	Açılıp kapanma piki
$-CH_2$	720	Grup piki



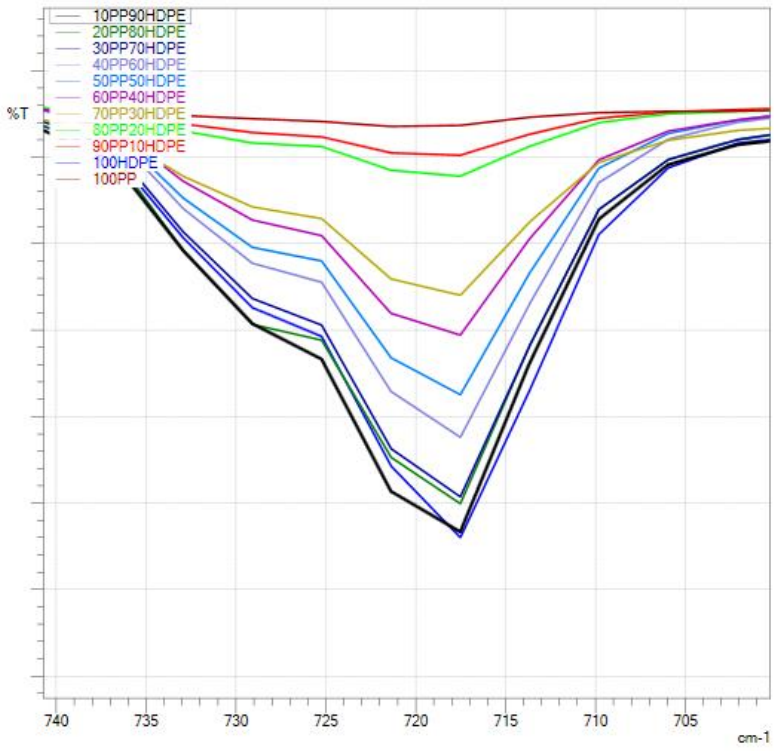
Şekil 4.1 : Hazırlanan 11 adet polimer karışımının birlikte FTIR spektrumu.



Şekil 4.2 : Hazırlanan 11 adet polimer karışımının birlikte FTIR spektrumu (3100-2700 cm^{-1}).



Şekil 4.3 : Hazırlanan 11 adet polimer karışımının birlikte FTIR spektrumu (1550-1300 cm^{-1}).



Şekil 4.4 : Hazırlanan 11 adet polimer karışımının birlikte FTIR spektrumu (720 cm^{-1}).

Çizelge 4.2 : Karışımların 1377 cm^{-1} ve 720 cm^{-1} piklerine karşılık gelen şiddetleri**.**

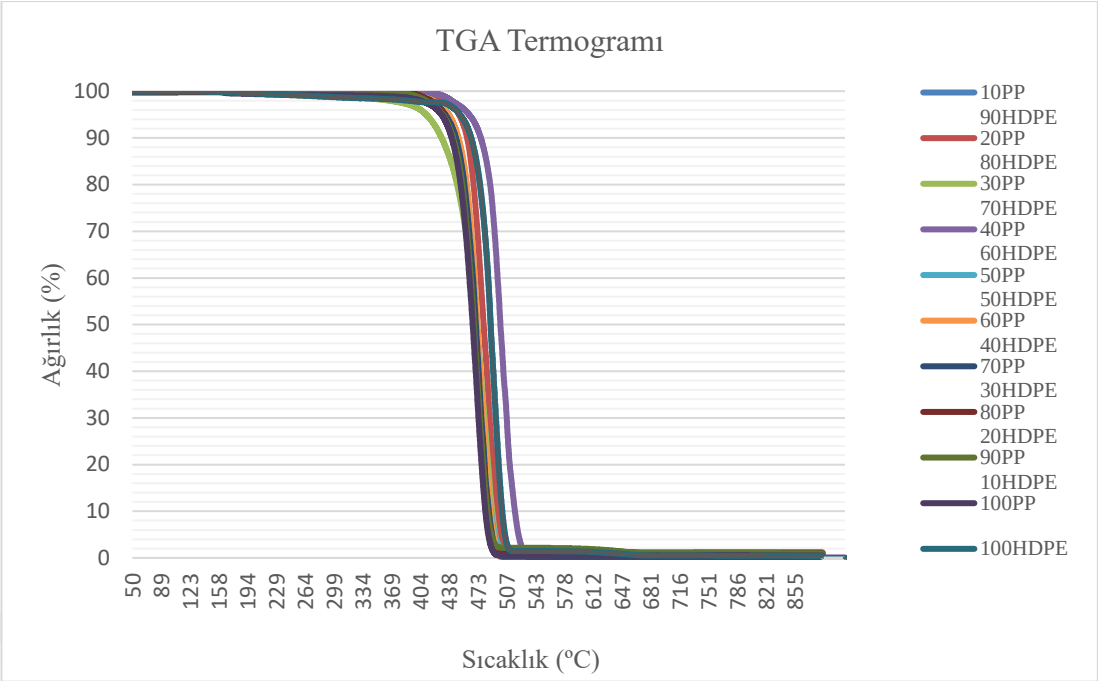
Karışım oranı	1377 cm^{-1} pikine karşılık gelen şiddet	720 cm^{-1} pikine karşılık gelen şiddet
%100 HDPE	0,2	11,3
%10PP %90 HDPE	0,6	11,2
%20PP %80 HDPE	1,3	10,7
%30PP %70 HDPE	1,8	10,6
%40PP %60 HDPE	2,3	9,4
%50PP %50 HDPE	4,4	8,6
%60PP %40 HDPE	6,2	7,2
%70PP %30 HDPE	8,3	6,1
%80PP %20 HDPE	10,2	1,4
%90PP %10 HDPE	10,6	0,8
%100 PP	13,9	0,3

4.2 TGA Termogramları

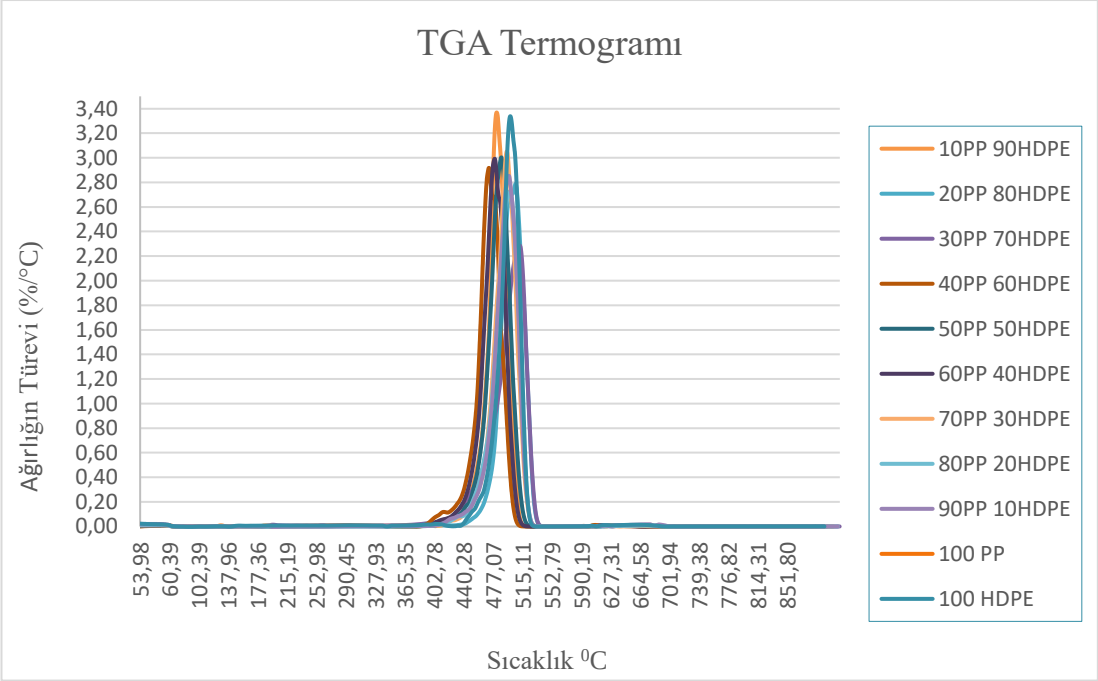
Kütle kaybının %0,25 olması hali kütle kaybının başlangıcı olarak alınmıştır. Bu kabule göre doğrusal kütle kaybı %100HDPE, %100PP ve %30PP-%70HDPE karışımların benzer olup doğrusal bozunma başlangıç sıcaklıkları 165°C civarındadır. Bu tip kütle kaybı malzeme içindeki küçük moleküllü katkılar, safsızlıklar veya alkil

radikallerinin uzaklaşmasından kaynaklandığı bilinmektedir [38, 39, 40]. %20PP-%80HDPE ve %70PP-%30HDPE karışımların doğrusal bozunma başlangıç sıcaklıkları 210°C civarındadır. %10PP-%90HDPE ve %40PP-%60HDPE karışımların doğrusal bozunma başlangıç sıcaklıkları 230°C civarındadır. %50PP-%50HDPE, %60PP-%40HDPE ve %90PP-%10HDPE karışımların ise doğrusal bozunma başlangıç sıcaklıkları 270°C-280°C civarındadır. %80PP-%20HDPE karışımda doğrusal bozunma görülmemiştir. Doğrusal bozunma bitiş sıcaklıkları %30PP-%70HDPE karışımı hariç diğer karışımların bozunma bitiş sıcaklıkları 388°C (%100PP) ile 433°C(%100HDPE) arasında değiştirmiştir. %30PP-%70HDPE bozunma bitiş sıcaklığı 358°C civarındadır. %30PP-%70HDPE karışımında bozunma başlangıç sıcaklığı diğer karışımlara göre büyük ölçüde değişmezken bozunma başlangıcındaki bozunma hızı artmış buna mukabil devam eden bozunmadaki hız azalmıştır.

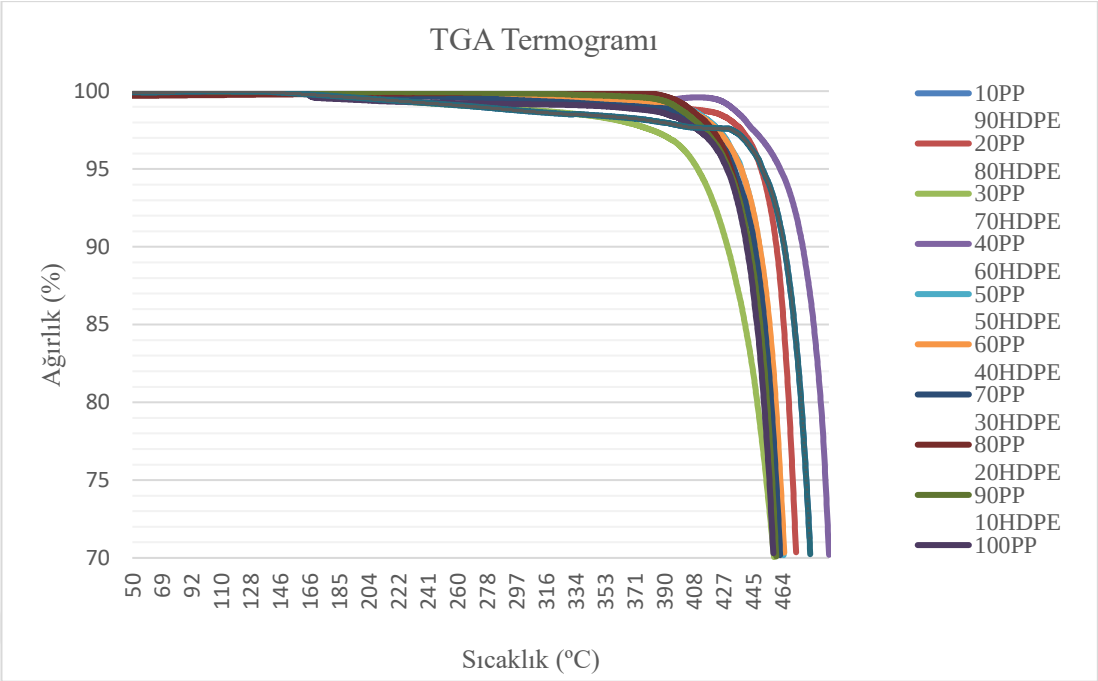
Doğrusal olmayan bozunma başlangıç sıcaklığı %30PP-%70HDPE karışımının 358°C civarındadır. %100HDPE ile %20PP-%80HDPE karışımların doğrusal olmayan bozunma başlangıç sıcaklıkları 420°C-430°C civarındadır. Bu üç karışım haricindeki diğer polimer karışımlarının doğrusal olmayan bozunma başlangıç sıcaklıkları 390°C-400°C arası değişmektedir. Doğrusal olmayan bozunma bitiş sıcaklıkları ise 498°C (%100PP) ile 515°C (%100HDPE) arasında değiştirmiştir. TGA termogramlarından alınan bozunma başlangıç, bitiş sıcaklıkları ve kütle kaybı oranları Çizelge 4.3'te verilmiştir.



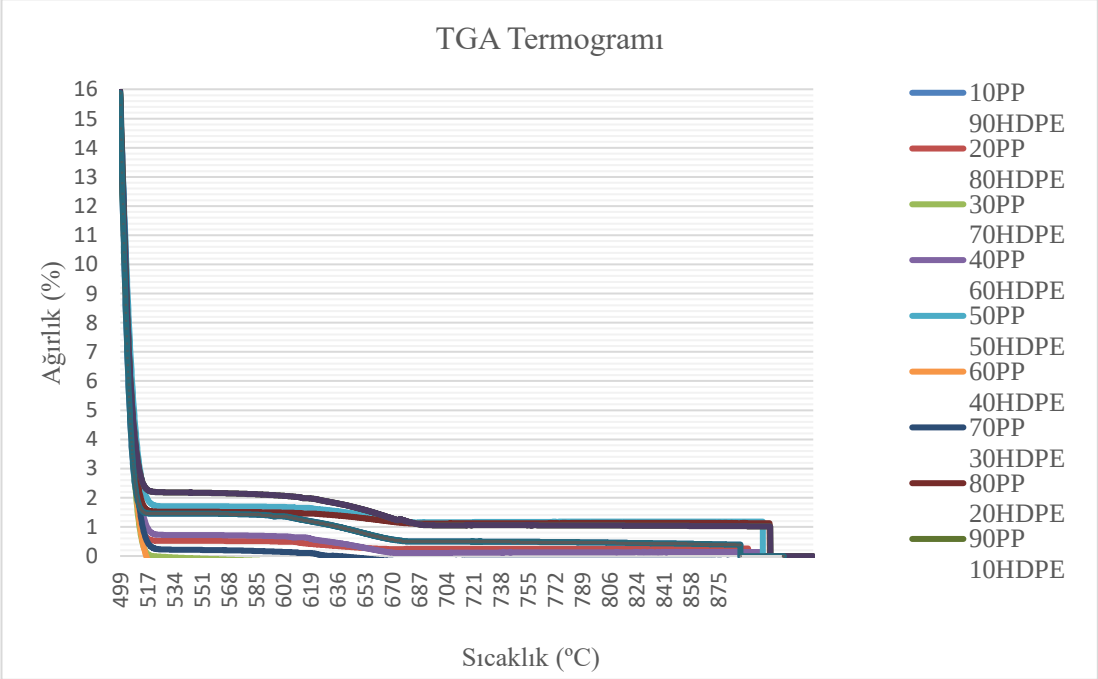
Şekil 4.5 : Hazırlanan 11 adet polimer karışımının birlikte TGA termogramı.



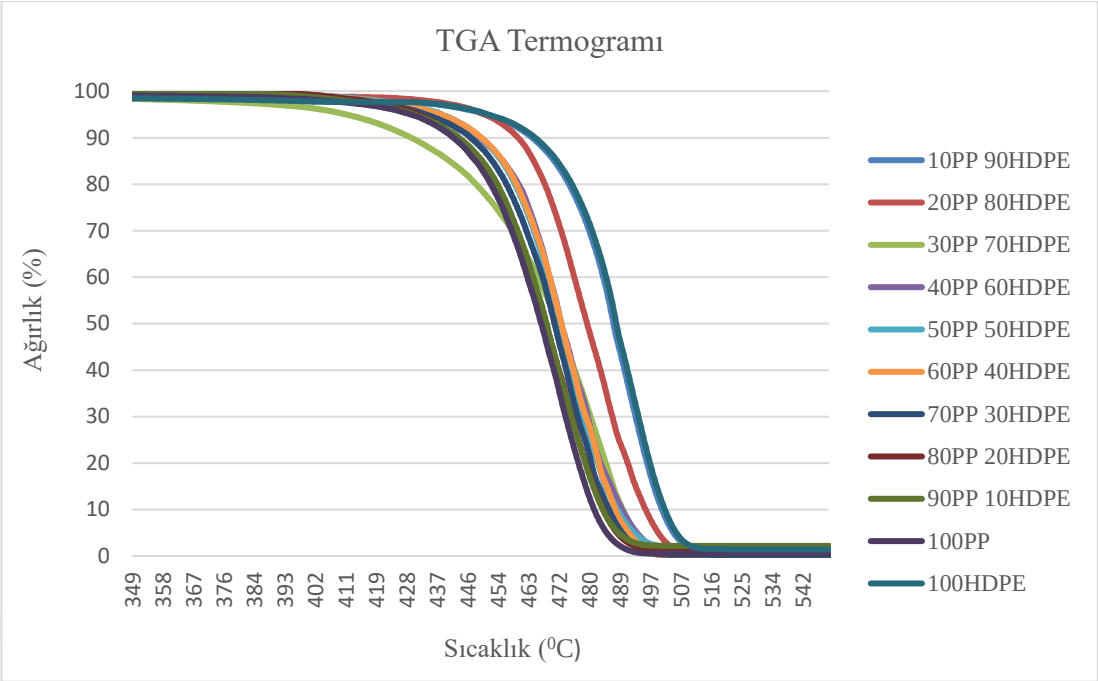
Şekil 4.6 : Hazırlanan 11 adet polimer karışımının birlikte sıcaklığa karşı ağırlığının türev TGA termogramı.



Şekil 4.7 : Hazırlanan 11 adet polimer karışımının birlikte TGA termogramı (%100-%70).



Şekil 4.8 : Hazırlanan 11 adet polimer karışımının birlikte TGA termogramı (%15-%0).



Şekil 4.9 : Hazırlanan 11 adet polimer karışımının birlikte TGA termogramı (350 °C-550°C).

%100HDPE numunesi en yavaş bozunma davranışı göstermiştir. Bozunma bitiş sıcaklığı 515 °C'dir. PP katkısı arttıkça karışım bozunma hızı (doğrusal olmayan kısım) artmıştır. %10PP katkısı bozunma hızını değiştirmezken, %20PP katkısı bozunma hızını büyük oranda artırmıştır. %30PP katkısı hariç tüm katkılar PP oranı bazında bozunma hızını artırmıştır. %100PP ise en hızlı bozunan numune olmuştur. %30PP katkılı numunenin bozunma davranışı diğer karışımlara göre farklılık göstermiştir. Başlangıçta daha hızlı bozunurken 470°C'den sonra bozunma hızı yavaşlamıştır. Bozunma bitiş sıcaklığı ise PP katkı oranına uygun olacak şekilde düşmüştür.

Çizelge 4.3 : Karışım polimer malzemelerin bozunma başlangıç ve bitiş sıcaklıkları.

Karışım oranı (%)	Doğrusal bozunma			Doğrusal olmayan bozunma			Kalıntı miktarı (%)
	Başlangıç sıcaklığı (°C)	Bitiş sıcaklığı(°C)	Bozunma miktarı (%)	Başlangıç sıcaklığı (°C)	Bitiş sıcaklığı(°C)	Bozunma miktarı (%)	
%100 HDPE	168	433	2,5	433	515	96	1,5
%10PP %90 HDPE	231	401	1,5	401	513	98,5	0
%20PP %80 HDPE	215	420	1,5	420	514	98	0,5
%30PP %70 HDPE	163	358	2,0	358	507	98	0
%40PP %60 HDPE	234	398	0,5	398	508	99	0,5
%50PP %50 HDPE	270	402	1,0	402	508	97,5	1,5
%60PP %40 HDPE	289	399	1,0	399	506	99	0
%70PP %30 HDPE	199	395	1,0	395	503	98,5	0,5
%80PP %20 HDPE	-	-	-	391	499	98,5	1,5
%90PP %10 HDPE	287	386	0,5	386	500	97	2,5
%100 PP	167	388	1,5	388	498	98	0,5

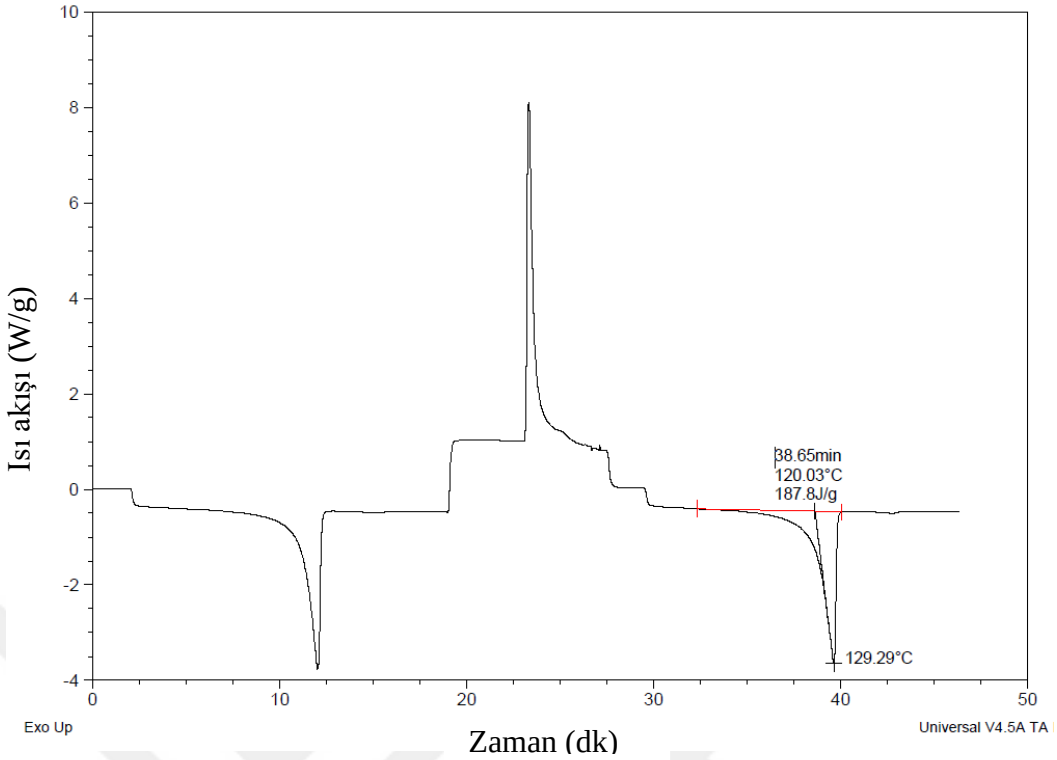
4.3 DSC Termogramları

Çizelge 3.1'de gösterilmiş olan 11 adet polimer karışım oranlarına göre test örnekleri hazırlanmış, DSC cihazında testleri yapılarak yorumlanmıştır. Bu 11 adet polimer karışımlarından 3'er adet test örneği hazırlanıp erime entalpi değerlerinin ortalaması alınmıştır. Bu kısımda sadece 1.test örneklerinin termogramları verilecektir. 2. ve 3. Test örneklerin termogram sonuçları benzer olduğu için termogramları verilmedi ancak entalpi sonuçları Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Birinci ısıtma polimer malzemelerin ısıl geçmişlerine ait verileri de içermesinden dolayı farklı entalpi değerleri oluşabilmektedir. Bu durumda polimer malzemelerin ısıl geçmişlerinden kaynaklanan yan etkileri oluşmaktadır. Bu yan etkilerin elimine edilmesine yönelik olarak erime enerji hesaplaması yapılırken her bir örnek için ikinci ısıtmada oluşan erime piki baz alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

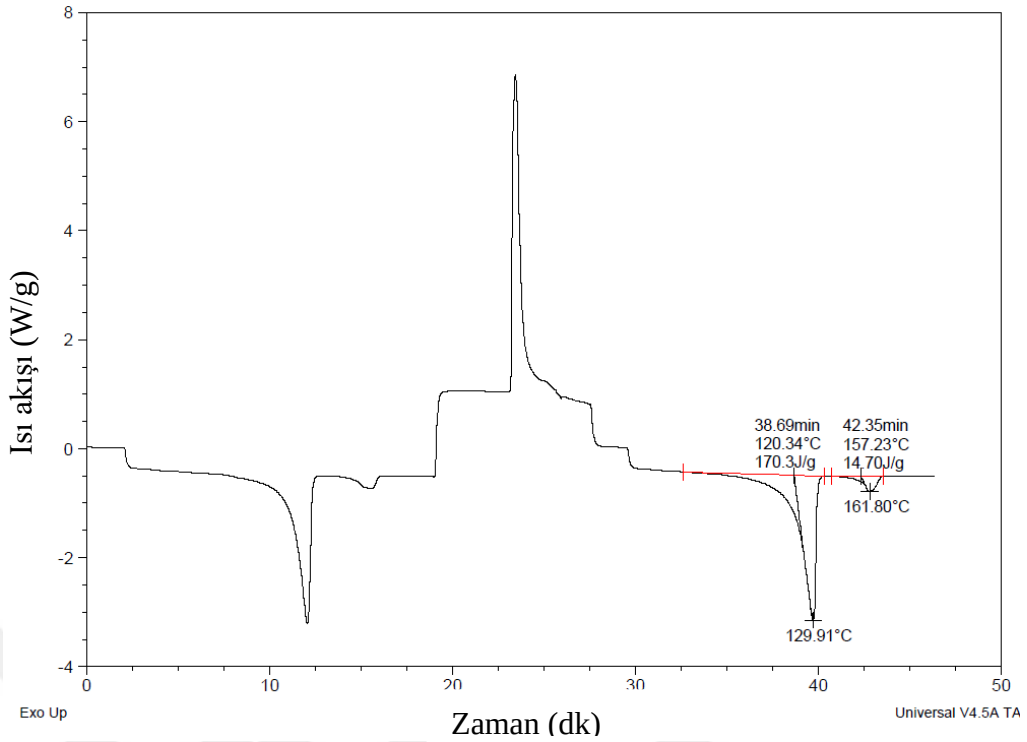
Şekil 4.10'da verilen %100 HDPE termogramına bakıldığında 129 °C'de erime piki olduğu ve entalpisinin 187,8 J/g olduğu görülmektedir. Yapıda PP polimeri olmadığı için PP erime pikinin oluşmadığı gözlenmiştir. Termogramın 12. Dakikasında ilk ısıtma sürecinde endotermik reaksiyon ile erime piki oluşmuş, 25. Dakikada ekzotermik reaksiyon ile erimiş polimerin katılaşması esnasında kristalleşme piki oluşmuştur. Analizin 40. Dakikasında 2. Isıtmadaki erime piki oluşmuştur. Polimer eritilip kontrollü olarak soğutulduğundan ve tüm numunelerin analiz şartları sabit tutulduğundan 40. Dakika ki 2. Isıtma erime entalpi piki sadece kompozisyondaki polimer miktarına göre değişmiştir. Termal geçmişinden kaynaklanan, kristal yapı bozukluğundan kaynaklanan ve makro molekül oryantasyon farklılığında kaynaklanan yan etkiler sıfırlanmıştır. Bilindiği gibi erime piki kristalin bölgedeki makro moleküler arasındaki 2.cil bağların kopması sonucu oluşur. Kristalin yapıdaki herhangi bir farklılık ve malzeme morfolojisindeki herhangi bir farklılık pik yapısı ve şiddetini değiştirmektedir [21, 37].

Kompozisyon analizinde pik yapısı ve pik şiddeti kullanıldığından kompozisyon farklılığından kaynaklanan fark dışındaki pik yapısı ve pik şiddetindeki farklar analiz metodunun doğruluğunu düşürmektedir. Bu nedenle ikinci ısıtma çevrimindeki pik baz alınmıştır.



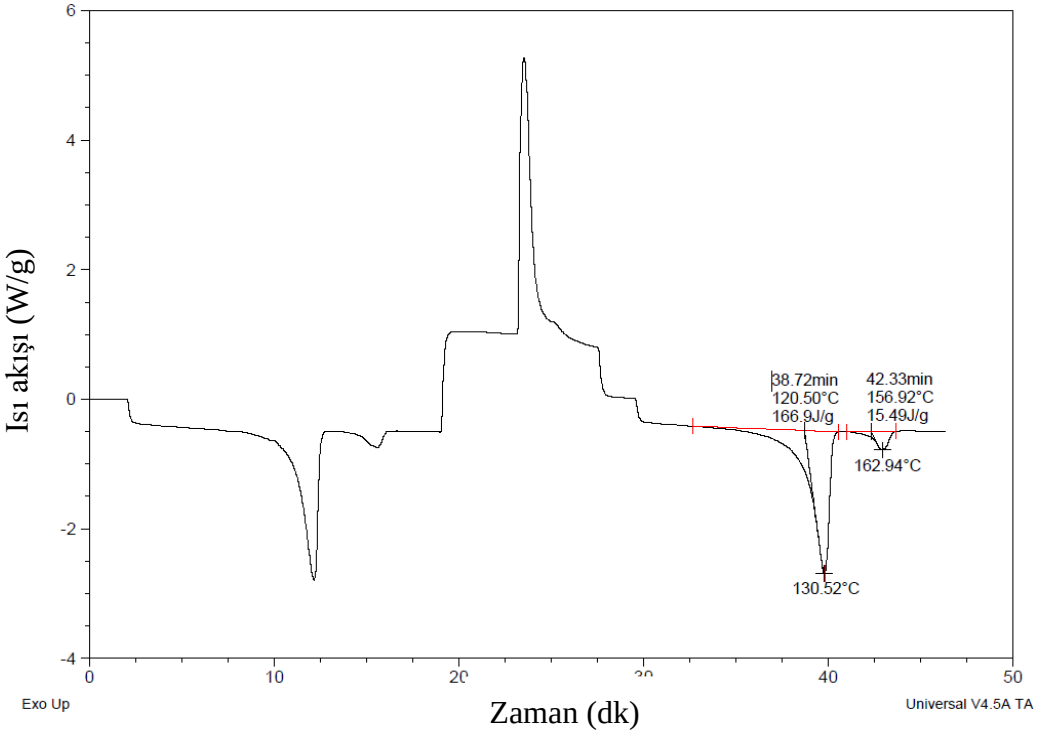
Şekil 4.10: %100 HDPE polimerinin DSC termogramı.

Şekil 4.11'de verilen %10PP %90HDPE termogramına bakıldığında HDPE erimesi 39. Dakikada gerçekleşmiş sıcaklığı 130 °C ve entalpisi 170,3 J/g olduğu görülmektedir. Yapıya PP dahil olmasıyla, 42. Dakika da 162 °C'de erime piki olduğu ve entalpisinin 14,7 J/g olduğu görülmektedir. Yapıya PP girmesiyle HDPE erime entalpisinin azaldığı görülmektedir.



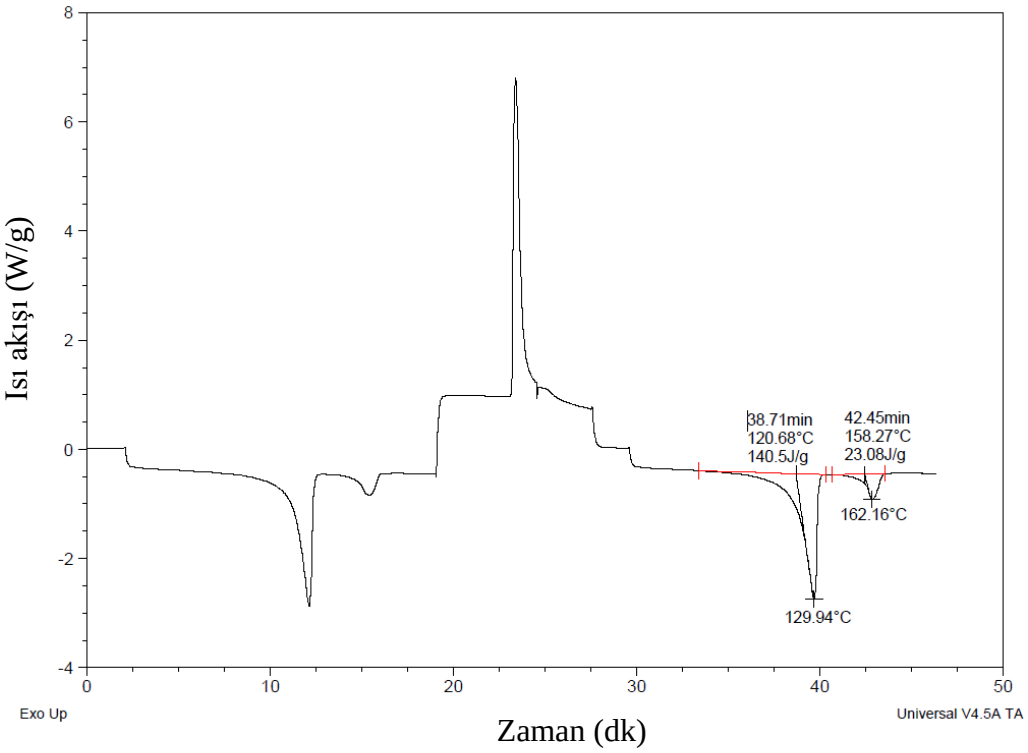
Şekil 4.11: %10PP %90HDPE karışım polimerinin DSC termogramı.

Şekil 4.12'de verilen %20PP %80HDPE termogramına bakıldığında HDPE erimesi 39. Dakikada gerçekleşmiş sıcaklığı 131 °C ve entalpisi 169,9 J/g olduğu görülmektedir. PP erimesi 42. Dakikada gerçekleşmiş sıcaklığı 163 °C ve entalpisi 15,49 J/g olduğu görülmektedir.



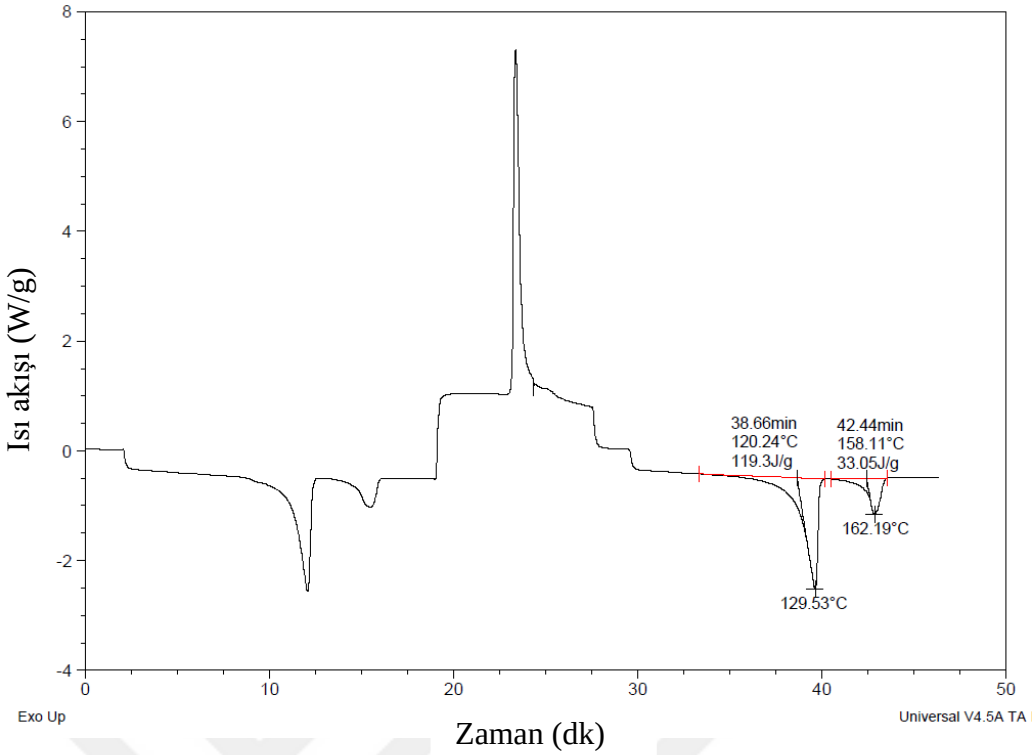
Şekil 4.12: %20PP %80HDPE karışım polimerinin DSC termogramı.

Şekil 4.13'te verilen %30PP %70HDPE termogramına bakıldığında HDPE erimesi 39. Dakikada gerçekleşmiş sıcaklığı 130 °C ve entalpisi 140,5 J/g olduğu görülmektedir. PP erimesi 42. Dakikada gerçekleşmiş sıcaklığı 162 °C ve entalpisi 23,08 J/g olduğu görülmektedir. Yapıdaki %PP oranının artmasıyla entalpi değeri bir miktar artmış ve HDPE erime entalpisinin azalmaya devam ettiği görülmektedir.



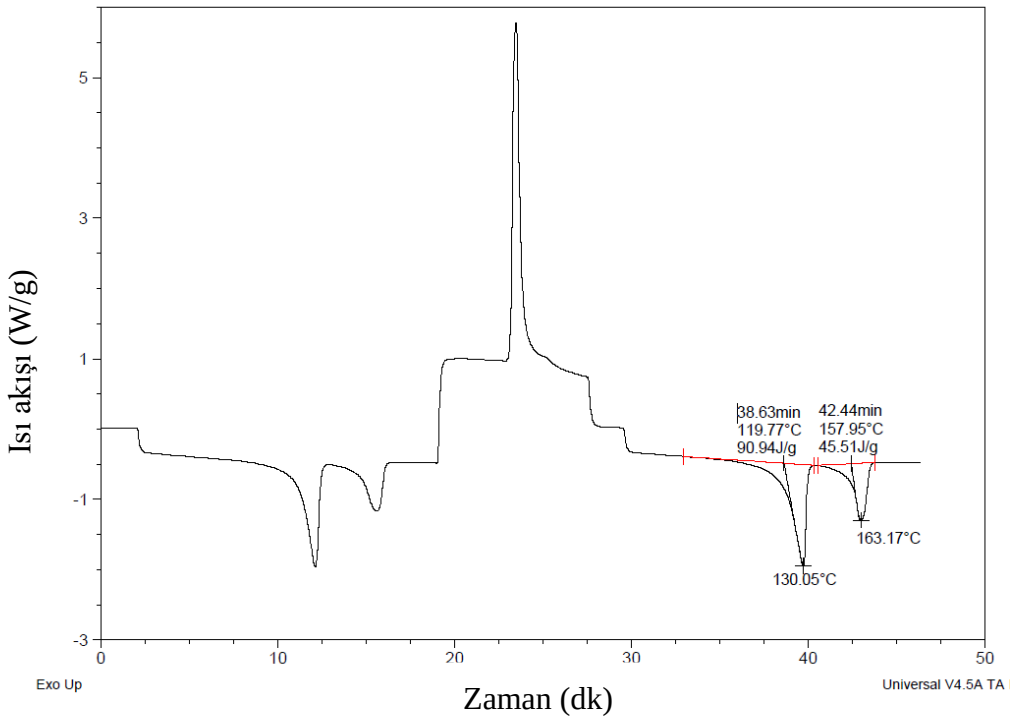
Şekil 4.13: %30PP %70HDPE karışım polimerinin DSC termogramı.

Şekil 4.14'te verilen %40PP %60HDPE termogramına bakıldığında HDPE erimesi 39. Dakikada gerçekleşmiş sıcaklığı 130 °C ve entalpisi 119,3 J/g olduğu görülmektedir. PP erimesi 42. Dakikada gerçekleşmiş sıcaklığı 162 °C ve entalpisi 33,05 J/g olduğu görülmektedir.



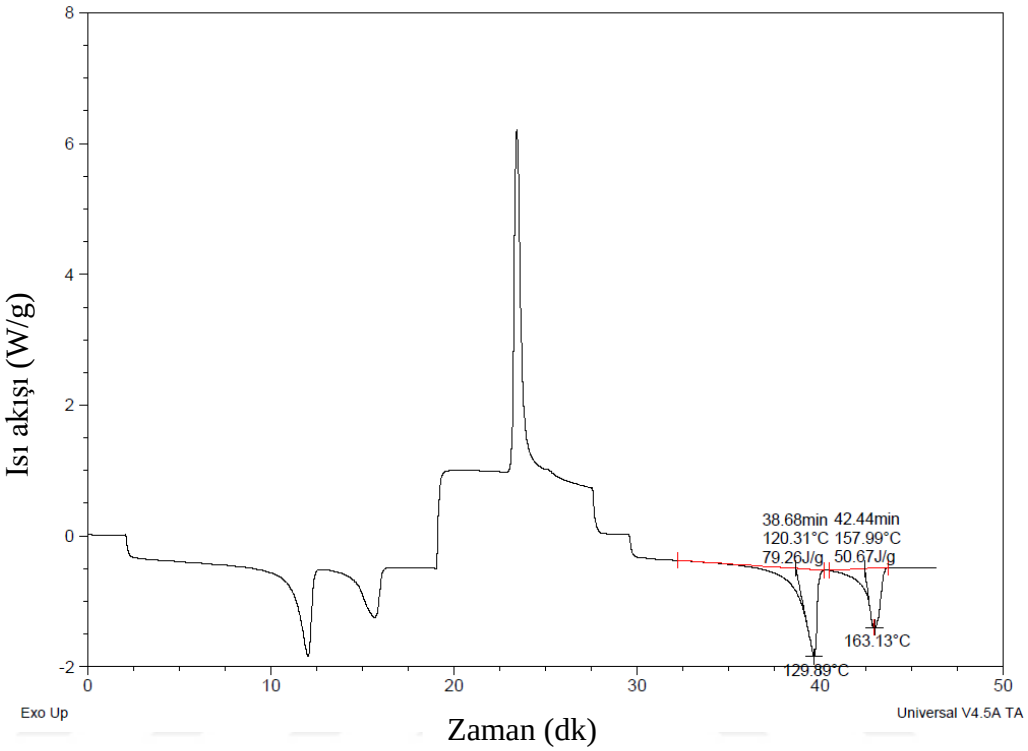
Şekil 4.14: %40PP %60HDPE karışım polimerinin DSC termogramı.

Şekil 4.15'te verilen %50PP %50HDPE termogramına bakıldığında HDPE erimesi 39. Dakikada gerçekleşmiş sıcaklığı 130 °C ve entalpisi 90,94 J/g olduğu görülmektedir. PP erimesi 42. Dakikada gerçekleşmiş sıcaklığı 163 °C ve entalpisi 45,51 J/g olduğu görülmektedir.



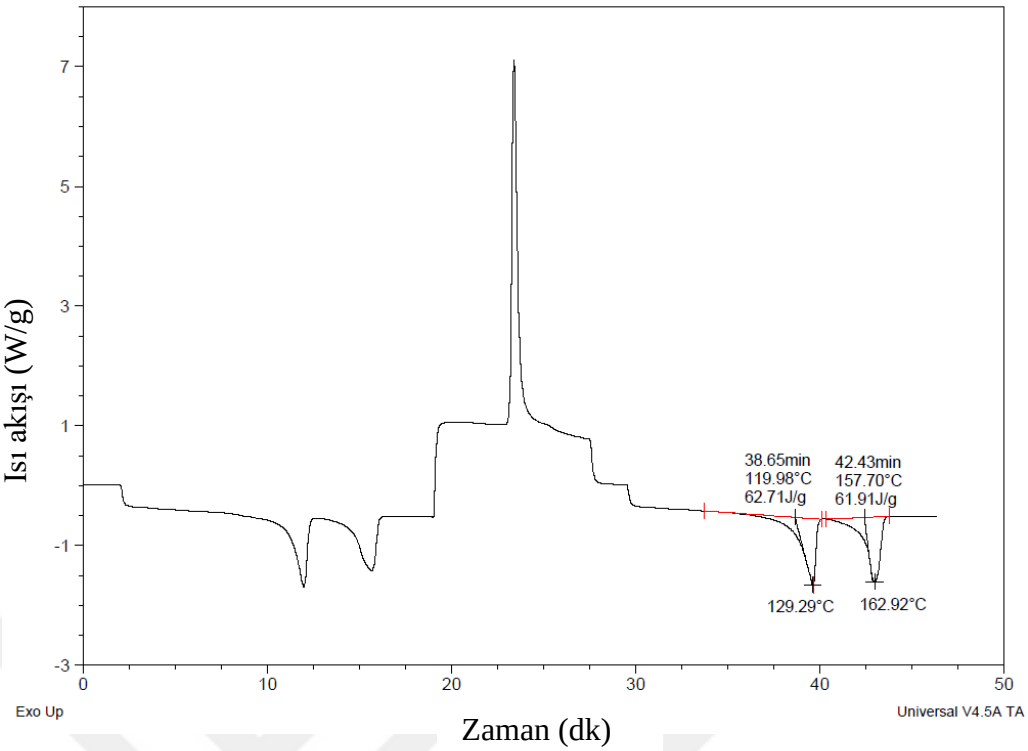
Şekil 4.15: %50PP %50HDPE karışım polimerinin DSC termogramı.

Şekil 4.16’da verilen %60PP %40HDPE termogramına bakıldığında HDPE erimesi 39. Dakikada gerçekleşmiş sıcaklığı 130 °C ve entalpisi 79,26 J/g olduğu görülmektedir. PP erimesi 42. Dakikada gerçekleşmiş sıcaklığı 163 °C ve entalpisi 50,67 J/g olduğu görülmektedir.



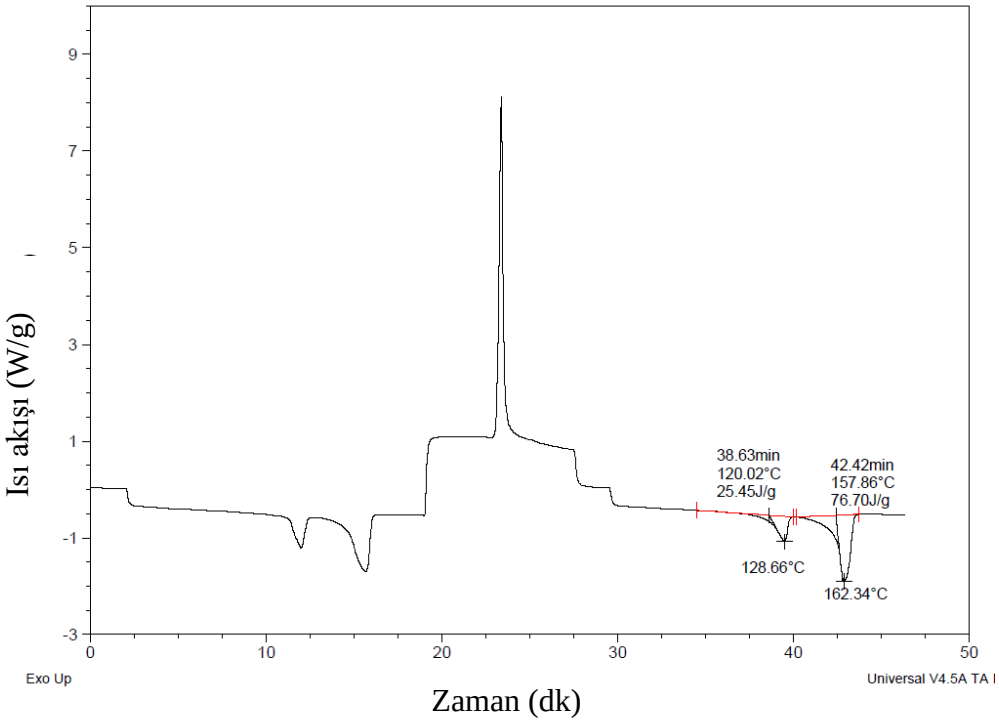
Şekil 4.16: %60PP %40HDPE karışım polimerinin DSC termogramı.

Şekil 4.17’de verilen %70PP %30HDPE termogramına bakıldığında HDPE erimesi 39. Dakikada gerçekleşmiş sıcaklığı 129 °C ve entalpisi 62,71 J/g olduğu görülmektedir. PP erimesi 42. Dakikada gerçekleşmiş sıcaklığı 163 °C ve entalpisi 60,91 J/g olduğu görülmektedir.



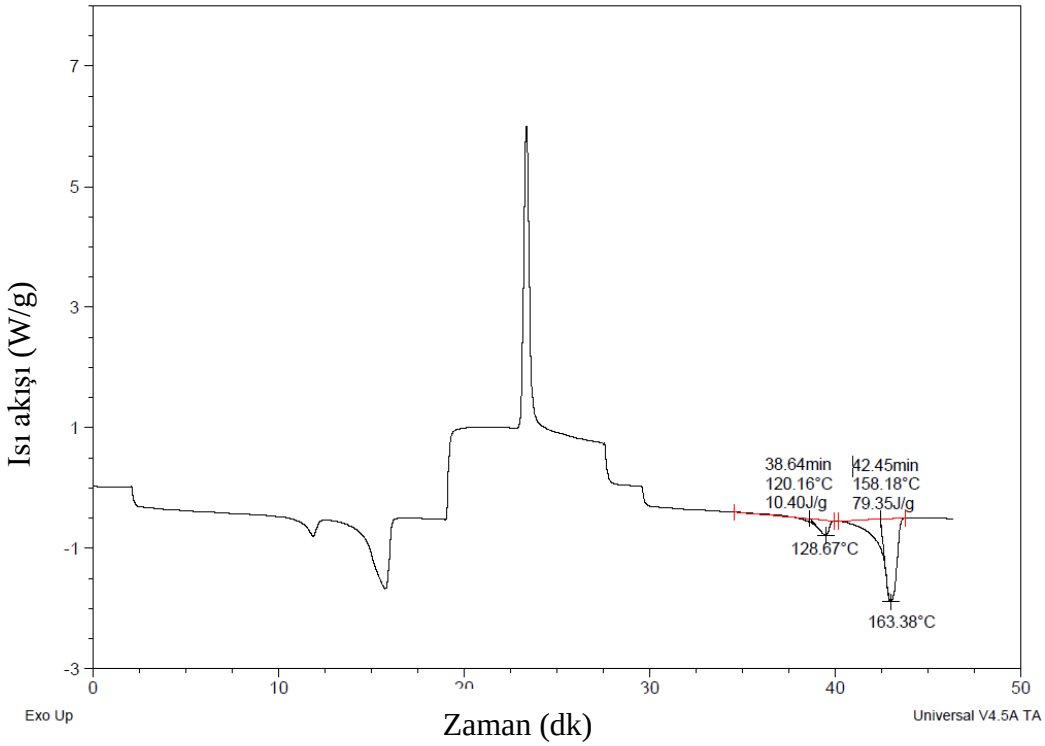
Şekil 4.17: %70PP %30HDPE karışım polimerinin DSC termogramı.

Şekil 4.18'de verilen %80PP %20HDPE termogramına bakıldığında HDPE erimesi 39. Dakikada gerçekleşmiş sıcaklığı 129 °C ve entalpisi 25,45 J/g olduğu görülmektedir. PP erimesi 42. Dakikada gerçekleşmiş sıcaklığı 162 °C ve entalpisi 76,70 J/g olduğu görülmektedir.



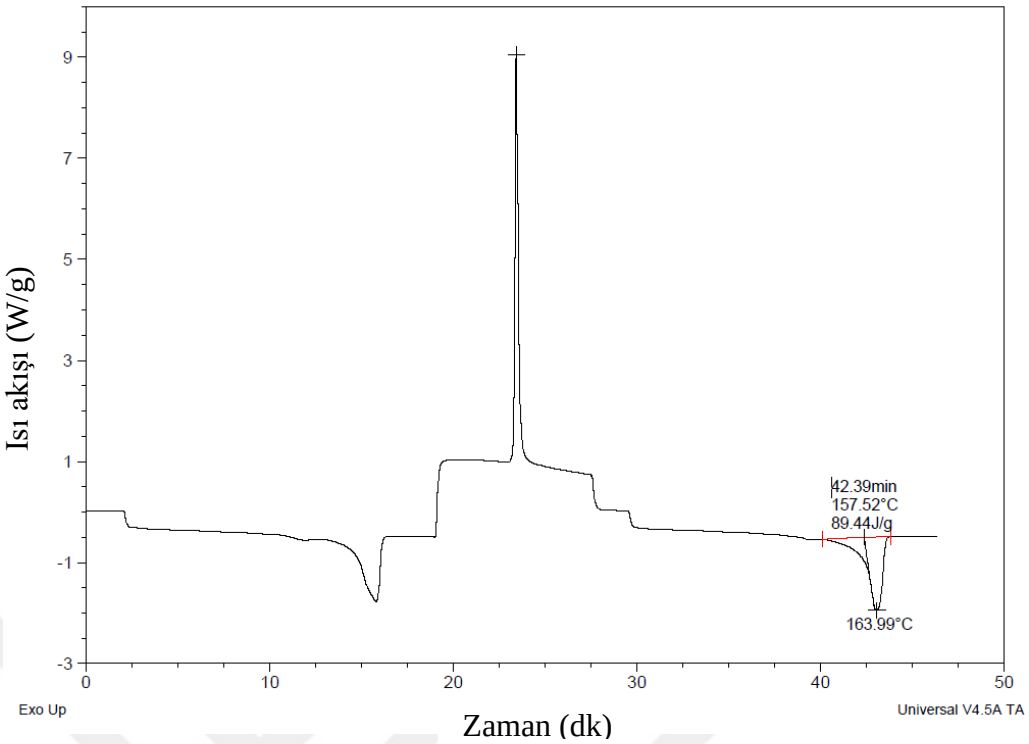
Şekil 4.18: %80PP %20HDPE karışım polimerinin DSC termogramı.

Şekil 4.19'da verilen %90PP %10HDPE termogramına bakıldığında HDPE erimesi 39. Dakikada gerçekleşmiş sıcaklığı 129 °C ve entalpisi 10,40 J/g olduğu görülmektedir. PP erimesi 42. Dakikada gerçekleşmiş sıcaklığı 163 °C ve entalpisi 79,35 J/g olduğu görülmektedir. Yapıdaki %PP oranının artmasıyla entalpi değeri artarak devam etmiş ve HDPE erime entalpisi orana bağlı olarak azalarak devam ettiği görülmüştür.



Şekil 4.19: %90PP %10HDPE karışım polimerinin DSC termogramı.

Şekil 4.20'de verilen %100PP termogramına bakıldığında erimesi 42. Dakikada gerçekleşmiş sıcaklığı 164 °C ve entalpisi 89,44 J/g olduğu görülmektedir. Yapıda HDPE polimeri olmadığı için HDPE erime pikinin oluşmadığı gözlenmiştir.

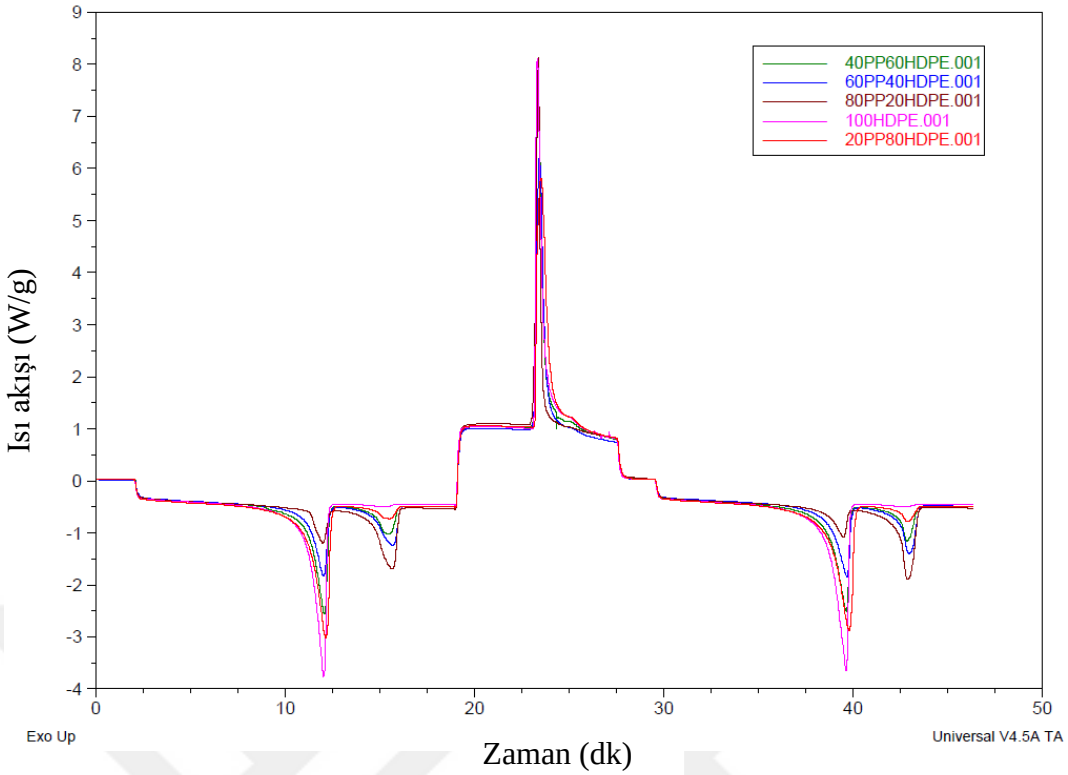


Şekil 4.20: %100PP polimerinin DSC termogramı.

Çizelge 4.4 : Toplu DSC termogramı için seçilen polimer karışım numuneleri

Karışım adı	Polimer karışım oranı	
1.karışım	%0 PP	%100 HDPE
3.karışım	%20 PP	%80 HDPE
5.karışım	%40 PP	%60 HDPE
7.karışım	%60 PP	%40 HDPE
9.karışım	%80 PP	%20 HDPE
11.karışım	%100 PP	%0 HDPE

Çizelge 4.4'te seçilen polimer karışımların DSC termogramları Şekil 4.21'de birlikte verilmiştir.



Şekil 4.21: Çizelge 4.4'te verilen seçili polimer karışımların birlikte DSC termogramı.

4.4 MS Excel Programı ile Yapılan Çalışma Sonuçları

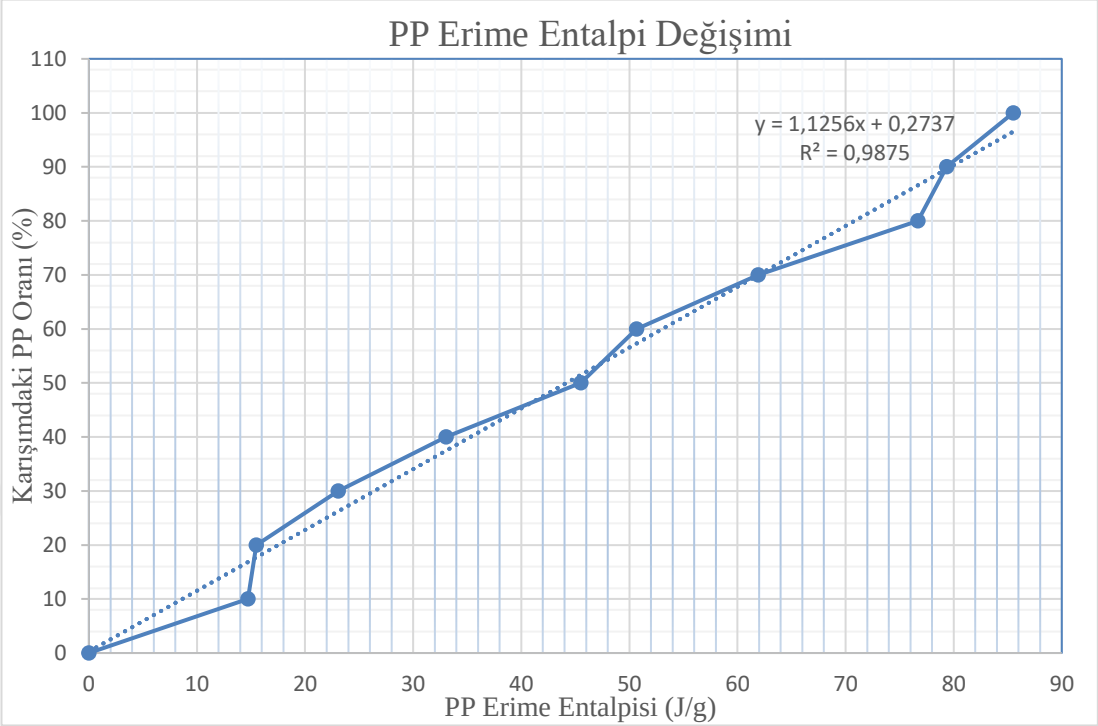
11 adet numuneden 3 set olmak üzere hazırlanan toplam 33 test örneğinin DSC ölçümlerine ait toplu veriler bu kısımda verilmiştir. Ayrıca PP ve HDPE oranlarındaki değişimler ile entalpi değişimlerini gösteren grafikler verilmiştir. Bu sonuçlara göre yapılan regresyon analizi ve formüller gösterilmiştir.

Çizelge 4.5'te DSC analiz sonuçlarından elde edilen tüm veriler gösterilmektedir.

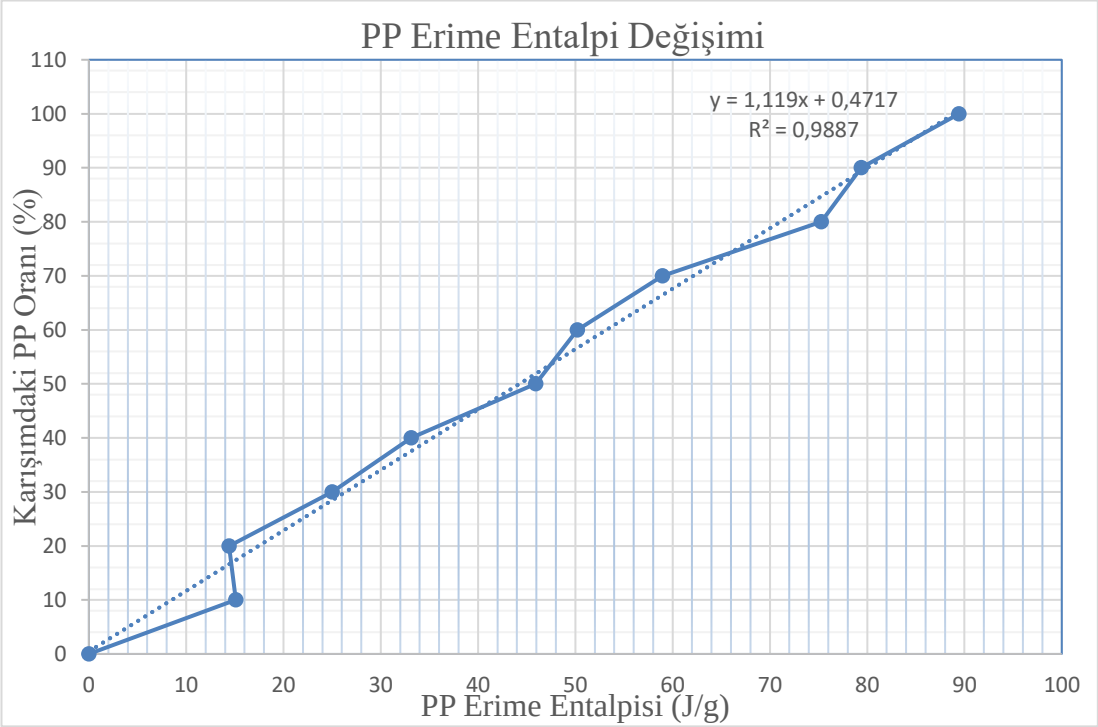
Çizelge 4.5 : Polimer karışım oranları ve DSC entalpi sonuçları.

Karışım oranı (%)	Numune miktarı(mg)	Test örneği	PP Erime entalpisi (J/g)	HDPE Erime entalpisi (J/g)
%100 HDPE	4,34	1.Set test örneği	-	187,8
	4,3	2. Set test örneği	-	180,5
	4,41	3. Set test örneği	-	193,1
		Ortalama	**-**	**187,13**
%10PP %90 HDPE	5,79	1.Set test örneği	14,7	170,3
	3,86	2. Set test örneği	15,11	168,7
	4,46	3. Set test örneği	14,89	168,6
		Ortalama	**14,90**	**169,20**
%20 PP %80 HDPE	7,73	1.Set test örneği	15,49	166,9
	6,32	2. Set test örneği	14,42	168,7
	6,74	3. Set test örneği	15,6	168,8
		Ortalama	15,17	168,13
%30 PP %70 HDPE	4,74	1.Set test örneği	23,08	140,5
	5,09	2. Set test örneği	25	147,1
	7,96	3. Set test örneği	24,64	148,8
		Ortalama	24,24	145,47
%40 PP %60 HDPE	4,84	1.Set test örneği	33,05	119,3
	10,04	2. Set test örneği	33,14	121,5
	7,46	3. Set test örneği	31,85	116,9
		Ortalama	32,68	119,23
%50 PP %50 HDPE	8,08	1.Set test örneği	45,51	90,94
	6,75	2. Set test örneği	45,92	91,54
	5,45	3. Set test örneği	46,86	83,95
		Ortalama	46,10	88,81
%60 PP %40 HDPE	7,07	1.Set test örneği	50,67	79,26
	5,9	2. Set test örneği	50,22	79,14
	5,87	3. Set test örneği	46,72	73,78
		Ortalama	49,20	77,39
%70 PP %30 HDPE	8,5	1.Set test örneği	61,91	62,71
	5,91	2. Set test örneği	58,95	61,42
	4,86	3. Set test örneği	65	49,04
		Ortalama	61,95	57,72
%80 PP %20 HDPE	4,34	1.Set test örneği	76,7	25,45
	6,01	2. Set test örneği	75,27	24,35
	6,62	3. Set test örneği	78,44	24,9
		Ortalama	76,80	24,90
%90 PP %10 HDPE	4,75	1.Set test örneği	79,35	10,4
	5,31	2. Set test örneği	79,39	13,46
	7,39	3. Set test örneği	80,91	13,14
		Ortalama	79,88	12,13
% 100 PP	9,12	1.Set test örneği	85,51	-
	5,97	2. Set test örneği	89,44	-
	6,54	3. Set test örneği	92,96	-
		Ortalama	89,30	

1.Set örneklerin artan PP oranına göre PP erime entalpi değişimi ve grafiği Şekil 4.22'de verilmiştir.

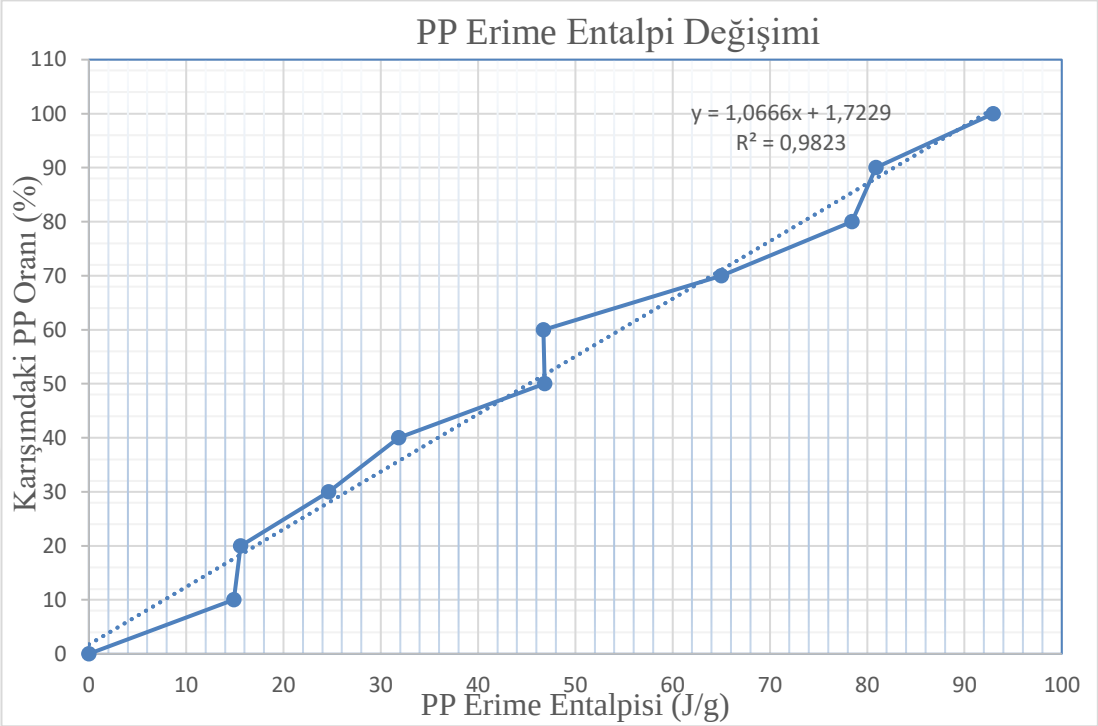


Şekil 4.22: PP oranına göre 1.set örneklerin PP entalpi değişimi.



Şekil 4.23: PP oranına göre 2.set örneklerin PP entalpi değişimi.

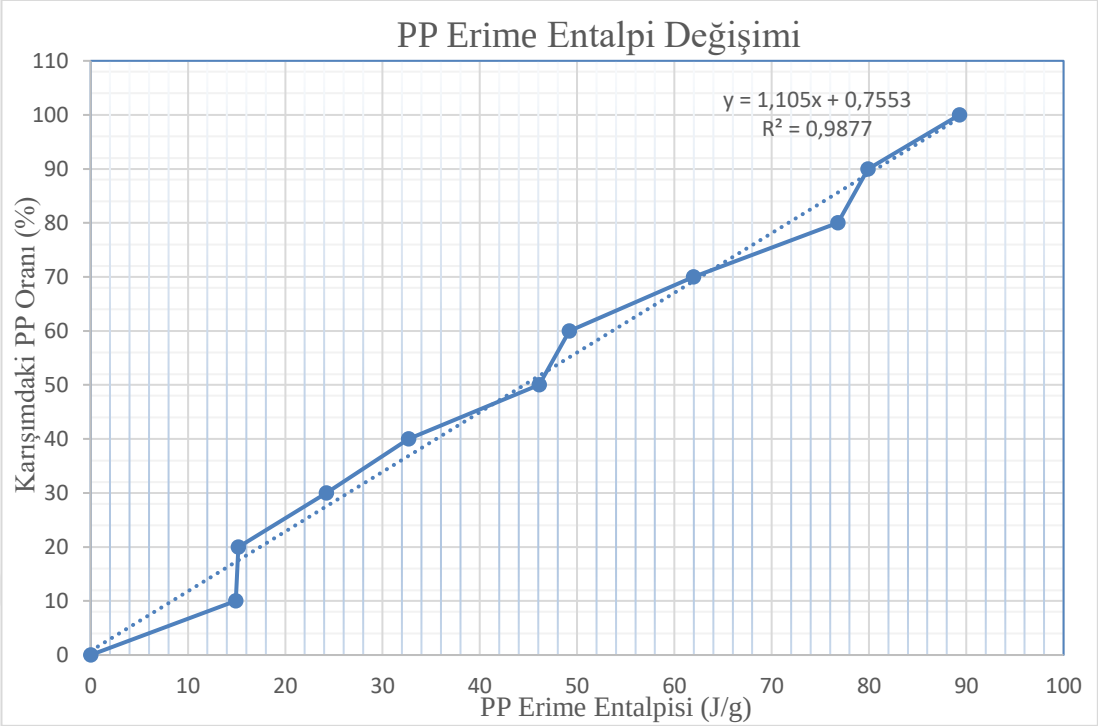
2.Set örneklerin artan PP oranına göre PP erime entalpi değişimi ve grafiği Şekil 4.23'te verilmiştir.



Şekil 4.24: PP oranına göre 3.set örneklerin PP entalpi değişimi.

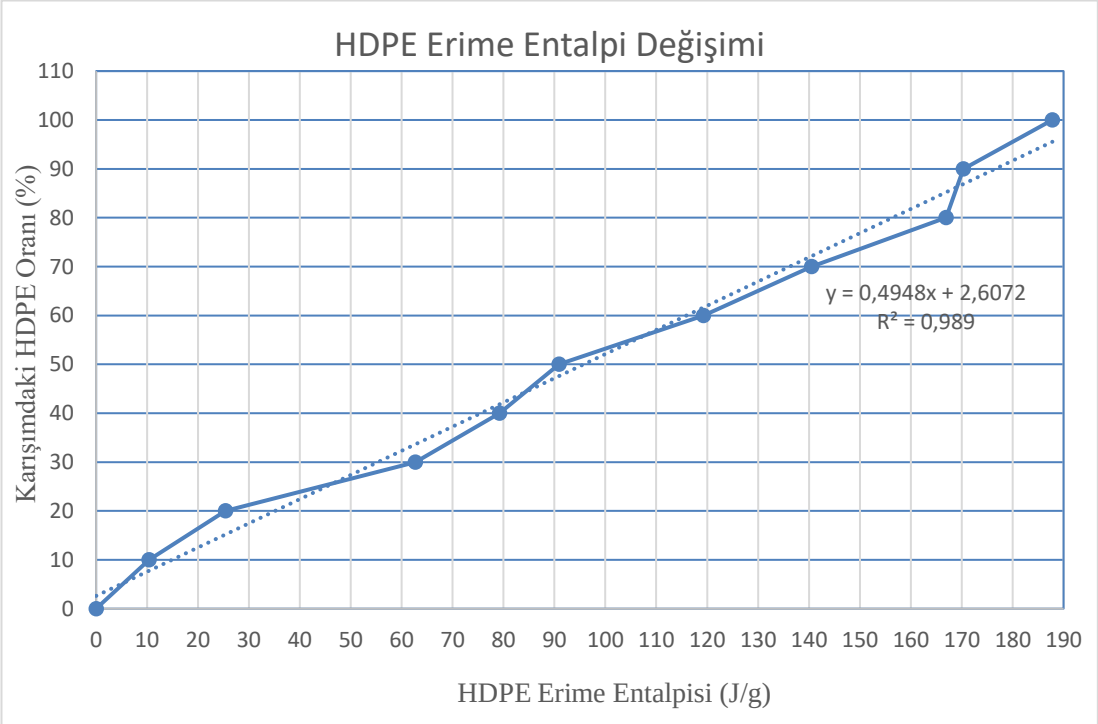
3.Set örneklerin artan PP oranına göre PP erime entalpi değişimi ve grafiği Şekil 4.24'te verilmiştir.

Toplam 3 set hazırlanan örneklerin birleştirilmiş hali artan PP oranına göre PP erime entalpi değişimi ve grafiği Şekil 4.25'te verilmiştir.



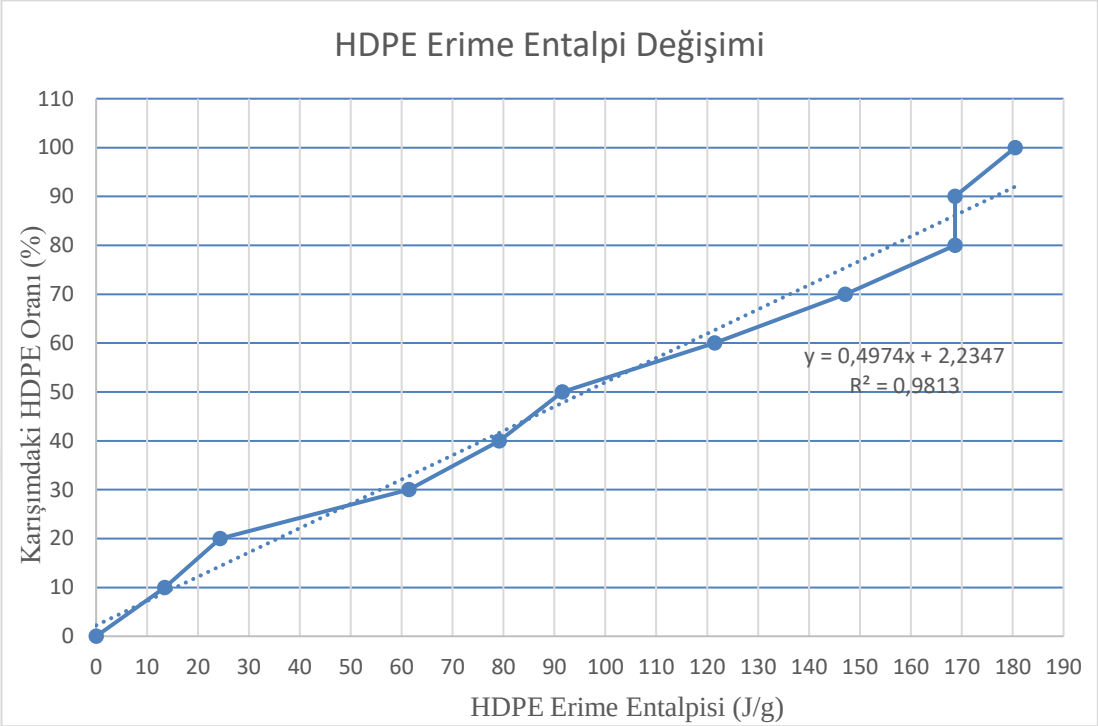
Şekil 4.25: PP oranına göre 3 set örneğin birleştirilmiş PP entalpi değişimi.

1.Set örneklerin artan HDPE oranına göre HDPE erime entalpi değişimi ve grafiği Şekil 4.26'da verilmiştir.



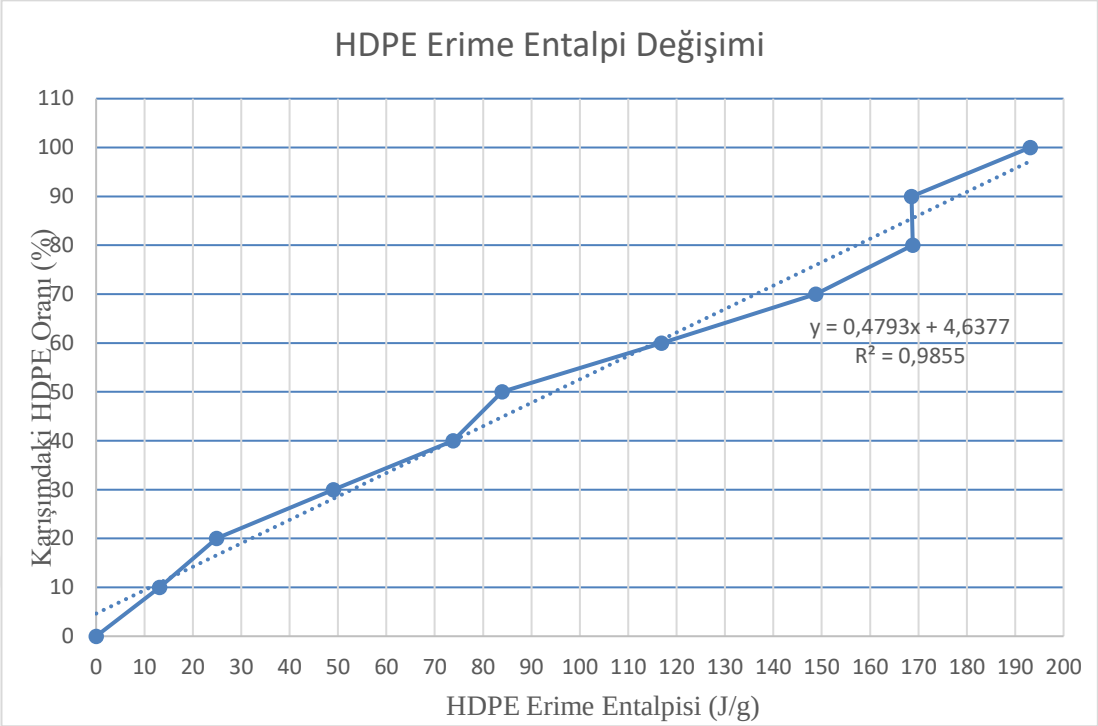
Şekil 4.26: HDPE oranına göre 1.set örneklerin HDPE entalpi değişimi.

2.Set örneklerin artan HDPE oranına göre HDPE erime entalpi değişimi ve grafiği Şekil 4.27'de verilmiştir.



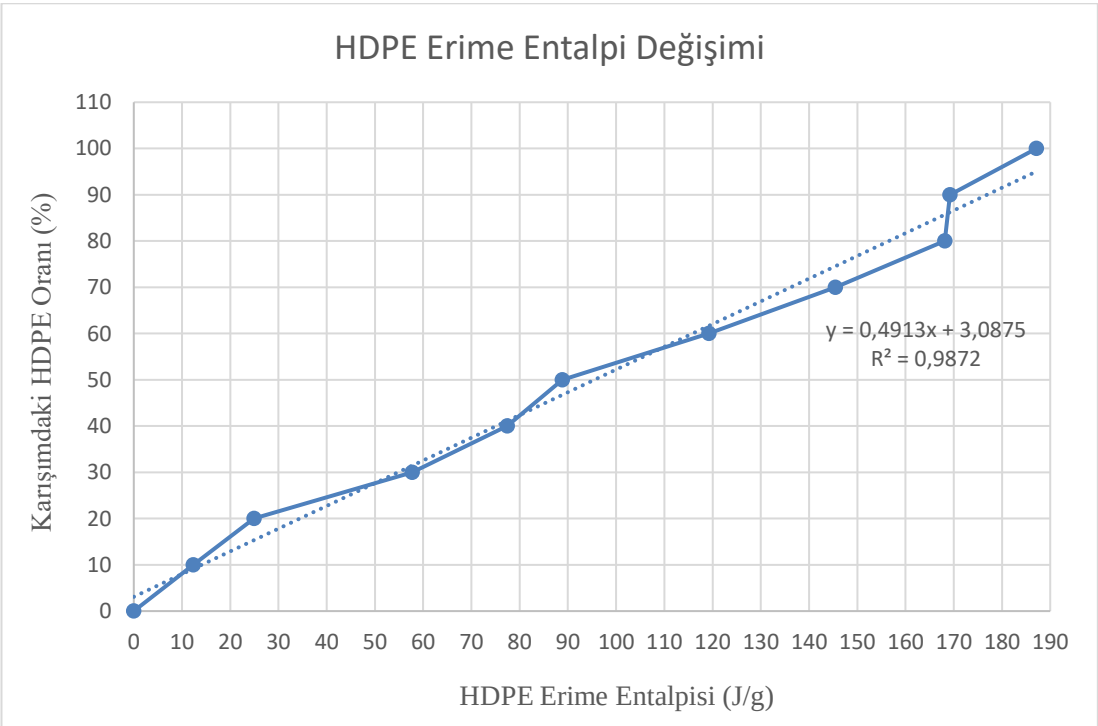
Şekil 4.27: HDPE oranına göre 2.set örneklerin HDPE entalpi değişimi.

3.Set örneklerin artan HDPE oranına göre HDPE erime entalpi değişimi ve grafiği Şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.28: HDPE oranına göre 3.set örneklerin HDPE entalpi değişimi.

Toplam 3 set hazırlanan örneklerin birleştirilmiş hali artan HDPE oranına göre HDPE erime entalpi değişimi ve grafiği Şekil 4.29'da verilmiştir.



Şekil 4.29: HDPE oranına göre 3 set örneğin birleştirilmiş HDPE entalpi değişimi.

Çizelge 4.6 : DSC verilerinin MS Excel regresyon analizinden elde edilen denklemler.

Denklem Tipi, R^2, k	1.Set	2.Set	3.Set	Birleştirilmiş
PP erime entalpisine göre PP oranı (%) denklemi	y= (1,1256x+0,2737) k	y= (1,119x+0,4717) k	y= (1,0666x+1,7229) k	y= (1,105x+0,7553) k
Denklem R^2	R^2=0,9875	R^2=0,9887	R^2=0,9823	R^2=0,9877
HDPE erime entalpisine göre HDPE oranı (%) denklemi	y= (0,4948x+2,6072) k	y= (0,4974x+2,2347) k	y= (0,4793x+4,6377) k	y= (0,4913x+3,0875) k
Denklem R^2	R^2= 0,989	R^2= 0,9813	R^2= 0,9855	R^2= 0,9872
k düzeltme katsayısı	(28,66 / lab indiyum entalpisi)			

DSC verilerinden elde edilen entalpi değişimlerinin analizi ile MS Excel'de oluşturulan denklemler Çizelge 4.6'da toplu olarak verilmiştir. Çizelge 4.6'da verilen denklemde;

y: Polimer oranı (%)

x: Entalpi (J/g)

k: Çalışmada bulunan ortalama indiyum entalpisi / Test edilecek laboratuvarın indiyum entalpisidir.

DSC verilerin sonuçları MS Excel'de regresyon analizi yapılmıştır. PP-PE değişkenlerine göre de elde edilen regresyon eğri denklemlerinin R^2'lerin %98 ve üzeri bulunmuştur. Elde edilen denklemin doğruluğunun ve hassasiyetinin yüksek olduğunu çıkan sonuca göre söyleyebiliriz. Her iki numune setinde de R^2'lerin yüksek olması test tekrarlanabilirliğinin yüksek olduğunun göstergesidir.

4.5 Metot Doğrulama

Metodun doğruluğuna ölçmek için %30PP- %70HDPE ve %60PP- %40HDPE karışımları hazırlanarak kompozisyon analizi yapılmıştır. Geliştirilen metot ile yapılan kompozisyon analiz sonuçları Çizelge 4.7'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde test kapsamında geliştirilen metot ile yapılan kompozisyon analizinin hassasiyetinin yüksek olduğu ve sapmanın kabul edilebilir olduğu belirlenmiştir. Oran analizlerinde ±%3 sapmanın kabul edilebilir bir sapma olduğu laboratuvar arası karşılaştırma testlerinde uygulanmaktadır. Metot doğrulama çalışmasında aynı cihazda ölçümler alındığı için k değeri "1" alınmıştır.

Ticari olarak satılan granüllerden deneme çalışması yapılmıştır. Ancak bu granüller geri dönüşüm malzemelerinden elde edilmiştir. Granül içerisinde %33 PE ve %67 PP oranında polimer olduğu firma bilgisi olarak tarafımıza sunulmuştur. DSC testi sonrası yapılan PE denklemine göre yapılan analizde %27 PE ve % %73 PP bulunmuştur. PE denklemine göre yapıldığında PE oranı düşük bulunmuştur. Her iki üründe geri dönüşüm malzemesinden üretildiğinden ve hem PP hem de PE ekstrüder içinde üretim şartlarında (yüksek sıcaklık ve atmosfere açık ortam) moleküler parçalanma ve çapraz bağlanma şeklinde ısıl yaşlanmaya uğramaktadır [41]. Bunun sonucu olarak polimer morfolojisinde orijinal hale göre değişiklik olmakta bu ise polimerin birim erime

entalpisini etkilemektedir. Benzer farklılıklar Meltflow İndex analizinde ve viskozite analizinde görülmektedir. Metot orijinal malzemeye yönelik olduğundan geri dönüşüm ürünündeki bu sapma beklenen bir değerdir. Piyasadan karışım oranları belli orijinal ürün temin edilemediğinden deneme çalışması geri dönüşüm üzerinden yürütülmüştür.

Çizelge 4.7 : Metot doğrulama sonuçları.

Kullanılan denklem	PP Erime enerjisi (J/g)	HDPE Erime enerjisi (J/g)	Bulunan PP oranı (%)	Bulunan HDPE oranı (%)	Referans değer (%)
PP Entalpi Denklemine Göre	23,67	140,2	27	73 (100-27)	%30 PP-%70 HDPE
HDPE Entalpi Denklemine Göre	48,98	76,16	59 (100-41)	41	%60 PP-%40 HDPE

4.6 DSC Termogram Analizinde Pik Alanı Hesaplama Yöntemi

Yapılmış olan çalışmaların sonuçları göz önünde bulundurularak; DSC termogramlarından hareketle, bazı yöntemler geliştirilmiş ve pik alanı hesaplama çalışmaları yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalarda test sonuçlarındaki %95 güven aralına sahip olacak benzerliğin sağlanabilmesi için aşağıdaki ölçütlere uyulması gerekmektedir.

1- DSC analizi ısıtma ve soğutma sistemine sahip olan bir cihazda yapılmalıdır.

2- DSC analiz testi yapılmadan önce indiyum doğrulaması yapılarak, denklemde indiyum düzeltme faktörü yerine hesaplanarak yazılmalıdır.

3- Test için kullanılacak DSC cihazının metodun oluşturulmasında kullanılan cihazın olması tercih edilir. Ya da testin yapılacağı cihazın, metodun oluşturulduğu cihazdan daha yüksek çözünürlüğe, pik yükseklik en oranına, daha iyi kalorimetrik tekrarlanabilirliğine, daha iyi baseline tekrar üretilebilirliğine ve daha iyi baseline doğrusallığına sahip olması beklenmektedir.

4- Pik alanının hesaplaması yapılırken, doğrusal metot kullanılmalıdır.

5- Miktarsal analiz belirlenirken ikinci ısıtmada oluşan erime piki değerlendirilmelidir.

6- PP/HDPE miktarsal oran hesaplamasında erime pik alanları hesaplanırken;

• Eğim, termogramlarda düzgün olmuş ise termogramı bu şekilde tamamlayabilmek için bitiş noktası maksimum noktada seçilerek ve pik alanı belirlenmektedir.

• Termogram piki belirgin şekilde oluşmamış ise, pik alanın başlangıç ve bitiş noktası maksimum olacak şekilde alınmalıdır.

• Alan hesaplaması yapılırken dikkat edilmesi gereken, alan çizgisi üzerinde hiçbir şekilde termogram eğrisinin kalmamış olmasıdır.

• Eğer ikinci çevrimdeki erime piki düzgün oluşmaz ise analizin tekrar edilmesi gerekmektedir.

• Yapılan test sonuçlarının güvenilirliğinin artması; ancak birden fazla analiz yapılması ve bu analizlerde de ortalama alan değerlerinin kullanılması ile mümkündür. [24].

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

PP/PE karışım oranlarındaki farklılık nihai ürünün fiziksel performansını ve ısıl davranışlarını değiştirmektedir. Bu nedenle ürünlerin karışım oranlarının tespiti önem arz etmektedir. Hali hazırda standart bir metodun olmaması bu tespiti zorlaştırmaktadır. Her ne kadar TS EN ISO 1833-23: Tekstil- Kantitatif kimyasal analiz- Bölüm 23: polietilen ve polipropilen karışımları (siklohekzanon kullanılan yöntem) isimli bir standart metot TS EN ISO 1833-1 metodunda belirtilmiş olsa da bu çalışma başladığında yayınlanmadığı ve Laboratuvar tarafından kullanılmadığı görülmüştür. TS EN ISO 1833-23 metodu yayınlanmış olsa dahi diğer yaş kimyasal metotları gibi birçok zorlukları, su ve kimyasal tüketiminin fazla olması, çevre kirliliği gibi yan etkileri olmaktadır.

Yukarıdaki zorluklara zorlukların aksine bu çalışmada geliştirilen DSC metodunda ise yalnızca bir kez numune tartımı gerçekleştirildi. Hazırlanan numune kaplarına sıkıştırılarak DSC cihazında numune tavasına yüklendi ve analiz sonucunda oluşan termogramlar yorumlandı. Test sonrası elde edilen entalpi değişimleri, tez çalışmasında elde edilen denklemlere yazılarak polimer kompozisyon oranları tayin edilmektedir. Numune hazırlama ve test sonrası termogramların analiz edilmesi maksimum 1 saat 30 dakika sürmektedir. Bu nedenle PP-PE karışım oranların tespiti için DSC metodunun kullanılması kimyasal çözücüler ile polimer oranlarının tespitine göre çok daha efektif olduğu sonucuna varılmaktadır. Ancak β çekirdekleştirici katkılı PP malzemelerde uygulanamaz.

ATR ünitesi ile yapılan FTIR analizlerinde kompozisyonda PP miktarı arttıkça $-CH_3$ grubuna ait pik şiddetlerinin arttığı buna karşın $-CH_2$ grubuna ait pik şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Özellikle 1375 cm^{-1} $-CH_3$ grubuna ait pik şiddetinin kompozisyondaki PP artış oranı ile doğru orantılı olarak arttığı, $-CH_2$ grubuna ait olan 720 cm^{-1}'deki pik şiddetinin ise PE artış oranı ile doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Her ne kadar pik şiddetleri Lambert-Beer yasasına göre grup konsantrasyonuna bağlı olarak değişmiş olsa da ölçümdeki numune yüzey pürüzlülüğü, numune-kristal öpüşme geometrisi ve numune baskı kuvveti gibi yan etkilerin büyük olması ve cihaz duyarlılığın düşük olmasından dolayı analiz tekrarlanabilirliği uygun seviyede çıkmamıştır.

PP/PE karışım oranı bazında TGA termogramlarında fark edilebilir bir ısıl bozunma davranış farkı gözlemlenmemiştir. Fark sadece bozunma hızı ve bozunma başlangıç bitiş sıcaklıklarında oluşmuştur. Bu parametreler ise oran belirlenmesinde kullanılabilecek özelliklere sahip olmadığı görülmüştür.

Bu çalışmada PP/PE karışımı polimer malzemelerin kompozisyon analizinde DSC cihazının kullanılabilirliği ve PP/PE polimer karışımlarında DSC termogramındaki entalpi alan enerjileri arasındaki orandan polimer oranlarının kantitatif analiz yapılabileceği gösterilmiştir.

Diğer polimer karışımlarının DSC tekniği kullanılarak tespit edilmesine yönelik benzer çalışmanın yapılması analiz süresi ve maliyetler açısından uygun metotların geliştirmesine katkı sağlayacaktır. Ayrıca geliştirilen metot beta çekirdekleştirici içeren PP karışımlarına uygulanması durumunda sonuçların güvenirliği düşük olacaktır. Bunun sebebi beta çekirdekleştirici içeren PP'lerin iki farklı kristalin yapısına sahip olduğundan ve bundan dolayı iki farklı sıcaklıkta erime piki vermesidir [42].

KAYNAKLAR

[1] **TS 4739,** Tekstil liflerinin tanınması metotları. (1986). Ankara, Türkiye: TSE

[2] **TS 1700**, Tekstil-İkili lif karışımları-Kantitatif kimyasal analiz metotları.

(2003). Ankara, Türkiye: TSE.

[3] **TS 4785**, Tekstil- Üçlü lif karışımları- Kantitatif kimyasal analiz metotları.

(2004). Ankara, Türkiye: TSE

[4] **TS EN ISO 1833-1**, Tekstil-Kantitatif kimyasal analizler- Bölüm 1: Deneylerin genel prensipleri. (2020). Ankara, Türkiye: TSE

[5] **TS EN ISO 1833-2**, Tekstil-Kantitatif kimyasal analizler- Bölüm 2: Üçlü lif karışımları (2020). Ankara, Türkiye: TSE

[6] **TS EN ISO 1833-23**, Tekstil- Kantitatif kimyasal analiz- Bölüm 23: Polietilen ve polipropilen karışımları (siklohekzanon kullanılan yöntem)

[7] **Mourad, A. H., Akkad, R. O., Soliman, A. A., & Madkour, T. M.** (2009). Characterisation of thermally treated and untreated polyethylene–polypropylene blends using DSC, TGA and IR techniques. Plastics, Rubber and Composites, 38(7), 265-278.

[8] **Gallagher, G. A., Jakeways, R., & Ward, I. M.** (1991). The structure and properties of drawn blends of polyethylene and polypropylene. Journal of Applied Polymer Science, 43(8), 1399-1409.

[9] **Mourad, A. H. I.** (2010). Thermo-mechanical characteristics of thermally aged polyethylene/polypropylene blends. Materials & Design, 31(2), 918-929.

[10] **Graziano, A., Jaffer, S., & Sain, M.** (2019). Review on modification strategies of polyethylene/polypropylene immiscible thermoplastic polymer blends for enhancing their mechanical behavior. Journal of elastomers & plastics, 51(4), 291-336.

[11] **Teh, J. W., Rudin, A., & Keung, J. C.** (1994). A review of polyethylene–polypropylene blends and their compatibilization. Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute, 13(1), 1-23.

[12] **Uluşahin, C.** (1996). Properties of polyethylene polypropylene blends (Master's thesis, Middle East Technical University), Ankara.

[13] **Meziane, O., Bensedira, A., Guessoum, M., & Haddaoui, N.** (2016). Polypropylene-modified kaolinite composites: Effect of chemical modification on mechanical, thermal and morphological properties. Journal of Fundamental and Applied Sciences, 8(2), 494-509.)

[14] **Guessoum, M., Nekkaa, S., Fenouillot-Rimlinger, F., & Haddaoui, N.** (2012). Effects of kaolin surface treatments on the thermomechanical properties and on the degradation of polypropylene. International Journal of Polymer Science, 2012

[15] **Ehrenstein, G. W.** (2012). Polymeric materials: structure, properties, applications. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.

[16] **Fatou, J. G., & Mandelkern, L.** (1965). The effect of molecular weight on the melting temperature and fusion of polyethylene. The Journal of Physical Chemistry, 69(2), 417-428.

[17] **TSE 5571-4 ISO/TR 6741-4**, Tekstil-Lifler ve iplikler-Sevkiyatı yapılan mamullerin ticari kütlesinin tayini bölüm 4: Ticari katkı (tolerans) ve ticari nem için kullanılan değerler

[18] **Özönder F.T,** (2017) Pamuklu kumaşlardaki uluslararası tekstil nem standartlarının optimizasyonu ve maliyete etkisi (Yüksek lisans tezi). Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta

[19] **Lobo, H., & Bonilla, J. V. (Eds.).** (2003). Handbook of plastics analysis (Vol. 68). Crc Press.

[20] **Bursa Teknik Üniversitesi, Polimer ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.** (2021). Yıldırım, K., Polimer Karakterizasyonunda İleri Metotlar Ders Notları, [PowerPoint Slaytları].

[21] **Yıldırım, K., Altun, S., & Ulcay, Y.** (2011). DSC analysis of partially oriented (Poy) and textured poly (ethylene terephthalate) yarns. Res J Chem Sci, 1(9), 57-66.

[22] **Ehrenstein, W.G., Riedel, G. ve Trawiel, P.** (2004). Thermal Analysis of Plastics. Munich, Germany: Hanser Publishers.

[23] **Yıldırım, K.** (2015). Tekstilde Özel Konular, Termoplastik Poliester İplik Morfolojisi ve Özellikleri Eğitim Kitapçığı, Bursa, Türkiye: BUTEKOM.

[24] **Usul, S. C.** (2017). Yün-PET karışımlı ipliklerde lif tanım ve kompozisyonunun analitik metotlarla tespiti (Master's thesis, Bursa Teknik Üniversitesi).

[25] **Sichina, W. J.** (2000). DSC as problem solving tool: measurement of percent crystallinity of thermoplastics. Perkin Elmer Instruments, and PETech, 40.

[26] **Indium Tracking**. Erişim 13 Mayıs 2022, http://www.tainstruments.com/support/

[27] **TS EN ISO 11357-3,** Plâstikler- Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) kristallenme ve erime entalpisi ve sıcaklığının belirlenmesi (2018). Ankara, Türkiye: TSE

[28] **TS EN ISO 11357-1,** Plâstikler- Diferansiyel taramalı kalorimetri (dsc)- Bölüm 1: Genel prensipler (2017). Ankara, Türkiye: TSE

[29] **Alobaidi A,** (2017) Pp-G-Ma'nin Pp/Tpu Polimer karişimlarinin mekanik ve tribolojik özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi (Yüksek lisans tezi). Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dali, Kayseri

[30] **Koçak D,** (2004) Polipropilen (PP), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ile etilen vinil asetat (EVA) polimer alaşımlarından elde edilen liflerin mekanik, termal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi (Doktora tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Eğitimi Ana Bilim Dalı, İstanbul

[31] **Çelikçi H,** (2013) Karbon Elyaf takviyeli yüksek yoğunluklu polietilen ısıl ve mekanik özelliklerinin incelenmesi (Yüksek lisans tezi) Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı, Yalova

[32] **Karakuş, R.** (2017) Atık üre formaldehit katkılı polipropilen ve yüksek yoğunluklu polietilen polimer kompozitlerinin özellikleri (Yüksek Lisans Tezi) Marmara Üniversitesi, İstanbul

[33] **Yousef, B. F., Mourad, A. H. I., & Hilal-Alnaqbi, A.** (2011). Prediction of the mechanical properties of PE/PP blends using artificial neural networks. Procedia Engineering, 10, 2713-2718.

[34] **Mourad, A. H., Bekheet, N., El-Butch, A., Abdel-Latif, L., Nafee, D., & Barton, D. C.** (2005). The effects of process parameters on the mechanical properties of die drawn polypropylene. Polymer Testing, 24(2), 169-180.

[35] **PETİLEN YY B00552** Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE) Ürün Teknik özellikleri. Erişim: 10 Ekim 2022, https://www.petkim.com.tr

[36] **BUPLEN 6331-6431-6531-6631** Polipropilen (PP) Ürün Teknik özellikleri. Erişim: 10 Ekim 2022, https://www.burkayugur.com/urun/polipropilen-pp/46/

[37] **Yildirim, K., ALTUN, Ş., & Ulcay, Y.** (2009). The effect of first heater temperature on the properties of false-twist textured poly (ethylene terapthalate) yarn. Textile and Apparel, 19(4), 286-290.

[38] **Ayik, S., Parin, F. N., & Yildirim, K**. (2022). Kauçuk karakterizasyonunda termal teknikler. Kauçuk Dergisi (Sayı 80), 83-107

[39] **Sengers, W. G. F., Wübbenhorst, M., Picken, S. J., & Gotsis, A. D.** (2005). Distribution of oil in olefinic thermoplastic elastomer blends. Polymer, 46(17), 6391-6401.

[40] **Torosyan, K. A., Yutudzhyan, K. K., Sarkisyan, V., Voskanyan, E. S., & CURTIS, Y.** (1999). Heat Stability of chlorinated rubbers. International Polymer Science and Technology, 26(2).

[41] **Pritchard, G.** (2012). Plastics additives: an AZ reference (Vol. 1). Springer Science & Business Media.

[42] **Grein, C. J. G. P. C., Plummer, C. J. G., Kausch, H. H., Germain, Y., & Béguelin, P.** (2002). Influence of β nucleation on the mechanical properties of isotactic polypropylene and rubber modified isotactic polypropylene. Polymer, 43(11), 3279-3293.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad **: Hasan YÖRÜK**

Doğum Tarihi ve Yeri **:**

E-posta **:**

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** **:** 2011, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya