



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**SEÇİLMİŞ POLİMERİK OTOMOTİV DIŞ MALZEMELERİ BAZINDA
HIZLI YAŞLANDIRMALAR VE TÜRKİYE'DE DOĞAL YAŞLANDIRMA
ARASINDAKİ KORELASYONUN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Fatma Filiz YILDIRIM

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

KASIM 2022

**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**SEÇİLMİŞ POLİMERİK OTOMOTİV DIŞ MALZEMELERİ BAZINDA
HIZLI YAŞLANDIRMALAR VE TÜRKİYE'DE DOĞAL YAŞLANDIRMA
ARASINDAKİ KORELASYONUN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Fatma Filiz YILDIRIM

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Kenan YILDIRIM

Eş Danışman: Prof. Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN

KASIM 2022

BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 142081002 numaralı Doktora Öğrencisi Fatma Filiz YILDIRIM, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SEÇİLMİŞ POLİMERİK OTOMOTİV DIŞ MALZEMELERİ BAZINDA HIZLI YAŞLANDIRMALAR VE TÜRKİYE'DE DOĞAL YAŞLANDIRMA ARASINDAKİ KORELASYONUN ARAŞTIRILMASI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.



Teslim Tarihi :
Savunma Tarihi : 24 Kasım 2022



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: Fatma Filiz YILDIRIM

İmzası :

(Faint, stylized signature watermark)



Babama, Anneme, Kızıma, Eşime,

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarımdaki desteği, yol göstericiliği ve önerileri için değerli tez danışmanım Prof. Dr. Kenan YILDIRIM'a çok teşekkür ediyorum.

Tezimi değerlendiren değerli jüri üyeleri Prof. Dr. Hamdi ÖĞÜT, Prof. Dr. Hasan Basri KOÇER, Prof. Dr. Abdullah Tuğrul SEYHAN, Prof. Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN ve Dr. Öğr. Üyesi Elif KAYNAK URAZ'a teşekkür ediyorum.

Tüm doktora sürecimde şahsıma olan güvenlerini ve desteklerini sürekli hissettiğim Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı Müdürü Sedat AKTAŞ'a, Laboratuvarlar Sorumlusu Anıl ÇETİNOĞLU'na, Malzeme Tekstil Laboratuvarı Eski Birim Sorumlusu Nejdet OGAN'a ve İnsan Kaynakları Birim Sorumlusu Sevda ERBAŞ'a çok teşekkür ediyorum. Türkiye'de bir ilki Kurumumda gerçekleştirmiş olmanın mutluluğunu ve haklı gururunu paylaşıyorum.

Tez çalışmamda numunelerin teminini sağlayan OTM Plastik firması yetkililerine ve Kalite Sorumlusu Hanife ANBAR'a teşekkür ediyorum.

Makale çalışmamızdaki özverili katkılarından dolayı Araştırmacı Ayşe SEZER HİÇYILMAZ'a, makalenin redaksiyonundaki değerli destekleri için Öğr. Gör. Aybüke FİLİZ GÜRER'e ve makalenin başlangıcından kabulüne dek vermiş olduğu moral destek için Dr. Armağan ALTINIŞIK'a çok teşekkür ediyorum.

Dr. Öğr. Üyesi Fatma DEMİRCİ'ye ve Dr. Öğr. Üyesi Fatma Nur PARIN'a uzun süren tez sürecimdeki destekleri için teşekkür ediyorum.

Manevi desteklerini her daim hissettiğim arkadaşlarım, Arzu&Sinan COŞKUN'a, Gülnur&İsmail AYDIN'a, Ayten&Ahmet TORUMCU'ya, Gülseren&Mücahit KORKUT'a, Alev ÖZDENLER'e ve Alev SÖNMEZ'e candan teşekkür ediyorum.

Doğal yaşlandırma ortamı için teknik koşulların oluşturulmasında ve tez sürecimle aynı zamana denk gelen Malzeme Tekstil Laboratuvarlarının revizyonları sürecinde vermiş oldukları değerli destekleri için Etap Mühendislik firmasından Ömer ŞAHİN'e, Ahmet ÜLKÜ'ye, Burak UÇMAK'a ve Yılmaz Elektrik firmasından Yılmaz ALBAYRAK'a içtenlikle teşekkür ediyorum.

Varlıkları varlığımın sebebi olan ve doğduğum günden bu güne dek tüm yaşantım boyunca beni destekleyen canlarım, Emir Ayşe ve Fazıl TOLAZ'a gönülden teşekkür ediyorum. Sevgisini her daim hissettiğim canım kardeşim Dilek TOLAZ'a da teşekkür ediyorum.

Son olarak, yaşamı dolu dolu paylaştığım eşim Sinan YILDIRIM'a ve doğduğu günden beri yaşantımı aydınlatan kızım Yeliz Azra YILDIRIM'a teşekkür ediyorum.

İyi ki varsınız. “Bir”likteyiz, Güçlüyüz.

Aralık 2022

Fatma Filiz YILDIRIM
(Tekstil Yüksek Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	x
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxv
SUMMARY	xxvii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı	2
1.2 Literatür Araştırması	2
1.2.1 Stirenik polimerler (SAN, ABS, ASA).....	2
1.2.2 PMMA	4
1.2.3 Termoplastik levhalar	5
1.2.4 Polimerlerde yaşlanma.....	5
1.2.4.1 Fotooksidasyonun PMMA üzerine etkisi.....	10
1.2.4.2 Fotooksidasyonun PS ve kopolimerleri (SAN, ABS, ASA) üzerine etkisi	12
1.3 Yaşlandırma Yöntemleri	16
1.3.1 Doğal yaşlandırma yöntemleri	16
1.3.2 Yapay hızlandırılmış yaşlandırma yöntemleri	21
1.4 Yaşlandırma Yöntemlerinin Otomotiv Malzemeleri Üzerine Etkileri	24
1.5 Hipotez	28
2. MALZEME VE YÖNTEM	29
2.1 Malzeme	29
2.2 Yaşlandırma Yöntemleri	31
2.2.1 Doğal yaşlandırma yöntemi	31
2.2.2 Ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma yöntemi.....	34
2.2.3 Ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma yöntemi.....	35
2.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi	36
2.4 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	36
2.5 Kopma Mukavemeti Testi	36
2.6 Parlaklık (Gloss) Özelliklerinin Tespiti	37
2.7 Renk farkı tespiti	37
2.7.1 Gri skala ile renk farkı tespiti.....	37
2.7.2 Spektrofotometre ile renk farkı tespiti	37
2.8 Taramalı elektron mikrokobu (SEM) analizi	37
2.9 Kondüsyonlama.....	38
2.10 İstatistiksel Çalışma.....	38

3. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
3.1 Yaşlandırma Yöntemlerinin Moleküler Yapı Üzerine Etkileri	39
3.2 Yaşlandırma Yöntemlerinin Termal Davranışlar Üzerine Etkileri	60
3.3 Yaşlandırma Yöntemlerinin Mukavemet Özellikleri Üzerine Etkileri	78
3.4 Yaşlandırma Yöntemlerinin Parlaklık (Gloss) Özellikleri Üzerine Etkileri	87
3.5 Yaşlandırma Yöntemlerinin Renk Özellikleri Üzerine Etkileri	94
3.6 Yaşlandırma Yöntemlerinin Korelasyonları	101
3.6.1 Mukavemet ve uzama verilerinin korelasyon değerlendirmesi	102
3.6.2 Parlaklık verilerinin korelasyon değerlendirmesi	108
3.6.3 Renk farkı verilerinin korelasyon değerlendirmesi.....	111
3.6.4 Tüm verilerin korelasyon değerlendirmesi	117
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	121
KAYNAKLAR	123
EKLER.....	130
ÖZGEÇMİŞ.....	189



KISALTMALAR

A	: Akkor ışık kaynağı
ABS	: Akrilonitril - Bütadien – Stiren
AIM	: Automotive Interior Materials
ASA	: Akrilonitril - Stiren – Akrilat
ATR	: Attenuated Total Reflection
C	: Ortalama günışığı ışık kaynağı
BPT	: Black Panel Temperature
BST	: Black Standard Temperature
BUTAL	: Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı
CIE	: International Commission on Illumination
CIELab	: CIE renk uzayı
D1	: 11.11.2019-13.01.2020 tarihleri arasında 63 gün doğal yaşlandırmaya maruz kalmış numune
D2	: 14.01.2020 – 11.03.2020 tarihleri arasında 121 gün doğal yaşlandırmaya maruz kalmış numune
D3	: 12.03.2020 – 11.05.2020 tarihleri arasında 182 gün doğal yaşlandırmaya maruz kalmış numune
D4	: 12.05.2020 – 14.07.2020 tarihleri arasında 246 gün doğal yaşlandırmaya maruz kalmış numune
D5	: 15.07.2020 – 11.09.2020 tarihleri arasında 305 gün doğal yaşlandırmaya maruz kalmış numune
D6	: 12.09.2020 – 11.11.2020 tarihleri arasında 365 gün doğal yaşlandırmaya maruz kalmış numune
D65	: Öğlen günışığı ışık kaynağı
EMMAQUA	: Equatorial Mount with Mirrors for Acceleration with Aqua
F2	: Soğuk beyaz floresan ışık kaynağı
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GU	: Parlaklık Birimi (Gloss Unit)
IP/DP	: Instrument Panels and Door Panels
LLDPE	: Linear Low Density Polyethylene
NIST	: National Institute of Standards and Technology

NA	: Hiçbir yaşlandırma işlemine tabi tutulmamış numune
OEM	: Original Equipment Manufacture
PC	: Polikarbonat
PBT	: Polibütilen Tereftalat
PEEK	: Polieter Eter Keton
PMMA	: Polimetil Metakrilat
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
SAN	: Polistiren Akrilonitril
SBR	: Styrene butadiene rubber
SD	: Sample data
Sig.	: Anlamlılık seviyesi
SNK	: Student–Newman–Keuls
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SPHERE	: Simulated Photodegradation via High Energy Radiant Exposure
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
TRUE	: Tracking Reflecting Ultra Exposure
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
UV	: Ultraviyole ışınları
UVA	: 315 – 400 nm dalga boyundaki ultraviyole ışınları
UVB	: 280 – 315 nm dalga boyundaki ultraviyole ışınları
UVC	: 200 – 280 nm dalga boyundaki ultraviyole ışınları
UV1	: 252 saat UVA340 ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz kalmış numune
UV2	: 504 saat UVA340 ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz kalmış numune
UV3	: 756 saat UVA340 ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz kalmış numune
UV4	: 1008 saat UVA340 ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz kalmış numune
UV5	: 1260 saat UVA340 ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz kalmış numune
UV6	: 1512 saat UVA340 ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz kalmış numune
W1	: 330 saat ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz kalmış numune
W2	: 660 saat ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz kalmış numune

- W3** : 990 saat ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz kalmış numune
- W4** : 1320 saat ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz kalmış numune
- W5** : 1650 saat ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz kalmış numune
- W6** : 1980 saat ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz kalmış numune
- XYZ** : Kırmızı yeşil mavi renk skalası



SEMBOLLER

α	: Alfa
β	: Beta
C	: Karbon
CH ₂	: Metilen grubu
CH ₃	: Metil grubu
CO	: Karbonmonoksit
CO ₂	: Karbondioksit
cm ⁻¹	: Dalga sayısı (FTIR)
ΔE	: Sayısal renk farkı
°	: Derece (açı birimi)
°C	: Santigrat derece (sıcaklık birimi)
H	: Hidrojen
h ν	: reaktanlar tarafından absorblanan enerji
kcal	: kilokalori
kJ	: kilojul
Lab	: Hunter renk uzayında tristimülüs değerleri
L*a*b*	: CIE renk uzayında tristimülüs değerleri
MJ/m ²	: Birim alana düşen Megajul cinsinden ışımaya enerjisi
MPa	: Megapaskal (mukavemet birimi)
μm	: mikrometre
nm	: nanometre
O	: Oksijen
OH	: Hidroksil
p	: Anlamlılık değeri
R [•]	: Radikal
R ²	: Eğri tahminlemesi katsayısı
r ²	: Korelasyon katsayısı
SD	: Serbestlik derecesi (istatistik)

ν : Absorblanan ışığın frekansı
 W/m^2 : Birim alan düşen Watt cinsinden ışıma enerjisi



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : (C-H) bağ enerjileri [14].....	7
Çizelge 1.2 : Polimerlerdeki tipik bağların bağ enerjileri ve farklı dalga boylarının radyasyon enerjisi [14].....	9
Çizelge 2.1 : Numunelerin kalınlık değerleri.	30
Çizelge 2.2 : Doğal yaşlandırmada prob veri alma tarihleri ve faz süreleri.	33
Çizelge 2.3 : Doğal ortam yaşlandırmada elde edilen toplam ışımaya değerleri ile ortalama sıcaklık ve bağıl nem değerleri.	34
Çizelge 2.4 : Ksenon ark lamba kullanılarak gerçekleştirilen hızlandırılmış yaşlandırma koşulları (EN ISO 4892-2: 2013, Tablo 4, Metot A, Çevrim no: 4).	34
Çizelge 2.5 : UVA-340 lambalar kullanılarak gerçekleştirilen hızlandırılmış yaşlandırma koşulları (EN ISO 4892-3: 2016, Tablo 4, Metot A, Çevrim no: 4).	35
Çizelge 3.1 : PMMA_NA numunesine ait FTIR spektrumundaki pikler.....	40
Çizelge 3.2 : ABS+ASA_NA numunesine ait FTIR spektrumundaki pikler.	44
Çizelge 3.3 : ABS_NA numunesine ait FTIR spektrumundaki pikler.	53
Çizelge 3.4 : Ticari olarak önemli bazı polimer yapılarında piroliz kalıntı (karbon benzeri yapılar) oranları [90].	61
Çizelge 3.5 : PMMA numunesi doğal yaşlandırma TGA termogramlarından elde edilen kütle değişim sıcaklık değerleri ve oranları.	62
Çizelge 3.6 : PMMA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramlarından elde edilen kütle değişim sıcaklık değerleri ve oranları.	64
Çizelge 3.7 : PMMA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramlarından elde edilen kütle değişim sıcaklık değerleri ve oranları.	64
Çizelge 3.8 : ABS+ASA numunesi doğal yaşlandırma TGA termogramlarından elde edilen kütle değişim sıcaklık değerleri ve oranları.	68
Çizelge 3.9 : ABS+ASA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramlarından elde edilen kütle değişim sıcaklık değerleri ve oranları.	68
Çizelge 3.10 : ABS+ASA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramlarından elde edilen kütle değişim sıcaklık değerleri ve oranları.	70
Çizelge 3.11 : ABS numunesi doğal yaşlandırma TGA termogramlarından elde edilen kütle değişim sıcaklık değerleri ve oranları.	73
Çizelge 3.12 : ABS numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramlarından elde edilen kütle değişim sıcaklık değerleri ve oranları.	75
Çizelge 3.13 : ABS numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramlarından elde edilen kütle değişim sıcaklık değerleri ve oranları.	75

Çizelge 3.14 : Tüm PMMA numunelerinin çekme gerilimi değerlerinin (MPa) çoklu karşılaştırmalı SNK test sonuçları.....	78
Çizelge 3.15 : Tüm PMMA numunelerinin çekme gerinimi değerlerinin (%) çoklu karşılaştırmalı SNK test sonuçları.....	80
Çizelge 3.16 : Tüm ABS+ASA numunelerinin çekme gerilimi değerlerinin (MPa) çoklu karşılaştırmalı SNK test sonuçları.....	81
Çizelge 3.17 : Tüm ABS+ASA numunelerinin çekme gerinimi değerlerinin (%) çoklu karşılaştırmalı SNK test sonuçları.....	83
Çizelge 3.18 : Tüm ABS numunelerinin çekme gerilimi değerlerinin (MPa) çoklu karşılaştırmalı SNK test sonuçları.....	84
Çizelge 3.19 : Tüm ABS numunelerinin çekme gerinimi değerlerinin (%) çoklu karşılaştırmalı SNK test sonuçları.....	86
Çizelge 3.20 : Mukavemet verilerinin normalite testi.	102
Çizelge 3.21 : Mukavemet verilerinin korelasyonu.....	102
Çizelge 3.22 : Uzama verilerinin normalite testi.	105
Çizelge 3.23 : Uzama verilerinin korelasyonu.	105
Çizelge 3.24 : Parlaklık (60°) verilerinin normalite testi.....	108
Çizelge 3.25 : Parlaklık (60°) verilerinin korelasyonu.	108
Çizelge 3.26 : Gri skala ile renk farkı değerlendirmelerinin normalite testi.	111
Çizelge 3.27 : Gri skala ile renk farkı değerlendirmelerinin korelasyonu.....	111
Çizelge 3.28 : Spektrofotometre cihazı ile renk farkı değerlendirmelerinin normalite testi.	114
Çizelge 3.29 : Spektrofotometre cihazı ile renk farkı değerlendirmelerinin korelasyonu.	114
Çizelge 3.30 : Tüm verilerin normalite testi.	118
Çizelge 3.31 : Tüm verilerin Kendall tau b korelasyon tablosu.	118
Çizelge C.1 : PMMA numunelerinin gri skala ile renk farkı değerlendirmesi sonuçları.	175
Çizelge C.2 : ABS+ASA numunelerinin gri skala renk farkı değerlendirmesi sonuçları.	175
Çizelge C.3 : ABS numunelerinin gri skala renk farkı değerlendirmesi sonuçları.	176
Çizelge C.4 : PMMA numunelerinin spektrofotometre cihazı ile renk farkı değerlendirmesi sonuçları.	176
Çizelge C.5 : ABS+ASA numunelerinin spektrofotometre cihazı ile renk farkı değerlendirmesi sonuçları.	177
Çizelge C.6 : ABS numunelerinin spektrofotometre cihazı ile renk farkı değerlendirmesi sonuçları.	177

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : SAN kimyasal yapısı [7].	2
Şekil 1.2 : ASA monomerleri [8].	3
Şekil 1.3 : ABS monomerleri [11].	4
Şekil 1.4 : PMMA kimyasal yapısı [7].	5
Şekil 1.5 : Oksidasyon şeması [14].	6
Şekil 1.6 : Oksidasyon döngüsü [14].	7
Şekil 1.7 : Birincil fotoliz reaksiyonları [14].	9
Şekil 1.8 : Norrish Tip 1 reaksiyonları [14].	10
Şekil 1.9 : Norrish Tip 2 reaksiyonları [14].	10
Şekil 1.10 : UV fotolizinin sonucu olarak PMMA zincir kesilmesi [12].	12
Şekil 1.11 : UV fotolizinin sonucu olarak akrilik yan zincir kesilmesi [12].	12
Şekil 1.12 : ABS degradasyonunun fotokimyası [12].	15
Şekil 1.13 : Akrilonitrilin degradasyonunun fotokimyası [15].	15
Şekil 1.14 : Atlas Ametek firmasının 45° açıyla yerleştirilmiş arkası açık raflarda doğal yaşlandırma düzeneği [35].	18
Şekil 1.15 : Atlas Ametek firmasının Miami, Florida'da 5° eğimle cam altında yerleştirilmiş siyah kutu doğal yaşlandırma düzeneği [36].	19
Şekil 1.16 : Atlas Ametek firmasının otomotiv iç malzemeleri için geliştirdiği IP/DP Box doğal yaşlandırma düzeneği [36].	19
Şekil 1.17 : Q-Lab firmasının otomotiv iç malzemeleri için geliştirdiği AIM Box doğal yaşlandırma düzeneği [37].	19
Şekil 1.18 : Atlas Ametek firmasının Phoenix, Arizona'daki EMMAQUA hızlandırılmış doğal yaşlandırma düzeneği [36].	20
Şekil 1.19 : Q-Lab firmasının otomotiv iç malzemeleri için geliştirdiği AIM Box hızlandırılmış doğal yaşlandırma düzeneği [37].	20
Şekil 1.20 : Suga firmasının otomotiv plastik malzemeleri için geliştirdiği S80 Sunshine weather meter modeli karbon ark lambalı hızlandırılmış yapay yaşlandırma cihazı [39].	21
Şekil 1.21 : Atlas firmasının otomotiv malzemeleri için geliştirdiği SEPAP MHE modeli civa buharı lambalı hızlandırılmış yapay yaşlandırma cihazı [40].	22
Şekil 1.22 : Atlas firmasının UVTest 2000 model UV lambalı hızlandırılmış yapay yaşlandırma cihazı [42].	23
Şekil 1.23 : Atlas firmasının Ci5000 Weather-Ometer model ksenon ark lambalı hızlandırılmış yapay yaşlandırma cihazı [43].	24
Şekil 2.1 : Yaşlandırma öncesi hazırlanan numunelerin şekilleri.	29
Şekil 2.2 : Numunelerin tabaka kalınlıklarının SEM görüntüleri (a) PMMA (60x) (b) ABS+ASA (60x) (c) ABS (54x).	30
Şekil 2.3 : Numunelerin toplam kalınlıklarının SEM görüntüleri (a) PMMA/ABS+ASA (31x) (b) ABS (32x).	30
Şekil 2.4 : Doğal yaşlandırma test düzeneği.	31

Şekil 2.5 : Delta Ohm HD31 Multifonksiyonel kayıt cihazları ve bu cihazlara bağlı ölçüm problemleri (Soldaki cihaza bağlı problemler; UVA Radyometrik Prob - Delta Ohm LP471UVA, UVB Radyometrik Prob - Delta Ohm LP471UVB , Pyranometre Global Radyasyon Ölçüm Probu - Delta Ohm LPPYRA 03.5 ve sağdaki cihaza bağlı problemler; PT 100 Probu - Delta Ohm TP474C.0, Sıcaklık+Bağıl Nem Probu - Delta Ohm HP472ACR, Küre Sıcaklığı Probu Delta Ohm TP876.I).....	32
Şekil 2.6 : Kayıt cihazlarının dış ortamdaki konumu.	32
Şekil 2.7 : Yüzey sıcaklığı probunun yerleşimi için özel tasarım prob tutucu.	33
Şekil 2.8 : Weatherometer cihazındaki numunelerin rasgele yerleşimi.	35
Şekil 2.9 : UV Tester cihazındaki numunelerin rasgele yerleşimi.	36
Şekil 3.1 : Yaşlandırma işlemine tabi tutulmamış PMMA, ABS+ASA ve ABS numunelerinin (NA) FTIR spektrumları.	39
Şekil 3.2 : PMMA numunesi doğal yaşlandırma FTIR spektrumları.	41
Şekil 3.3 : PMMA numunesi doğal yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 1500-800.	41
Şekil 3.4 : PMMA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma FTIR spektrumları.	42
Şekil 3.5 : PMMA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 1500-800.....	42
Şekil 3.6 : PMMA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma FTIR spektrumları.	43
Şekil 3.7 : PMMA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 1500-800.....	43
Şekil 3.8 : ABS+ASA numunesi doğal yaşlandırma FTIR spektrumları.	45
Şekil 3.9 : ABS+ASA numunesi doğal yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 3800-2000.....	46
Şekil 3.10 : ABS+ASA numunesi doğal yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 1850-1100.....	46
Şekil 3.11 : ABS+ASA numunesi doğal yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 1100-500.....	47
Şekil 3.12 : ABS+ASA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma FTIR spektrumları.	48
Şekil 3.13 : ABS+ASA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 3800-2000.....	49
Şekil 3.14 : ABS+ASA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 1850-1100.....	49
Şekil 3.15 : ABS+ASA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 1100-500.....	50
Şekil 3.16 : ABS+ASA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma FTIR spektrumları.	51
Şekil 3.17 : ABS+ASA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 3800-2000.....	51
Şekil 3.18 : ABS+ASA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 1850-1100.....	52
Şekil 3.19 : ABS+ASA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 1100-500.....	52
Şekil 3.20 : ABS numunesi doğal yaşlandırma FTIR spektrumları.	54
Şekil 3.21 : ABS numunesi doğal yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 4000-2000.	54

Şekil 3.22 : ABS numunesi doğal yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 2000-1100.	55
Şekil 3.23 : ABS numunesi doğal yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 1100-500.	55
Şekil 3.24 : ABS numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma FTIR spektrumları.	56
Şekil 3.25 : ABS numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 4000-2000.	56
Şekil 3.26 : ABS numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 2000-1100.	57
Şekil 3.27 : ABS numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 1100-500.	57
Şekil 3.28 : ABS numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma FTIR spektrumları.	58
Şekil 3.29 : ABS numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 4000-2000.	58
Şekil 3.30 : ABS numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 2000-1100.	59
Şekil 3.31 : ABS numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 1100-500.	59
Şekil 3.32 : PMMA numunesi doğal yaşlandırma TGA termogramları (a) Kütle kaybı-sıcaklık (b) Türev kütle kaybı-sıcaklık.	63
Şekil 3.33 : PMMA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramları (a) Kütle kaybı-sıcaklık (b) Türev kütle kaybı-sıcaklık.	65
Şekil 3.34 : PMMA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramları (a) Kütle kaybı-sıcaklık (b) Türev kütle kaybı-sıcaklık.	66
Şekil 3.35 : ABS+ASA numunesi doğal yaşlandırma TGA termogramları (a) Kütle kaybı-sıcaklık (b) Türev kütle kaybı-sıcaklık.	69
Şekil 3.36 : ABS+ASA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramları (a) Kütle kaybı-sıcaklık (b) Türev kütle kaybı-sıcaklık.	71
Şekil 3.37 : ABS+ASA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramları (a) Kütle kaybı-sıcaklık (b) Türev kütle kaybı-sıcaklık.	72
Şekil 3.38 : ABS numunesi doğal yaşlandırma TGA termogramları (a) Kütle kaybı-sıcaklık (b) Türev kütle kaybı-sıcaklık.	74
Şekil 3.39 : ABS numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramları (a) Kütle kaybı-sıcaklık (b) Türev kütle kaybı-sıcaklık.	76
Şekil 3.40 : ABS numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramları (a) Kütle kaybı-sıcaklık (b) Türev kütle kaybı-sıcaklık.	77
Şekil 3.41 : PMMA numunesi doğal yaşlandırma çekme gerilim-gerinim eğrileri.	79
Şekil 3.42 : PMMA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma çekme gerilim-gerinim eğrileri.	79
Şekil 3.43 : PMMA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma çekme gerilim-gerinim eğrileri.	79
Şekil 3.44 : ABS+ASA numunesi doğal yaşlandırma çekme gerilim-gerinim eğrileri.	82
Şekil 3.45 : ABS+ASA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma çekme gerilim-gerinim eğrileri.	82
Şekil 3.46 : ABS+ASA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma çekme gerilim-gerinim eğrileri.	82
Şekil 3.47 : ABS numunesi doğal yaşlandırma çekme gerilim-gerinim eğrileri.	85

Şekil 3.48 : ABS numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma çekme gerilim-gerinim eğrileri.	85
Şekil 3.49 : ABS numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma çekme gerilim-gerinim eğrileri.	85
Şekil 3.50 : PMMA numunesi doğal yaşlandırma 20°, 60° ve 85° geometrilerindeki parlaklık değerleri.	88
Şekil 3.51 : PMMA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma 20°, 60° ve 85° geometrilerindeki parlaklık değerleri.	89
Şekil 3.52 : PMMA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma 20°, 60° ve 85° geometrilerindeki parlaklık değerleri.	90
Şekil 3.53 : ABS+ASA numunesi doğal yaşlandırma 20°, 60° ve 85° geometrilerindeki parlaklık değerleri.	91
Şekil 3.54 : ABS+ASA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma 20°, 60° ve 85° geometrilerindeki parlaklık değerleri.	91
Şekil 3.55 : ABS+ASA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma 20°, 60° ve 85° geometrilerindeki parlaklık değerleri.	92
Şekil 3.56 : ABS numunesi doğal yaşlandırma 20°, 60° ve 85° geometrilerindeki parlaklık değerleri.	92
Şekil 3.57 : ABS numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma 20°, 60° ve 85° geometrilerindeki parlaklık değerleri.	93
Şekil 3.58 : ABS numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma 20°, 60° ve 85° geometrilerindeki parlaklık değerleri.	94
Şekil 3.59 : CIELAB 1976 renk uzayı [97].	95
Şekil 3.60 : Doğal ortam yaşlandırma sonrasında PMMA, ABS+ASA ve ABS numunelerinin ISO 105-A02 standardına göre gri skala ile renk farkı değerleri.	96
Şekil 3.61 : Ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma sonrasında PMMA, ABS+ASA ve ABS numunelerinin ISO 105-A02 standardına göre gri skala ile renk farkı değerleri.	96
Şekil 3.62 : Ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma sonrasında PMMA, ABS+ASA ve ABS numunelerinin ISO 105-A02 standardına göre gri skala ile renk farkı değerleri.	98
Şekil 3.63 : Doğal ortam yaşlandırma sonrasında PMMA, ABS+ASA ve ABS numunelerinin ISO 105-A05 standardına göre spektrofotometre ile renk farkı değerleri.	99
Şekil 3.64 : Ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma sonrasında PMMA, ABS+ASA ve ABS numunelerinin ISO 105-A05 standardına göre spektrofotometre ile renk farkı değerleri.	99
Şekil 3.65 : Ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma sonrasında PMMA, ABS+ASA ve ABS numunelerinin ISO 105-A05 standardına göre spektrofotometre ile renk farkı değerleri.	100
Şekil 3.66 : Mukavemet değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.	103
Şekil 3.67 : Mukavemet değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.	104
Şekil 3.68 : Mukavemet değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.	104
Şekil 3.69 : Uzama değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.	106

Şekil 3.70 : Uzama değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.....	107
Şekil 3.71 : Uzama değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.....	107
Şekil 3.72 : Parlaklık (60°) değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.....	109
Şekil 3.73 : Parlaklık (60°) değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.....	110
Şekil 3.74 : Parlaklık (60°) değerlendirme bazında ksenon ark lamba ve ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmalar arasındaki eğri tahminlemesi.....	110
Şekil 3.75 : Gri skala ile renk değişimi değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.....	112
Şekil 3.76 : Gri skala ile renk değişimi değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.....	113
Şekil 3.77 : Gri skala ile renk değişimi değerlendirme bazında ksenon ark lamba ve ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmalar arasındaki eğri tahminlemesi.....	113
Şekil 3.78 : Spektrofotometre cihazı ile renk değişimi değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.....	115
Şekil 3.79 : Spektrofotometre cihazı ile renk değişimi değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.....	116
Şekil 3.80 : Spektrofotometre cihazı ile renk değişimi değerlendirme bazında ksenon ark lamba ve ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmalar arasındaki eğri tahminlemesi.....	116
Şekil 3.81 : Tüm veri bazında doğal yaşlandırma ve ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.....	119
Şekil 3.82 : Tüm veri bazında doğal yaşlandırma ve ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.....	120
Şekil 3.83 : Tüm veri bazında ksenon ark lamba ve ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmalar arasındaki eğri tahminlemesi.....	120
Şekil A.1 : 1. Kayıt cihazı UVA probu 11.11.2019-13.01.2020 arasındaki kayıt verileri (D1).....	131
Şekil A.2 : 1. Kayıt cihazı UVA probu 14.01.2020-13.01.2020 arasındaki kayıt verileri (D2).....	131
Şekil A.3 : 1. Kayıt cihazı UVA probu 12.03.2020-11.05.2020 arasındaki kayıt verileri (D3).....	132
Şekil A.4 : 1. Kayıt cihazı UVA probu 12.05.2020-14.07.2020 arasındaki kayıt verileri (D4).....	132
Şekil A.5 : 1. Kayıt cihazı UVA probu 15.07.2020-11.09.2020 arasındaki kayıt verileri (D5).....	133
Şekil A.6 : 1. Kayıt cihazı UVA probu 12.09.2020-11.11.2020 arasındaki kayıt verileri (D6).....	133
Şekil A.7 : 1. Kayıt cihazı UVB probu 11.11.2019-13.01.2020 arasındaki kayıt verileri (D1).....	134
Şekil A.8 : 1. Kayıt cihazı UVB probu 14.01.2020-13.01.2020 arasındaki kayıt verileri (D2).....	134

Şekil A.9 : 1. Kayıt cihazı UVB probu 12.03.2020-11.05.2020 arasındaki kayıt verileri (D3).....	135
Şekil A.10 : 1. Kayıt cihazı UVB probu 12.05.2020-14.07.2020 arasındaki kayıt verileri (D4).....	135
Şekil A.11 : 1. Kayıt cihazı UVB probu 15.07.2020-11.09.2020 arasındaki kayıt verileri (D5).....	136
Şekil A.12 : 1. Kayıt cihazı UVB probu 12.09.2020-11.11.2020 arasındaki kayıt verileri (D6).....	136
Şekil A.13 : 1. Kayıt cihazı Toplam Işıma probu 11.11.2019-13.01.2020 arasındaki kayıt verileri (D1).....	137
Şekil A.14 : 1. Kayıt cihazı Toplam Işıma probu 14.01.2020-13.01.2020 arasındaki kayıt verileri (D2).....	137
Şekil A.15 : 1. Kayıt cihazı Toplam Işıma probu 12.03.2020-11.05.2020 arasındaki kayıt verileri (D3).....	138
Şekil A.16 : 1. Kayıt cihazı Toplam Işıma probu 12.05.2020-14.07.2020 arasındaki kayıt verileri (D4).....	138
Şekil A.17 : 1. Kayıt cihazı Toplam Işıma probu 15.07.2020-11.09.2020 arasındaki kayıt verileri (D5).....	139
Şekil A.18 : 1. Kayıt cihazı Toplam Işıma probu 12.09.2020-11.11.2020 arasındaki kayıt verileri (D6).....	139
Şekil A.19 : 2. Kayıt cihazı Numune yüzey sıcaklığı probu 11.11.2019-13.01.2020 arasındaki kayıt verileri (D1).	140
Şekil A.20 : 2. Kayıt cihazı Numune yüzey sıcaklığı probu 14.01.2020-11.03.2020 arasındaki kayıt verileri (D2).	140
Şekil A.21 : 2. Kayıt cihazı Numune yüzey sıcaklığı probu 12.03.2020-11.05.2020 arasındaki kayıt verileri (D3).	141
Şekil A.22 : 2. Kayıt cihazı Numune yüzey sıcaklığı probu 12.05.2020-14.07.2020 arasındaki kayıt verileri (D4).	141
Şekil A.23 : 2. Kayıt cihazı Numune yüzey sıcaklığı probu 15.07.2020-11.09.2020 arasındaki kayıt verileri (D5).	142
Şekil A.24 : 2. Kayıt cihazı Numune yüzey sıcaklığı probu 12.09.2020-11.11.2020 arasındaki kayıt verileri (D6).	142
Şekil A.25 : 2. Kayıt cihazı Ortam sıcaklığı probu 11.11.2019-13.01.2020 arasındaki kayıt verileri (D1).....	143
Şekil A.26 : 2. Kayıt cihazı Ortam sıcaklığı probu 14.01.2020-11.03.2020 arasındaki kayıt verileri (D2).....	143
Şekil A.27 : 2. Kayıt cihazı Ortam sıcaklığı probu 12.03.2020-11.05.2020 arasındaki kayıt verileri (D3).....	144
Şekil A.28 : 2. Kayıt cihazı Ortam sıcaklığı probu 12.05.2020-14.07.2020 arasındaki kayıt verileri (D4).....	144
Şekil A.29 : 2. Kayıt cihazı Ortam sıcaklığı probu 15.07.2020-11.09.2020 arasındaki kayıt verileri (D5).....	145
Şekil A.30 : 2. Kayıt cihazı Ortam sıcaklığı probu 12.09.2020-11.11.2020 arasındaki kayıt verileri (D6).....	145
Şekil B.1 : PMMA-NA numunesi FTIR spektrumu.....	146
Şekil B.2 : PMMA-D1 numunesi FTIR spektrumu.....	146
Şekil B.3 : PMMA-D2 numunesi FTIR spektrumu.....	147
Şekil B.4 : PMMA-D3 numunesi FTIR spektrumu.....	147
Şekil B.5 : PMMA-D4 numunesi FTIR spektrumu.....	148
Şekil B.6 : PMMA-D5 numunesi FTIR spektrumu.....	148

Şekil B.7 : PMMA-D6 numunesi FTIR spektrumu.....	149
Şekil B.8 : PMMA-W1 numunesi FTIR spektrumu.....	149
Şekil B.9 : PMMA-W2 numunesi FTIR spektrumu.....	150
Şekil B.10 : PMMA-W3 numunesi FTIR spektrumu.....	150
Şekil B.11 : PMMA-W4 numunesi FTIR spektrumu.....	151
Şekil B.12 : PMMA-W5 numunesi FTIR spektrumu.....	151
Şekil B.13 : PMMA-W6 numunesi FTIR spektrumu.....	152
Şekil B.14 : PMMA-UV1 numunesi FTIR spektrumu.....	152
Şekil B.15 : PMMA-UV2 numunesi FTIR spektrumu.....	153
Şekil B.16 : PMMA-UV3 numunesi FTIR spektrumu.....	153
Şekil B.17 : PMMA-UV4 numunesi FTIR spektrumu.....	154
Şekil B.18 : PMMA-UV5 numunesi FTIR spektrumu.....	154
Şekil B.19 : PMMA-UV6 numunesi FTIR spektrumu.....	155
Şekil B.20 : ABS+ASA-NA numunesi FTIR spektrumu.....	155
Şekil B.21 : ABS+ASA-D1 numunesi FTIR spektrumu.....	156
Şekil B.22 : ABS+ASA-D2 numunesi FTIR spektrumu.....	156
Şekil B.23 : ABS+ASA-D3 numunesi FTIR spektrumu.....	157
Şekil B.24 : ABS+ASA-D4 numunesi FTIR spektrumu.....	157
Şekil B.25 : ABS+ASA-D5 numunesi FTIR spektrumu.....	158
Şekil B.26 : ABS+ASA-D6 numunesi FTIR spektrumu.....	158
Şekil B.27 : ABS+ASA-W1 numunesi FTIR spektrumu.....	159
Şekil B.28 : ABS+ASA-W2 numunesi FTIR spektrumu.....	159
Şekil B.29 : ABS+ASA-W3 numunesi FTIR spektrumu.....	160
Şekil B.30 : ABS+ASA-W4 numunesi FTIR spektrumu.....	160
Şekil B.31 : ABS+ASA-W5 numunesi FTIR spektrumu.....	161
Şekil B.32 : ABS+ASA-W6 numunesi FTIR spektrumu.....	161
Şekil B.33 : ABS+ASA-UV1 numunesi FTIR spektrumu.....	162
Şekil B.34 : ABS+ASA-UV2 numunesi FTIR spektrumu.....	162
Şekil B.35 : ABS+ASA-UV3 numunesi FTIR spektrumu.....	163
Şekil B.36 : ABS+ASA-UV4 numunesi FTIR spektrumu.....	163
Şekil B.37 : ABS+ASA-UV5 numunesi FTIR spektrumu.....	164
Şekil B.38 : ABS+ASA-UV6 numunesi FTIR spektrumu.....	164
Şekil B.39 : ABS-NA numunesi FTIR spektrumu.....	165
Şekil B.40 : ABS-D1 numunesi FTIR spektrumu.....	165
Şekil B.41 : ABS-D2 numunesi FTIR spektrumu.....	166
Şekil B.42 : ABS-D3 numunesi FTIR spektrumu.....	166
Şekil B.43 : ABS-D4 numunesi FTIR spektrumu.....	167
Şekil B.44 : ABS-D5 numunesi FTIR spektrumu.....	167
Şekil B.45 : ABS-D6 numunesi FTIR spektrumu.....	168
Şekil B.46 : ABS-W1 numunesi FTIR spektrumu.....	168
Şekil B.47 : ABS-W2 numunesi FTIR spektrumu.....	169
Şekil B.48 : ABS-W3 numunesi FTIR spektrumu.....	169
Şekil B.49 : ABS-W4 numunesi FTIR spektrumu.....	170
Şekil B.50 : ABS-W5 numunesi FTIR spektrumu.....	170
Şekil B.51 : ABS-W6 numunesi FTIR spektrumu.....	171
Şekil B.52 : ABS-UV1 numunesi FTIR spektrumu.....	171
Şekil B.53 : ABS-UV2 numunesi FTIR spektrumu.....	172
Şekil B.54 : ABS-UV3 numunesi FTIR spektrumu.....	172
Şekil B.55 : ABS-UV4 numunesi FTIR spektrumu.....	173
Şekil B.56 : ABS-UV5 numunesi FTIR spektrumu.....	173

Şekil B.57 : ABS-UV6 numunesi FTIR spektrumu.	174
Şekil D.1 : Mukavemet verileri doğal yaşlandırma (D) – frekans histogramı.....	178
Şekil D.2 : Mukavemet verileri ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (W) – frekans histogramı.....	178
Şekil D.3 : Mukavemet verileri ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (UV) – frekans histogramı.	179
Şekil D.4 : Uzama verileri doğal yaşlandırma (D) – frekans histogramı.	179
Şekil D.5 : Uzama verileri ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (W) – frekans histogramı.....	180
Şekil D.6 : Uzama verileri ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (UV) – frekans histogramı.....	180
Şekil D.7 : Parlaklık (60°) verileri doğal yaşlandırma (D) – frekans histogramı. ...	181
Şekil D.8 : Parlaklık (60°) verileri ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (W) – frekans histogramı.	181
Şekil D.9 : Parlaklık (60°) verileri ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (UV) – frekans histogramı.	182
Şekil D.10 : Gri skala ile renk farkı değerlendirmeleri doğal yaşlandırma (D) – frekans histogramı.....	182
Şekil D.11 : Gri skala ile renk farkı değerlendirmeleri ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (W) – frekans histogramı.....	183
Şekil D.12 : Gri skala ile renk farkı değerlendirmeleri ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (UV) – frekans histogramı.....	183
Şekil D.13 : Spektrofotometre cihazı ile renk farkı değerlendirmeleri doğal yaşlandırma (D) – frekans histogramı.....	184
Şekil D.14 : Spektrofotometre cihazı ile renk farkı değerlendirmeleri ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (W) – frekans histogramı.....	184
Şekil D.15 : Spektrofotometre cihazı ile renk farkı değerlendirmeleri ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (UV) – frekans histogramı.....	185
Şekil D.16 : Tüm verilerin doğal yaşlandırma (D) – frekans histogramı.	185
Şekil D.17 : Tüm verilerin ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (W) – frekans histogramı.....	186
Şekil D.18 : Tüm verilerin ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (UV) – frekans histogramı.....	186
Şekil E.1 : ABS+ASA numunesinde stiren halkasının bozunma durumu için 335°C, 395°C ve 435°C’te yapılan TGA analizleri sonrası FTIR spektrumları (Dalga sayısı: 5000-500 cm ⁻¹).....	187
Şekil E.2 : ABS+ASA numunesinde stiren halkasının bozunma durumu için 335°C, 395°C ve 435°C’te yapılan TGA analizleri sonrası FTIR spektrumları (Dalga sayısı: 3500-2500 cm ⁻¹).....	187
Şekil E.3 : ABS+ASA numunesinde stiren halkasının bozunma durumu için 335°C, 395°C ve 435°C’te yapılan TGA analizleri sonrası FTIR spektrumları (Dalga sayısı: 2050-1350 cm ⁻¹).....	188
Şekil E.4 : ABS+ASA numunesinde stiren halkasının bozunma durumu için 335°C, 395°C ve 435°C’te yapılan TGA analizleri sonrası FTIR spektrumları (Dalga sayısı: 1100-500 cm ⁻¹).....	188

SEÇİLMİŞ POLİMERİK OTOMOTİV DIŞ MALZEMELERİ BAZINDA HIZLI YAŞLANDIRMALAR VE TÜRKİYE'DE DOĞAL YAŞLANDIRMA ARASINDAKİ KORELASYONUN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Bu tez çalışmasında otomotiv dış malzemesi olarak seçilen PMMA, ABS+ASA ve ABS yüzeyli malzemelerin Türkiye'de Bursa ilinde ilk kez doğal ortamda yaşlandırılması ve hızlandırılmış yaşlandırma metotları olarak seçilen ksenon ark lambalı ve ultraviyole lambalı metotlar ile yaşlandırılması sonucunda elde edilen numunelerin moleküler ve makromoleküler analizleri ile kopma mukavemeti ve uzama değerlerinin, renk ve parlaklık özelliklerinin tespiti ile yaşlandırma metotları arasındaki korelasyonun araştırılması amaçlanmıştır.

Doğal ortamda yaşlandırma test düzeneği Türkiye'de ilk kez EN ISO 877-1 standardına uygun olarak bu tez çalışması kapsamında Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı (TÜBİTAK BUTAL)'nda kurulmuştur. 11 Kasım 2019 - 11 Kasım 2020 tarihleri arasında bir yıl süreyle doğal yaşlandırma testi gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık olarak iki aylık periyotlarda numuneler alınmış olup toplamda altı seri numune elde edilmiştir. Ksenon ark lambalı hızlandırılmış yaşlandırma, EN ISO 4892-2 (Metot A, çevrim no: 4) standardı koşullarında toplamda 1920 saat olarak gerçekleştirilmiştir. 330 saatlik periyotlarda altı seri numune elde edilmiştir. Ultraviyole lambalı hızlandırılmış yaşlandırma, EN ISO 4892-3 (Metot A, çevrim no: 4) standardı koşullarında toplamda 1512 saat olarak gerçekleştirilmiştir. 252 saatlik periyotlarda altı seri numune elde edilmiştir.

Yaşlandırma metodunun moleküler yapıdaki değişiklik üzerine etkileri FTIR analizleri ile, ısıl bozunma farklılıkları üzerine etkileri TGA analizleri ile belirlenmiştir. Polimer yüzey özelliği olan renk ve parlaklık özelliklerindeki değişim bazında polimerlerin yaşlanma dayanımları tespit edilmiştir. Yaşlandırmanın polimerlerin performans parametresi üzerine etkisi kopma mukavemeti testi ile tespit edilmiştir.

Tüm değerlendirme parametreleri bazında ve tüm yaşlandırma metotlarında PMMA istatistiksel olarak kayda değer bir değişime uğramazken ABS+ASA ve ABS numunelerinde önemli sayılabilecek değişimlerin olduğu gözlemlenmiştir. PMMA polimerindeki en büyük değişim kopma uzamasında olmuş olup bu değişimin katmanlı yapıdaki PMMA harici tabakadan kaynaklandığı belirlenmiştir. PMMA numunelerinin yüzey görünümünde, moleküler yapı ve bozunma davranışında fark edilir bir değişim tespit edilmemiştir. ABS+ASA ve ABS malzemelerinin her üç yaşlandırma ortamından da etkilendiği ve tüm değerlendirme parametreleri bazında özellik değişimine uğradığı görülmüştür. Her iki polimerin de benzer yaşlanma davranışı gösterdiği tespit edilmiştir. FTIR ile yapılan moleküler yapıdaki değişim analizinde fotooksidatif bozunma sonucunda 1600 – 1800 cm^{-1} 'deki karbonil ve 3000 – 3400 cm^{-1} 'deki hidroksil titreşimlerine ait yeni absorpsiyon bantlarının oluştuğu ve vinil yapıdaki pik şiddetlerinin azaldığı görülmüştür. FTIR spektrumundaki bu farklılık her iki polimer malzemenin de moleküler bazda benzer bozunmaya maruz

kaldığı bilgisini vermektedir. Moleküler yapıdaki bu bozunma durumu TGA analizi ile de termal bozunmadaki davranış farklılığı olarak ölçülmüştür. Moleküler bazdaki bozunmayı oluşturan yaşlanma süresinin artması (maruz kalınan ışınım miktarının da artması) numunelerin ısı altındaki bozunmasının hızlanmasını sağlamıştır. Renk ölçümünde yüzey özelliklerinin önemli olduğu ve yüzey dokusundaki değişimlerin spektrofotometre ile tespit edilemediği bu nedenle, renk farkı değerlendirmesinin görsel renk değerlendirme ile yapılmasının uygun olduğu bulunmuştur. Her iki numunenin de yüzeylerinde renk değişimi ve parlaklık azalması görülmüştür.

Tüm veriler birlikte değerlendirildiğinde PMMA'nın her üç yaşlandırma metodundan da etkilenmediği ancak ABS+ASA ve ABS numunelerinin büyük ölçüde etkilendiği, en fazla etkilenen polimerin ABS+ASA olduğu, en yıkıcı yaşlandırma metodunun ise ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma olduğu ve doğal yaşlandırmanın diğer iki metoda nazaran daha hafif az hasar veren bir metod olduğu tespit edilmiştir. Yaşlandırma metodları arasında kopma mukavemeti, parlaklık ve gri skala ile renk farkı değerlendirmesi parametreleri bazında korelasyonun olduğu ve regresyon bazlı yapılan eğri tahminlemedeki R^2 katsayısının yüksek olduğu bulunmuştur. En yüksek R^2 değeri, parlaklık parametresinde oluşmuştur. Tüm verilerin birlikte değerlendirildiği korelasyon analizinde, tek tek parametreler bazında yapılan korelasyon analizlerindeki daha yüksek bir korelasyon katsayısı elde edilmiştir. Bu çalışma sonucunda bazı parametreler bazında yaşlandırma metodları arasında korelasyon yapılabileceği ve bir metoda göre yapılan yaşlandırma sonuçlarının diğer metotlara dönüştürülebileceği anlaşılmıştır. Bu tespit doğrultusunda, malzemelerin doğal ortamda yaşlanma sürelerinin tahminlemesinin, laboratuvar koşullarında yapılan yaşlandırma test sonuçlarının çalışma kapsamında elde edilen denklemleri kullanılarak yapılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Otomotiv plastikleri, doğal yaşlandırma, hızlandırılmış yaşlandırma, PMMA, ABS+ASA, ABS.

INVESTIGATION OF CORRELATION OF ACCELERATED WEATHERINGS AND NATURAL WEATHERING IN TURKEY FOR SELECTED POLYMERIC AUTOMOTIVE EXTERIOR MATERIALS

SUMMARY

In this study, PMMA, ABS+ASA and ABS surfaced materials, selected as automotive exterior materials were exposed to natural weathering for the first time in Bursa city in Turkey and accelerated weathering methods by xenon arc lamp and ultraviolet lamps to investigate the correlation between natural and accelerated weathering methods by analysis of molecular and macromolecular, determining of tensile strength and elongation, color difference and gloss properties on obtained samples from weatherings.

As the first time in Turkey natural weathering test fixture was prepared according to EN ISO 877-1 in TÜBİTAK BUTAL. All samples were exposed to natural weathering conditions directly during one year (between November 11, 2019 and November 11, 2020). Six series of test samples were obtained by removing from the test fixture approximately in every two months. Accelerated weathering method by xenon arc lamp was carried out according to EN ISO 4892-2 (Method A, cycle no: 4) as totally 1920 hours. Six series of samples were obtained for periods of every 330 hours. Accelerated weathering method by ultraviolet lamps was carried out according to EN ISO 4892-3 (Method A, cycle no: 4) as totally 1512 hours. Six series of samples were obtained for periods every 252 hours.

The effects of the weathering method on the changes in the molecular structure were determined by FTIR analysis, and the effects on the thermal degradation differences were determined by TGA analysis. The weathering resistance of the polymers was determined by changing properties of color and gloss, which are polymer surface properties. The performance parameter of polymers was determined by tensile strength test.

Statistically PMMA did not undergo any change considerably, while significant changes were observed in ABS+ASA and ABS samples for all weathering methods. The noticeable change in PMMA polymer was in elongation at break and it was determined that this change was caused by the layer other than PMMA in layered structure. No noticeable change was detected in surface appearance, molecular structure and degradation behavior of PMMA samples. It was observed that ABS+ASA and ABS materials were affected by all three weathering methods and their properties changed and also both polymers showed similar weathering resistance. In the analysis of change in molecular structure by FTIR, it was observed that as a result of photooxidative degradation, new absorption bands belonging to carbonyl vibrations at 1600-1800 cm^{-1} and hydroxyl vibrations at 3000-3400 cm^{-1} were formed and the peak intensities in the vinyl structure decreased. This degradation state in molecular structure was also measured as the behavioral difference in thermal degradation by TGA analysis. Increasing of exposure time, which causes the degradation on molecular

structure, resulted an acceleration of degradation of samples under heat. It has been found that surface properties are important in color measurement and the changes in surface texture cannot be detected by spectrophotometer, therefore it is appropriate to determine the color difference by visual color evaluation. Color change and decrease in gloss were observed on the surfaces of both polymer samples.

As a result, PMMA was not affected by all three weathering methods, but ABS+ASA and ABS samples are significantly affected, the most affected polymer is ABS+ASA, and the most destructive weathering method is accelerated weathering by ultraviolet lamps and natural weathering has more mild effects. It was found that there was a correlation between the weathering methods on the basis of evaluation parameters as breaking strength, gloss and gray scale and color difference, and also the R^2 coefficient in the regression-based curve estimation was high. The highest R^2 value occurred in the gloss parameter. In correlation study for all data it was observed that correlation coefficient was higher than the correlation coefficients of each parameter. This study showed that correlation can be done between weathering methods for some parameters and the results of a weathering method can be converted to other methods. As a result of this determination, the time estimation for the natural weathering became possible when test results of the accelerated weatherings obtained by the laboratory by using transformation equations created by curve estimation.

Keywords: Automotive plastics, natural weathering, accelerated weathering, PMMA, ABS+ASA, ABS.

1. GİRİŞ

Otomotiv sektörü dünyada ve Türkiye’de hem çalışan sayısı hem de kullanılan malzeme çeşitliliği açısından en önemli sektörlerden birisidir. Gün geçtikçe değişen ve gelişen malzemelerin otomotiv araçlarında kullanımı da büyük önem arz etmektedir. Malzemelerin kullanım onayı alabilmesi için üretime başlamadan önce muhtelif testler ile malzemelerin dayanıklılığı test edilmektedir. Bu testlerin başında da bitmiş ürün ya da bu üründen kesilerek elde edilmiş parçaya uygulanan yaşlandırma testleri gelmektedir. Yaşlandırma testleri malzemenin kullanım yerine göre otomotiv spesifikasyonlarında belirtilen belli ışık, sıcaklık ve bağıl nem koşullarına maruz bırakarak yapılmaktadır. Yaşlandırma testlerinin amacı, test öncesi ve sonrasında yine ürün spesifikasyonunda da belirtilmiş olan muhtelif testleri yaparak ürünün belirtilmiş olan limit değerlere uygun olup olmadığının kontrolünü sağlamaktır. Yaşlandırma testleri, ürünleri tamamen doğal ortam koşullarında hava koşullarına maruz bırakarak yapılabilmesine rağmen zamandan tasarruf etmek amacıyla laboratuvar cihazlarında hızlandırılmış olarak belirli ışık, sıcaklık ve bağıl nem koşullarında gerçekleştirilmektedir.

Hızlı yaşlandırma cihaz üreticisi firmaların (Atlas Ametek, Q-Lab gibi) dünyanın pek çok yerinde doğal yaşlandırma alanları bulunmaktadır. Almanya, Fransa, Hollanda ve Rusya yaşlandırma alanı bulunan Avrupa’daki ülkelerdir. Her bir yaşlandırma alanının seçimi iklim tipi, atmosferik koşullar ve endüstrinin varlığı, özellikle otomotiv sanayinin, gibi bazı kriterlere bağlıdır [1, 2].

Türkiye motorlu araç üretiminde Avrupa’da beşinci sırada yer almaktadır. Üç otomotiv OEM fabrikasına ev sahipliği yapan ve diğer üçüne çok yakın olan Bursa, sanayileşmede öncü bir şehirdir [3, 4]. Türkiye’nin batısında yer alan Bursa, Akdeniz iklimine sahiptir [5]. Türkiye’de otomotiv sanayinde kullanılan polimerik malzemelerin doğal ve hızlandırılmış yaşlandırmaları hakkında yayınlanmış bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle bu çalışma, Türkiye’de öncü bir çalışma niteliğindedir.

1.1 Tezin Amacı

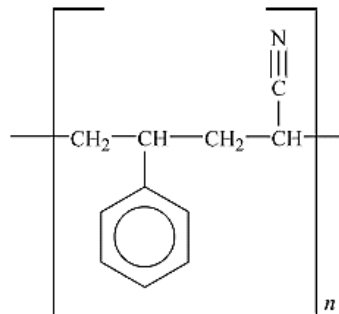
Türkiye’de Bursa şehri hava koşullarında doğal ortam yaşlandırması ile laboratuvar cihazlarında gerçekleştirilen hızlı ortam yaşlandırmaları (ksenon ark lambalı ve ultraviyole lambalı) arasında korelasyon olup olmadığının, yüzeyleri UV katkı PMMA (polimetil metakrilat) ve ABS+ASA (akrilonitril – bütadien - stiren+ akrilonitril - stiren - akrilat) ve UV katkı ABS olan üç farklı otomotiv dış malzemeleri bazında kopma mukavemeti, renk ve parlaklık değişimi faktörleri esas alınarak belirlenmesidir. FTIR ve TGA analizleri ile de yaşlandırma metodlarının polimerik malzemelerde meydana getirdiği termal ve moleküler değişim farklılıklarının ortaya konulmasıdır.

1.2 Literatür Araştırması

1.2.1 Stirenik polimerler (SAN, ABS, ASA)

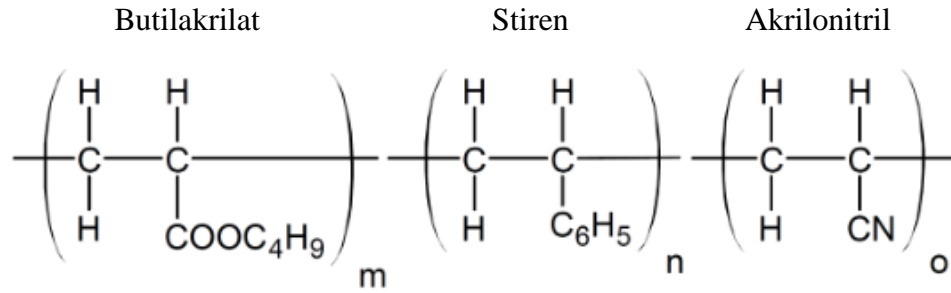
Stirenik kopolimerler, stirene ek olarak ana polimer zincirinde en az bir başka monomer içeren termoplastik işleme yeteneğine sahip malzemelerdir. Stiren - akrilonitril (SAN) kopolimerleri, tüm ürün sınıfının en önemli temsilcisi ve temel yapı taşlarıdır [6]. SAN kimyasal yapısı Şekil 1.1’de görülmektedir.

Stiren ve akrilonitril monomerleri, rastgele olarak amorf bir kopolimer oluşturmak için kopolimerize edildiğinde SAN kopolimeri elde edilir. Genellikle %70-80 stiren ve %20-30 akrilonitril içeren SAN kopolimerinin hava koşulları dayanımı ve gerilme kırılımı dayanımı yüksektir. SAN, polistirenden daha mukavim, daha sert ve kimyasala daha dayanıklıdır, fakat saf polistiren kadar berrak değildir ve daha çabuk sararmaya eğilimindedir.



Şekil 1.1 : SAN kimyasal yapısı [7].

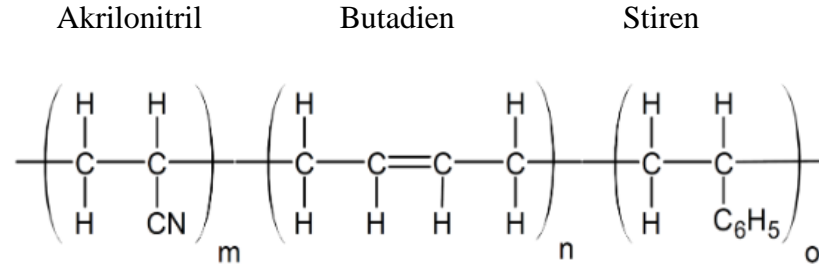
SAN'a kauçuk ekleyerek ya ABS veya ASA polimerleri, kullanılan kauçuk bileşenin tipine bağlı olarak elde edilir [6].



Şekil 1.2 : ASA monomerleri [8].

ASA, akrilat kauçuk modifiyeli SAN kopolimeridir. ASA yapısındaki üç monomerin (Şekil 1.2) polimerizasyonu veya aşılama (grafting) yoluyla elde edilebilir. Fakat genellikle ASA, SAN'ın kopolimerizasyonu sırasında aşılınmış bir akrilik ester elastomerinin eklenmesiyle elde edilmektedir. ASA'nın hava koşullarına dayanıklılığı, akrilik ester elastomerinden kaynaklanmaktadır [9].

ABS, amorf yapıdaki sürekli faz olan SAN ve bütadien kauçuk fazından oluşan bir mühendislik termoplastik polimeridir (Şekil 1.3). ABS üretmenin en yaygın yöntemi, polibütadien kauçuğun emülsiyon aşılama ile başlar. İstenen kauçuk parçacık boyutu, aşılama öncesi doğrudan büyütme veya daha küçük parçacıkların aglomerasyonu yoluyla elde edilir. Parçacıklar daha sonra aşılır. Elde edilen ABS reçinesi genellikle %30 ila %60 kauçuktur ve istenen %15 ila %25 kauçuk seviyesini üretmek için kuagülasyon ve kurutmadan önce SAN kauçuğu ile veya kuagülasyon ve kurutmadan sonra SAN peletleri ile karıştırılabilir. ABS ayrıca solüsyon polimerizasyonu ile üretilir. Solüsyon polimerizasyonunda bir polibütadien veya stiren - bütadien kopolimer kauçuğu monomer içinde çözülür. Karıştırma ile polimerizasyon sırasında kauçuk partikülleri oluşur. Kauçuk parçacık boyutu, karıştırma hızı ve türü ile kontrol edilebilir. Çözelti polimerizasyonu ile üretilen reçineler, emülsiyon ürünlerinden daha iyi renk ve tokluğa (eşit kauçuk konsantrasyonlarında) sahip olma eğilimindedir, ancak daha düşük parlaklığa sahiptir [10]. Yapıdaki akrilonitril monomeri malzemenin kimyasal dayanımını artırmakta ve yüzey sertliğini geliştirmektedir. Bütadien monomeri ise malzemenin darbe dayanımını artırmaktadır. Stiren monomeri de malzemenin işlenebilirliğini kolaylaştırmaktadır [8].



Şekil 1.3 : ABS monomerleri [11].

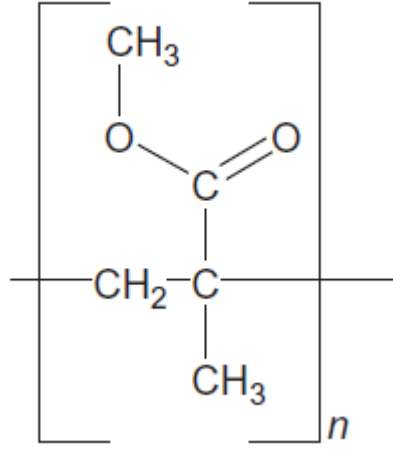
ABS, dış ortamda hava koşullarına veya UV ışığına uzun süre maruz kaldığında, renkte solma, sararma ve özellikle darbe dayanımının düşmesi meydana gelir. Bu sorunların ana nedeni, yapıdaki polibütadien bileşenin ışık kaynaklı fotooksidasyonudur. Fotooksidasyon elastomerik özellikleri azaltan polibütadien kauçuksu fazın çapraz bağlanmasına yol açar, böylece kauçuğun darbe dayanımına katkısı azalır. Bu tür bir bozulma, yüzey katmanları (50 µm) ile sınırlıdır. Bütadien bileşeni kaynaklı bu sorunu gidermek için ABS'ye UV stabilizatörü eklenir. Sararma ise, esas olarak ABS'deki SAN fazında gerçekleşir. [12].

1.2.2 PMMA

%92'lik ışık geçirgenliğine sahip ve son derece sert bir yüzeye sahip PMMA (polimetil metakrilat)'nın hava koşullarına dayanımı da oldukça yüksektir. PMMA kimyasal yapısı Şekil 1.4'te görülmektedir.

PMMA üretimi için isopropilbenzen veya kümen elde etmek üzere propilen ve benzen ile reaksiyona sokulur. Kümenin okside olması sonucunda oluşan kümen hidroperoksit, asitle muamele edildiğinde aseton elde edilir. Asetondan sıvı formda metil metakrilat monomeri ($\text{CH}_2=\text{C}[\text{CH}_3]\text{CO}_2\text{CH}_3$) elde edilir PMMA, metil metakrilat monomerinin serbest radikal polimerizasyonu ile katı formda elde edilir ve metakrilik asidin bir esteri olan vinil polimer yapısındadır [13]. Işık etkisiyle ya PMMA polimer ana zincirinde bölünme ya da oksijen ve karbonil arasında veya oksijen ile diğer radikalleri oluşturan yan grupların geri kalanı arasında meydana gelebilir. İkinci durumda bu radikallerden karbonmonoksit veya karbondioksit gibi gaz ürünleri çıkışı olabilir [12].

PMMA, amorf yapıda termoplastik polimerdir. Şeffaf olması, renkli olarak üretilebilmesi, yüksek kopma ve eğilme dayanımına sahip olması, ultraviyole ışınlarına ve hava koşullarına dayanımının iyi olması, yüksek optik özelliklere sahip olması bu polimerin tercih edilme nedenleridir [8].



Şekil 1.4 : PMMA kimyasal yapısı [7].

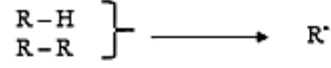
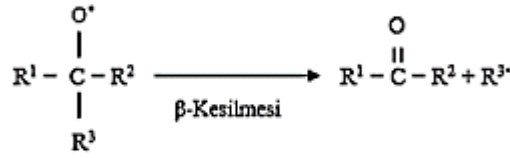
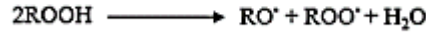
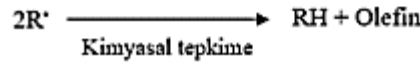
1.2.3 Termoplastik levhalar

Ekonomik olarak fayda sağlaması ve boyama prosesi gibi prosesleri elimine ettiği için daha çevre dostu olması açısından otomotiv araç gövdesinde PMMA/ABS çok katmanlı alaşım levhalardan üretilmiş parçaların kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır. Yüksek maliyetli cam elyaf takviyeli plastiklerin yerini almaya başlayan bu kesilmiş panel levhalar yarı mamul olarak üretilmekte ve bir ısıl işlem ile ürünün son şekli verilmektedir [6]. Levhaların dış yüzeyinde UV dayanımı sağlayan PMMA tabakası yer alırken yüksek darbe dayanımı sağlayan ABS tabakası arka yüzeyde yer almaktadır [7].

ASA/ABS levhalar da PMMA/ABS çok katmanlı alaşım levhalar gibi alaşım olup araç dış parçalarının üretiminde kullanılmaktadır. ABS polimerine nazaran ASA polimerinin hava koşullarına dayanımı daha iyi olup sararma durumu daha az olduğundan genellikle dış tabaka olarak kullanılmaktadır [6].

1.2.4 Polimerlerde yaşlanma

Polimer malzemeler organik yapılar olup her organik yapıda olduğu gibi çevre şartlarından etkilenerek yaşlanma denilen özellik kaybına uğrarlar. Yaşlanma olayı, makromoleküler ve moleküler bazdaki oksidasyon süreci ile ilgilir. Üretim sürecinde polimerler ısı enerjisi ile oksidasyon sürecini yaşarken kullanım esnasında hem ısı hem de elektromanyetik radyasyon enerjisi ile oksidasyon süreci (Şekil 1.5) başlar.

Zincir başlaması:**Zincir yayılması:****Zincir dallanması:****Zincir sonlanması:**

Şekil 1.5 : Oksidayon şeması [14].

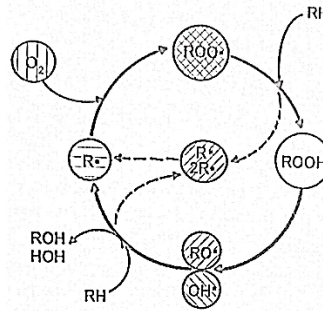
Bozunma sonucu; alkol, keton, asit, peroksit, aldehit, perasit, perester, lakton gibi ürünler oluşabilir. Bozunmayı artırıcı faktörler ise; sıcaklık, radyasyon, nem, katalizör (metal ve metal iyonları), polimer safsızlığı, polimer makromolekül parçalanması, katkı tipi ve oranıdır. Kullanım esnasında polimerlerin etkileşimde olduğu faktörler; ısı, oksijen, UV ışınları ve sudur. Amorf yapılar oksijeni daha çok geçirdiğinden bozunma yüksek olmaktadır. Kristalin yapılarda molekküller gerilim altında (zincir

katlanması) olduğundan zincir kat yerlerinde oksidasyon enerjisi düşmekte ve bozunma artmaktadır. Kristal yapı bozuklukları da bozunmayı artırmaktadır. Oksidasyon başlatıcısı, ortamdaki alkilerdir. Alkil yapılar, polimerizasyon ve malzeme üretimi esnasında oluşabilmektedir. Alkil oluşumu polimerizasyon ve üretimi esnasındaki sıcaklık, polimer eriğine uygulanan kesme kuvveti, monomer safsızlığı ve katalizör kalıntılarına bağlı olarak az veya çok polimerik yapılarda oluşmaktadır. Alkil radikalleri peroksit radikali oluşturmak üzere oksijen ile hiçbir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duymadan reaksiyona girebilmektedir. Ancak oluşan bu peroksi radikalinin dengeye gelmesi için ihtiyaç duyduğu hidrojenle reaksiyona girebilmesi için hidrojen zengini olan makromolekülden hidrojenin koparılması gerekmektedir. Bu ise bir enerji ihtiyacını gerektirmektedir. Farklı moleküler yapıdaki karbon-hidrojen arasındaki bağ enerjileri değişiklik gösterir (Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1 : (C-H) bağ enerjileri [14].

Bağ adı	Bağ enerjisi (kcal/mol)
C=C bağına α -pozisyonda bağlı hidrojen	76
Benzil hidrojen	90
Üçüncül hidrojen	93
İkincil hidrojen	96
Birincil hidrojen	98

Çizelgeden de görüldüğü üzere, en düşük C-H bağ enerjisi C=C yapılarda, en yükseği ise birincil hidrojen yapılarda oluşmaktadır. Polimer makromolekülündeki karbon-hidrojen bağları üretim sürecinde ısı enerjisi ile kullanım esnasında ise hem ısı hem de elektromanyetik radyasyon enerjisi ile koparılır. Kopan hidrojenler alkil peroksi ile reaksiyona girerek hidroperoksiti oluşturur. Hidroperoksit kararsız bir yapı olduğundan çevre şartlarının da etkisiyle hidroksi ve alkoksi olarak iki radikale dönüşür. Bu radikaller de kararlı hale gelmek için tekrar hidrojene ihtiyaç duyarlar. Söz konusu bu oksidasyon döngüsü, Şekil 1.5'te verilmiştir.



Şekil 1.6 : Oksidasyon döngüsü [14].

Polimerlerde bozunma faktörleri şunlardır;

- Gerilime bağlı kırılma,
- Kalıplama gerilimi,
- Makromolekül oryantasyonunun tamamlanmaması,
- Yüzey hatası (çatlak, boşluk)
- Nem absorblama (mekanik özelliğinde azalma, boyut değişimi),
- Kimyasal bozunma (mekanik özelliğinde azalma),
- Fiziksel yaşlanma (mekanik özelliğinde değişim).

Polimer fotooksidasyonu, ışık ve oksijenin birlikte gerçekleştirdiği bir reaksiyonun sonucudur. Fotooksidasyona en iyi örnek, havadaki oksijen ile güneş ışığının polimerlerde oluşturduğu bozunmadır [14]. Polimer yapısındaki fonksiyonel grubun ışığı absorblamasıyla serbest radikal oluşumu (ışık enerjisi ile polimer molekül yapısına bağlı olarak) ile başlar. Radikal ortamdaki O₂ ile reaksiyona girerek oksidasyon reaksiyonu başlamış olur. Bu süreçten sonra fotooksidasyon, ısı oksidasyonu ve fotokimyasal reaksiyonun birlikte yürümesiyle devam eder. Akış şeması oksidasyon akış şeması gibidir.

Polimer yapısındaki fonksiyonel grupların ışığı absorblaması ile aşağıdaki sekiz farklı olayın meydana gelmesi mümkündür [12, 15];

1. Ayrılma (Disosiyasyon) ($AB^* \Rightarrow A + B$): Radikal, polimer zincirinin iki parçaya ayrılmasına neden olabilir.
2. Diğer gruplarla reaksiyon ($AB^* + C \Rightarrow AC^* + B$ veya $AB^* + C \Rightarrow ABC$): Radikal başka bir molekülle (genellikle oksijen) reaksiyona girebilir.
3. Isomerizasyon ($AB^* \Rightarrow BA^*$): Polimer, yapısını yeniden düzenleyebilir.
4. İyonizasyon ($AB^* \Rightarrow AB + e^-$): Polimer, iyon oluşturan elektronu çıkarabilir.
5. Deaktivasyon ($AB^* \Rightarrow AB + \text{enerji dağılımı}$): Radikal, başka bir radikal ile deaktive olabilir ve ısı şeklinde enerji verebilir.
6. İntramoleküler enerji transferi ($ABC^* \Rightarrow AB^*C$): Radikal, aynı molekülün başka bir parçasına yeniden düzenlenebilir.
7. İntermoleküler enerji transferi ($AB^* + CD \Rightarrow AB + CD^*$): Radikal diğer bir komşu polimer molekülüne transfer olabilir.
8. Lüminesans ($AB^* \Rightarrow AB + h\nu$): Radikal, ışık şeklinde enerji yayabilir.

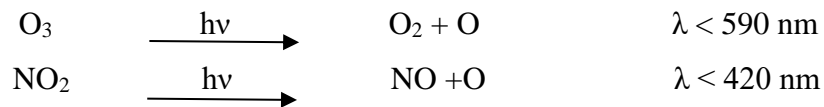
İlk dördü fotokimyasal olup son dördü fotofiziksel reaksiyonlardır.

Poliolefin gibi polimerler 290 nm'den daha yüksek dalga boyuna sahip ışığı absorblamazlar, ancak üretim esnasındaki safsızlıklar, katalist kalıntısı, yapısal bozukluklar veya alkil gibi oksidasyon ürünleri büyük dalga boylu ışıkları absorblayabilir. 300-350 nm arasındaki UV ışınları en büyük zararı vermektedir. Uzun süreli maruz kalmada (70 saat sonrasında) ise 335-360 nm arasındaki UV daha etkili olmaktadır. 290 – 400 nm arasındaki ışığın enerjisi bir çok bağ enerjisinden daha yüksektir (Çizelge 1.2). Molekül tarafından absorblandığı takdirde bağ kopuşları olur. Ancak her molekül her enerjiyi absorblamaz, kendi titreşim frekansının katı olan enerjiyi absorblar ve titreşim genliği artar, bu artış bağ kopuncaya kadar devam eder (kuantum harmonik hareket modeli).

Çizelge 1.2 : Polimerlerdeki tipik bağların bağ enerjileri ve farklı dalga boylarının radyasyon enerjisi [14].

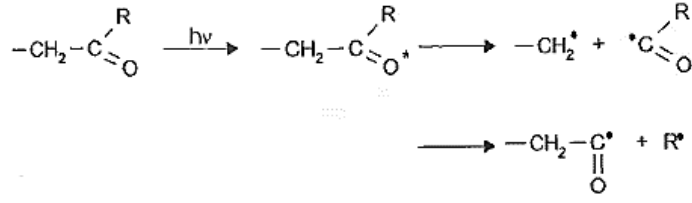
Dalga boyu	Enerji		Bağ tipi	Bağ enerjisi
	(kcal Einstein ⁻¹)	(kJ Einstein ⁻¹)		
290	100	419	C-H	380 - 420
300	95	398	C-C	340 - 350
320	90	375	C-O	320 - 380
350	81	339	C-Cl	300 - 340
400	71	300	C-N	320 - 330

Fotooksidasyon sürecinde oksidasyona ek olarak radikaller, çevre kirliliğinden gelen (NO_x) ve ozon yapıların özellikle UV ışınını absorblaması ile oluşabilmektedir (Şekil 1.7) [14].

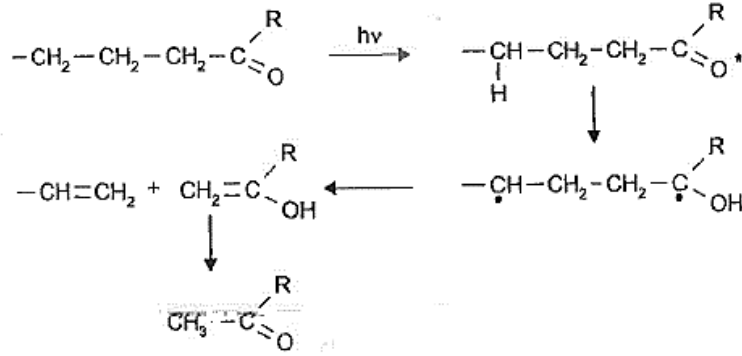


Şekil 1.7 : Birincil fotoliz reaksiyonları [14].

Literatürde yapısında doymamış bağ bulunduran karbonil grupları Norrish reaksiyonu sonucu radikal oluşabildiği ve poliisomerizasyona da uğradığı bilgisi yer almaktadır. Yapıda karbonil grupların olması halinde radikal oluşumu norrish reaksiyonu ile açıklanmaktadır. Makromolekül yapısındaki karbonil grup, Norrish 1 (Şekil 1.8) veya Norrish 2 (Şekil 1.9) reaksiyonu ile radikal oluşturabilmektedir. Söz konusu reaksiyon için UV ışınları, gerekli enerjiyi sağladığından UV ışınları polimerik malzemelerde yaşlandırma etkisine sahip olmaktadır. Karbonil grupların ayrıca ortamdaki uyarılmış oksijenin reaksiyonu ile de alkil oluşturabildiği kaynaklarda yer almaktadır.



Şekil 1.8 : Norrish Tip 1 reaksiyonları [14].



Şekil 1.9 : Norrish Tip 2 reaksiyonları [14].

1.2.4.1 Fotooksidasyonun PMMA üzerine etkisi

PMMA, fotooksidasyon mekanizması geçmişte ve günümüzde hala üzerinde en çok çalışma yapılan polimerlerden biridir. Yüksek ışık dayanımına sahip olan PMMA polimeri 290 nm'nin biraz üzerinde ışığı soğurur. Moleküler kütle tayini deneyleri ile, 330 nm'nin altındaki dalga boylarında degradasyonun sürekli arttığı gösterilmiştir. 400 nm'nin üzerinde ise, yalnızca hafif bir bozulma meydana gelmektedir ve bu bozunma, 50 µm'den daha derin olmayan yüzeysel bir katmanla sınırlıdır [16].

260 ve 300 nm arasındaki dalga boylarında fotonların artan enerjisiyle hiçbir ilave yeni bozunma reaksiyonu indüklenmez, fakat aslında artan sayıda zincir kesilmesi meydana gelmektedir. 254 nm UV ışığına maruz bırakıldığında elde edilen uyarılmış durumun, kuantum verimi ile ayrışmaya neden olan dissosiyatif olduğu bulunmuştur [17].

Vakumda altında PMMA fotoliz ürünleri, polimerin ester grubu tarafından ışık absorpsiyonu yapılması nedeniyle oluşmaktadır. UV foton absorpsiyonunda oluşan uyarılmış durumların, serbest radikallerin oluşumu ile rastgele ester yan gruplarının kaybına yol açtığı düşünülmektedir. Oluşan makroalkil radikalinin ana zincir kesilmesi olabilir ya da doğrudan eşzamanlı olarak polimerin ana zincir kesilmesi olabilir. Doğrudan ana zincir kesilmesine 300 nm dalga boyundaki ışığın sebep olduğu, buna karşın 260 ve 280 nm dalga boyundaki ışığın yan zincir kesilmesini ve

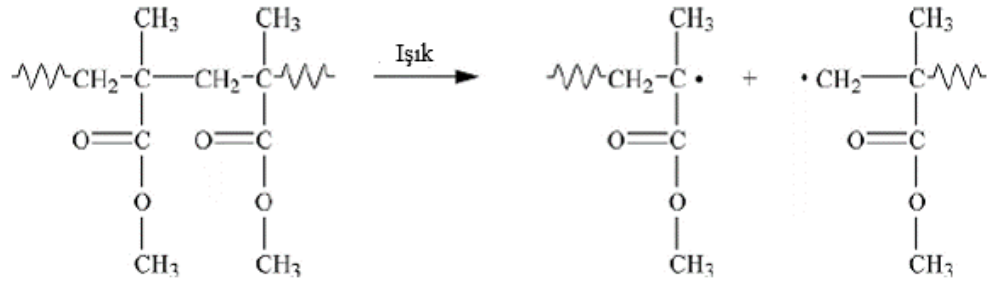
ardından ana zincir kesilmesini indüklediği sonucuna varılmıştır. 340 nm'den daha uzun dalga boylarındaki ışık, PMMA'da fotodegradasyonu başlatmaz [18, 19].

Oksijen varlığında, serbest radikal tarafından başlatılan oksidasyon, fotoliz ürünlerine eklenir. Oksidasyonda oluşan üçüncül hidroperoksitlerin fotolitik bozunması, bir α -keto ester oluşumunun eşlik ettiği ana zincir kesilmesine neden olabilir. Hem zincir kesilmesi hem de çapraz bağlanma deneysel olarak bulunmuştur [20].

PMMA fotooksidasyonunun güneş ışığı veya benzer bir radyasyon spektrumuna sahip yapay ışık kaynakları tarafından başlatılması, çoğunlukla ester gruplarının 300 ila 330 nm dalga boylarındaki ışınlar ile uyarılması ve dekompozisyonuna bağlanmaktadır. Peroksitler ve karbonil bileşiklerinin de bazen olası başlatıcılar olduğu düşünülmektedir [21].

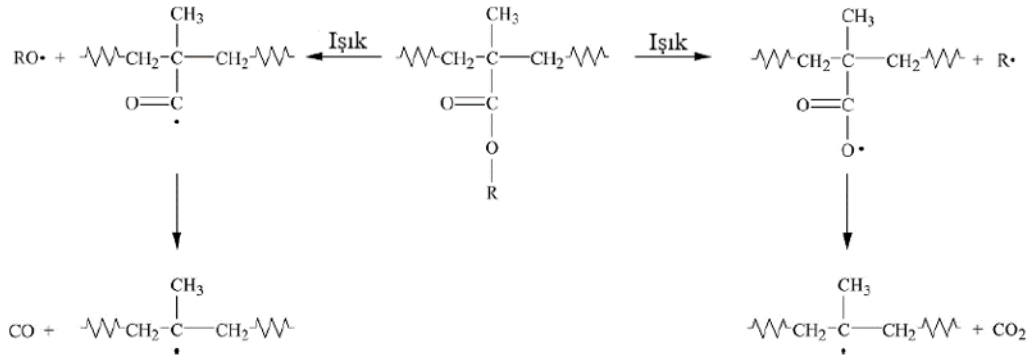
PMMA'nın fotodegradasyonunda oksijenin rolü tartışma konusu olmuştur. Bazı çalışmalarda oksijenin hiçbir etkisinin olmadığı ve hatta PMMA fotodegradasyonunu geciktirebildiği bildirilmiştir. Bununla birlikte, farklı çalışmalarda oksijenin PMMA fotodegradasyonunu hızlandırdığı ifade edilmektedir. Yeterli miktarda oksijenin bulunması durumunda, alkil radikallerinin reaksiyonu, oksijen ile peroksi radikallerini oluşturacak şekilde hızlı bir reaksiyona dönüşür. Üçüncül peroksi radikalleri çok reaktif olmadığından, makromolekül yapısındaki ikincil veya birincil hidrojen atomlarını alamazlar. Çoğunlukla diğer peroksi radikalleri ile reaksiyona girerler. İkinci peroksi radikali birincil veya ikincil ise, etkileşim, bir alkol, bir aldehit veya keton verecek şekilde Russel tipi bir mekanizmaya göre zincir sonlandırmasına yol açabilir, ancak zincir kesilmesi yoktur. Bununla birlikte, etkileşen peroksi köklerinin her ikisi de üçüncül ise, reaksiyon sonlanmaz ve alkoksi kökleri verir. Alkoksi radikalleri zincirden hidrojen alabilir veya β -kesilmesi oluşturur. Oksijenin PMMA bozunmasını bu reaksiyon yoluyla arttırdığı varsayılmaktadır (Şekil 1.8) [22].

PMMA malzeme içerisinde kalan metakrilat monomerlerinin, konsantrasyonuna bağlı olarak PMMA'nın fotodegradasyonunu artırdığı literatürde yer almaktadır. Bozunmanın artırmasına neden olarak da ışıkla uyarılmış monomer moleküllerinin ortamdaki oksijene transfer edilerek tekli oksijen oluşmasını sağlaması olarak gösterilmiştir. Tekli oksijen hidroperoskit oluşturmak üzere monomerle reaksiyona girebilmektedir. Bilindiği gibi, hidroperoskit kararsız bir yapı olup ortamdaki UV ışın enerjisini kullanarak radikal oluşturacak şekilde parçalanmaktadır [23, 24].



Şekil 1.10 : UV fotolizinin sonucu olarak PMMA zincir kesilmesi [12].

Bölünme, oksijen ve karbon arasında veya oksijen ile diğer yan gruplar arasında meydana gelebilir. Bu durumda bu radikaller karbon monoksit (CO) veya karbon dioksit (CO₂) gibi gazlı ürünler oluşturabilir (Şekil 1.9). PMMA fotodegradasyon ürünleri arasında hidroperoksitler, hidroksil grupları, karbonil grupları, aldehitler, çapraz bağlar, formaldehit, metanol, hidrojen, CO ve CO₂ yer almaktadır [12].



Şekil 1.11 : UV fotolizinin sonucu olarak akrilik yan zincir kesilmesi [12].

1.2.4.2 Fotooksidasyonun PS ve kopolimerleri (SAN, ABS, ASA) üzerine etkisi

Polistiren (PS) ve kopolimerleri de, fotooksidasyon mekanizması en çok incelenen polimerler arasında yer almaktadır.

PS'de fotooksidasyonun başlamasında çift bağ yapıların etkin olmadığı düşünülmektedir. Bunun sebebi, çift bağlı yapıların, 300 nm'nin altındaki dalga boylarında bozunmaya duyarlı gruplar olmasıdır. Bu gruplar stiren polimerinin üretimi esnasında yüksek sıcaklıkta oluşabilmektedir [25]. Literatürde PS'deki fotooksidasyonun başlatılmasında en önemli etkenin yapıdaki aromatik ketonlar olduğunu belirtmiştir. Aromatik ketonların ise, PS'nin üretimi esnasında oluştuğuna yönelik literatürde bilgiler yer almaktadır [26, 27, 28, 29]. Diğer bir araştırmacı ise,

aromatik ketonların zincir yapısından hidrojen alabildiğini ve fotooksidasyonu başlatabildiğini belirtmiştir [30].

Aromatik ketonların diğer bir başlatma mekanizması uyarılmış aromatik ketonlardan hidroperoksitlere enerji transferi ve akabinde hidroperoksitlerin dekompoze olmasıdır. Bu duyarlı hidroperoksit dekompozisyonu, PS fotooksidasyonunun nispeten erken bir aşamasında baskın başlatma reaksiyonu haline gelir. Bu, hidroperoksitlerin heterojen dağılımıyla, yani aromatik ketonların çevresinde hidroperoksit gruplarının birikmesiyle açıklanabilir.

Darbe dayanımlı PS gibi polibütadien içeren stiren kopolimerler için, üretim esnasında yüksek sıcaklıkta oluşan hidroperoksitlerin fotooksidatif bozunmadan sorumlu olduğu kabul edilir. Kauçuk fazı (polibütadien) oksidasyona daha duyarlıdır ve PS'nin fotooksidasyonunu hassaslaştırdığı düşünülürken, karbonil bileşiklerin bu polimerlerin oksidasyonunun foto-başlatmasında kayda değer bir rol oynamadığı görülmektedir. Ancak SAN kopolimerleri ile işleme sırasında oluşan asetofenon grubu fotooksidasyonu başlatır. Başlamadan sonra, PS'nin oksidasyonu, hidroperoksitlerin oluşumu ile genel şemaya (Şekil 1.6) göre ilerler. Dekompozisyonları alkoller, asetofenon tipi ketonlar ve su üretir. Bunlar hidroperoksitlerle birlikte PS fotooksidasyonunun ana ürünleridir. Polimer sararmasından sorumlu olan konjuge polienler, daha küçük verimlerde meydana gelir. Üçüncül hidroperoksitlerin dekompozisyonu, gözlemlenen zincir kesilmelerinin en olası nedeni olarak kabul edilir. Bu mekanizma aynı zamanda zincir kesme ve asetofenon grupları için ölçülen kuantum verimleri arasındaki görüş birliğini de açıklar. Polien oluşumu, zincir kesilmesinde oluşan zincir ucu çift bağlarının başka reaksiyonları ile açıklanabilir. Hidroperoksit bağının homolitik kesilmesi ve kesme ürünleri tarafından müteakip hidrojen çekme reaksiyonları, üçüncül alkollerin ve ilave su miktarlarının oluşumundan sorumludur. Aynı araştırmalara göre, karboksilik asitler de PS filmlerinin fotooksidasyonunun önemlidir. Bu, 254 veya 365 nm radyasyona maruz kalan filmlerde ve doğal hava koşullarından sonra gözlemlenmiştir.

Alilik karbon-hidrojen bağları özellikle oksidasyona eğilimlidir. Sonuç olarak, hidroksil gruplarının ve karbonil gruplarının oluşumu, ABS kopolimerlerinde çok belirgindir ve buna bütadien bileşeninin çift bağ içeriğindeki azalma da eklenir. ABS reçinelerinde fotooksidasyona bağlı darbe dayanımı kaybı, polibütadien fazının oksidasyonu ile, yani reçinelerin çift bağ içeriğinin azalması ile ilişkilendirilmiştir.

Polibütadien fotooksidlendiğinde, hidroperoksitler, alkoller, karboksilik asitler, esterler, ketonlar (doymuş ketonlar ve α,β -doymamış ketonlar) ve epoksitler oluşur. Oluşumları, hidroperoksitlerin oluşumu ve ayrışması ve serbest radikal reaksiyonları ile klasik peroksidasyon ile açıklanmaktadır. Epoksitlerin oluşumu, termal oksidasyonda olduğu gibi bir peroksi radikali tarafından çift bağa yapılan saldırıya atfedilir. Artan maruz kalma süresi ile polibütadienin fotooksidasyon hızının azalması, oksijen geçirgenliğinin azalmasına bağlanmaktadır. Bu, yüzey katmanlarının çapraz bağlanmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

Stiren-bütadien kopolimerlerinin fotooksidasyonu kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. SBR'nin fotooksidasyonunda hidroperoksitlerin, alkollerin ve karbonil bileşiklerinin oluşumu gözlenir. Hem çapraz bağlanma hem de zincir kesilmesi meydana geldiği verisi mevcuttur. Bununla birlikte, maruz kalmanın erken aşamalarında çapraz bağlanma, zincir kesilmesinden daha baskındır. Tekli oksijenin stiren-bütadien kauçuğun (SBR) fotooksidasyonundaki anahtar rolü vurgulanmıştır. Bu açıdan, bir çarpışma kompleksi SBR-O₂ birinci derecede önemli görünmektedir. UV radyasyonunun absorpsiyonu üzerine, bu kompleks tekli oksijen üretebilir veya enerjisini hidroperoksitler gibi kromoforlara aktarabilir. Karbonil gruplarının fotooksidasyonun kinetiğini esasen enerji transfer prosesleri ile SBR'nin oksidasyonunun ileri aşamalarında etkilediği düşünülmektedir. SBR-O₂ komplekslerinden veya karbonil bileşiklerinden enerji transferi ile uyarıldıktan sonra hidroperoksitlerin fotokimyasal reaksiyonları da önemlidir.

ABS çok uzun süre dış ortamda ışığa maruz kaldığında, renkte bozulma, özellikle sararma ve başta darbe dayanımı olmak üzere fiziksel özelliklerinde düşme meydana gelmektedir. Hava koşullarına bağlı ABS problemlerinin ana nedeni, polibütadien bileşeninin ışık kaynaklı fotooksidasyonudur (Şekil 1.10). Bu, polibütadien kauçuksu fazın çapraz bağlanmasına yol açar, bu da elastomerik özelliklerini azaltır, bu nedenle kauçuğun geliştirilmiş darbe mukavemetine katkısı azalır. Bu tip bozulma, tipik olarak dış 50 µm olmak üzere yüzey katmanlarıyla sınırlıdır. Sararma, esas olarak ABS'deki SAN fazına atfedilir.

ASA polimer zincir yapısı akrilonitril-stiren-akrilat gruplarını içerdiğinden bu polimerin yaşlanma davranışı stiren, metakrilat ve ABS'deki akrilonitril grubunun yaşlanma davranışını yansıtır.

1.3 Yaşlandırma Yöntemleri

1.3.1 Doğal yaşlandırma yöntemleri

Bir enerji şekli olan radyasyonun temelde iki tipi bulunmaktadır. İlki parçacıklı ikincisi de elektromanyetik dalga radyasyonudur. Elektromanyetik dalga tipi ışımada, elektromanyetik dalgalar foton adı verilen ışık hızında hareket eden enerji paketçikleridir. Plastik formülasyonlarında kullanılan polimerlerin kimyasal yapısında UV ışığın değişikliğe neden olacağı öngörülmektedir. Üç tip UV ışımaya söz konusudur;

- UVA (315 – 400 nm dalga boyunda)
- UVB (280 – 315 nm dalga boyunda)
- UVC (200 – 280 nm dalga boyunda).

Daha kısa dalga boyuna sahip ışınlar daha fazla enerjiye sahiptir. UVB ve UVC atmosferde büyük ölçüde emilir. UVA'nın çok azı ozon tarafından emilir. Bu nedenle doğal hava koşullarında malzemelerde yaşlanmaya sebep olan UVA'dır. Dış ortama maruz kalan bir malzemeye çarpan ışık enerjisi miktarı; ışığın dalga boyuna, ışığın yoğunluğuna ve gelme açısına bağlıdır. Doğal ortamdaki maruziyetlerde ışığın dalga boyu, birçok şeyden etkilenir. Malzemenin bulunduğu enlem, ışığın yüzeye çarptığı açıyı etkiler. Işığın içinden geçtiği atmosfer miktarı, filtrelenenleri etkiler. Bu da yılın zamanına göre değişim gösterir. Bulut örtüsünün etkisi mevcuttur. Rüzgarlar, ışığı emen veya saçan parçacıkları askıya alabilir. Konum, UV'yi emmek için ne kadar atmosferin mevcut olduğunu etkiler. Polimer malzeme yüzeyine çarpan ışık, temelde ya yüzeyden yansır ya da emilir. Yaşlandırma sürecini etkileyen önemli olan faktör, fotooksidasyona sebep olan absorbe edilen ışıktır [12].

Bir malzemenin hava koşulları altında yaşlandırması, doğal ortamda tüm hava koşullarına maruz bırakarak malzemenin öngörülen kullanım ömrü süresince veya yine doğal ortamda bu süreyi kısaltan hızlandırılmış metotlarla yapılabilir. Bu metotlar literatürde “outdoor veya doğal” yaşlandırma testleri olarak yer almaktadır. Fakat genellikle teste tabi tutulan malzemelerin öngörülen kullanım ömürleri yıllarla ifade edilen uzun süreler olduğundan laboratuvarda kabinli cihazların içine yerleştirilerek test koşulları tamamen sabit hale getirilmiş olan hızlandırılmış metotlara ihtiyaç

duyulmuştur. Bu metotlar ise literatürde “yapay hızlandırılmış” yaşlandırma testleri olarak yer almaktadır. Dünyadaki hem doğal yaşlandırma alanlarının sahibi hem de buna paralel olarak yapay hızlandırılmış yaşlandırma test cihazları üreticisi olarak iki firma, Atlas ve Q-Lab, Amerika Birleşik Devletleri menşeli firmalardır [31, 32]. Bu nedenle doğal yaşlandırmada Arizona ve Florida hava koşulları esas alınmaktadır. Florida yıl boyunca yoğun güneş alan, yüksek sıcaklık, yüksek yağış ve yüksek nem değerlerine sahip bir bölgedir. Bu faktörlerin birleşimi, dış malzemelerin hava koşullarına dayanım testleri için ideal bir sert hava koşulları oluşturmaktadır. “En kötü durum” simülasyonu için daha kuzeydeki herhangi bir konumdan daha hızlı bozulma meydana geleceğinden Florida test alanı olarak ideal bir bölge konumundadır. Arizona bölgesinin sıcak, kuru, yüksek UV ışımaya sahip hava koşulları ise sert hava koşullarına duyarlı malzemelerin yaşlandırması için özellikle uygundur. Arizona test bölgesi, Florida bölgesine nazaran %20 daha fazla solar radyasyon ve UV radyasyona sahiptir. Arizona aşırı sıcaklık dalgalanmalarının olduğu bir bölgedir ve bu durum teste tabi tutulan malzemelerde boyut değişimine de sebep olmaktadır. Arizona bölgesinde özellikle teste tabi tutulan malzemelerde beklenen etkiler şunlardır; kaplamaların renk ve parlaklık değişimi, renk stabilitesi, plastiklerin sıcakta yaşlandırılması ve fiziksel özelliklerindeki değişim, tekstillerin ışığa karşı renk haslığı ve kopma dayanımı özelliklerindeki değişim [33].

Direkt veya indirekt doğal yaşlandırma, ürünün tamamının veya bir kısmının doğrudan yaşlandırma test düzeneğine Ekvator’a bakacak şekilde yerleştirilmesi ve test süresince hava koşullarının (sıcaklık, bağıl nem, solar ışımaya, UV ışınları, yağış miktarı gibi) kaydedilmesi esasına dayanmaktadır. Malzemede bozunmaya neden olan ana hava etkenleri; güneş ışığı (özellikle solar spektrumun 295 – 385 nm aralığındaki UV ışınları), yüksek ve düşük sıcaklık çevrimlerini içeren termal etkiler ve nemdir. Ek olarak, hava kirleticileri, oksijen, tuz vb. gibi diğer faktörler de belirli malzemelerin bozulmasına katkıda bulunabilir [34].

Geleneksel (direkt) doğal yaşlandırma, dış mekanlarda kullanılacak ve tamamen hava koşullarına maruz kalacak malzemelere yöneliktir. Maruz bırakma süresi olarak genellikle 6, 12, 24 ve 48 ay tercih edilir. Konum, bu test koşullarının sertliğinde önemli bir faktördür. Koşullar ne kadar ağır olursa, malzemenin gerçek kullanımında karşılaşılabilecek sorunları doğru tespit etmek daha kolay olacaktır. Geleneksel doğal yaşlandırmanın ve bu testlerde kullanılan rafların çeşitli varyasyonları mevcuttur. Arkası açık raflar, değerlendirilmekte olan numunenin her yönden hava koşullarına

maruz kalmasını sağlar. Raflar genel olarak güneye (kuzey Yarıküre'deki uygulamalar için) yönlendirilirken, 90°, 45° ve 5° gibi maruz bırakma açılarında ve yataydan enlem açılarında (Şekil 1.14) yerleştirilmektedir. Arkası açık raflarda doğal yaşlandırmaya maruz bırakılan numuneler genellikle rijit paneller, camlar, plastik ve metal işaretleme malzemeleri, stop lambası gibi plastik lenslerdir [33].



Şekil 1.14 : Atlas Ametek firmasının 45° açıyla yerleştirilmiş arkası açık raflarda doğal yaşlandırma düzeneği [35].

Test numunelerinin arkasının kapatılması, genellikle rijit olmayan numuneler ve üç boyutlu numuneler (çatı membranları, vinil kaplama, otomotiv ve endsütriye kaplamalı ürünler gibi) için gerekmektedir. Kapatma malzemesi olarak genellikle dış ortam kullanımına uygun belli bir kalınlığa sahip kontrplak kullanılmaktadır. Bu tür katı yapıdaki bir kapatma ile yapılan yaşlandırma, arkası açık yaşlandırmaya nazaran daha yavaş buharlaşma nedeniyle daha fazla toplam ıslak süre ve daha yüksek sıcaklığa maruz kalma ile sonuçlanmaktadır.

İndirekt doğal yaşlandırmalarda teste tabi tutulan malzeme yukarıda anlatılan prensiplere esas olarak bir camın arkasında hava koşullarına maruz bırakılır. Otomobil gövdelerinin hava soğutucu özelliklerini simüle ederek numune sıcaklığını artıran kara kutu (black box) uygulaması da diğer bir doğal yaşlandırma çeşididir. Direkt veya cam altında indirekt siyah kutu uygulamaları mevcuttur. Siyah boyalı metal bir kutu olan bu yaşlandırmada paneller, kutunun açık üstünü kaplar ve doğrudan güneş ışığına park edilmiş otomobillerin kaportaları, çatıları ve bagaj kapakları ile karşılaştırılabilir sıcaklığa ulaşır (Şekil 1.15). Bu tip doğal yaşlandırmada kullanılan camların test süresince kirlenmesi nedeniyle güneş ışığının etkisi azalacağından düzenli olarak temizlenmesi gerekmektedir. Siyah kutu tipi doğal yaşlandırmaların da indirekt uygulamaları mevcuttur. Siyah kutu, araçtaki yatay yüzeyleri temsilen genellikle yataydan 5° eğimle yerleştirilir. Siyah kutu yaşlandırmaları, arkası açık raflı

yaşlandırmalara nazaran daha yüksek maruz kalma sıcaklığına ve daha fazla yaş süreye sahiptir [12, 33].



Şekil 1.15 : Atlas Ametek firmasının Miami, Florida'da 5° eğimle cam altında yerleştirilmiş siyah kutu doğal yaşlandırma düzeneği [36].

Ayrıca daha büyük otomotiv parçalarının yaşlandırılması için üretilmiş olan özel kutulu doğal yaşlandırma test düzenekleri de mevcuttur. Atlas Ametek firması tarafından geliştirilen IP/DP (Instrument Panels and Door Panels) kutusu (Şekil 1.16) ve Q-Lab firması tarafından geliştirilen AIM (Automotive Interior Materials) kutusu (Şekil 1.17) bunlara örnek olarak verilebilir.



Şekil 1.16 : Atlas Ametek firmasının otomotiv iç malzemeleri için geliştirdiği IP/DP Box doğal yaşlandırma düzeneği [36].



Şekil 1.17 : Q-Lab firmasının otomotiv iç malzemeleri için geliştirdiği AIM Box doğal yaşlandırma düzeneği [37].

Direkt veya indirekt doğal yaşlandırma metotlarını açıklayan uluslararası standartlar şunlardır; ISO 877-1, ISO 877-2, ISO 2810, ISO 105-B03, ASTM G7, ASTM D4141M, ASTM G24, ASTM G201.

Doğal yaşlandırmalarda sürenin uzun olması bir dezavantaj yaratmaktadır. Bu nedenle doğal güneş ışığını konsantre hale getiren aynalı sistemler süreyi kısaltmak amacıyla üretilmiştir. Atlas Ametek firmasının üretmiş olduğu spreylili su sistemine sahip EMMAQUA® (Equatorial Mount with Mirrors for Acceleration ve AQUA, Latince su anlamını taşımaktadır) cihazı, aktif olarak soğutulmuş bir numune düzleminde güneş ışığını yoğunlaştırmak için bir Fresnel geometrisindeki aynaları kullanmaktadır (Şekil 1.18). Benzer bir sistem yine Q-Lab firmasında TRUE (Tracking Reflecting Ultra Exposure) AIM box cihazı olarak karşımıza çıkmaktadır (Şekil 1.19).

Hızlandırılmış doğal yaşlandırma metotlarını açıklayan uluslararası standartlar şunlardır; ISO 877-3, ASTM G90 .



Şekil 1.18 : Atlas Ametek firmasının Phoenix, Arizona'daki EMMAQUA hızlandırılmış doğal yaşlandırma düzeneği [36].



Şekil 1.19 : Q-Lab firmasının otomotiv iç malzemeleri için geliştirdiği AIM Box hızlandırılmış doğal yaşlandırma düzeneği [37].

1.3.2 Yapay hızlandırılmış yaşlandırma yöntemleri

Labotuar cihazlarında gerçekleştirilen yaşlandırma yöntemleri, kullanılan yapay ışık kaynağına bağlı olarak karbon ark lambalı, ksenon ark lambalı, ultraviyole lambalı ve civa buharlı lambalı yapay hızlandırılmış yaşlandırma yöntemleri olarak sıralanabilir. Bu yöntemlerin tarihçesi incelendiğinde, ilk yöntemin karbon ark lambalı yöntem olduğu görülmektedir. Açık alev, kapalı ve Sunshine tipleri olan karbon ark lambalı yaşlandırma ilk olarak tekstil malzemeleri için geliştirilmiş bir yöntemdir. Uzakdoğu otomotiv üreticilerinin bazı yaşlandırma spesifikasyonlarında yer almakla birlikte güncelliğini yitirmiştir. Yaşlandırma, 300 – 800 nm dalga boyu aralığında gerçekleşir. UV/VIS bölgesinde ışımaya mevcuttur, fakat güneş ışığı ile karşılaştırıldığında UV bölgedeki ışımaya çok daha fazladır. ISO 4892-4, ASTM D1499, JIS K 7350-4 gibi standartlara göre çalışabilen Japon Suga firmasının 8 günışığı karbon ark çubuk lambalı, 300 – 700 nm dalga boyunda spreyleme ve ışımaya yapabilen Sunshine Weather Meter cihazı Şekil 1.20’de yer almaktadır [12, 38, 39].



Şekil 1.20 : Suga firmasının otomotiv plastik malzemeleri için geliştirdiği S80 Sunshine weather meter modeli karbon ark lambalı hızlandırılmış yapay yaşlandırma cihazı [39].

Civa buharı lambalı yöntem açık hava koşullarına maruz kalan polimerlerin yaşlanma mekanizmalarını anlamak ve kimyasal yapılarındaki değişimi moleküler düzeyde incelemek için üretilmiş cihazlardır. Yaşlandırma, 290 – 420 nm dalga boyu aralığında gerçekleşir. Işıma 90 ve 300 W/m² olabilmektedir. Plastik malzemeler için EN 16472, ISO 10640 standartlarına ve otomotiv cam malzemeleri için ECER 043 direktifine göre çalışabilen Atlas firmasının 90 ve 300 W/m² ışımaya kapasiteli tek civa buharı lambalı SEPAP MHE cihazı Şekil 1.21’de görülmektedir [40].



Şekil 1.21 : Atlas firmasının otomotiv malzemeleri için geliştirdiği SEPAP MHE modeli civa buharı lambalı hızlandırılmış yapay yaşlandırma cihazı [40].

Ultraviyole lambalı hızlandırılmış yaşlandırma deneyleri de özellikle plastik malzemelerin kullanımları sırasındaki performanslarının belirlenmesinde tercih edilen yöntemlerden biridir. Test numunelerinin kontrollü çevre koşulları altında UV ışığına maruz bırakılması esasına dayanmaktadır. Test için floresan lamba tipi, lambanın ışımaya seviyesi, nem değeri (kondenzasyon olarak veya doğrudan su spreyleme şeklinde olabilir), sıcaklık değeri, karanlık-aydınlık fazlar ve süreleri mutlaka belirtilmelidir.

Cihazdaki sıcaklık değeri, cihazın üzerinde yer alan siyah panel sıcaklık ölçeri (BPT) ile sağlanmaktadır. Piyasadaki mevcut cihazlarda kullanılan floresan lambalar genellikle UVA340, UVA351 ve UVB313'tür. Sayılar nm olarak dalga boyunu ifade etmektedir. Lambaların gerçek pik emisyon dalga boyları ise, sırasıyla 343 nm, 350 nm ve 313 nm'dir.

UVA340 lambalar gün ışığını temsil eder. Ana uygulama, gün ışığının kısa ve orta UV dalga boyu bölgesinin simülasyonu içindir. Doğrudan solar UV radyasyona maruz kalacak numuneler için önerilir. Karasal güneş ışığı için "kesilmiş" dalga boyu olan 295 nm'nin altındaki UV ışınlarını içermezler. UVB lambalar kadar hızlı bir şekilde malzemelerin yapısında bozunmaya sebep olmazlar, bu nedenle metalik olmayan polimer, jeotekstil, UV stabilizatör gibi malzemelerin dış ortam koşullarında yaşlandırma ile korelasyon çalışmalarında kullanılırlar.

UVA351 lambalar, pencere camı arkasındaki gün ışığı UV'yi temsil eder. Ana uygulama, pencere camından süzülen gün ışığının kısa ve orta UV dalga boyu bölgesinin simülasyonu içindir.

Floresan UVB lambaları, en kısa dalga boyuna (280 – 315 nm) sahip UV lambalardır. 313 nm civa hattının yakınında zirve yapan radyasyonun spektral dağılımına sahip

olduklarından güneş ışığı simülasyonu için önerilmez. 295 nm'nin altında önemli miktarda radyasyon yayarlar. Bu durum, malzemede dış ortamda gerçekte meydana gelebilecek çok hızlı bir degradasyona sebep olabilir.

UV yaşlandırma test cihazlarında numunelerin nemlendirilmesi ya kondenzasyon ile ya da doğrudan su spreyleme ile gerçekleştirilir. Kondenzasyon için numunelerin alt kısmında yer alan haznedeki suyun ısıtılarak cihazın içinde su buharı elde edilmesi ile üretilir ve bu buhar daha sonra numunelerin arka tarafında konvektif soğutma ile test numuneleri üzerinde yoğunlaştırılır [41].



Şekil 1.22 : Atlas firmasının UVTest 2000 model UV lambalı hızlandırılmış yapay yaşlandırma cihazı [42].

Genel olarak polimerik malzemeler için ASTM D4329, ASTM G154, EN ISO 4892-3 standartlarına ve otomotiv malzemeleri için SAE J2020 standardına göre çalışabilen Atlas marka UV lambalı yaşlandırma test cihazı Şekil 1.22'de yer almaktadır [42].

Otomotiv plastikleri için doğal ortam yaşlandırma simülasyonunda en çok kullanılan yöntem ise, ksenon ark lambalı yöntemdir. Cihazın orta kısmında dikey konumda yer alan bir ksenon ark lambanın etrafını saran iç ve dış filtre kombinasyonları ile test gerçekleştirilmektedir. Test için lambanın ışınma seviyesi, iç ve dış filtrelerin tipi, nem değeri (bağıl nem olarak veya doğrudan numunenin ön ve/veya arka yüzeyine su spreyleme şeklinde olabilir), sıcaklık değeri, varsa kabin için değeri, karanlık-aydınlık fazlar ve süreleri mutlaka belirtilmelidir. Cihazdaki sıcaklık değeri, cihazın üzerinde yer alan siyah panel sıcaklık ölçeri (BPT) veya siyah standart sıcaklık (BPT) ölçeri ile sağlanmaktadır. Sıcaklık ölçer tipi testin uygulanacağı standart metotta belirtilmektedir. Ksenon ark lambalı cihazlar 300 – 400 nm geniş bant aralığında, 240 nm ve 420 nm olarak da dar bantta çalışmaktadır. Standart metotlarda yer alan iç filtre tipleri; S borosilikat, kuarz, Right Light™ ve dış filtre tipleri; kuarz, CIRA kaplamalı kuarz, soda lime, S borosilikat olabilmektedir. Otomotiv OEM spesifikasyonlarında

farklı filtre tipleri ile de karşılaşılmaktadır. Örneğin, Ford FLTM B0 116-01 metodunda iç filtre kuarz, dış filtre S borosilikat ve en dışta ilave bir fener üzerinde 335 nm uzun geçiş filtresi yer almaktadır. En genel amaçlı yaşlandırma testi (örneğin EN ISO 4892-2 standardına göre) için kullanılan gün ışığı filtre sisteminde iç ve dış filtreler S borosilikattır. Fakat farklı dalga boylarında çalışırken ışımaya değerleri de farklılık göstermektedir. EN ISO 4892-2 metodunda, 300 – 400 nm dalga boyu için 60 W/m² ışımaya değerinde ve 340 nm dalga boyu için 0,51 W/m² ışımaya değerlerinde çalışılmaktadır.

Polimerik malzemeler için ASTM D7869, ASTM G155, EN ISO 4892-2 standartlarına ve otomotiv malzemeleri için Ford FLTM B0 116-01, GM GMW 14162, GMW 3414TM, GME 60292, SAE J1885, J1960, J2412, J2413, J2527, VDA 621-429, 621-430, 75202, VW PV 1303, PV 3929, PV 3930 standartlarına göre çalışabilen Atlas marka Ci5000 model ksenon ark lambalı yaşlandırma test cihazı Şekil 1.23'te yer almaktadır [43].



Şekil 1.23 : Atlas firmasının Ci5000 Weather-Ometer model ksenon ark lambalı hızlandırılmış yapay yaşlandırma cihazı [43].

1.4 Yaşlandırma Yöntemlerinin Otomotiv Malzemeleri Üzerine Etkileri

Polimerik malzemelerin uygulama alanı, yüksek teknoloji uygulamalarından ev eşyalarına kadar her geçen gün genişlemektedir. Polimerik malzemeler, uygulama alanına göre pekçok farklı koşulda kullanılmaktadır. Polimerlerin kullanım koşullarına dayanımı, ürünlerin kalitesi ve güvenliği için çok önemlidir. Dış mekanlarda kullanılan polimerik malzemeler ısı, nem, güneş ışığı gibi değişken koşullara ve ayrıca farklı hava olaylarına maruz kalmaktadır. Bu koşullar polimerler üzerinde fiziksel ve kimyasal bozunmaya neden olmaktadır [34]. Polimerlerin ömrü hava koşullarından

etkilenir. Polimerik malzemeler, bozunma etkilerini ve ömürlerini tespit etmek için belirli bir süre dış ortam koşullarında veya hızlandırılmış yaşlandırma yöntemlerine tabi tutulur [44, 45, 46]. Dış ortam koşulları, hızlandırılmış yaşlandırma yöntemlerinde simüle edilir, ancak tüm koşulları simüle etmek zordur. Dolayısıyla, yaşlandırma yöntemleri arasında sonuçlarda farklılıklar vardır. Bu durum, yöntem seçimini zorlaştırmakta ve test sürelerinin öngörülebilirliğini azaltmaktadır [47].

Ağır dış ortam koşullarında kullanılırken zamanla polimerik malzemeler deformasyona uğramaktadır. Fiziksel ve kimyasal bozunmalar sonucu malzemelerde mukavemet kaybı, görünüm farklılaşması gibi etkiler görülmektedir. Renk farkı ve parlaklık özelliğinin değişmesi bu etkilerden biridir [15, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54].

Çin'in farklı iklim bölgelerinde polistirene yapılan doğal yaşlandırma sonrasında parlaklık kaybı analizi gerçekleştirilmiştir. Sıcak ve nemli iklimin hakim olduğu bölgede 3,5 ayda %50 parlaklık kaybı gözlenirken Akdeniz iklimi ve ılıman iklimin hakim olduğu bölgelerde sırasıyla 6 ve 7 ayda %50 kayıp gösterdiği sonucuna varılmıştır [55].

Başka bir çalışmada renklendirilmiş granülden üretilmiş akrilik, ASA, poliester ve poliamid polimerlerine ksenon ark lambası ile toplam 2500 kJ'lük hızlandırılmış yaşlandırma uygulanmıştır. Parlaklık kaybı glossmetre ile 60° geometrisi ile ölçülmüştür. Düzenli yıkama ve parlatma etkisi incelenmiş olup yüzeydeki bozunmalar sonucu oluşan pürüzlülükler yıkama ile azalmış ve parlaklık kaybını azaltmış olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca akrilik ve ASA polimerlerinin poliester ve naylon esaslı polimerlere göre yüzey kalitelerini daha uzun süre koruyarak yüksek oranda parlaklık gösterdiği belirtilmiştir [51].

Yine diğer bir çalışmada UV stabilizatör içeren ABS, ASA, PC ve karışımları halinde çeşitli aromatik termoplastik polimerler üzerinde doğal ve yapay bozunma etkileri incelenmiştir. Doğal yaşlandırma testleri Florida ve Suudi Arabistan'da 24 ay boyunca yapılmıştır. Yapay yaşlandırma, ksenon ark mamba ile 340 nm'de 12 MJ/m².nm⁻¹ olarak yapılmıştır. Polimerlerin 60° geometri ile yapılan ölçüm sonuçlarına göre yapay yaşlandırma sonrası parlaklık kaybının, doğal yaşlandırmaya göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Doğal ortamdaki rüzgâr ve yağmur gibi aşındırıcı etkilerin, yapay yaşlandırmada tam olarak simüle edilemediği ortaya çıkmıştır. Polimerlerin çekme mukavemeti, her iki yaşlandırma yönteminden etkilenmezken, yüzeyin gevrekleşmesi

nedeniyle kopma uzaması azalmaktadır. Çekme mukavemeti yapay ve doğal yaşlandırma sonuçları birbirine uygun çıkmıştır ve bu, kullanım ömrünün iyi bir şekilde tahmin edilmesini sağlamaktadır. Korelasyon sonuçları, ksenon ark lambasına $4 \text{ MJ/m}^2 \cdot \text{nm}^{-1}$ maruziyetin Florida'da 1 yıllık doğal hava koşullarına maruz kalmaya karşılık geldiğini göstermektedir [56].

Doğal ve yapay yaşlandırmanın ABS kopolimeri üzerindeki etkileri araştırılmış ve ABS üzerindeki bozunma derecesinin 200 saatlik toplam yapay yaşlandırma koşullarında (Xenotest 150S cihazında bir çevrim, 102 dakika kuru ve 18 dakika yağmurlamalı fazdan oluşmaktadır ve ksenon ışığı altı adet IR filtre camı ile birleştirilmiş bir UV penceresi ile 300 nm altında filtrelenmiştir) doğal koşullara kıyasla (Lizbon'da 4 ay süreyle sıcak Akdeniz iklimi) daha yüksek olduğu bildirilmiştir [57]. Işımanın polimerler üzerine etkisini tespit etmek için ksenon ark lambalı hızlandırılmış yaşlandırma metodunda farklı iç ve dış filtre kombinasyonları ile farklı ışımaya koşulları (sürekli ışımaya ve karanlık-aydınlık çevrimli) uygulanmış ve aromatik termoplastiklerde; polikarbonat (PC), poli(bütülen tereftalat) (PBT), PC/PBT karışımı, PC/ABS karışımı, PC/ASA karışımı, PC/ASA/PMMA karışımı, SAN ve ABS, sararma ve parlaklık kaybı özellikleri incelenmiştir. Işıma şiddetinin artması ile PC, PBT ve diğer PC polimer karışımlarında doğrusal olarak artan bir bozunma görülmüş, buna karşın SAN ve ABS polimerlerinde bozunma doğrusal olarak artmamıştır. Aromatik termoplastikler için ışık kaynağının spektral dağılımının kritik öneme sahip olduğu buna karşın ışımaya yüksek olmasının ve karanlık-aydınlık çevrimli çalışılmamasının önemli olmadığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada ayrıca, güneş ışığı simülasyonu sağlayan filtre kombinasyonunun CIRA iç filtre ve soda lime dış filtre olduğu bildirilmiştir [58]. Aynı aromatik termoplastiklerle yapılan diğer bir çalışmada sıcaklığın polimerler üzerine etkisi incelenmiştir. Bu kez sararma ve parlaklık kaybının aktivasyon enerjileri tespit edilmiştir. Çalışmadaki tüm termoplastiklerin parlaklık kaybı için aktivasyon enerjisi 5 kcal/mol 'den küçük iken SAN ve ABS haricindeki tüm polimerlerin sararma için aktivasyon enerjisi 5 kcal/mol 'den küçük bulunmuştur [59]. PC, PC/PBT, SAN ve ABS polimerlerine UV ışımaya, sıcaklık, bağıl nem gibi yapay yaşlandırma parametrelerinin etkileri, renk farkı ve parlaklık kaybı özellikleri açısından NIST (National Institute of Standards and Technology) SPHERE'de (Simulated Photodegradation via High Energy Radiant Exposure) doğal yaşlandırma ile karşılaştırılarak araştırılmıştır.

Sıcaklık arttıkça foto-bozunma reaksiyonlarının hızları da artmakta olduğundan yapay yaşlandırma sıcaklığı, malzemenin kullanılacağı sıcaklığa göre seçilmesi gerektiği belirtilmiştir. Buna karşın bağıl nem değerinin kritik olarak etkilemediği görülmüştür. Yüksek bağıl nem içeren ortamda SAN numunesi daha yavaş parlaklık kaybına uğrar iken PBT daha hızlı parlaklık kaybına uğradığı sonucuna varılmıştır [47, 60]. UV dalga boyundaki azalma bozunma oranını arttırmıştır. Karşılaştırma sonuçları, UV lambasının güneş ışığına benzer olduğunu göstermektedir, bu nedenle uygulanan yapay hava koşulları, öngörülebilir sonuçlar için uygundur. Yağmur veya rüzgar koşulları simüle edilebilirse daha iyi sonuçlar alınabileceğini belirtilmiştir. Ayrıca doğal ve yapay yaşlandırma çalışmalarının çoğu bölgeye, malzemeye ve yaşlandırma yöntemine özeldir. Yaşlandırma etkisi renk değişikliği, kimyasal yapı değişikliği, termal veya mekanik davranış ile analiz edilebilir [56, 61, 62, 63]. Malzemelerin kullanım ömürlerini sürdürebilmeleri için mekanik özellikler kritik öneme sahiptir. Birçok çalışmada ABS, PP, PS, PE, PC, PBT, PVC gibi termoplastik polimerlerin mekanik özellikleri incelenmiştir [15, 58, 61, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70].

Yaşlanmanın lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) ince filmlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmada; doğal yaşlandırma testi ASTM D1435-94'e göre 16 ay, yapay yaşlandırma testi ASTM D4329-94'e göre 400 nm UVA lambalı UV test cihazında, çevrim (A) 50 gün süreyle yapılmıştır. Yaşlanmamış LLDPE'nin gerilim değerinin, doğal yaşlandırmada 4 ay sonra ve ultraviyole lamba ile 7 gün yaşlandırmaya maruz kaldıktan sonra %50 düştüğü tespit edilmiştir. Yaşlandırma neticesinde malzemedede sararma, kırılgenlik, kopma mukavemetinde düşüş ve geçirgenlik kaybı olduğu görülmüştür. Ayrıca, %1 oranında UVA stabilizatör ilavesi ile yaşlandırmaya karşı çekme mukavemeti arttırdığı tespit edilmiştir. UV katkılarının polimer zincirlerinin yaşlandırma şartlarına dayanımını artırdığı, renk ve parlaklık özelliklerini korumasına yardımcı olduğu ve katkı maddelerinin, yaşlandırmayı etkileyen bir diğer faktör olduğu rapor edilmiştir [71]. Öte yandan, kullanım ömrü tahmini için farklı yapay yaşlandırma yöntemlerinin doğal yaşlandırma yöntemleriyle karşılaştırılması bir zorunluluk karşımıza çıkmaktadır. Yapay yaşlandırma koşullarının ürünün son kullanım yerindeki ortam şartlarına uygun olacak şekilde seçilmesi ve ayarlanmasının, kullanım sürecindeki malzemenin ömür tahminlemesinde daha faydalı olacağı düşüncesi hakimdir.

1.5 Hipotez

Test edilen yüzeyleri UV katkılı PMMA-ABS+ASA levha ve UV katkılı ABS levha olarak seçilen otomotiv dış malzemelerinin Türkiye’de Bursa şehri hava koşullarında kurulmuş olan doğal ortam yaşlandırma test düzeneğinde gerçekleştirilen doğal ortam yaşlandırma ile laboratuvar cihazlarında (ksenon ark lambalı ve ultraviyole lambalı olmak üzere iki farklı tipte) gerçekleştirilmiş olan hızlandırılmış yaşlandırmalar arasındaki korelasyonun araştırılması.

H₀: Doğal ve yapay yaşlandırma metotlarının etkileri arasında ilişki yoktur.

H_a: Doğal ve yapay yaşlandırma metotlarının etkileri arasında ilişki vardır.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Malzeme

Teste tabi tutulan yüzeyleri PMMA, ABS+ASA polimer karışımı ve ABS olan ticari olarak piyasada mevcut bulunan otomotiv termoplastikleri ile çalışılmıştır. Numuneler kalıplanmış plaka halinde OTM Plastik firmasından temin edilmiştir. Birinci ve ikinci numune Senoplast marka Senosan AM51 SOLAR EG'dir. Ön yüzeyi PMMA ve arka yüzeyi ABS+ASA polimer karışımı lamine tabaka olan bu numunenin her iki yüzeyi de pürüzsüz bir yapıya sahiptir ve her iki tarafı da ayrı ayrı yaşlandırma testlerine tabi tutulmuştur. Bu numuneye ait yüzeyler tezde PMMA ve ABS+ASA olarak kodlanmıştır. Üçüncü numunenin yaşlandırmaya tabi tutulan yüzeyi ABS olup, SAN taşıyıcı polimeri eşliğinde UV-absorber katkılı Toray Plastics marka Toyolac 600 X52 ABS reçinesinden Sisan Plastik tarafından üretilen bir termoplastik plakadır. Tezde ABS olarak kodlanmıştır. Çok tabakalı olan bu levhanın diğer yüzeyi, Samsung marka Starex WX-9120 ASA reçinesinden üretilmiştir.



Şekil 2.1 : Yaşlandırma öncesi hazırlanan numunelerin şekilleri.

Dikdörtgen şeklindeki numuneler renk farkı, parlaklık ve FTIR analizleri, kemik şeklindeki numuneler TGA ve mekanik özelliklerin tespiti deneyleri için hazırlanmıştır (Şekil 2.1).

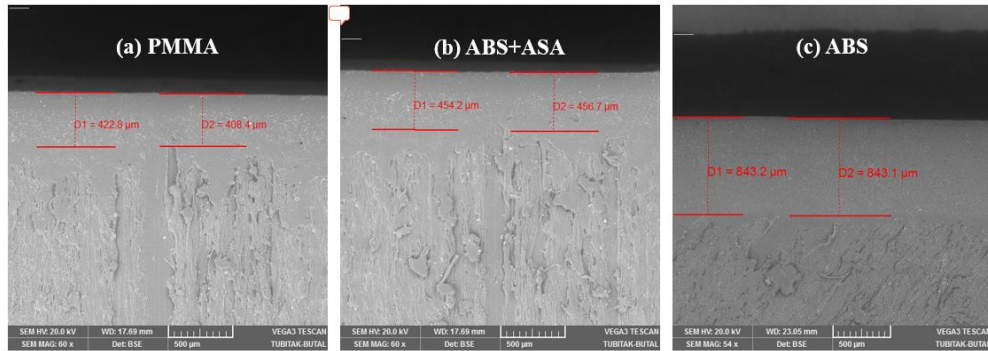
Tüm kalınlık ölçümleri yaşlandırmaya maruz kalmamış numunelerde (NA), TESCAN VEGA3 taramalı elektron mikroskopunda BSE dedektör ile yapılmıştır ve sonuçlar, ortalama \pm standart sapma olarak verilmiştir (Çizelge 2.1). Tabakaların SEM'de

yapılan ölçümlerinden örnekleme olarak seçilen ayrı ayrı kalınlıklarına ait görüntüler Şekil 2.2’de ve toplam kalınlıklarına ait görüntüler Şekil 2.3’te yer almaktadır.

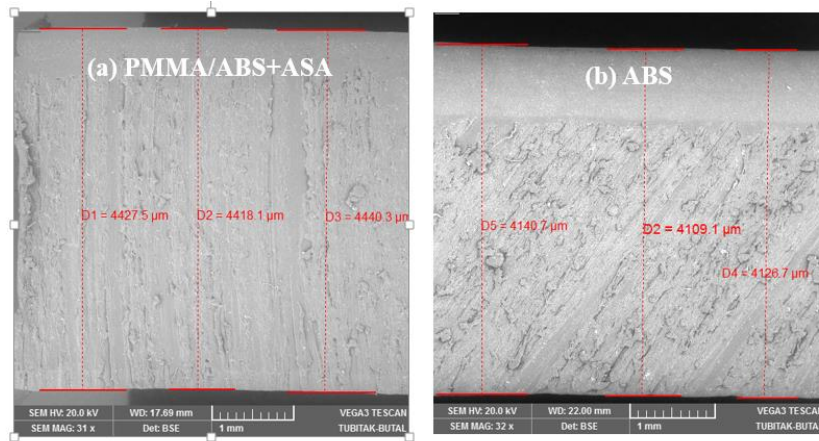
Çizelge 2.1 : Numunelerin kalınlık değerleri.

Yüzey tabakasının kalınlığı (µm)			Numunelerin toplam kalınlığı (µm)		
PMMA	ABS+ASA	ABS	PMMA	ABS+ASA	ABS
253,3±6,0	443,1±14,8	845,6±29,9	4428,6±11,1	4428,6±11,1	4125,5±15,8

Tüm kalınlık ölçümleri yaşlandırmaya maruz kalmamış numunelerde (NA), TESCAN VEGA3 taramalı elektron mikroskopunda BSE dedektör ile yapılmıştır ve sonuçlar, ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir (Çizelge 2.1). Tabakaların SEM’de yapılan ölçümlerinden örnekleme olarak seçilen ayrı ayrı kalınlıklarına ait görüntüler Şekil 2.2’de ve toplam kalınlıklarına ait görüntüler Şekil 2.3’te yer almaktadır.



Şekil 2.2 : Numunelerin tabaka kalınlıklarının SEM görüntüleri (a) PMMA (60x) (b) ABS+ASA (60x) (c) ABS (54x).



Şekil 2.3 : Numunelerin toplam kalınlıklarının SEM görüntüleri (a) PMMA/ABS+ASA (31x) (b) ABS (32x).

2.2 Yaşlandırma Yöntemleri

2.2.1 Doğal yaşlandırma yöntemi

Bu yöntem, dış ortamda hava koşullarına maruz bırakma yöntemidir. Doğal yaşlandırma olarak anılacak ve D kodu ile gösterilecektir. Tüm numuneler, Bursa’da 11 Kasım 2019 ila 11 Kasım 2020 tarihleri arasında bir yıl süreyle doğrudan hava koşullarına maruz bırakılmıştır. Bu tür bir doğal yaşlandırma çalışması Türkiye’de ilk kez gerçekleştirilmiştir.

Test düzeneği EN ISO 877-1 [72] (Şekil 2.4) standardına göre hazırlanmış ve EN ISO 877-2 [73] standardına göre ekvatora bakacak şekilde TÜBİTAK BUTAL’in çatısına yerleştirilmiştir. Tüm numuneler arkası açık raf üzerinde test düzeneğine (Metot A) rasgele olarak yerleştirilmiştir. Maksimum yıllık toplam solar ışımaya için rafın eğim açısı 30° olarak ayarlanmıştır. EN ISO 877-1 6.1.c maddesinde 20° ’den büyük enlemlerde açının enlemden $5-10^\circ$ düşük olarak seçilmesi gerektiği ifade edilmektedir. Türkiye’nin Dünya üzerindeki konumu $36-42$ kuzey enlemleri arasındadır ve Bursa şehri de 40 . Kuzey enleminde yer almaktadır. Bu nedenle eğim açısı 30° olarak ayarlanmıştır.



Şekil 2.4 : Doğal yaşlandırma test düzeneği.

Tüm hava koşulları verileri (toplam solar ışımaya, UVA ışımaya, UVB ışımaya, sıcaklık) ile numune yüzey sıcaklığı ölçümleri iki adet Delta OHM marka Delta HD31 cihazına bağlı probalar vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.5). Delta HD31, taşınabilir, çok işlevli bir ölçüm cihazı ve veri kaydedicidir. Delta HD31 cihazlarının test süresince

hava koşullarından zarar görmemesi için özel bir kutu içinde muhafaza edilmiştir (Şekil 2.6). Numune yüzey sıcaklığı ölçümünde kullanılan probun numunenin yüzeyine dik olarak yerleşimi için ayrıca özel tutucu tasarlanmıştır (Şekil 2.7).



Şekil 2.5 : Delta Ohm HD31 Multifonksiyonel kayıt cihazları ve bu cihazlara bağlı ölçüm problemleri (Soldaki cihaza bağlı problemler; UVA Radyometrik Prob - Delta Ohm LP471UVA, UVB Radyometrik Prob - Delta Ohm LP471UVB , Pyranometre Global Radyasyon Ölçüm Probu - Delta Ohm LPPYRA 03.5 ve sağdaki cihaza bağlı problemler; PT 100 Probu - Delta Ohm TP474C.0, Sıcaklık+Bağıl Nem Probu - Delta Ohm HP472ACR, Küre Sıcaklığı Probu Delta Ohm TP876.I).



Şekil 2.6 : Kayıt cihazlarının dış ortamdaki konumu.

Numuneler yaklaşık iki aylık periyotlarla doğal yaşlandırma düzeneğinden alınmıştır (Çizelge 2.2). Elde edilen toplam ışıma değerleri ile ortalama sıcaklık ve bağıl nem değerleri Çizelge 2.3'te verilmiştir. Doğal yaşlandırma düzeneğinden elde edilen tüm veriler 2 aylık grafikler halinde EK A'da verilmiştir. Yağmurlu ve karlı atmosfer koşullarındaki yaşlandırma testleri esnasında, sensörün ıslanması nedeniyle nem ölçüm probu bozulmuştur. Bu nedenle nem verilerinin toplanması mümkün olmamıştır. Ancak bağıl nem verileri Türkiye Cumhuriyeti Meteoroloji Genel Müdürlüğünden özel izin alınarak elde edilmiştir. 17116 Nolu Bursa İstasyonu 40.229 kuzey enleminde ve test düzeneği 40.199 kuzey enleminde yer aldığından bağıl nem verileri faydalı bulunmuştur.

Çizelge 2.2 : Doğal yaşlandırmada prob veri alma tarihleri ve faz süreleri.

Numune kodu	Prob veri alma tarihleri	Süre (Gün)
D1	11.11.2019 – 13.01.2020	63
D2	14.01.2020 – 11.03.2020	121
D3	12.03.2020 – 11.05.2020	182
D4	12.05.2020 – 14.07.2020	246
D5	15.07.2020 – 11.09.2020	305
D6	12.09.2020 – 11.11.2020	365



Şekil 2.7 : Yüzey sıcaklığı probunun yerleşimi için özel tasarım prob tutucu.

Çizelge 2.3 : Doğal ortam yaşlandırmada elde edilen toplam ışımaya değerleri ile ortalama sıcaklık ve bağıl nem değerleri.

Numune Kodu	Toplam Global Solar Radyasyon (MJ/m ²)	Toplam UVA Radyasyonu (MJ/m ²)	Toplam UVB Radyasyonu (MJ/m ²)	Ortalama hava Sıcaklığı (°C)	Ortlama Numune Yüzey Sıcaklığı (°C)	Ortalama Hava Bağıl Nemi (%) ⁽¹⁾
D1	193,8	4,1	0,05	10,7	10,5	76,2
D2	530,9	10,4	0,06	10,5	10,3	72,3
D3	1227,2	21,0	0,20	12,1	11,7	70,6
D4	2126,7	31,7	0,40	18,8	15,2	67,5
D5	3089,3	43,6	0,45	18,3	17,7	60,2
D6	3591,8	51,4	0,47	18,8	18,2	69,9

(¹) T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı Meteoroloji Genel Müdürlüğü, , Bursa İstasyon No: 17116

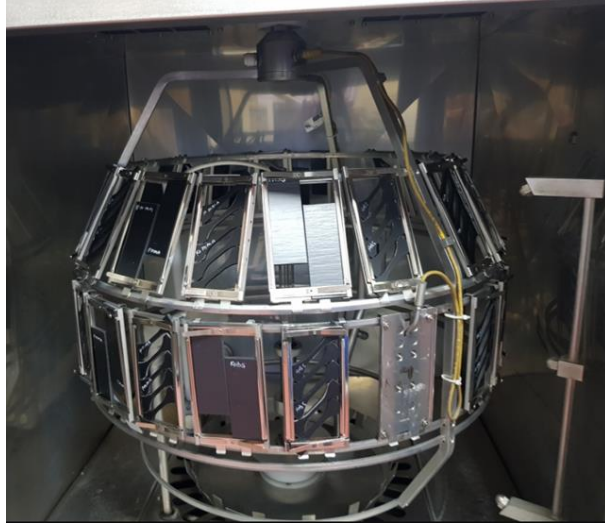
2.2.2 Ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma yöntemi

Bu yaşlandırma yöntemi hızlı yaşlandırma metodu olup EN ISO 4892-2: 2013 Plastikler-Laboratuvar ışın kaynaklarına maruz bırakma metotları-Bölüm 2: Ksenon ark lambası (Tablo 4, Metot A, Çevrim no: 4) standardına göre çalışılmıştır [74]. Metot A, güneşiği filtreleri kullanılarak ışığa maruz bırakma esasına dayanmaktadır. Cihaz olarak Atlas marka Ci4000 model Weatherometer cihazı kullanılmıştır. Yaşlandırma koşulları Çizelge 2.4’te görülmektedir. Numuneler cihaza rasgele olarak yerleştirmiştir (Şekil 2.8).

Çizelge 2.4 : Ksenon ark lamba kullanılarak gerçekleştirilen hızlandırılmış yaşlandırma koşulları (EN ISO 4892-2: 2013, Tablo 4, Metot A, Çevrim no: 4).

Çevrim No	Faz	Geniş band (300-400 nm) W/m ²	Black-panel sıcaklığı (BPT) (°C)	Kabin sıcaklığı (°C)	Bağıl nem (%)
4	102 dak kuru	60±2	63±3	38±3	50±10
	18 dak su spreyleme	60±2	-	-	-

Toplam deney süresi 1920 saat olup her 330 saatlik periyotta, numuneler cihazdan çıkartılarak 6 ayrı numune grubu elde edilmiştir. Numune kodlamaları ve toplam maruz kaldığı radyasyon, MJ/m² olarak, sırayla verilmiştir; W1 (71,3), W2 (142,6), W3 (213,8), W4 (285,1), W5 (356,4) ve W6 (427,7) olarak kodlanmıştır. Her bir numune grubu cihazdan çıkartıldıktan sonra değerlendirme testlerine tabi tutulmuştur.



Şekil 2.8 : Weatherometer cihazındaki numunelerin rasgele yerleşimi.

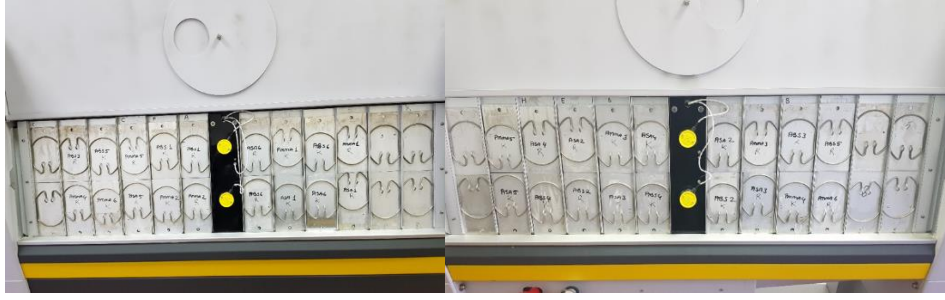
2.2.3 Ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma yöntemi

Bu yaşlandırma yöntemi hızlı yaşlandırma metodu olup EN ISO 4892-3: 2016 Plastikler-Laboratuvar ışın kaynaklarına maruz bırakma metotları-Bölüm 3: Floresan UV lambaları (Tablo 4, Metot A, Çevrim no: 4) standardına göre çalışılmıştır [75]. Test cihazı olarak Atlas marka UV Test II W SPRAY model 29503 seri numaralı cihaz kullanılmıştır. Deney koşulları Çizelge 2.5'te görülmektedir. Numuneler cihaza rasgele olarak yerleştirilmiştir (Şekil 2.9).

Çizelge 2.5 : UVA-340 lambalar kullanılarak gerçekleştirilen hızlandırılmış yaşlandırma koşulları (EN ISO 4892-3: 2016, Tablo 4, Metot A, Çevrim no: 4).

Çevrim No	Faz	Lamba tipi	Işıma	Black-panel sıcaklığı (BPT) (°C)
4	5 saat kuru	UVA-340 (tip 1A)	340 nm'de 0,83 W/(m ² .nm ⁻¹)	70 ±3
	1 saat su spreyleme		UV lambalar kapalı	Kontrol edilmez

Toplam deney süresi 1512 saat olup her 252 saatlik periyotta, numuneler cihazdan çıkartılarak 6 ayrı numune grubu elde edilmiştir. Numune kodlamaları ve toplam maruz kaldığı UVA radyasyonu, MJ/m² olarak, sırayla verilmiştir; UV1 (0,63), UV2 (1,25), UV3 (1,88), UV4 (2,51), UV5 (3,14) ve UV6 (3,77) olarak kodlanmıştır. Her bir numune grubu cihazdan çıkartıldıktan sonra değerlendirme testlerine tabi tutulmuştur.



Şekil 2.9 : UV Tester cihazındaki numunelerin rasgele yerleşimi.

2.3 Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Malzeme yüzeyinde moleküler bazdaki incelemeler Jasco marka FT/IR-4700 model C028161788 seri numaralı FTIR (Fourier Transform - Infrared Spectroscopy) cihazı ile attenuated total reflectance (azaltılmış toplam yansıma) (ATR) modda spektrum alınması ile gerçekleştirilmiştir. ATR aksesuarı Jasco marka Pro One modeldir. Tüm spektrumlar (16 tarama, nominal çözünürlük 4 cm^{-1}) 5000 ila 500 cm^{-1} arasında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, FTIR spektrumu olarak verilmiştir. Her bir numuneye ait tekli spektrumlar ise, Ek B’de verilmiştir.

2.4 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Malzemelerin termal bozunma davranışlarındaki farklılıkların tespiti, TA Instruments marka SDT Q600 model 0600-0523 seri numaralı TGA (Termal Gravimetrik Analyser) cihazı ile termogramların alınması ile gerçekleştirilmiştir. TGA metodu, $30-600^\circ\text{C}$ azot gazı ile $20^\circ\text{C}/\text{dak}$ artışla, $600-900^\circ\text{C}$ oksijen gazı ile $20^\circ\text{C}/\text{dak}$ artışla olacak şekilde tasarlanmıştır. Sonuçlar, çizelge ve TGA termogramı olarak verilmiştir. Termal analizde bozunma başlangıcı olarak türev kütle kaybı eğrisindeki doğrusallığın bozulma noktasındaki sıcaklık baz alınmıştır. Bundan dolayı polimerlerin bozunma sıcaklık ve kütle değişim miktarları farklı olmuştur.

2.5 Kopma Mukavemeti Testi

Numunelerin kopma mukavemeti, ITW Instron marka 5969 50 kN model 5969M1375 seri numaralı mukavemet cihazı ile EN ISO 527-2: 2012 [76] metoduna göre test edilmiştir. Yaşlandırma işlemine tabi tutulmamış ve tutulmuş olan her bir numuneden beşer adet deney numunesi ile elde edilen sonuçlar, gerilim ve gerinim grafikleri ile verilmiştir.

2.6 Parlaklık (Gloss) Özelliklerinin Tespiti

Numunelerin parlaklık (gloss) özellikleri, Rhopoint marka IQ model 1003996 seri numaralı glossmetre cihazı ile EN ISO 2813: 2014 [77] metoduna göre 20°, 60° ve 85° ölçüm açılarında tespit edilmiştir. Yaşlandırma işlemine tabi tutulmamış ve tutulmuş olan her bir numuneden beş ayrı bölgede yapılan ölçümlerin ortalaması alınmıştır. Sonuçlar, grafik olarak olarak verilmiştir.

2.7 Renk farkı tespiti

2.7.1 Gri skala ile renk farkı tespiti

Numunelerin gözle renk farklılıkları (yaşlandırmalar öncesi ve sonrası kıyaslaması şeklinde), renk değişimi gri skalası kullanılarak ISO 105-A02: 1992 [78] metoduna göre SDC marka Batch no: UF 1853 seri numaralı renk değişimi gri skalası ile Verivide marka CAC 120 model A18565 02 seri numaralı değerlendirme kabini içinde D65 ışık altında tespit edilmiştir. Üç ayrı değerlendirici tarafından aynı anda olmamak kaydıyla yapılan değerlendirmelerin ortalaması alınmış, sonuçlar grafik olarak verilmiştir. Ek C’de ham veriler, çizelge olarak verilmiştir.

2.7.2 Spektrofotometre ile renk farkı tespiti

Numunelerin spektrofotometre ile renk farklılıkları (yaşlandırmalar öncesi ve sonrası kıyaslaması şeklinde), Konica Minolta CM3600 spektrofotometre ile ISO 105-A05: 1996 [79] standardına göre, CIELab renk sistemi D65 ışık kaynağı ve 10° gözlem açısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yaşlandırma işlemine tabi tutulmamış ve tutulmuş olan her bir numuneden üç ayrı bölgede yapılan ölçümlerin ortalaması alınmış, sonuçlar grafik olarak verilmiştir. Ek C’de ham veriler, çizelge olarak verilmiştir.

2.8 Taramalı elektron mikrokobu (SEM) analizi

Yaşlandırmaya maruz kalmamış tüm numunelerde (NA kodlu) kalınlık ölçümü, TESCAN VEGA3 taramalı elektron mikroskobunda BSE dedektör ile yapılmıştır. Büyütme oranları her bir numune tipi için farklı çalışılmış olup PMMA ve ABS+ASA için 60x ve ABS için 54x büyütme oranında çalışılmıştır. Toplam kalınlık ölçümleri, PMMA/ABS+ASA için 31x ve ABS için 32x büyütme oranında yapılmıştır.

2.9 Kondüsyonlama

Doğal ve hızlandırılmış yaşlandırmalardan elde edilen bütün deney numuneleri, fazın bitiminde numune tutucudan çıkartılmış, nazikçe deiyonize su ile yıkanmış ve ışımaya maruz kalan yüzeyleri yukarıya bakacak şekilde desikatörde kurutulmuştur. Sonrasında EN ISO 291: 2008 [80] standardına göre kondüsyonlanmıştır. Kondüsyonlama atmosferi, (23 ± 2) °C sıcaklık ve (50 ± 10) % bağıl nem koşullarındadır.

2.10 İstatistiksel Çalışma

Bu çalışmadaki tüm verilerin istatistiksel analizi IBM SPSS Statistics version 22 software paket programında yapılmıştır. İstatistiksel analiz olarak %95 güven aralığında Univariate Analysis of Variance metodu kullanılarak Student–Newman–Keuls (SNK) testi yapılmıştır. Verilerin normal dağılım dağılım yapıp yapmadığına dair analiz, %95 güven aralığında Kolmogorov-Smirnov ve Shapiro-Wilk testleri ile yapılmıştır. Korelasyon analizi ise, iki kuyruklu Kendall yöntemi ile test edilmiştir. Her iki yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi, yine SPSS programında regresyon analizi (analyze/regression/curve estimation) bazında yapılmıştır. Eğri tahminlemesinde elde edilen denklemlerin uygunluğu regresyon katsayısı olan R^2 ile değerlendirilmiştir.

Normalite hipotezi olarak:

H_0 : Veriler normal dağılım yapmamaktadır.

H_a : Veriler normal dağılım yapmaktadır.

Korelasyon hipotezi olarak:

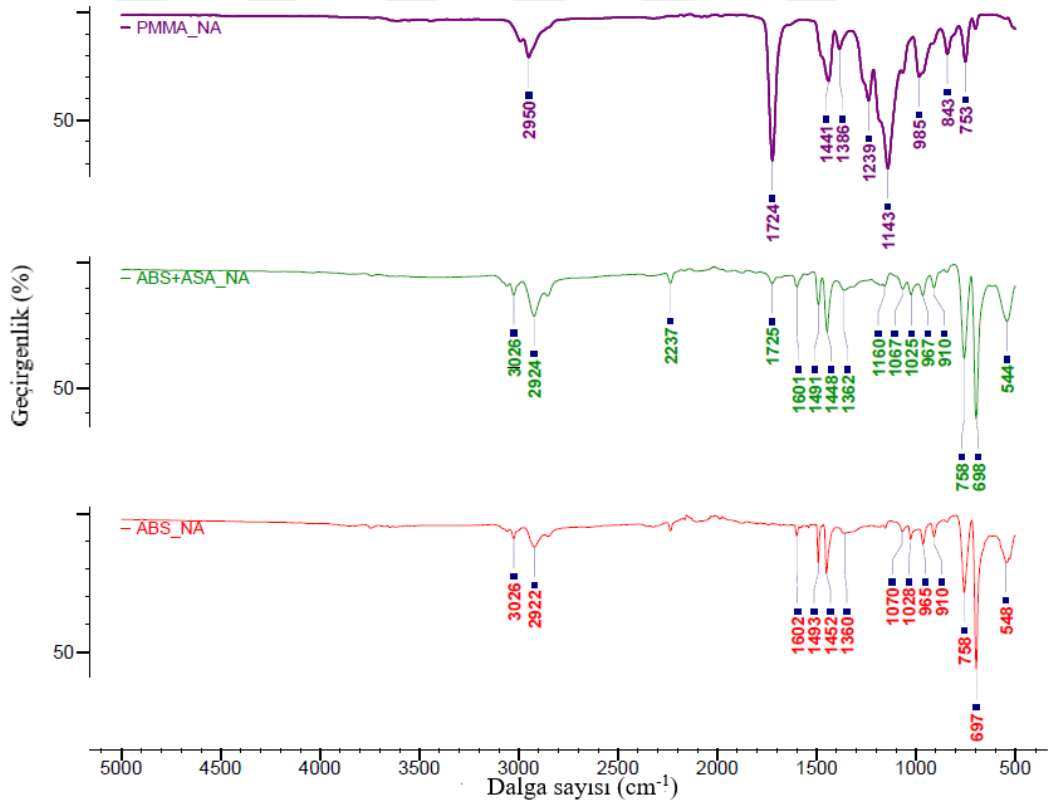
H_0 : Veriler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki yoktur.

H_a : Veriler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki vardır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Yaşlandırma Yöntemlerinin Moleküler Yapı Üzerine Etkileri

Yaşlandırmaya tabi tutulmamış malzemelerin FTIR spektrumu Şekil 3.1’de verilmiştir. Her üç polimerin spesifik pikleri spektrumdan görülmektedir. PMMA_NA numunesinde 1724 cm^{-1} ’de görülen keskin pik, akrilat yapıdaki ester karbonil grubunun (C=O) germe titreşimi pikidir. ABS + ASA_NA numunesinde görülen 910 ve 967 cm^{-1} ’deki pikler, C=C pikleri ve 3026 cm^{-1} ’deki pik halkalı yapıya ait pik, 2337 cm^{-1} ’deki akrilonitril piki, 1725 cm^{-1} ’deki pik akrilat yapıdaki C=O pikidir. ABS_NA numunesinde 910, 967, 3026, 2237 cm^{-1} ’de görülen pikler ABS + ASA_NA numunesindeki piklerle aynıdır.



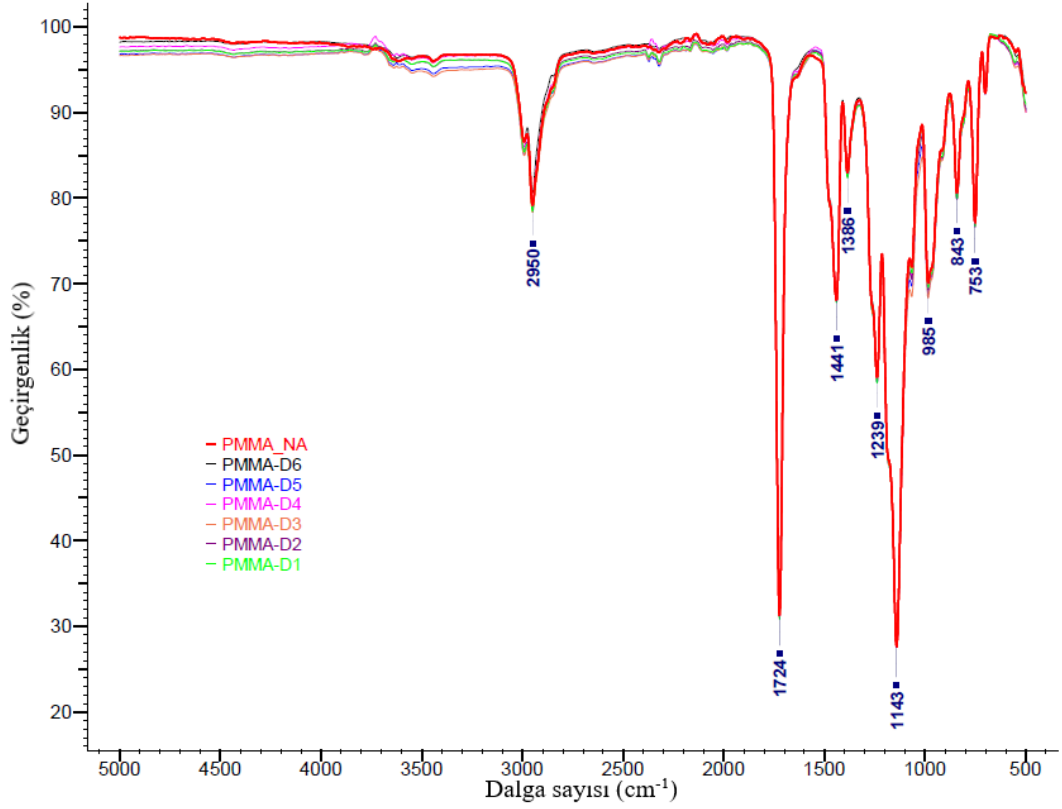
Şekil 3.1 : Yaşlandırma işlemine tabi tutulmamış PMMA, ABS+ASA ve ABS numunelerinin (NA) FTIR spektrumları.

Yaşlandırmaya maruz kalmamış, doğal yaşlandırma ile ksenon ark lamba ve ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmalara maruz kalmış PMMA numunelerinin FTIR spektrumları incelendiğinde, yaşlandırma metodunun ve süresinin PMMA numunelerinin moleküler yapısı üzere olumsuz etkilesinin olmadığı görülmüştür (Şekil 3.2, 3.4 ve 3.6). Bu nedenle sadece PMMA-NA numunesine ait FTIR spektrumundaki piklere ait açıklamalar Çizelge 3.1’de verilmiştir [81, 82].

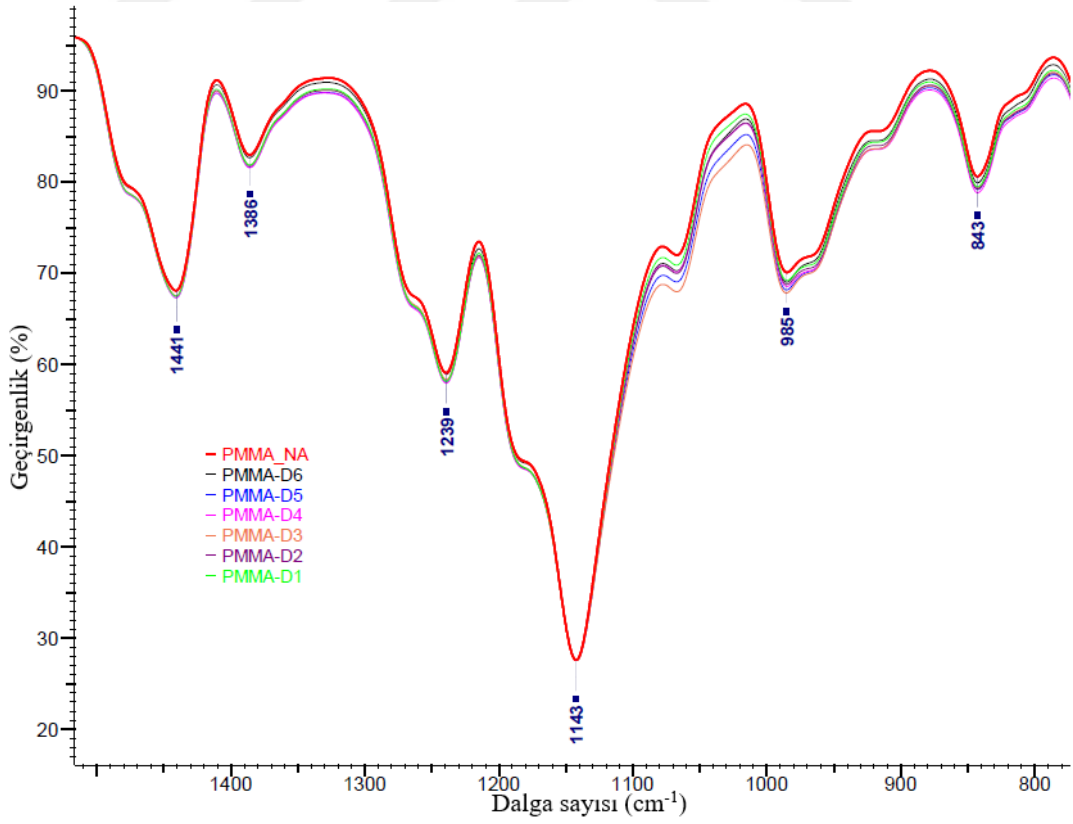
Çizelge 3.1 : PMMA_NA numunesine ait FTIR spektrumundaki pikler.

Pik frekansı (cm ⁻¹)	Pike ait bağın adı
2992	-CH ₃ grubunun simetrik gerilim titreşimi
2950	-CH ₂ grubunun C-H bağının simetrik gerilim titreşimi
1724	Yapıdaki akrilat ester grubunun karbonil C=O gerilim titreşimi
1448	-CH ₃ grubunun C-H eğilme titreşimi
1435	-CH ₂ grubunun C-H eğilme titreşimi
1386	-CH ₃ grubunun (C-H) bağlarının salınım titreşimi
1239	C–O–C gerilim titreşimi
1143	C–O–C gerilim titreşimi
985 /965/ 913 843 / 750	Zincire bağlanmamış ve yapıda safsızlık olarak kalmış vinil ve/veya viniliden tipi moleküllere ait C=C pikleri

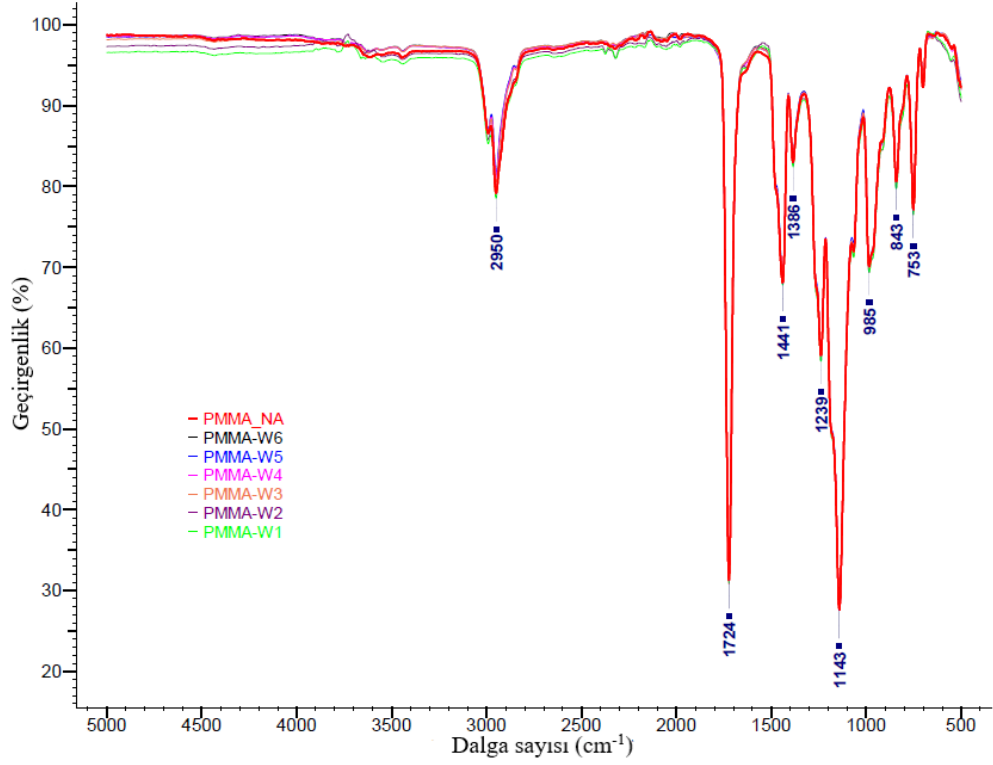
Yaşlandırmaya maruz kalmamış, doğal yaşlandırma ile ksenon ark lamba ve ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmalara maruz kalmış PMMA 1500-800 cm⁻¹ arasındaki bölgesel piklerde de pik formlarının şiddetlerinin korunduğu görülmektedir (Şekil 3.3, 3.5 ve 3.7). Bu durum, yüzey yapısında moleküler bazda bir değişikliğin olmadığını ifade etmektedir.



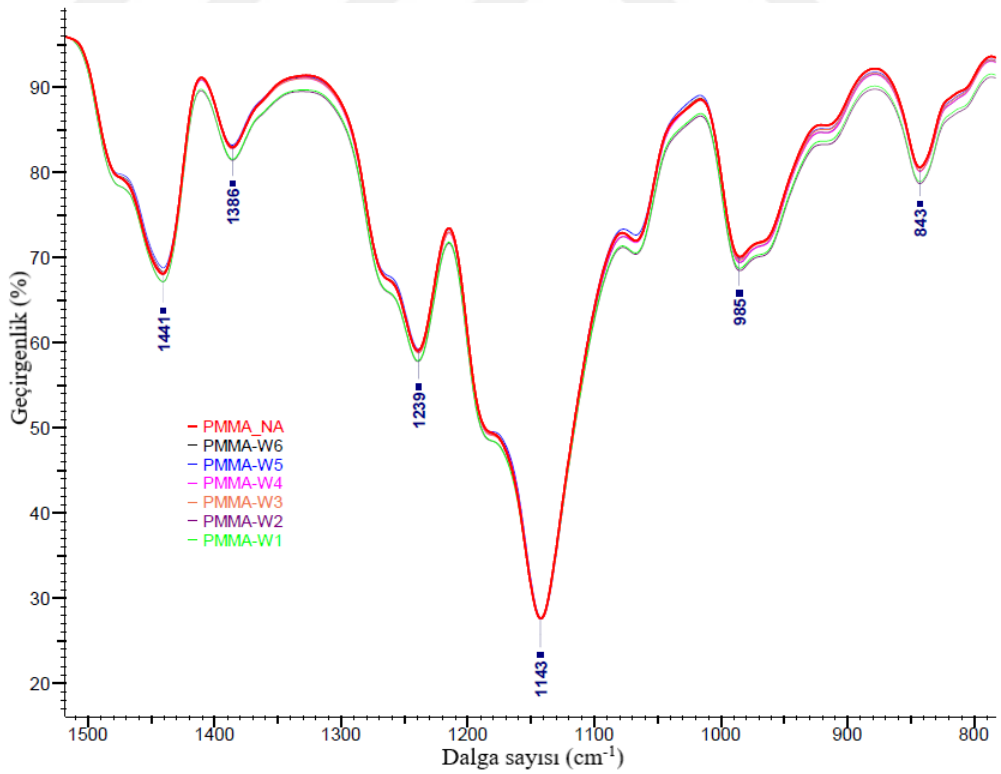
Şekil 3.2 : PMMA numunesi doğal yaşlandırma FTIR spektrumları.



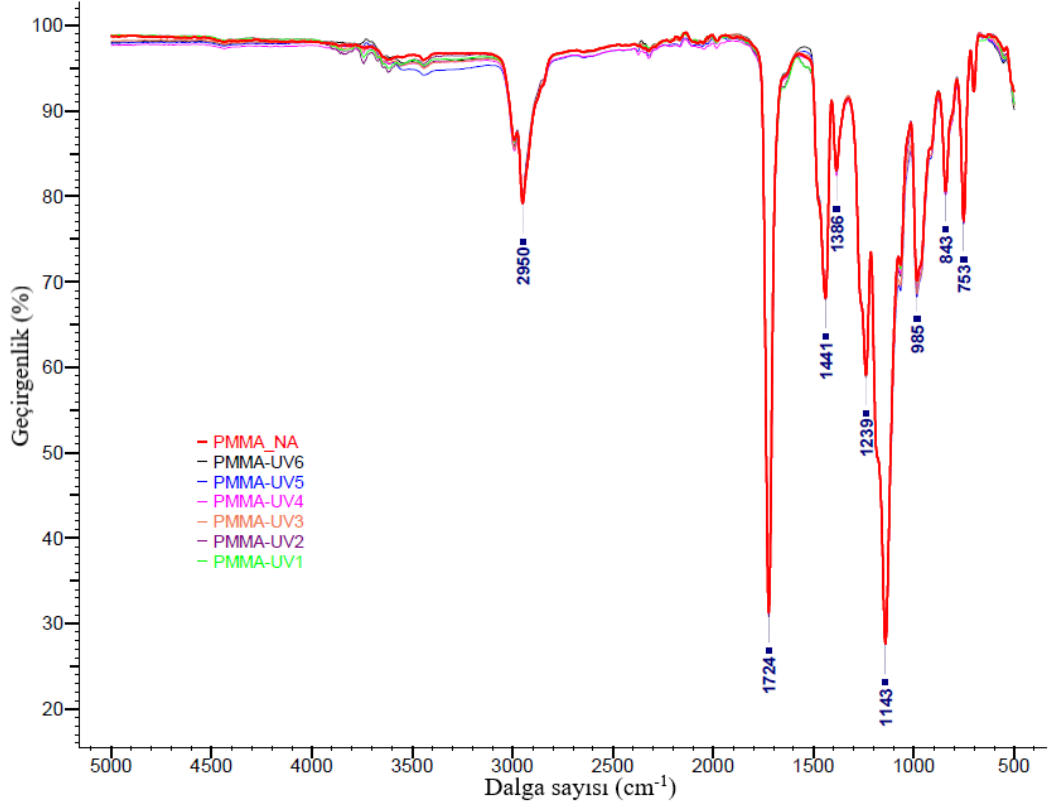
Şekil 3.3 : PMMA numunesi doğal yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm⁻¹): 1500-800.



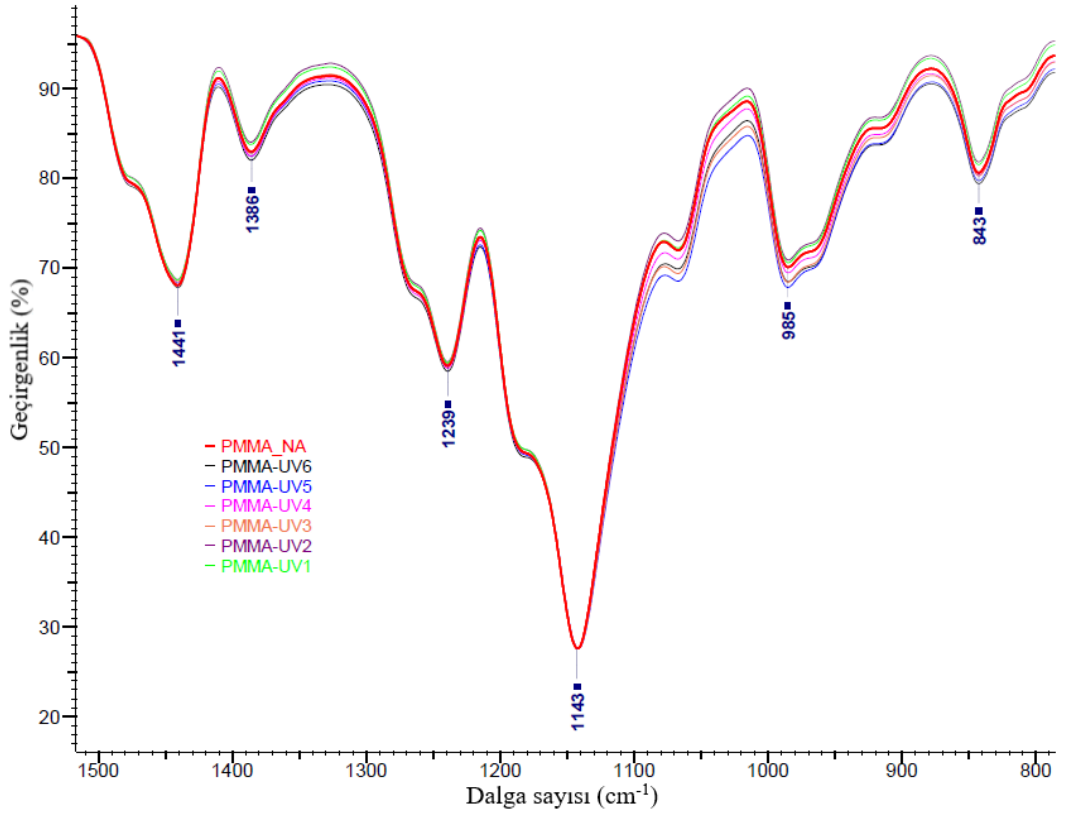
Şekil 3.4 : PMMA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma FTIR spektrumları.



Şekil 3.5 : PMMA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm⁻¹): 1500-800.



Şekil 3.6 : PMMA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma FTIR spektrumları.



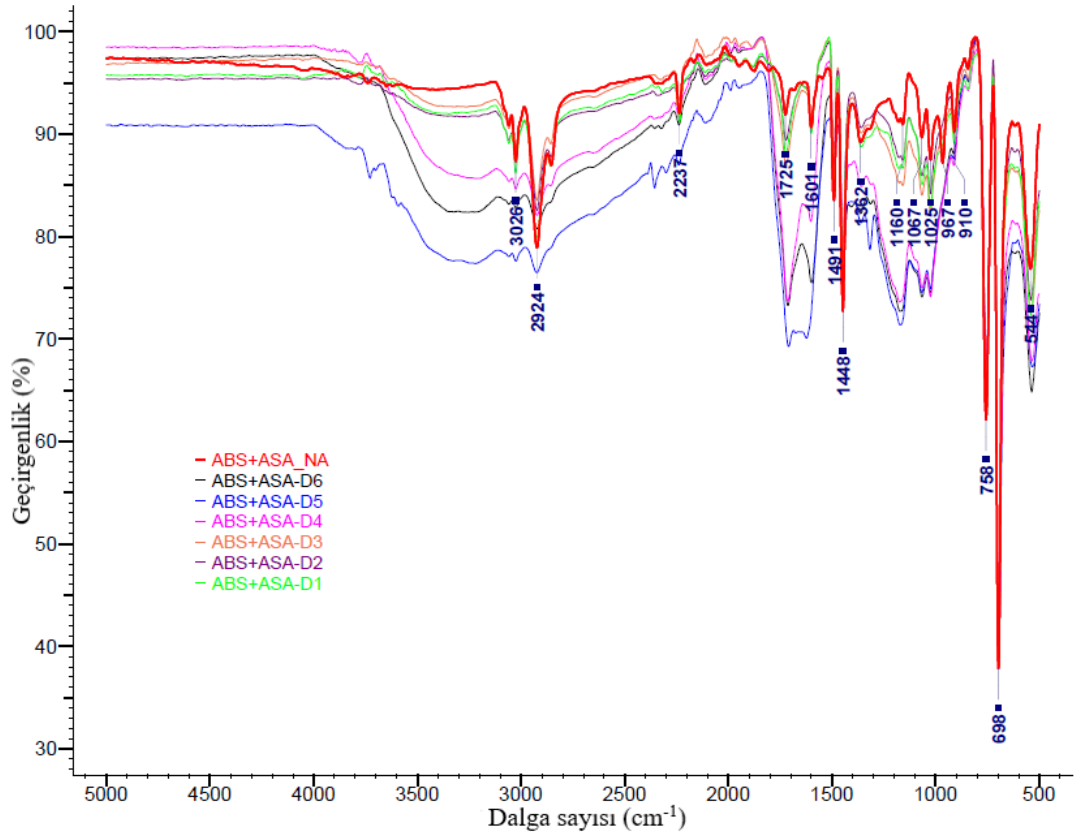
Şekil 3.7 : PMMA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm⁻¹): 1500-800.

Herhangi bir yaşlandırma işlemine maruz kalmamış olan ABS+ASA_NA numunesine ait FTIR spektrumundan elde edilen pikler ve bu piklere ait açıklamalar Çizelge 3.2’de yer almaktadır. Yaşlandırmaya maruz kalmamış, doğal yaşlandırma ile ksenon ark lamba ve ultraviyola lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmalara maruz kalmış ABS+ASA numunelerinin FTIR spektrumları incelendiğinde (Şekil 3.8, 3.12 ve 3.16), yaşlandırmaya maruz bırakılmış olan tüm numunelerde 3500-2800 cm^{-1} frekans aralığında spektrumun büyük ölçüde değiştiği görülmektedir. Değişim, hem hidroksil (-OH) grubu oluşumu, hem de stirenin halkalı yapısındaki ve makromolekül yapısındaki CH_2 gruplarının bozunması şeklinde olmuştur. Dolayısıyla karakteristik pikleri ya düşük şiddette oluşmuş ya da pik oluşmayacak şekilde spektrumda yer almıştır. Bu frekans aralığında en fazla bozunma (en fazladan en düşüğe doğru) ABS+ASA-UV4, W5, UV6, W4, W2, UV3, W3, UV5, W6, D4, D6, D4 numunelerinde meydana gelmiştir. Yine aynı frekans aralığında stiren grubundaki halkalı yapı ile $-\text{CH}_2$ gruplarında düşük seviyede bozunma veya hiç bozunma görülmeyen numuneler (bozunma fazladan düşüğe doğru sıralanmıştır) ABS+ASA-UV2, D3, D2, UV1, W1, D1’dir.

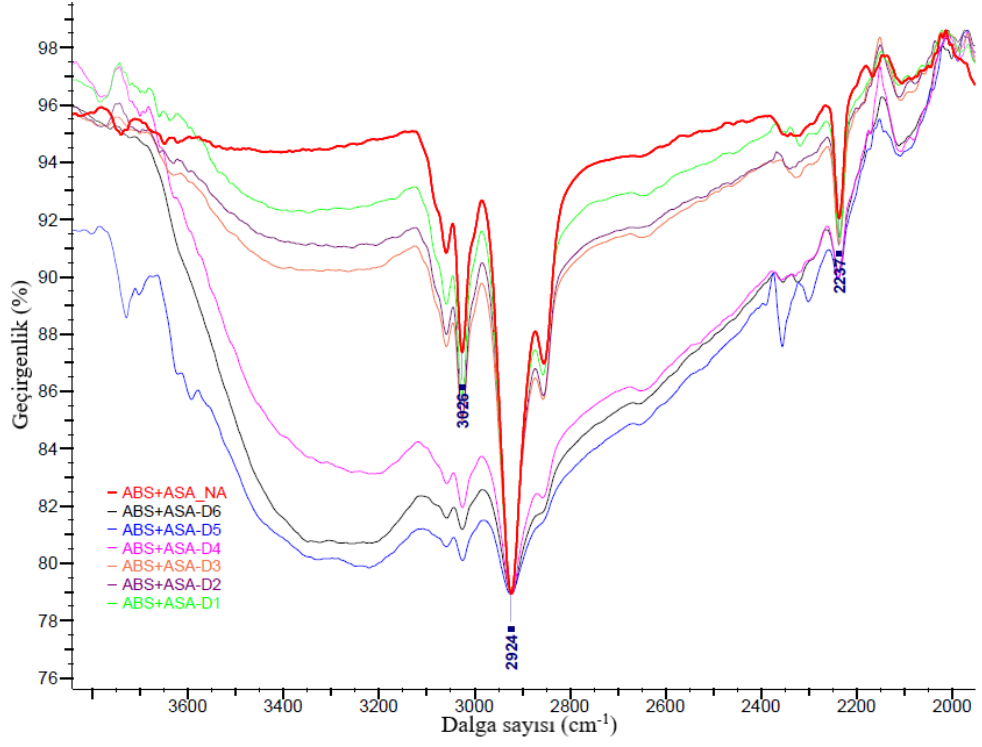
Çizelge 3.2 : ABS+ASA_NA numunesine ait FTIR spektrumundaki pikler.

Pik frekansı (cm^{-1})	Pike ait bağın adı
3100 - 2980	Stirende yan grup olarak bulunan halkalı (aromatik) yapının gerilim titreşimi-halkalı yapıdaki C-H titreşimi
2924 ve 2850	$-\text{CH}_2$ grubunun C-H bağının simetrik ve asimetrik gerilim titreşimi
2238	Akrilonitrildeki nitril grubunun $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilim titreşimi
1725	Akrilatdaki karboksil grubunun $\text{C}=\text{O}$ gerilim titreşimi
1601, 1493, 1452	Stirende yan grup olarak bulunan benzen halkasının titreşimleri
1452	Ayrıca $-\text{CH}_2$ grubunun C-H bağının eğilme titreşimi (overlapping)
965 ve 910	Bütadiendeki vinil grubuna ait titreşimler
758 ve 698	Stirende yan grup olarak bulunan halkalı yapının gerilme ve eğilme titreşimleri

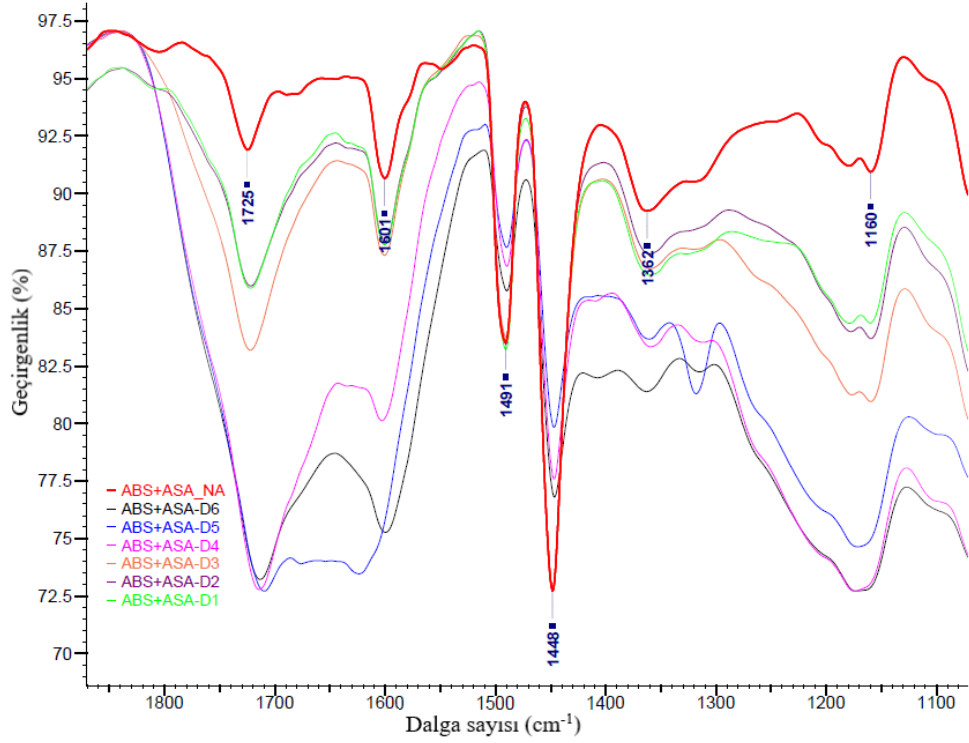
Litereatürde polimerin fotooksidatif bozunmasının polimerin yapısı, morfolojisi ve oksijen difüzyon katsayısı ile ilgili olduğu belirtilmektedir. ABS kopolimerinin fotooksidatif bozunması sırasında oksijen, polibütadien bileşenine saldırır ve ABS kopolimerinin bozunması çoğunlukla polibütadien içeriğine bağlıdır [83]. ABS'nin foto-oksidatif bozunması iki aşamada gerçekleşmektedir. İlkinde hidroperoksit ve α,β -doymamış karbonil türleri oluşmakta, ikincisinde de ışığa maruz kaldıkça polimerde biriken karbonil türlerinin doymasına neden olmaktadır [84]. İkinci aşamada foto oksidasyon ürünleri, karbonil grubu oluşumuyla sonuçlanan fotoliz reaksiyonlarına girer. ABS'de UV ışımaya maruz kalma nedeniyle oluşan serbest radikaller aldehitler, ketonlar, peroksitler, esterler gibi oksijen içeren grupların oluşumuna sebebiyet vermektedir [85].



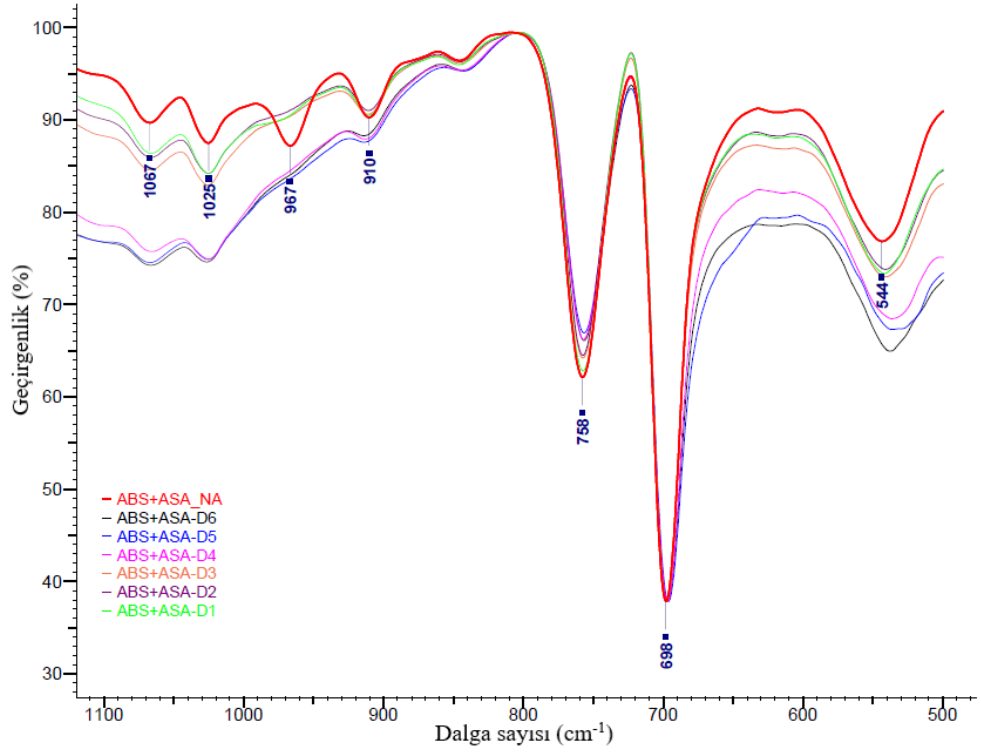
Şekil 3.8 : ABS+ASA numunesi doğal yaşlandırma FTIR spektrumları.



Şekil 3.9 : ABS+ASA numunesi doğal yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 3800-2000.



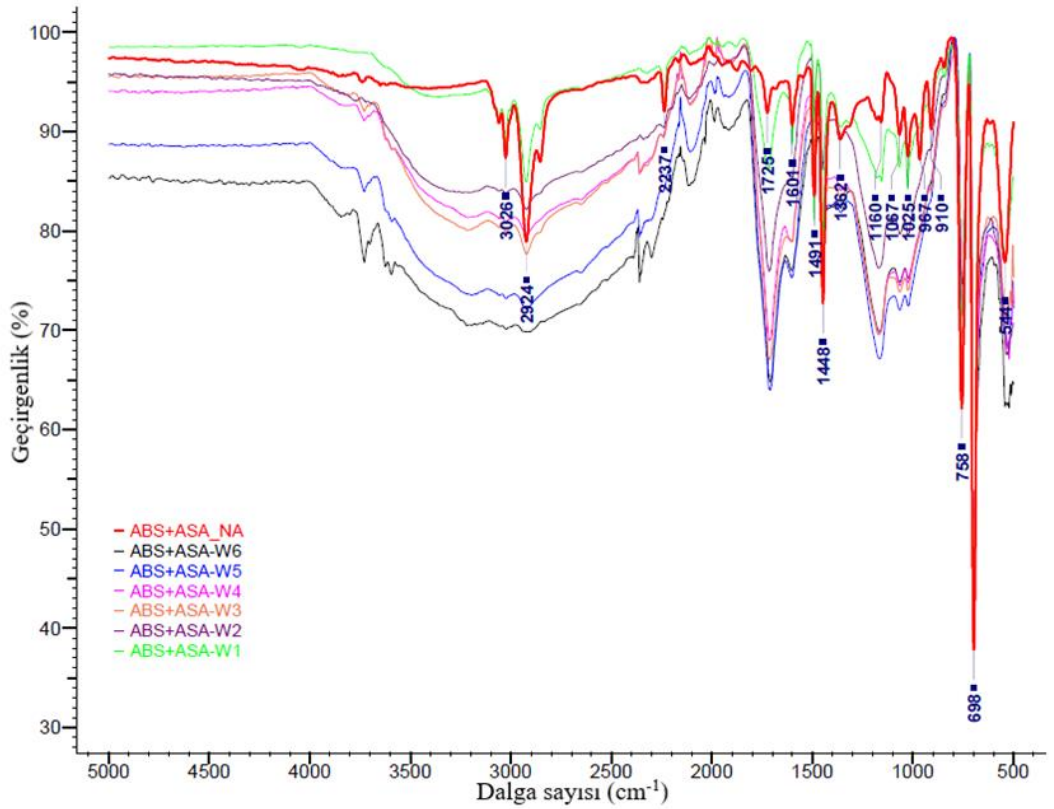
Şekil 3.10 : ABS+ASA numunesi doğal yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 1850-1100.



Şekil 3.11 : ABS+ASA numunesi doğal yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 1100-500.

ABS+ASA numunelerinin $3800\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$, $2000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ ve $1100\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ frekans aralıkları için ayrı ayrı bölgesel FTIR pikleri, doğal yaşlandırma için Şekil 3.9-3.11’de, ksenon ark lambalı hızlandırılmış yaşlandırma için Şekil 3.13-3.15’te ve ultraviyole lambalı hızlandırılmış yaşlandırma için Şekil 3.17-3.19’da verilmiştir. Fotooksidatif bozunma sonucunda görülen yeni absorpsiyon bantlarından $1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ ’deki karbonil ve $3000\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ ’deki hidroksil titreşimlerine tekabül etmektedir [64].

Literatürde belirli sürelerde UV ışığa maruz bırakılan ABS numunelerinin FTIR spektrumlarında $3650\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde hidroksil ve $1850\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde karbonil gruplarında görülen absorpsiyon artışının, UV ışınım sırasında ABS kimyasal yapısında oksijen içeren grupların meydana gelmesi nedeniyle olduğu belirtilmektedir. $1250\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki C-O-C gerilim piklerinde absorbans artışı olduğu bildirilmektedir. Ayrıca 3400 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon artışının, yeni oluşan alkol ve asit grupları nedeniyle ve $1850\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki absorpsiyon artışının, yeni oluşan alifatik karboksilik asit, keton ve aldehitlerden oluşan alifatik karbonil grupları nedeniyle olduğu belirtilmiştir. Aynı çalışmada 911 cm^{-1} ’deki 1,2 bütadienin ve 967 cm^{-1} ’deki 1,4 bütadienin karbon atomlarına bağlı hidrojen atomlarının C-H gerilim titreşimi piklerinin UV ışığına maruz kaldıkça kaybolduğu bildirilmiştir [86].

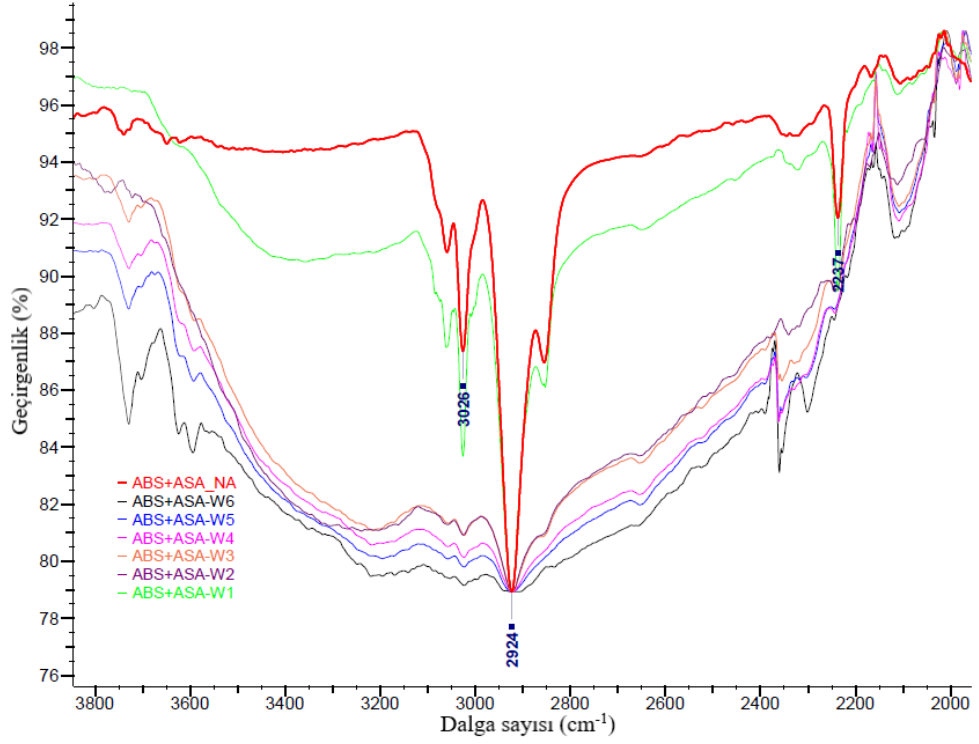


Şekil 3.12 : ABS+ASA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma FTIR spektrumları.

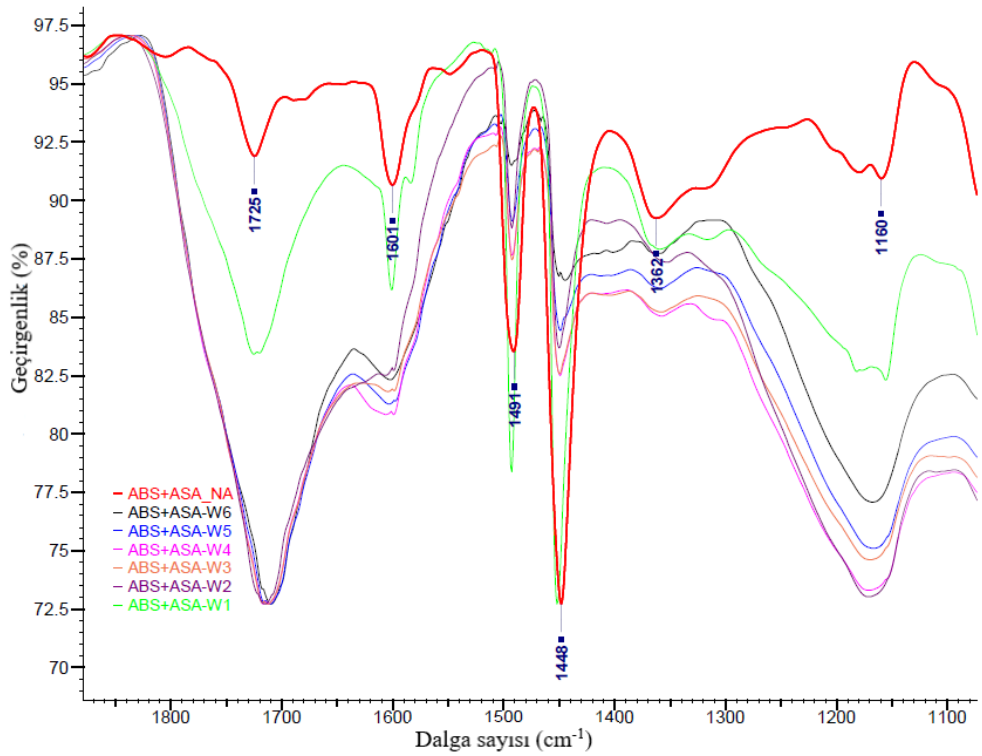
Çalışmamızda elde edilen 2000-500 cm^{-1} frekans aralığındaki pik yapıları da bu yorumu doğrulamaktadır. 1601, 1492 ve 1456 cm^{-1} 'deki halkalı yapıya ait piklerin benzer sıralamada spektrumdan kaybolduğu görülmektedir. İlave olarak 965 ve 910 cm^{-1} 'deki bütadiene ait vinil grupları da deformasyona uğradığından bu frekanslardaki piklerin de spektrumda kaybolduğu görülmektedir.

1725 cm^{-1} 'deki karboksil grubuna ait pikin şiddetinin ve genişliğinin arttığı görülmektedir. Özellikle 1820 – 1160 cm^{-1} arasında dekompozisyona bağlı olarak pekçok farklı pik gruplarının oluştuğu görülmektedir. Bozunma ürünü gruplar oluştuğundan anlamlandırılmamıştır. Ancak tüm grupların karboksil yapıda olduğu literatürde yer almaktadır [57].

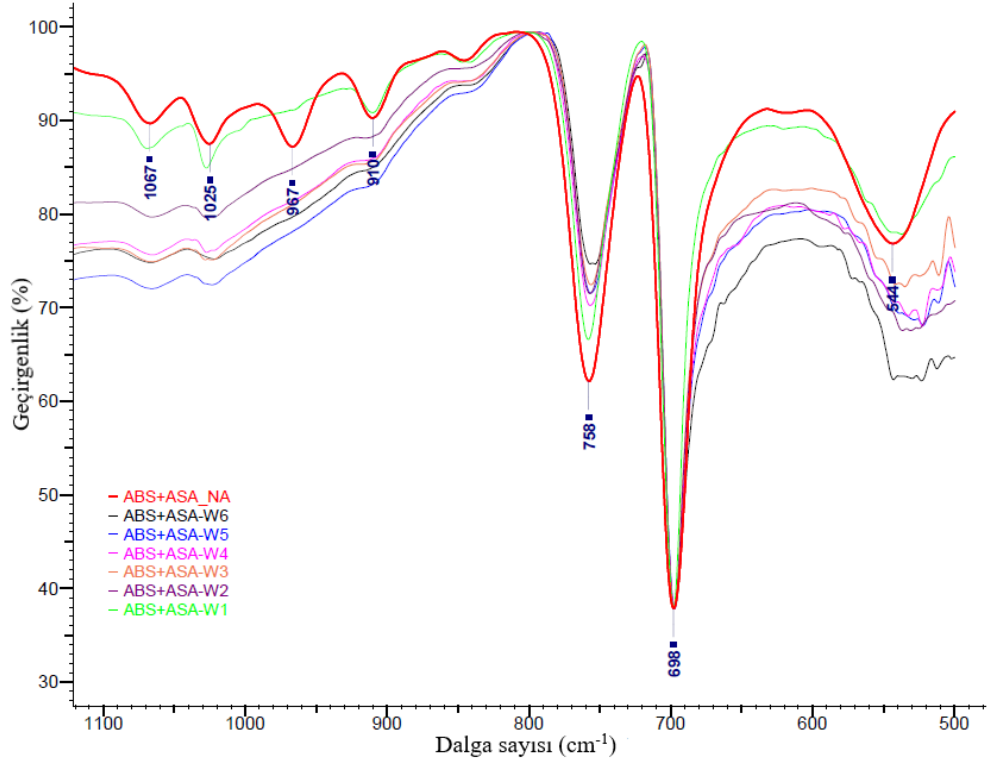
1601 cm^{-1} 'deki pik genişlemesine ise, oksidasyon sonucunda oluşan hidroperoksitin neden olduğu literatürde yer almaktadır. Yüzeyle bulunan stiren kısmındaki aromatik bağın açılması neden olduğu düşünülmektedir [87].



Şekil 3.13 : ABS+ASA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 3800-2000.

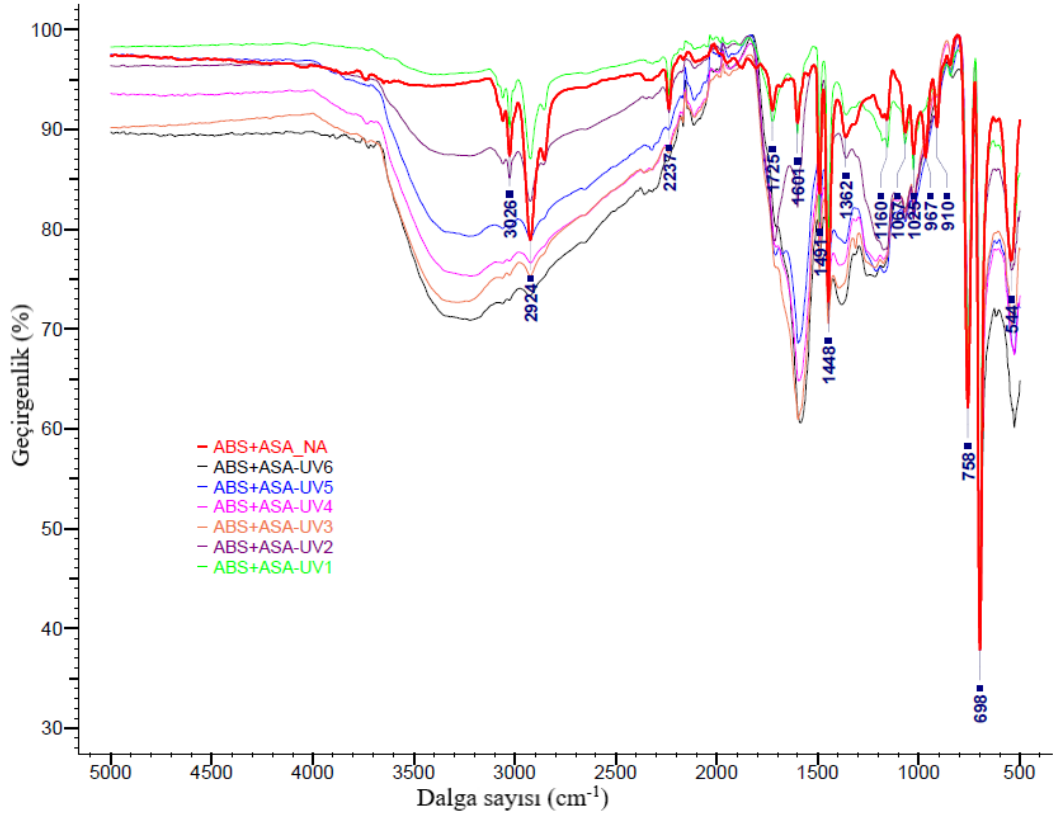


Şekil 3.14 : ABS+ASA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 1850-1100.

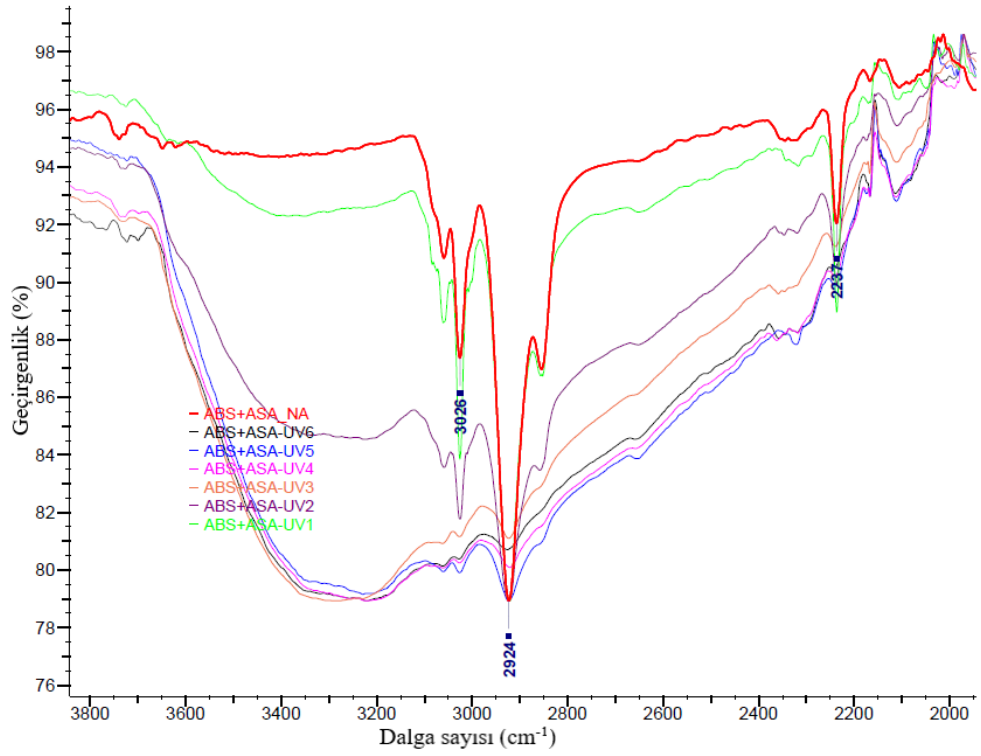


Şekil 3.15 : ABS+ASA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 1100-500.

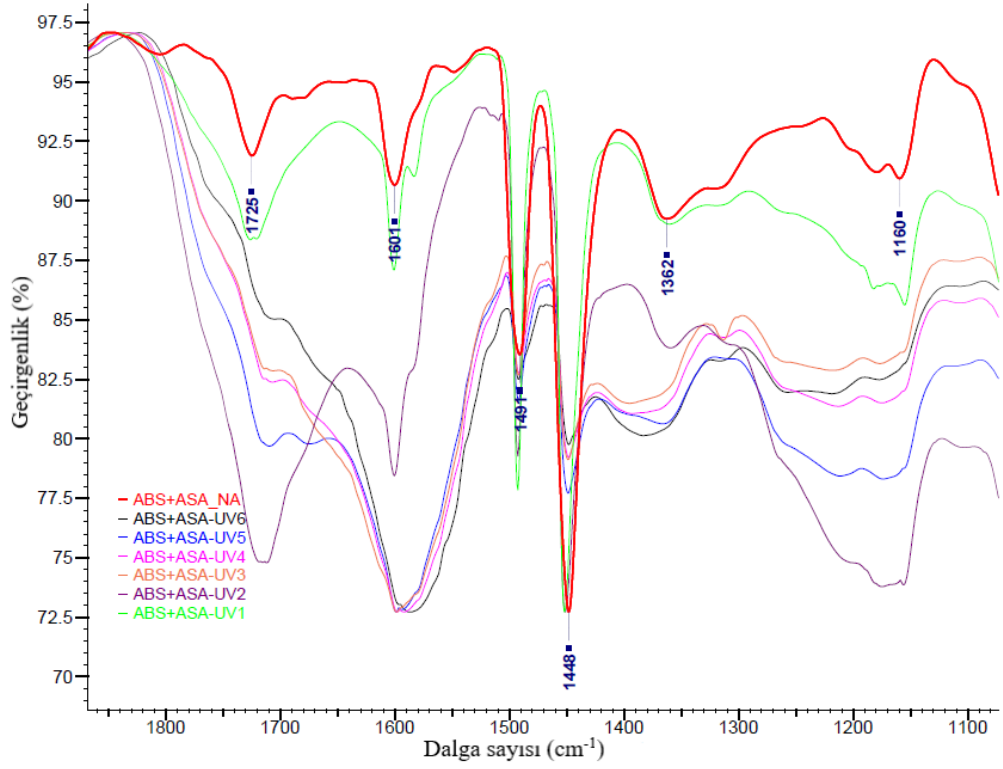
ABS+ASA polimerinin ABS kısmı SAN ve polibütadien meydana gelmektedir. Polibütadien fazının oksidasyonu sonucu oluşan hidroksil gibi radikaller, stiren monomerindeki aromatik halkayı da oksidasyona uğratarak halkasının açılmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle FTIR spektrumlarında aromatik gruba ait pik şiddeti, yaşlandırma süresine bağlı olarak azalmaktadır [60, 88]. ABS+ASA_NA numunesinin 335°C , 395°C ve 435°C sıcaklığa kadar TGA cihazında azot ortamında yaşlandırılması sonrasında da halkalı yapıya ait piklerinin şiddetinin düştüğü FTIR analizi ile görülmüştür. Pik şiddetindeki düşüş, sıcaklık arttıkça artmaktadır. FTIR pikleri, EK E’de verilmiştir.



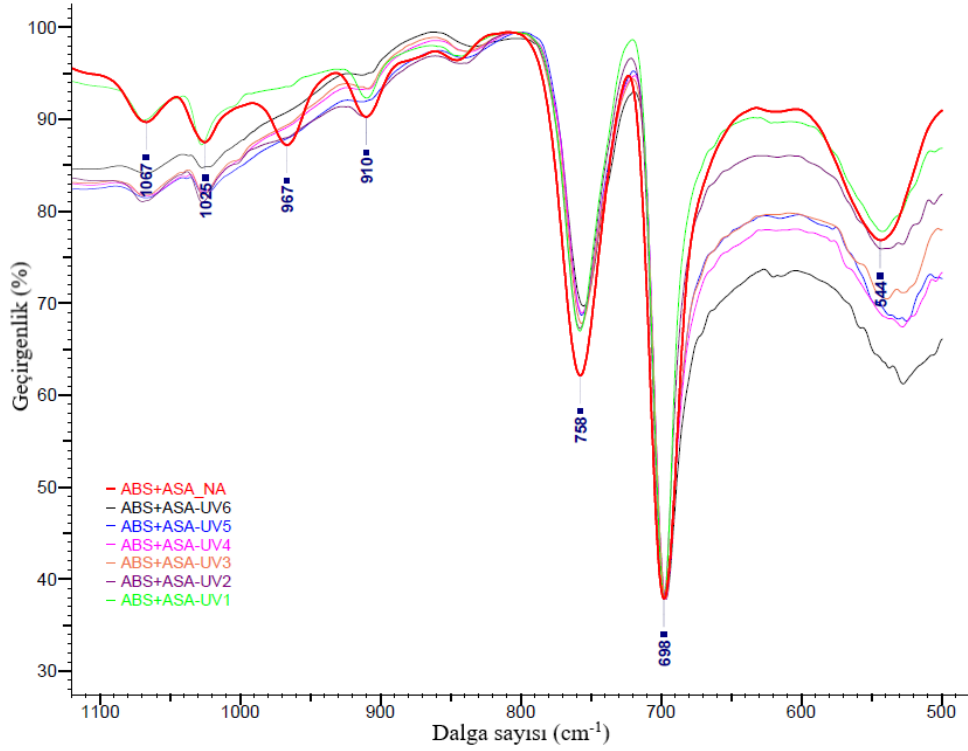
Şekil 3.16 : ABS+ASA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma FTIR spektrumları.



Şekil 3.17 : ABS+ASA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm⁻¹): 3800-2000.



Şekil 3.18 : ABS+ASA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 1850-1100.



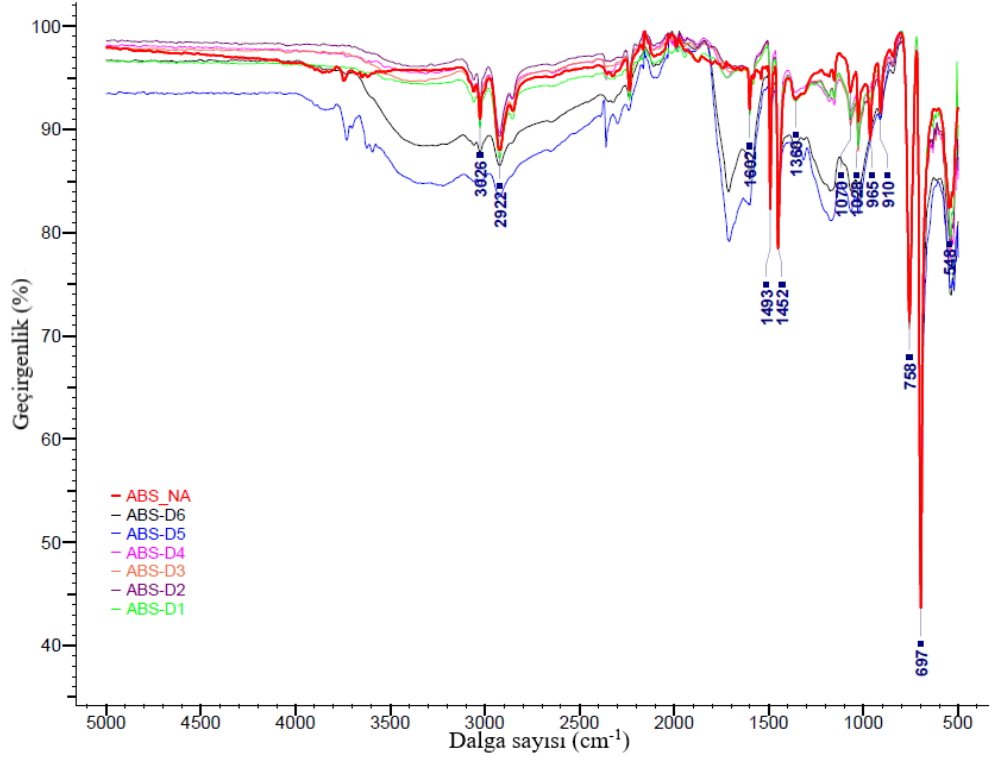
Şekil 3.19 : ABS+ASA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 1100-500.

Herhangi bir yaşlandırma işlemine maruz kalmamış olan ABS _NA numunesine ait FTIR spektrumunda elde edilen pikler ve bu piklere ait açıklamalar Çizelge 3.3'te yer almaktadır. 1725 cm⁻¹'deki pik hariç diğer tüm pikler ABS+ASA _NA numunesine ait piklerle aynıdır. Yaşlandırmaya maruz kalmamış, doğal yaşlandırma ile ksenon ark lamba ve ultraviyola lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmalara maruz kalmış ABS numunelerinin FTIR spektrumları incelendiğinde (Şekil 3.20, 3.24 ve 3.28), ABS+ASA numunelerinin ABS kısmı ile aynı sonuçları vermiş olduğu görülmüştür. Bu nedenle ABS+ASA numunelerinin ABS kısmı için yapılmış olan değerlendirmeler ABS numuneleri için de geçerlidir. Yaşlandırmaya maruz bırakılmış olan tüm ABS numunelerinde 3500-2800 cm⁻¹ frekans aralığında en fazla bozunma (en fazladan en düşüğe doğru) ABS-W3, W5, W4, UV4, UV6, UV5, UV3, W6, W2, D5 ve D6'dır. En az bozunma (en azdan fazlaya doğru) görülen numuneler ise, ABS-D1, D3, D2, UV2, D4, UV1 ve W1'dir.

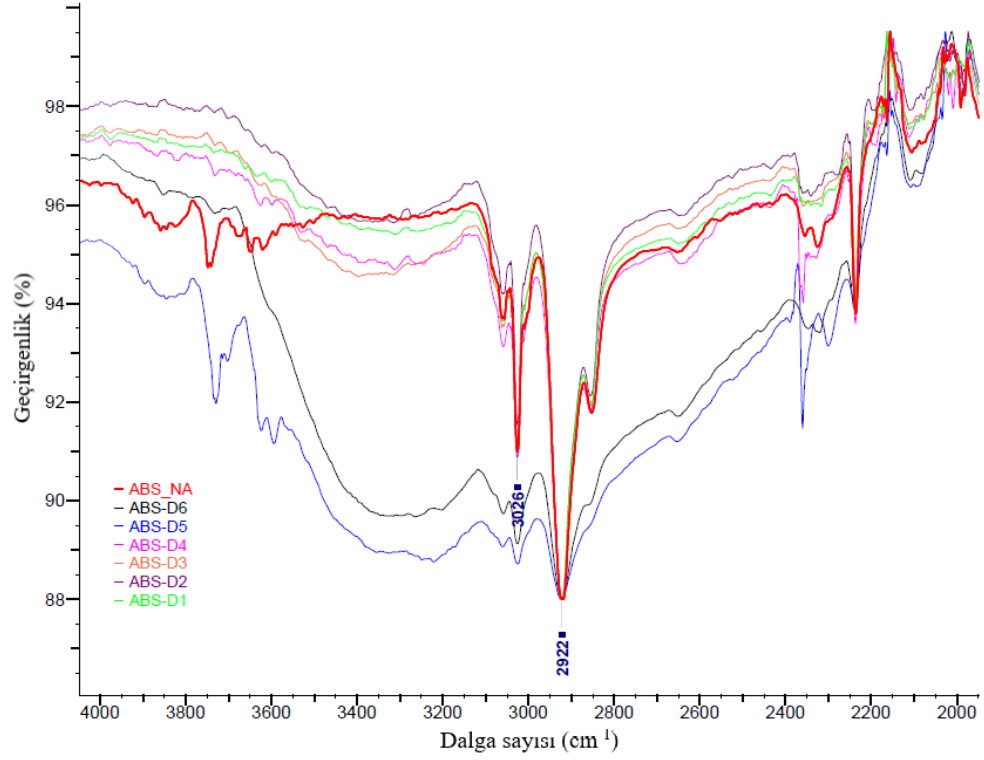
Çizelge 3.3 : ABS _NA numunesine ait FTIR spektrumundaki pikler.

Pik frekansı (cm ⁻¹)	Pike ait bağın adı
3100 - 2980	Stirende yan grup olarak bulunan halkalı (aromatik) yapının gerilim titreşimi-halkalı yapıdaki C-H titreşimi
2924 ve 2850	-CH ₂ grubunun C-H bağının simetrik ve asimetrik gerilim titreşimi
2238	Akrilonitrildeki nitril grubunun C≡N gerilim titreşimi
1601, 1493, 1452	Stirende yan grup olarak bulunan benzen halkasının titreşimleri
1452	Ayrıca -CH ₂ grubunun C-H bağının eğilme titreşimi (overlapping)
965 ve 910	Bütadiendeki vinil grubuna ait titreşimler
758 ve 698	Stirende yan grup olarak bulunan halkalı yapının gerilme ve eğme titreşimleri

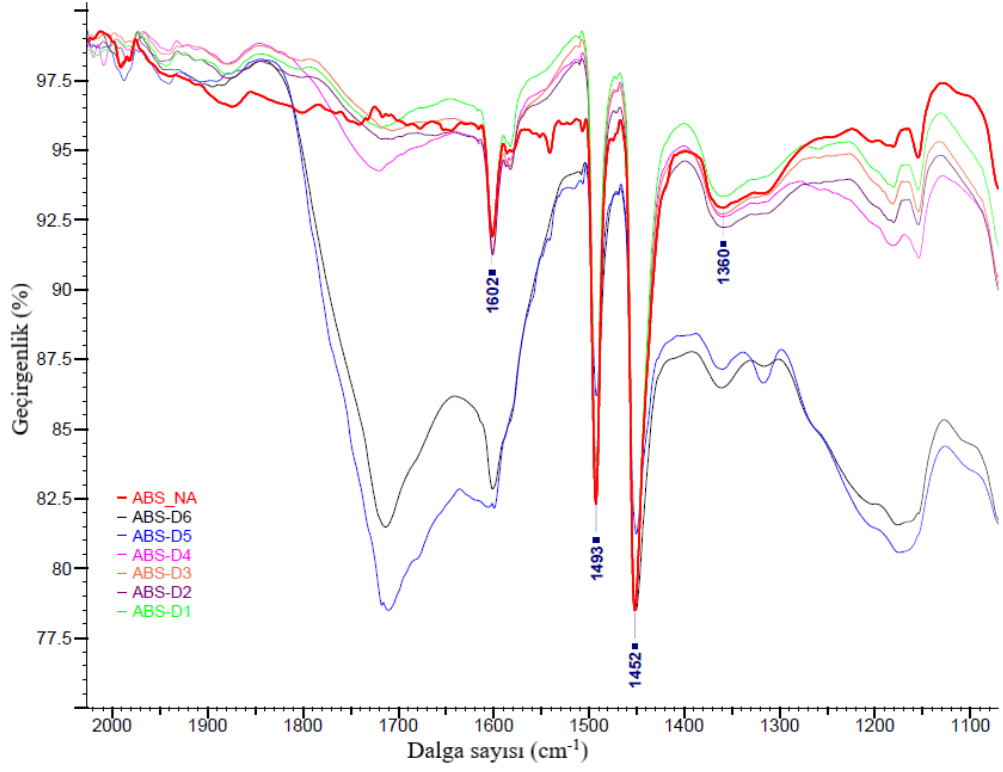
ABS numunelerinin 4000-2000 cm⁻¹, 2000-1100 cm⁻¹ ve 1100-500 cm⁻¹ frekans aralıkları için ayrı ayrı bölgesel FTIR pikleri, doğal yaşlandırma için Şekil 3.21-3.23'te, ksenon ark lambalı hızlandırılmış yaşlandırma için Şekil 3.25-3.27'de ve ultraviyole lambalı hızlandırılmış yaşlandırma için Şekil 3.29-3.31'de verilmiştir.



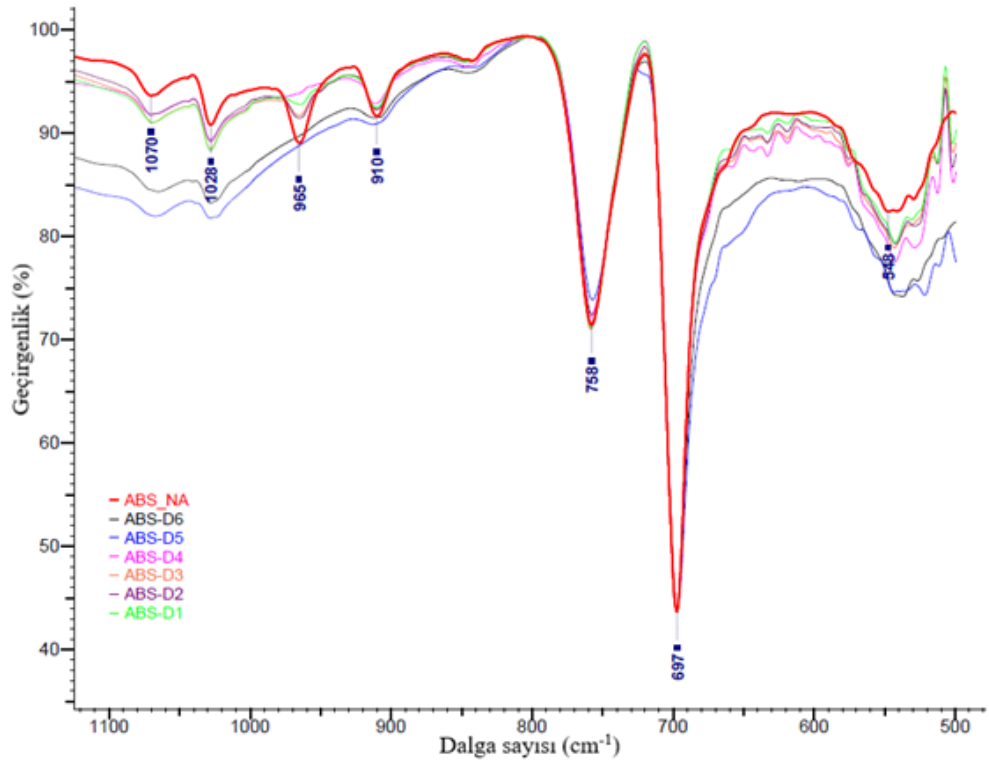
Şekil 3.20 : ABS numunesi doğal yaşlandırma FTIR spektrumları.



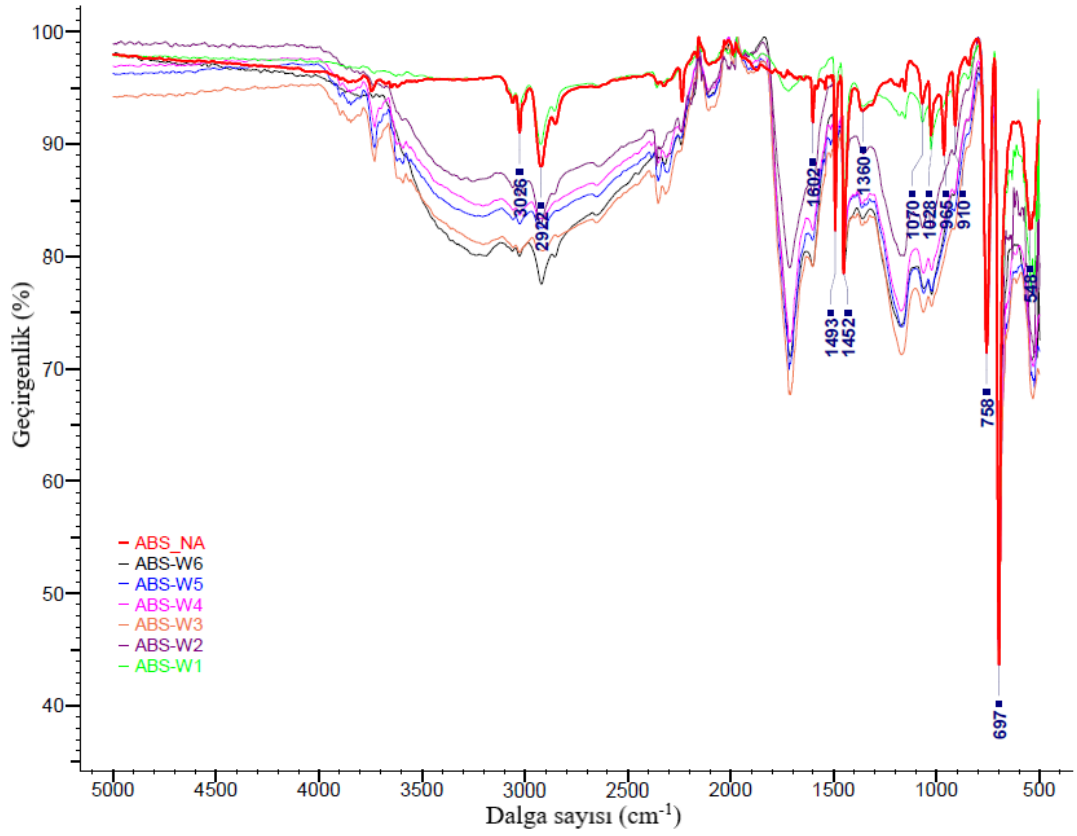
Şekil 3.21 : ABS numunesi doğal yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 4000-2000.



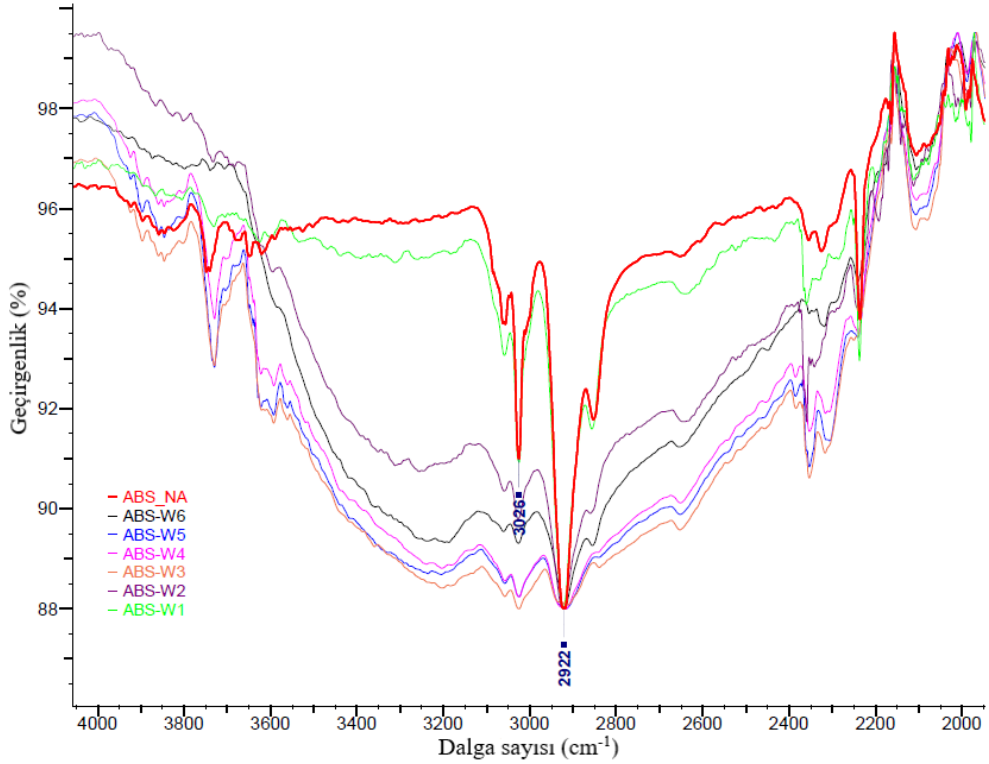
Şekil 3.22 : ABS numunesi doğal yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm⁻¹): 2000-1100.



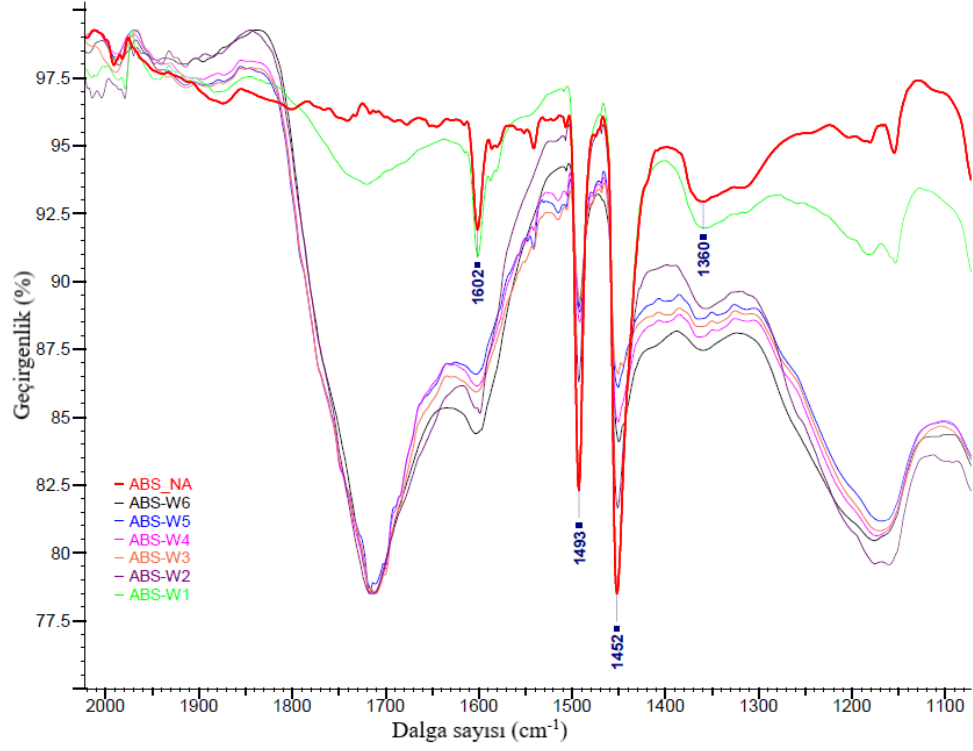
Şekil 3.23 : ABS numunesi doğal yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm⁻¹): 1100-500.



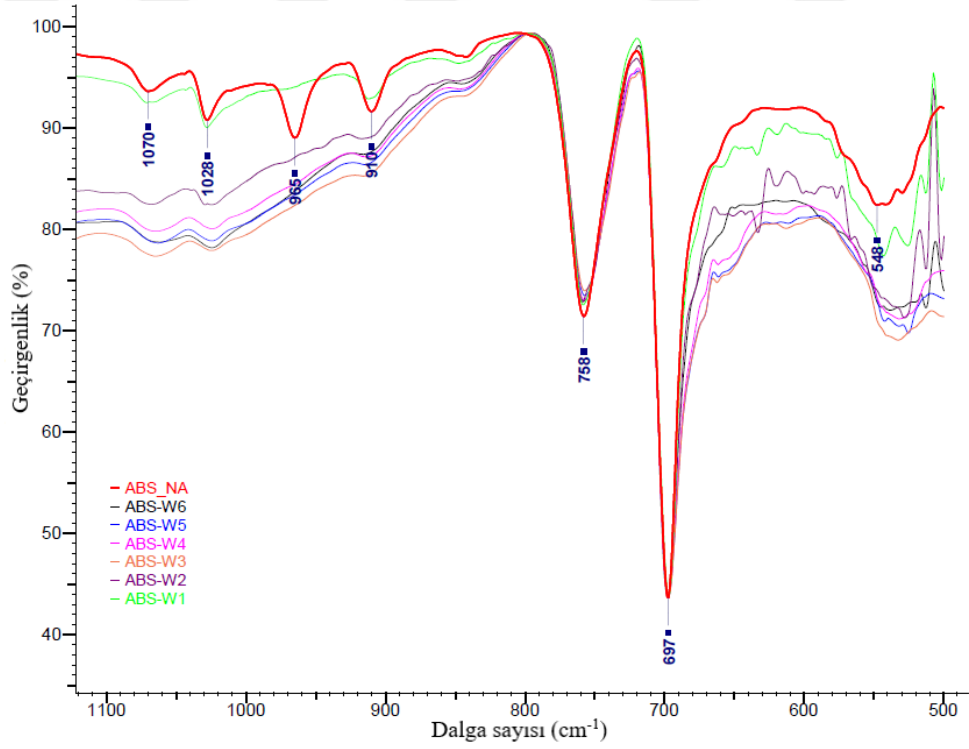
Şekil 3.24 : ABS numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma FTIR spektrumları.



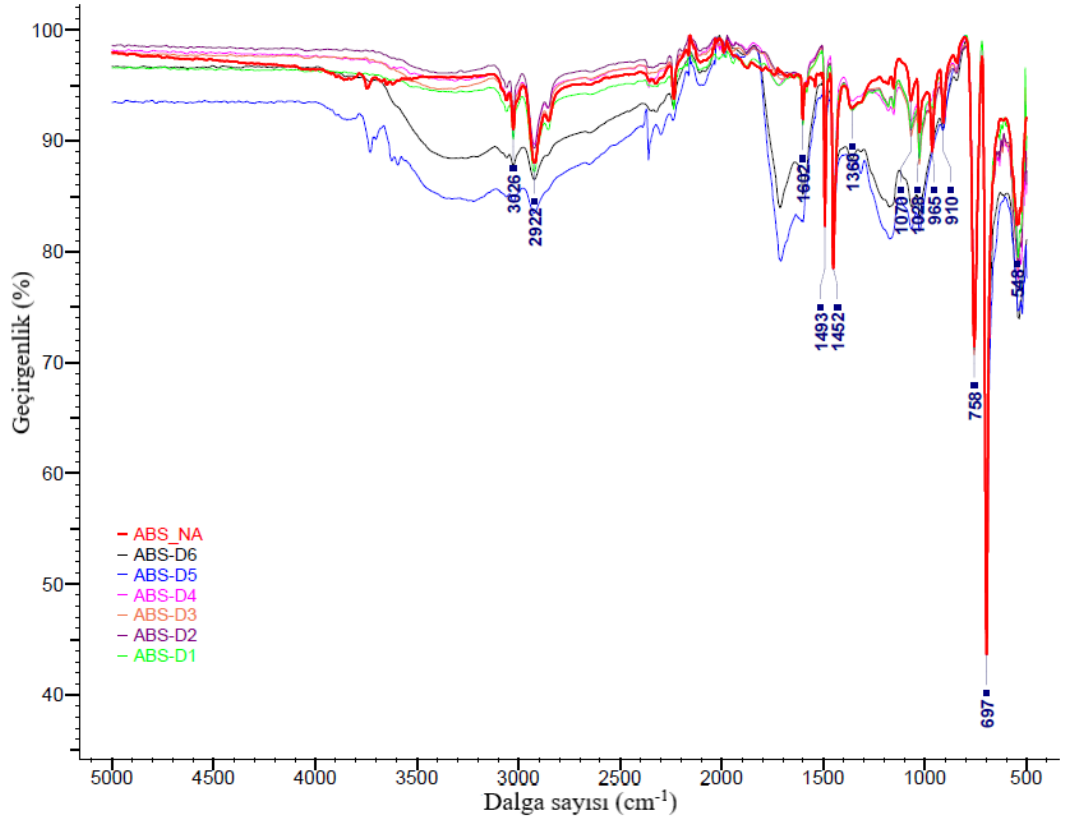
Şekil 3.25 : ABS numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm^{-1}): 4000-2000.



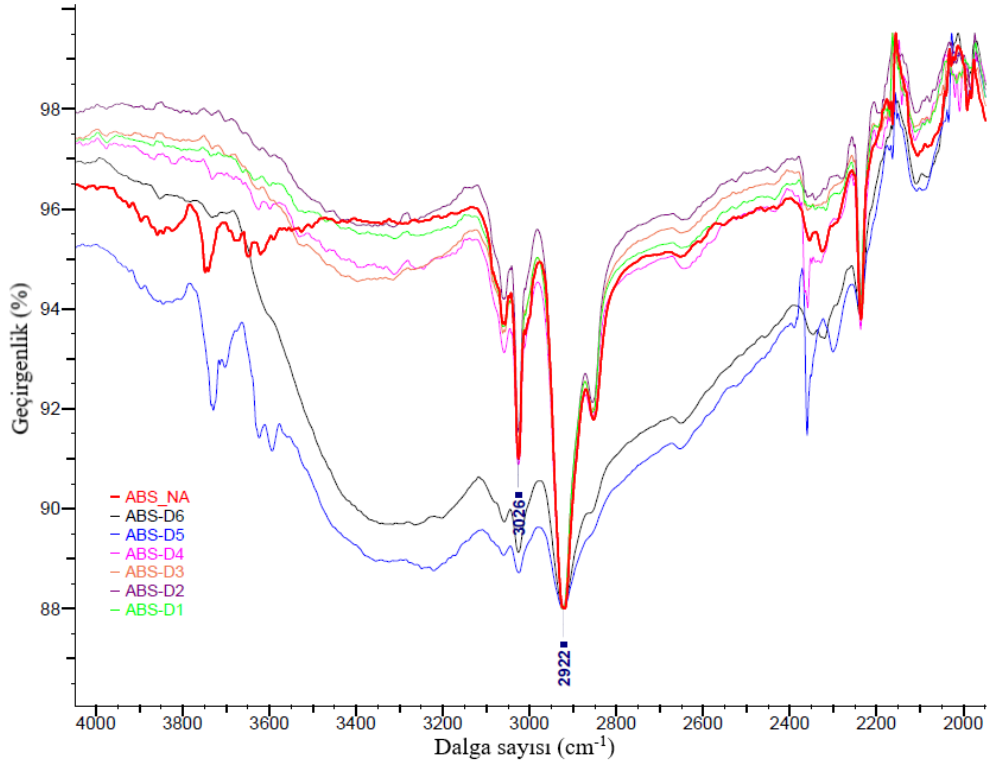
Şekil 3.26 : ABS numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm⁻¹): 2000-1100.



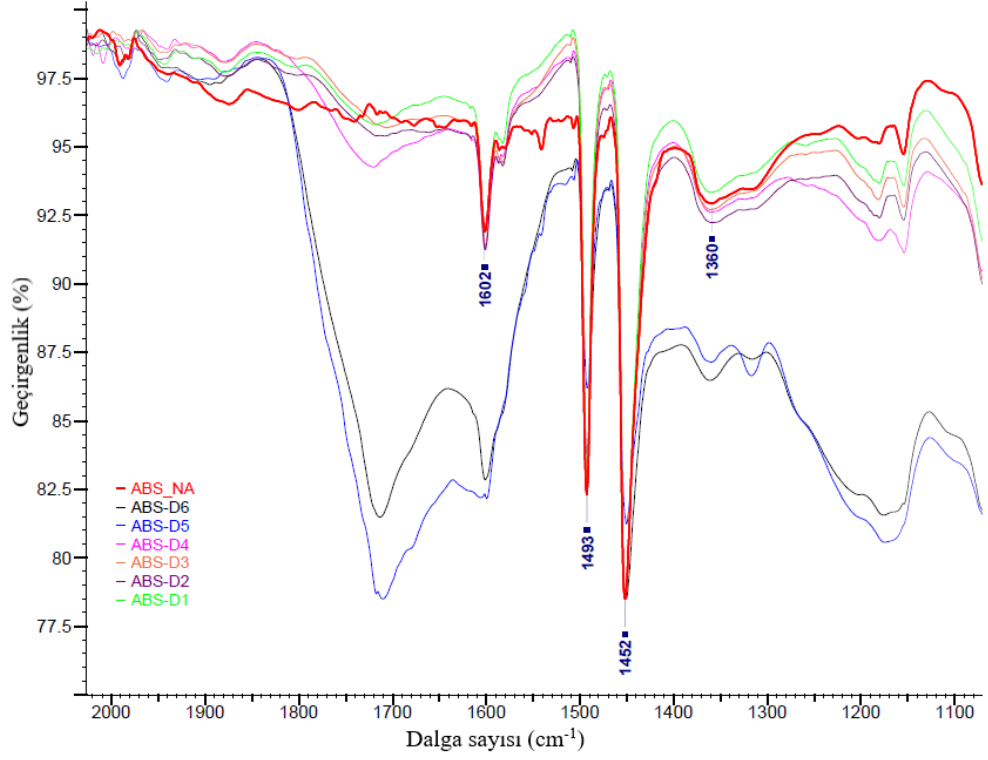
Şekil 3.27 : ABS numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm⁻¹): 1100-500.



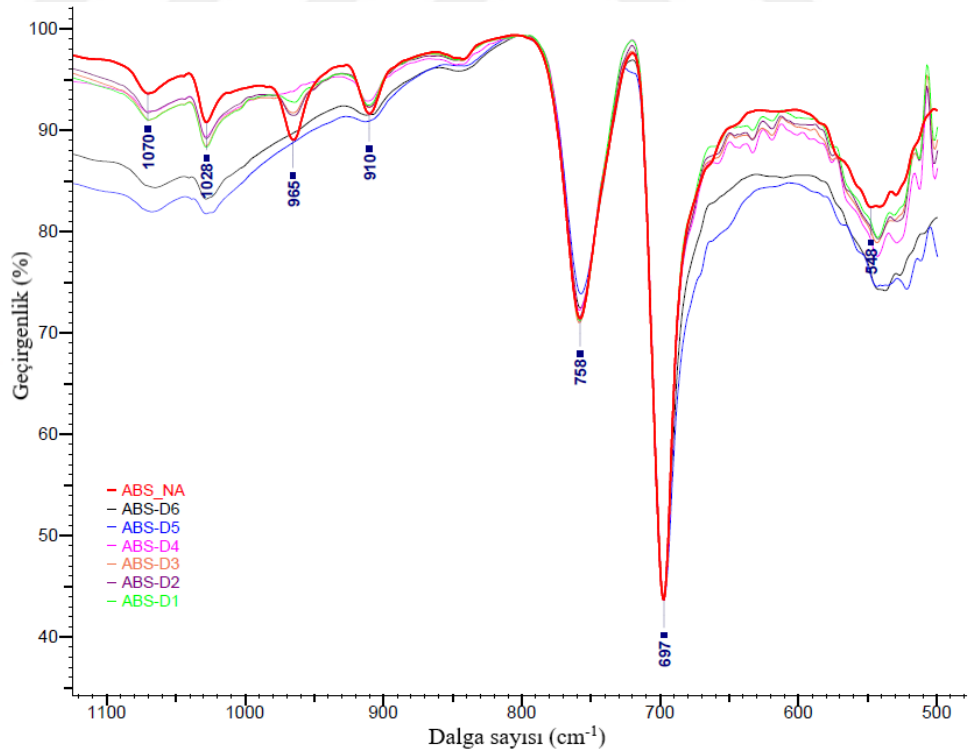
Şekil 3.28 : ABS numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma FTIR spektrumları.



Şekil 3.29 : ABS numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm⁻¹): 4000-2000.



Şekil 3.30 : ABS numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm⁻¹): 2000-1100.



Şekil 3.31 : ABS numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma bölgesel FTIR spektrumları, Dalga sayısı (cm⁻¹): 1100-500.

3.2 Yaşlandırma Yöntemlerinin Termal Davranışlar Üzerine Etkileri

Polimerlerin termal özellikleri makromolekül konfigürasyon ve konformasyonuna bağlı olarak değişmektedir. TGA analizlerindeki kütle değişimi, makromolekül yapılarındaki değişime duyarlıdır [89]. Termoplastiklerde bozunma UV, sıcaklık, radyasyon ve ozon gibi çevresel etkilerden dolayı olumsuz etkilenme sonucu meydana gelir. Polimerlerde sıcaklık değişimlerinden kaynaklanan yapısal ve özellik değişmelerini gözlemleyerek malzemeler üzerine bilgi sağlayan termal analiz teknikleri, termoplastik malzemelerin fizikokimyasal özellikleri ve içerikleri hakkında bilgi eldesi için son derece uygundur. Termoplastik malzemelerin aşağıda listelenen önemli özellikleri termal analiz tekniklerin kullanımıyla ölçülebilmektedir:

- Kimyasal kompozisyon,
- Çapraz bağlanma yoğunluğu ve çapraz bağlanma reaksiyonları,
- Termal iletkenlik,
- Tg ve Tm sıcaklıkları,
- Kürlenme ve bozunma gibi reaksiyon sıcaklıkları
- Katkıların etkisi.

TGA analizi, bir malzemede kütleli değişim hızını veya miktarını, kontrollü atmosferik koşullar altında sıcaklığın ya da zamanın bir fonksiyonu olarak ölçer. Katkılı masterbatchlerin ve polimer ürünlerin kompozisyonlarını belirlemek için kullanımı yanı sıra antioksidanlar gibi polimerin bozunma davranışını değiştiren katkıların etkilerinin analizinde de kullanılır [90]. Polimerlerin TGA analizi, oksijen, hava ortamı veya azot ve helyum gibi inert ortamda izotermal ya da dinamik ısıtma hızlarında yapılabilir [91].

Polimer ürününde ilk ağırlık kaybı uçucuların, plastikleştirici ve yağlayıcı ajanların malzemeden buharlaşarak uzaklaşması ile ilgilidir. İkinci ağırlık kaybı ise kauçuk polimer (makromolekül) yapısının bozunarak ortamdan gaz olarak uzaklaşması ile oluşmaktadır. Bu ilk iki kısım inert ortamda oluşmaktadır. İkinci kısım makromolekülün piroliz reaksiyonunun olduğu safhadır. Polimer karışımları bu kısımda farklı bozunma davranışı göstereceğinden ağırlık kaybı eğrisinin şekli değişmektedir. Üçüncü ağırlık kaybı kısmında ortam oksijenli ortama çevrilerek piroliz kalıntısı yapılar oksijen ile reaksiyona girerek karbondioksit dönüştürülerek ortamdan uzaklaşır. Kalıntı kısmı ise polimere katılan inorganik katkılarla ilgilidir [92]. Antioksidanların etkinliği TGA analizinde bozunma başlangıç sıcaklığı ve

bozunma davranışı verileri ile belirlenir. Bir numunede kütle kaybı ne kadar erken ve hızlı olursa, malzeme oksidatif saldırıya o kadar az karardır ve bunun sonucunda polimerin moleküler yapısı parçalanır [90]. Polimerler, kimyasal kompozisyonuna ve TGA analiz koşullarına bağlı olarak, sıcaklığın bir fonksiyonu şeklinde kütle kaybına uğrarlar. Oksijenli ortamda bozunma ve yanma şeklinde reaksiyon verirken, inert ortamda piroliz şeklinde reaksiyon vermekteler. Piroliz esnasında bazı polimerlerde karbonlu kalıntı yapılar oluşurken, bazı polimerlerde piroliz kalıntısı oluşmamaktadır. Azot içeren polimerler (poliamit gibi), oksijen içeren polimerler (PC, PEEK ve poliesterler), halojen içeren polimerler (PVC gibi) yapılarda karbonlu kalıntılar oluşmaktadır (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4 : Ticari olarak önemli bazı polimer yapılarında piroliz kalıntı (karbon benzeri yapılar) oranları [90].

Polimer	Karbonlu kalıntı (%)
Polikloroprenkauçuk	20-25
Klorosülfolanmış polietilenkauçuk	2-4
Florokarbonkauçuk	3-10
Epiklorohidrinkauçuk	5-15
Etilakrilatkauçuk	6-8
PVC	15-20
PET	10-15
PBT	5-8
Poliamit 6	1-3
Poliamit 6,6	2-4

Literatürde PMMA'nın termal degradasyonunun 3,7°C/dak'dan daha büyük ısıtma hızlarında iki adımda gerçekleştiği belirtilmiştir. Çalışmamızda kullanılan 30°C/dak hızda da iki adımda bozunmanın gerçekleştiği görülmüştür. Kütle değişim grafiğinde birinci adımla ikinci adım arasında net bir ayırım görülmezken kütle değişim türevi grafiğinde bu ayırım omuz verecek şekilde oluşmuştur. Literatürde ilk termal degradasyonun 180-350°C sıcaklık aralığında olduğu ve bu bozunmanın makromolekül zincir yapısındaki zayıf bağlarda (kafa-kafaya, kuyruk-kuyruğa bağlar gibi) ve uç gruplarda (vinil gruplar, polimer zincirinde yer alan başlatıcı kısımlar gibi) oluştuğu verisi ile paralellik arz edecek bulgular elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan PMMA malzemesi UV koruyucu içerdiğinden ilk bozunma sıcaklığı 370°C'a yükselmiştir. Literatürde yer alan bulgular ile örtüşecek şekilde 350°C'tan sonra ana zincir yapısının tamamen bozunması şeklinde gerçekleştiği de görülmüştür [93].

Çizelge 3.5-3.7'de PMMA'ya ait kütle değişimi ve makromolekül bozunma başlangıç ve bitiş sıcakları ile Şekil 3.32-3.34'te PMMA'ya ait TGA termogramları

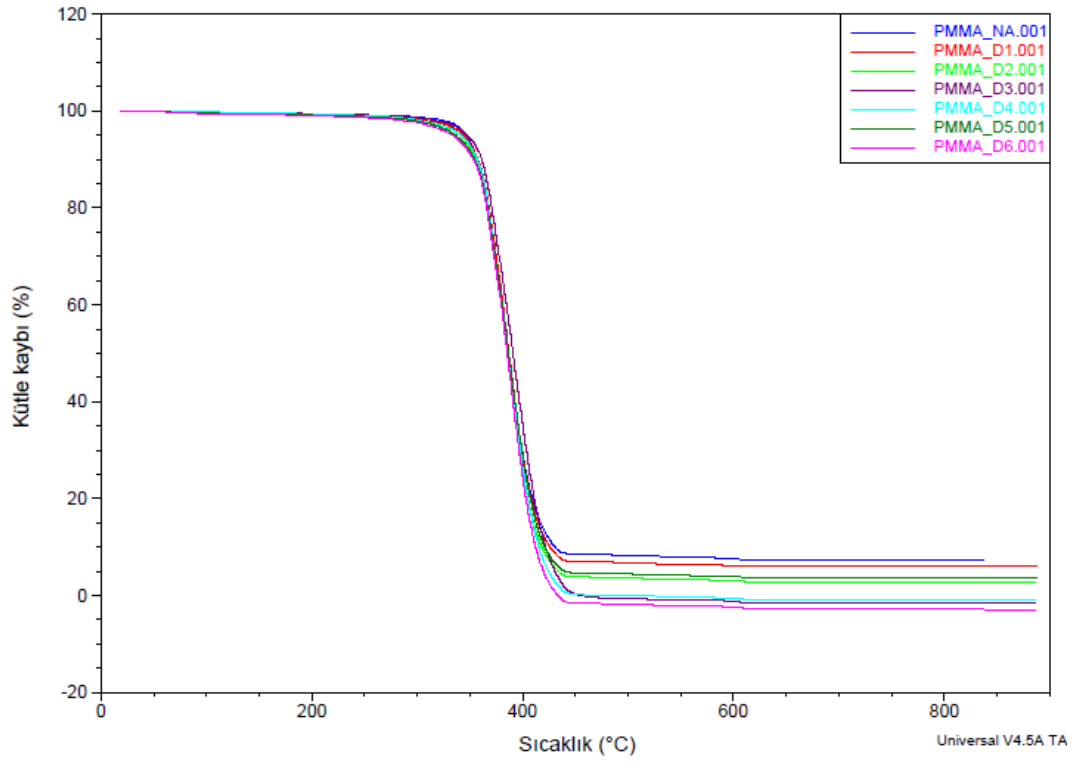
görülmektedir. Her üç yaşlandırma yönteminin de PMMA'nın termal davranışı üzerine etkisi olmadığı ve PMMA'nın termal davranışını değiştirmedığı görülmüştür. Yaşlandırma süresi arttıkça bozunma adımlarındaki belirginliğin arttığı görülmüştür. Yaşlandırmaya maruz kalmayan veya düşük seviyede maruz kalan numunelerde omuz verme şeklinde bir geçiş oluşurken uzun süreli yaşlandırmalarda pik şeklinde bir geçiş oluşmuştur.

Yaşlandırma işlemine tabi tutulmamış PMMA_NA numunesinde bozunma başlangıç sıcaklığı 302°C iken bozunma bitiş sıcaklığı 490°C'tir. Bozunma başlangıç sıcaklığı her üç yaşlandırma metodunda yaşlandırılmamış numuneye göre 302°C'tan 260°C'a kadar (özellikle W6 ve UV6 numunelerinde) düşüş göstermiştir. Bozunma bitiş sıcaklıkları ise D2, W2, UV2 numunelerinden itibaren büyük düşüş göstermiştir. 490°C'tan 450°C'a kadar düşmüştür. Söz konusu düşüşün makromolekül zincir uzunluğundaki deformasyona bağlı olduğu düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur.

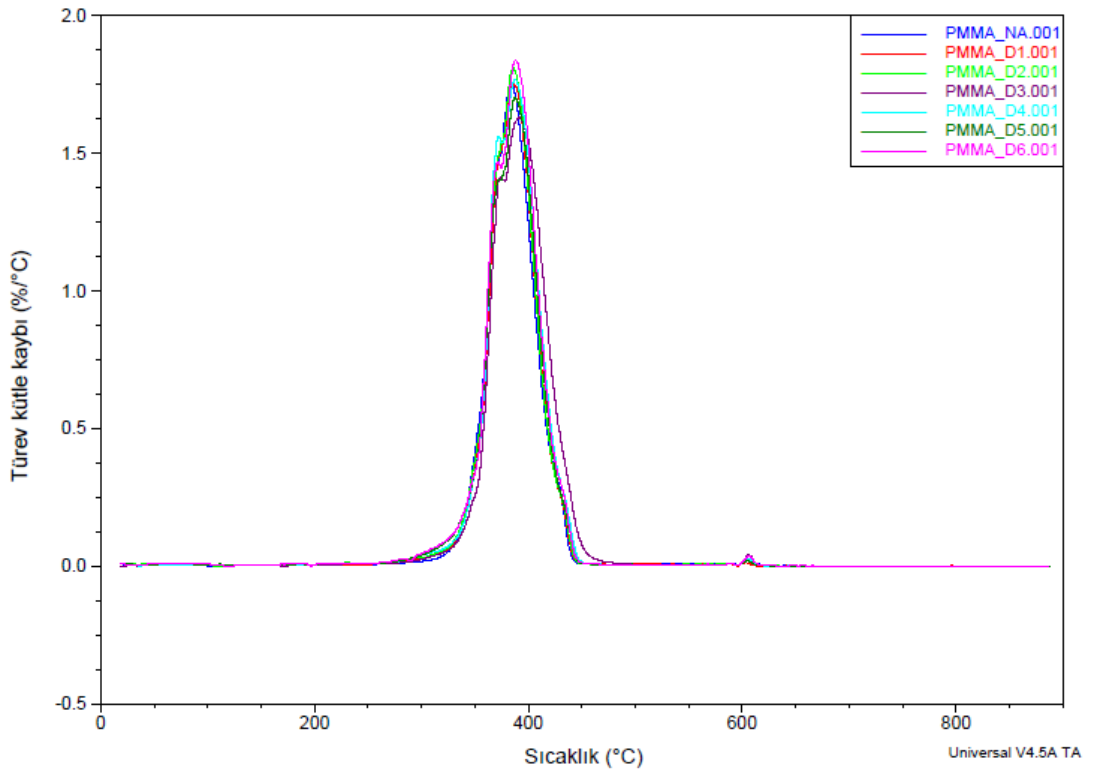
PMMA termogramlarında ABS+ASA ve ABS polimerlerinin tersine, yaşlandırma sürecinde herhangi bir piroliz oluşturacak grupların oluşmadığı görülmüştür.

Çizelge 3.5 : PMMA numunesi doğal yaşlandırma TGA termogramlarından elde edilen kütle değişim sıcaklık değerleri ve oranları.

Numune	1. Kütle değişimi ve sıcaklık aralığı	2. Kütle değişimi ve sıcaklık aralığı	3. Kütle değişimi (%)	Kalıntı oranı (%)	
PMMA-NA	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	302,6	370,2		
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	370,2	490,5	0,5	0,0
	Kütle Değişimi (%) :	34,0	65,5		
PMMA-D1	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	278,6	372,0		
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	372,0	454,0	0,2	0,0
	Kütle Değişimi (%) :	14,1	85,78		
PMMA-D2	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	287,5	377,0		
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	377,0	450,2	0,3	0,0
	Kütle Değişimi (%) :	10,6	89,1		
PMMA-D3	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	281,2	372,0		
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	372,0	485,5	0,5	0,0
	Kütle Değişimi (%) :	17,2	82,3		
PMMA-D4	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	274,9	372,0		
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	372,0	454,0	0,3	0,0
	Kütle Değişimi (%) :	11,0	88,7		
PMMA-D5	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	268,6	369,5		
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	369,5	451,4	0,2	0,0
	Kütle Değişimi (%) :	19,0	80,8		
PMMA-D6	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	292,5	372,0		
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	372,0	455,2	0,5	0,0
	Kütle Değişimi (%) :	13,3	86,2		



(a)



(b)

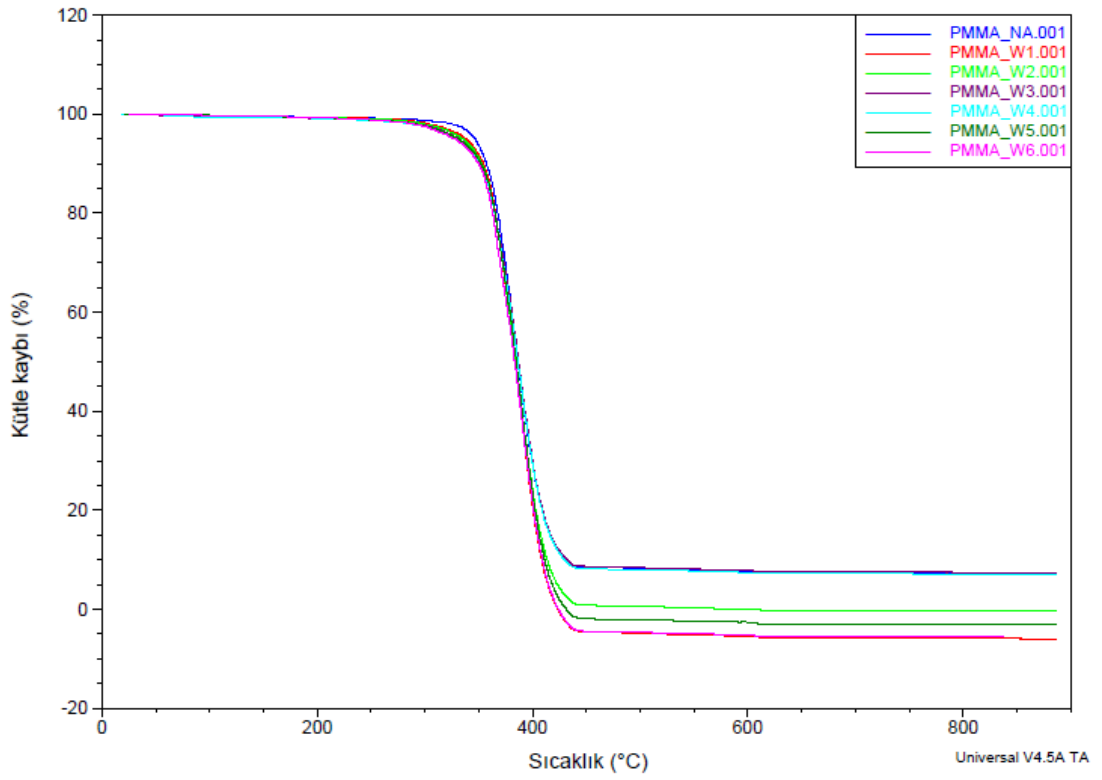
Şekil 3.32 : PMMA numunesi doğal yaşlandırma TGA termogramları (a) Kütle kaybı-sıcaklık (b) Türev kütle kaybı-sıcaklık.

Çizelge 3.6 : PMMA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramlarından elde edilen kütle değişim sıcaklık değerleri ve oranları.

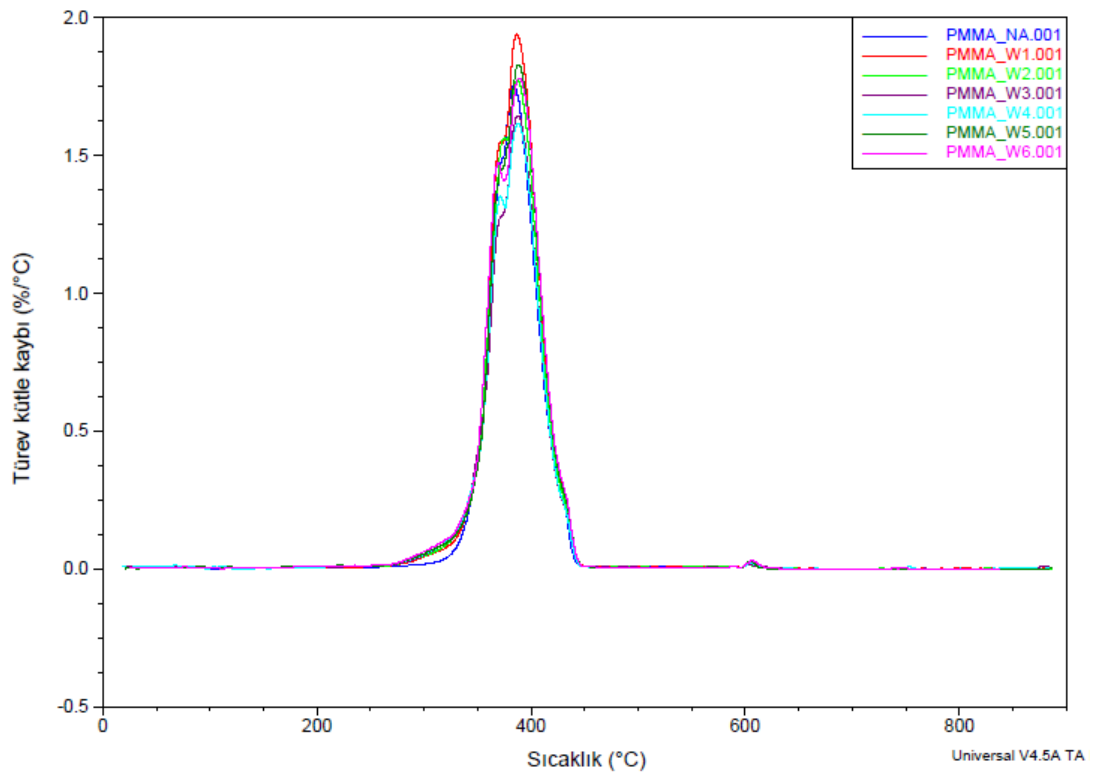
Numune	1. Kütle değişimi ve sıcaklık aralığı		2. Kütle değişimi ve sıcaklık aralığı	3. Kütle değişimi (%)	Kalıntı oranı (%)
PMMA-NA	Başlangıç Sıcaklığı (°C):	302,6	370,2		
	Bitiş Sıcaklığı (°C):	370,2	490,5	0,5	0,0
	Kütle Değişimi (%):	34,0	65,5		
PMMA-W1	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	267,3	372,0		
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	372,0	455,2	0,3	0,0
	Kütle Değişimi (%):	15,9	83,8		
PMMA-W2	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	266,0	373,2		
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	373,2	451,4	0,3	0,0
	Kütle Değişimi (%):	10,2	89,5		
PMMA-W3	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	262,2	370,7		
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	370,7	448,9	0,3	0,0
	Kütle Değişimi (%):	22,1	77,6		
PMMA-W4	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	267,3	370,7		
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	370,7	451,4	0,3	0,0
	Kütle Değişimi (%):	19,3	80,4		
PMMA-W5	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	264,8	370,2		
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	370,2	448,9	0,4	0,0
	Kütle Değişimi (%):	15,0	84,6		
PMMA-W6	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	261,0	369,5		
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	369,5	447,7	0,4	0,0
	Kütle Değişimi (%):	8,0	91,6		

Çizelge 3.7 : PMMA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramlarından elde edilen kütle değişim sıcaklık değerleri ve oranları.

Numune	1. Kütle değişimi ve sıcaklık aralığı		2. Kütle değişimi ve sıcaklık aralığı	3. Kütle değişimi (%)	Kalıntı oranı (%)
PMMA-NA	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	302,6	370,2		
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	370,2	490,5	0,5	0,0
	Kütle Değişimi (%):	34,0	65,5		
PMMA-UV1	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	259,7	372,0		
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	372,0	446,4	0,2	0,0
	Kütle Değişimi (%):	9,5	90,4		
PMMA-UV2	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	253,4	373,2		
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	373,2	450,2	0,3	0,0
	Kütle Değişimi (%):	16,3	83,6		
PMMA-UV3	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	290,0	375,8		
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	375,8	455,2	0,5	0,0
	Kütle Değişimi (%):	3,8	95,9		
PMMA-UV4	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	268,6	373,2		
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	373,2	469,1	0,3	0,0
	Kütle Değişimi (%):	14,2	85,5		
PMMA-UV5	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	271,1	373,2		
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	373,2	474,1	0,2	0,0
	Kütle Değişimi (%):	19,2	80,5		
PMMA-UV6	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	264,8	372,0		
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	372,0	452,7	0,5	0,0
	Kütle Değişimi (%):	17,6	82,1		

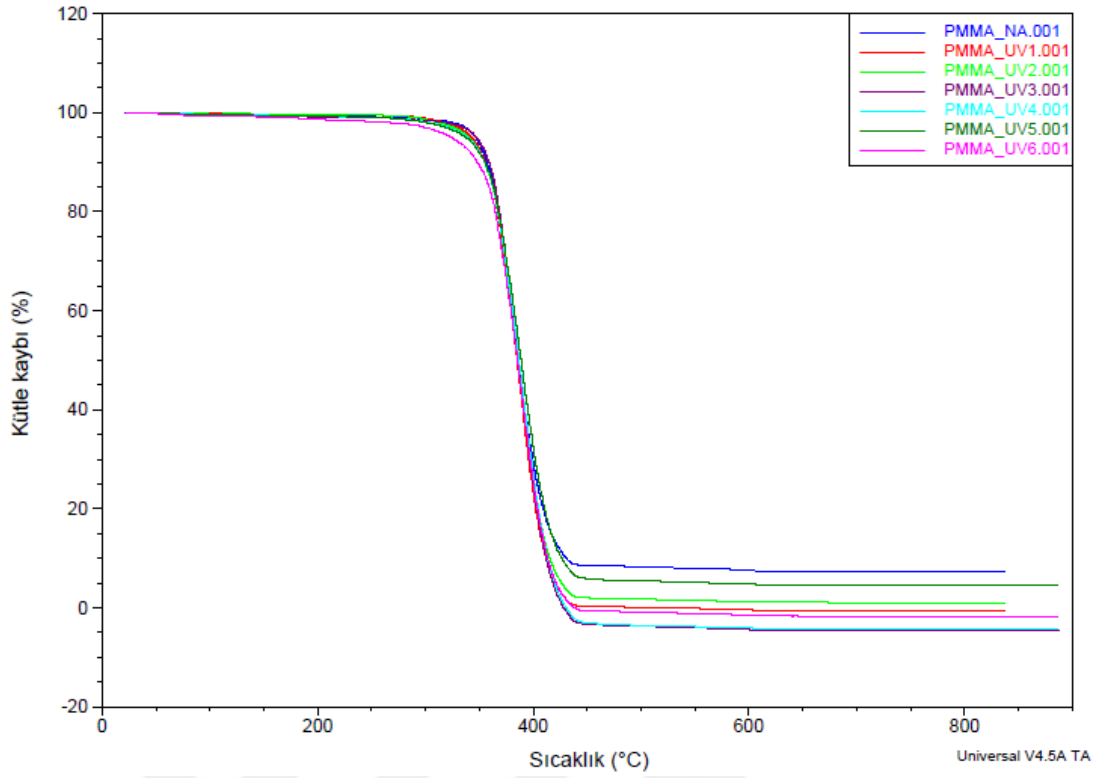


(a)

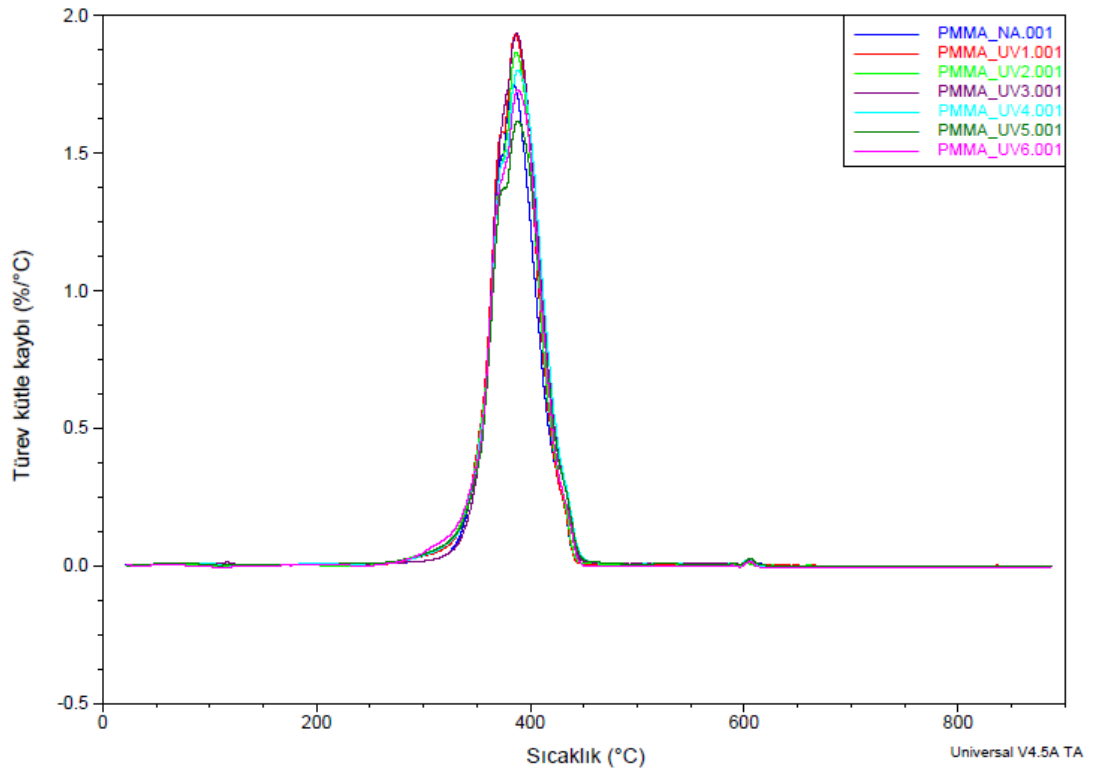


(b)

Şekil 3.33 : PMMA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramları (a) Kütle kaybı-sıcaklık (b) Türev kütle kaybı-sıcaklık.



(a)



(b)

Şekil 3.34 : PMMA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramları (a) Kütle kaybı-sıcaklık (b) Türev kütle kaybı-sıcaklık.

Literatürdeki bilgilere paralellik arz edecek şekilde ABS+ASA numunelerinde polimer yapının bozunması tek kademeli bozunma şeklinde oluşmuştur. Oksijenli ortama geçişte ikinci bir kütle değişimi oluşmuş olup bu değişim yapıdaki proliz ürünlerine ait olduğu bilinmektedir [94, 95]. Çizelge 3.8-3.10'da ABS+ASA'ya ait kütle değişimi ve makromolekül bozunma başlangıç ve bitiş sıcakları ile Şekil 3.35-3.37'de ABS+ASA'ya ait TGA termogramları görülmektedir. 150-400°C arasındaki bozunma davranışının büyük ölçüde değiştiği görülmüştür. Yaşlandırma süresi arttıkça bu aralıktaki bozunma miktarı artmıştır. Söz konusu bu değişimin yaşlandırma esnasında kısmi moleküler parçalanmadan (makromoleküldeki yan ve uç grupların bozunması) dolayı oluşan yan grupların daha düşük sıcaklıklarda gaz fazına geçerek ortamdan uzaklaşmasının neden olduğu düşünülmektedir, ki bu kanıyı FTIR analizindeki veriler doğrulamaktadır. Hiç işlem görmemiş ABS+ASA_NA numunesinin bozunma başlangıç sıcaklığı 348°C iken, farklı yaşlandırma metotlarındaki en düşük bozunma başlangıç sıcaklığı gösteren numuneler; D4 (298°C), W4 (316°C) ve UV6 (308°C)'dir. D ve W grubu yaşlandırma metoduna ait numunelerin bozunma bitiş sıcaklıkları, hiç yaşlandırma işlemine tabi tutulmamış numuneninkinden (504°C) en fazla 3°C'lık bir düşüş göstermiştir. Buna karşın en fazla bozunma bitiş sıcaklığı UV4 ve UV5 numunelerinde görülmüştür (sırasıyla 492 ve 497°C). Literatürde yer aldığı üzere [92, 95] yapıda akrilonitril grubu olduğundan ABS+ASA numunelerinde piroliz oluşmuştur. Kütle değişim türevi eğrilerinde 600-650°C aralığında görülen pik, prolizin olduğunu göstermektedir. Proliz oluşumu azot ortamında gaz fazına geçemeyen karbonlaşmış kalıntı olup oksijen ortamında karbondioksit dönüşmektedir. 600°C'ta oksijen ortamında geçildiğinden söz konusu karbon kalıntıları, karbondioksit dönüşüğünden kütle kaybı oluşmuştur.

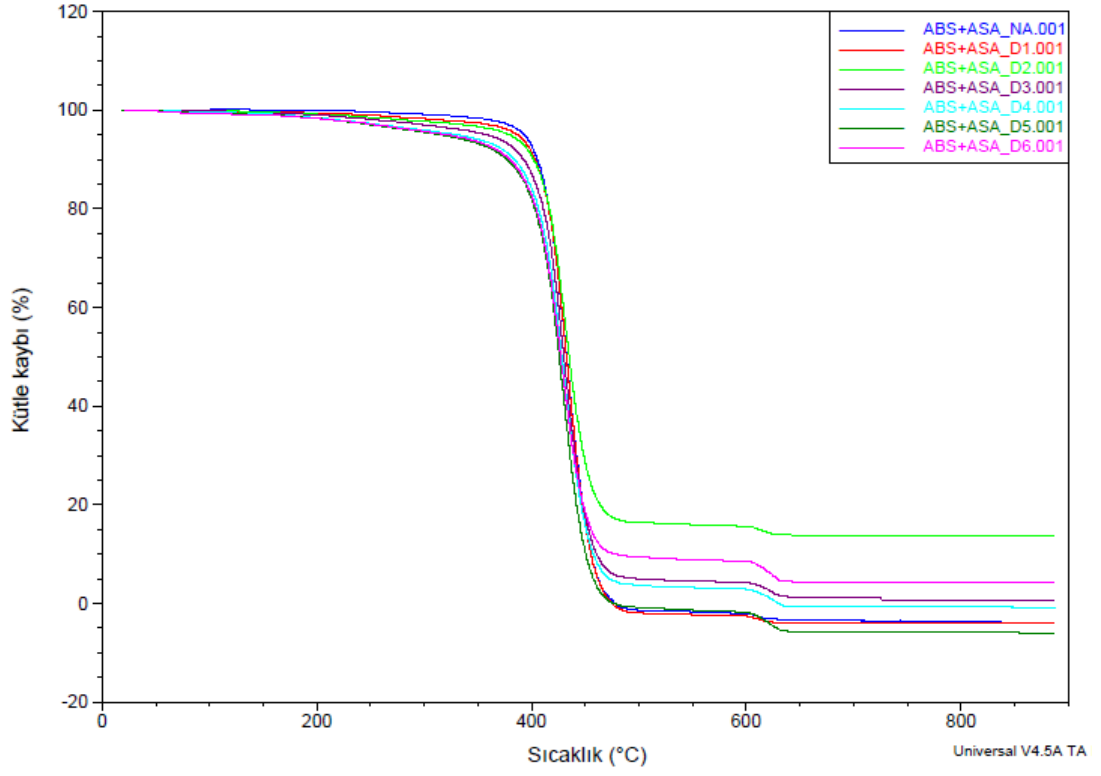
İkinci kütle değişiminin inert ortamda oluşan karbon benzeri kalıntıların (piroliz ürünleri) oksijenli ortamda karbondioksit dönüşmesi sonucu oluştuğu bilinmektedir [90, 95]. Çizelge 3.5'te yaşlandırılmamış numunede çok düşük oranda piroliz kalıntıları görülürken yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş numunelerde piroliz kalıntılarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun nedeni yaşlandırma sürecinde piroliz olabilen moleküler yapıların oluşmuş olabileceğidir. Literatürde ABS'deki polibütadien fazının termal bozunmasının, α karbon atomlarından doymamış bağlara hidrojen çekilmesiyle başlatıldığı ve bu çekilmenin oksijen varlığında karbonil ve hidroksil ürünlerinin oluşumuna yol açan hidroperoksit radikalleri ürettiği bildirilmektedir [15].

Çizelge 3.8 : ABS+ASA numunesi doğal yaşlandırma TGA termogramlarından elde edilen kütle değişim sıcaklık değerleri ve oranları.

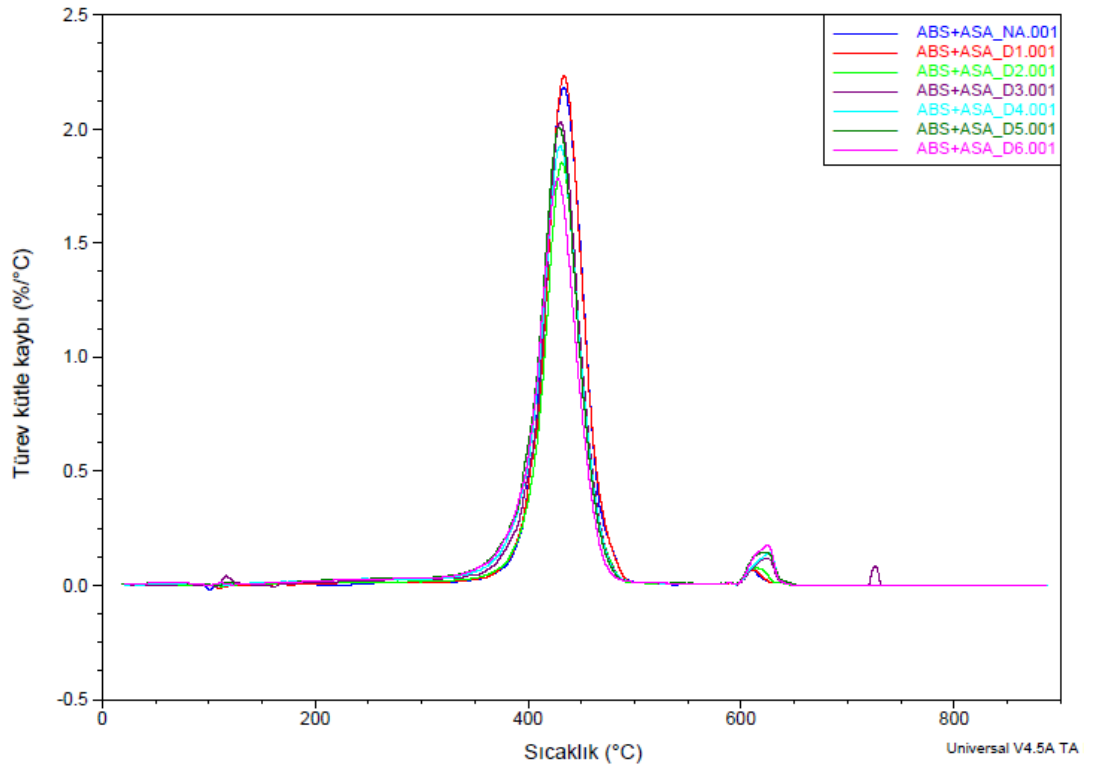
Numune	1. Kütle değişimi ve sıcaklık aralığı	2. Kütle değişimi (%)	Kalıntı oranı (%)	
ABS+ASA-NA	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	348,0	1,2	0,0
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	504,4		
	Kütle Değişimi (%) :	98,8		
ABS+ASA-D1	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	329,1	1,4	0,0
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	501,9		
	Kütle Değişimi (%) :	98,6		
ABS+ASA-D2	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	317,7	1,9	0,0
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	498,1		
	Kütle Değişimi (%) :	98,1		
ABS+ASA-D3	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	336,7	3,6	0,0
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	499,4		
	Kütle Değişimi (%) :	96,4		
ABS+ASA-D4	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	298,8	3,6	0,0
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	501,9		
	Kütle Değişimi (%) :	96,4		
ABS+ASA-D5	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	319,0	4,1	0,0
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	503,2		
	Kütle Değişimi (%) :	95,9		
ABS+ASA-D6	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	320,3	4,2	0,0
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	501,3		
	Kütle Değişimi (%) :	95,8		

Çizelge 3.9 : ABS+ASA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramlarından elde edilen kütle değişim sıcaklık değerleri ve oranları.

Numune	1. Kütle değişimi ve sıcaklık aralığı	2. Kütle değişimi (%)	Kalıntı oranı (%)	
ABS+ASA-NA	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	348,0	1,2	0,0
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	504,4		
	Kütle Değişimi (%) :	98,8		
ABS+ASA-W1	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	327,8	2,9	0,0
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	501,9		
	Kütle Değişimi (%) :	97,1		
ABS+ASA-W2	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	317,7	4,3	0,0
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	505,7		
	Kütle Değişimi (%) :	95,7		
ABS+ASA-W3	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	321,5	4,7	0,0
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	503,2		
	Kütle Değişimi (%) :	95,3		
ABS+ASA-W4	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	316,5	5,2	0,0
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	503,2		
	Kütle Değişimi (%) :	94,8		
ABS+ASA-W5	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	316,5	4,9	0,0
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	513,2		
	Kütle Değişimi (%) :	95,1		
ABS+ASA-W6	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	321,5	4,9	0,0
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	504,4		
	Kütle Değişimi (%) :	95,1		



(a)

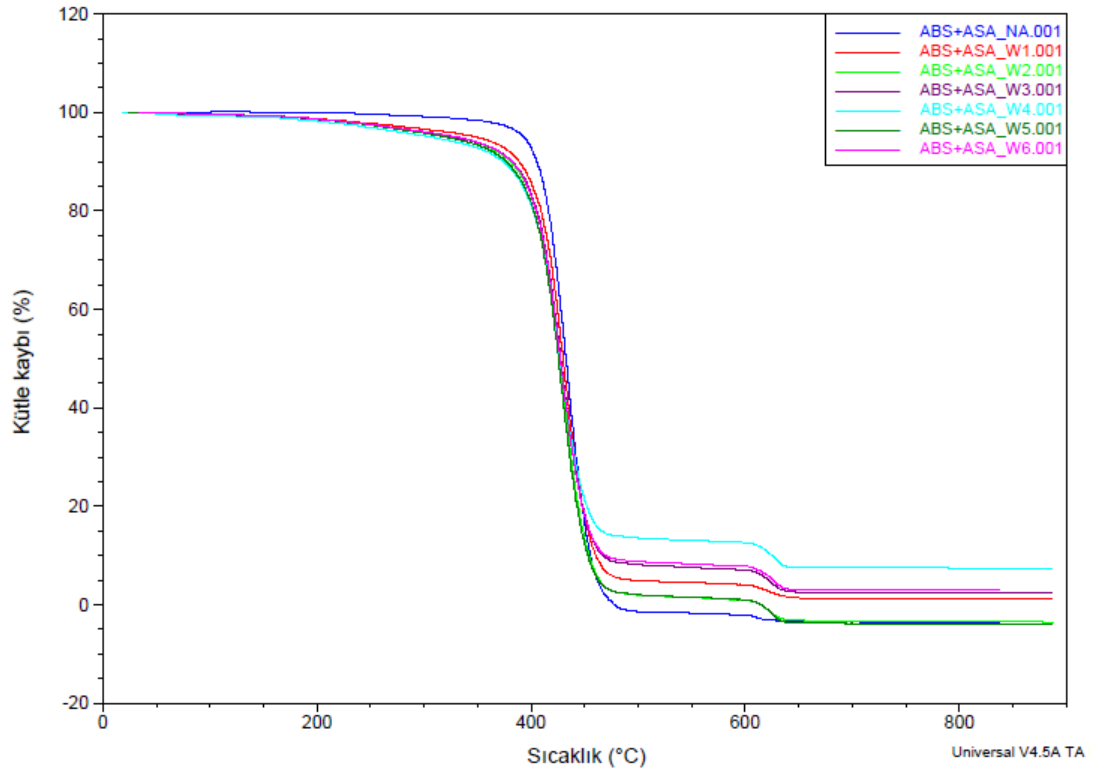


(b)

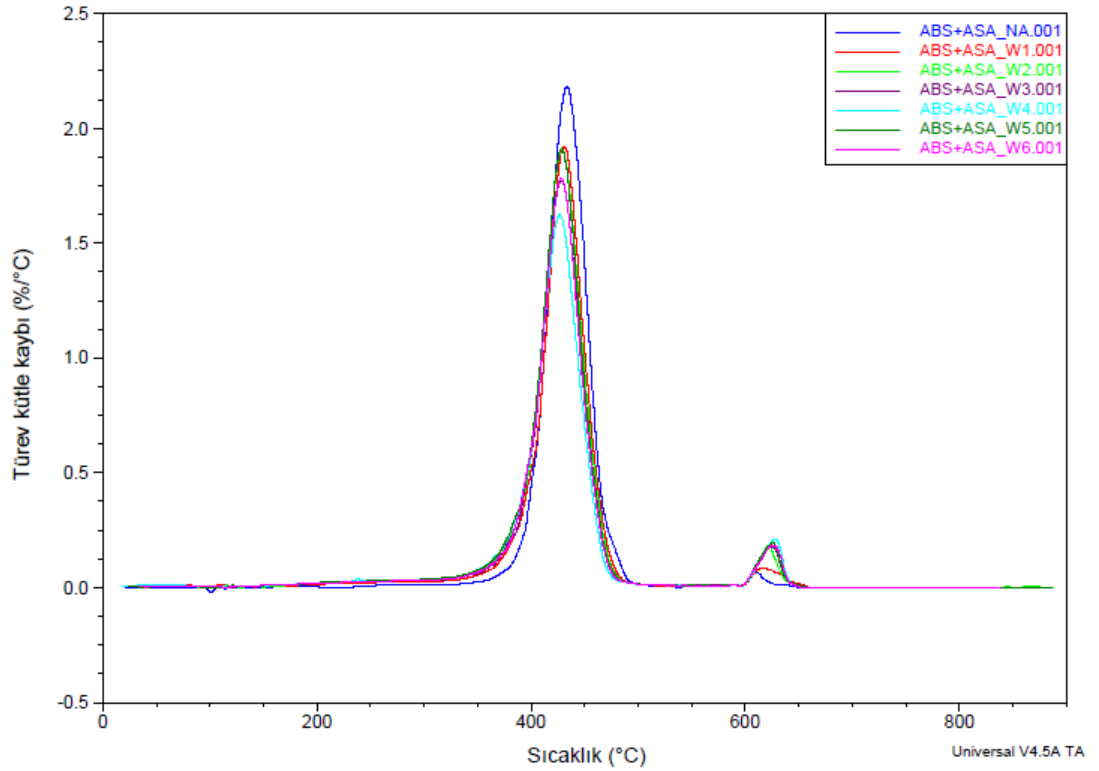
Şekil 3.35 : ABS+ASA numunesi doğal yaşlandırma TGA termogramları (a) Kütle kaybı-sıcaklık (b) Türev kütle kaybı-sıcaklık.

Çizelge 3.10 : ABS+ASA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramlarından elde edilen kütle değişim sıcaklık değerleri ve oranları.

Numune	1. Kütle değişimi ve sıcaklık aralığı	2. Kütle değişimi (%)	Kalıntı oranı (%)
ABS+ASA-NA	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	348,0	
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	504,4	1,2
	Kütle Değişimi (%) :	98,8	0,0
ABS+ASA-UV1	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	320,3	
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	499,4	3,3
	Kütle Değişimi (%) :	96,7	0,0
ABS+ASA-UV2	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	316,5	
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	498,1	4,7
	Kütle Değişimi (%) :	95,3	0,0
ABS+ASA-UV3	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	337,9	
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	503,2	1,7
	Kütle Değişimi (%) :	98,3	0,0
ABS+ASA-UV4	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	320,3	
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	491,8	5,1
	Kütle Değişimi (%) :	94,9	0,0
ABS+ASA-UV5	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	319,0	
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	496,9	5,0
	Kütle Değişimi (%) :	95,0	0,0
ABS+ASA-UV6	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	308,9	
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	504,4	4,9
	Kütle Değişimi (%) :	95,1	0,0

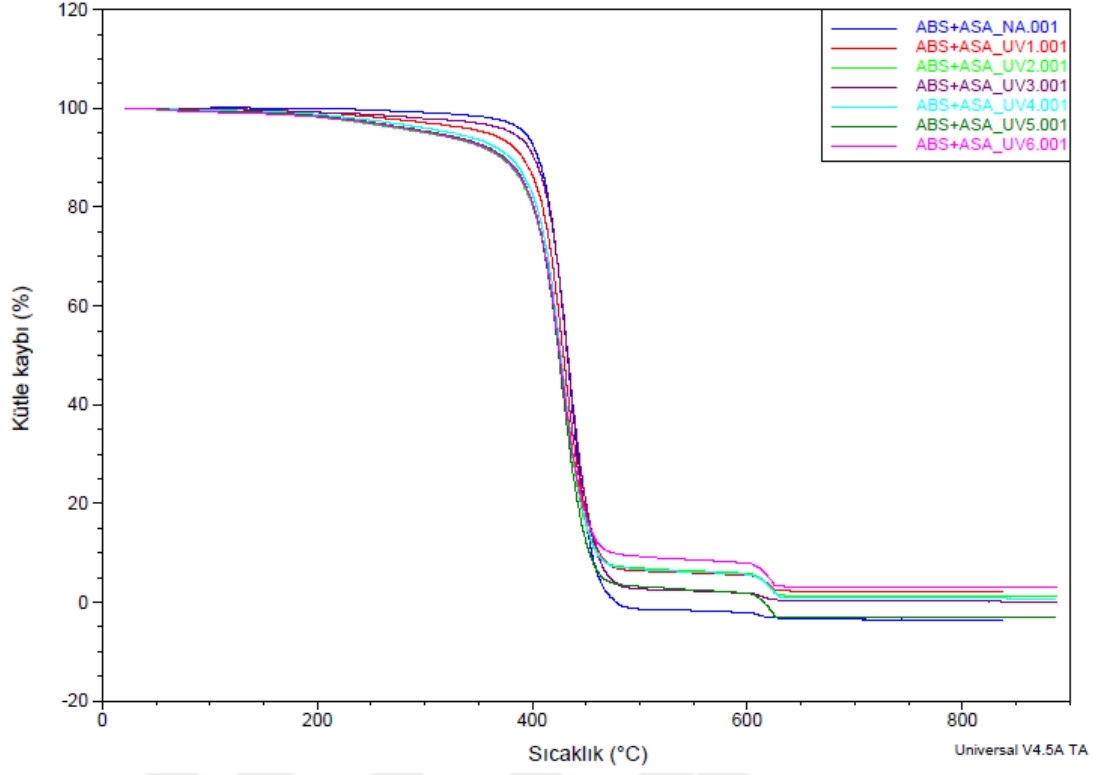


(a)

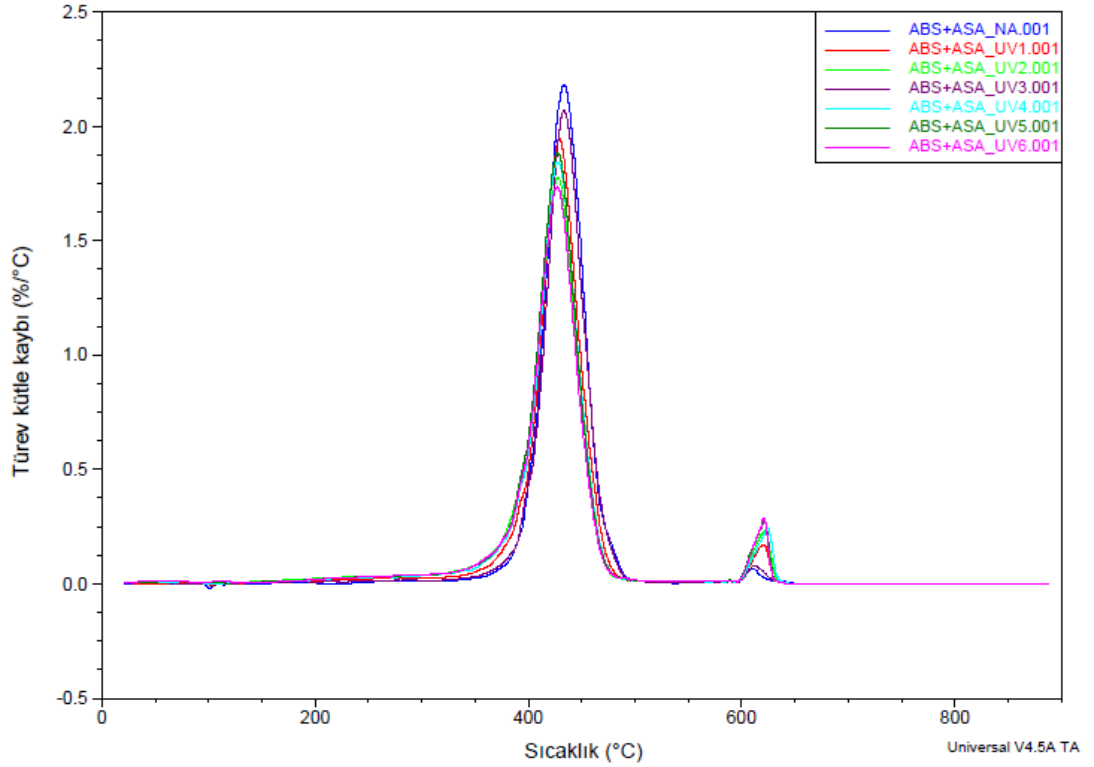


(b)

Şekil 3.36 : ABS+ASA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramları (a) Kütle kaybı-sıcaklık (b) Türev kütle kaybı-sıcaklık.



(a)



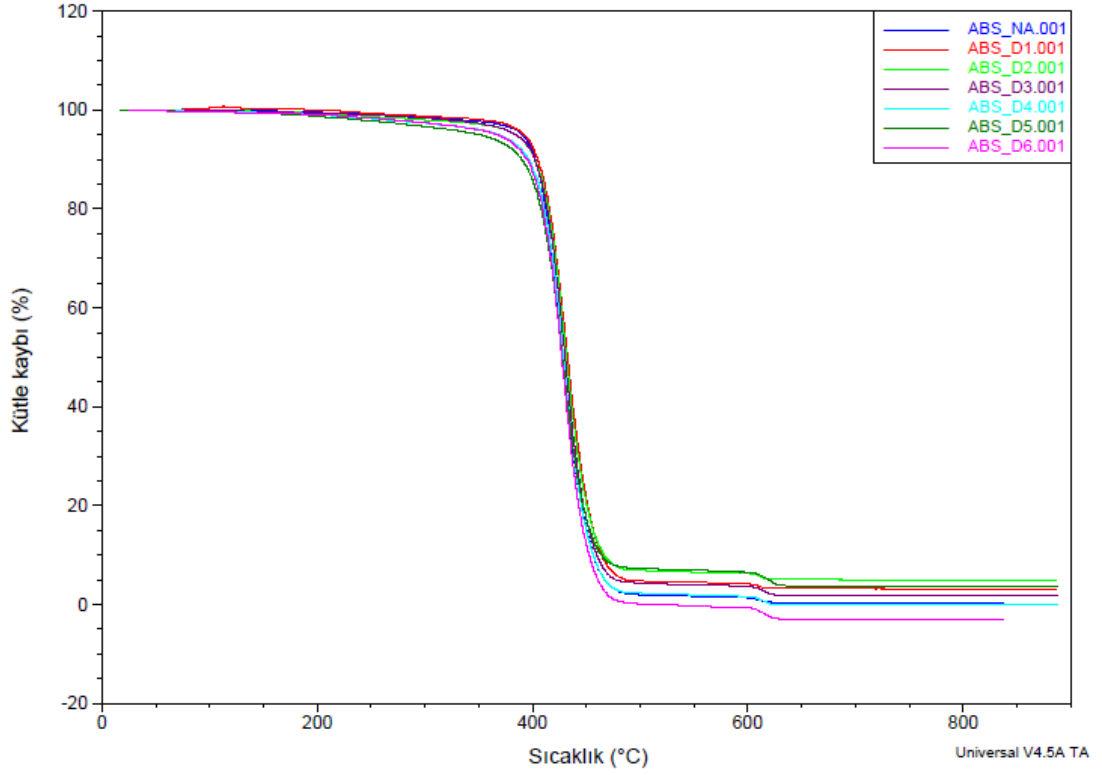
(b)

Şekil 3.37 : ABS+ASA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramları (a) Kütle kaybı-sıcaklık (b) Türev kütle kaybı-sıcaklık.

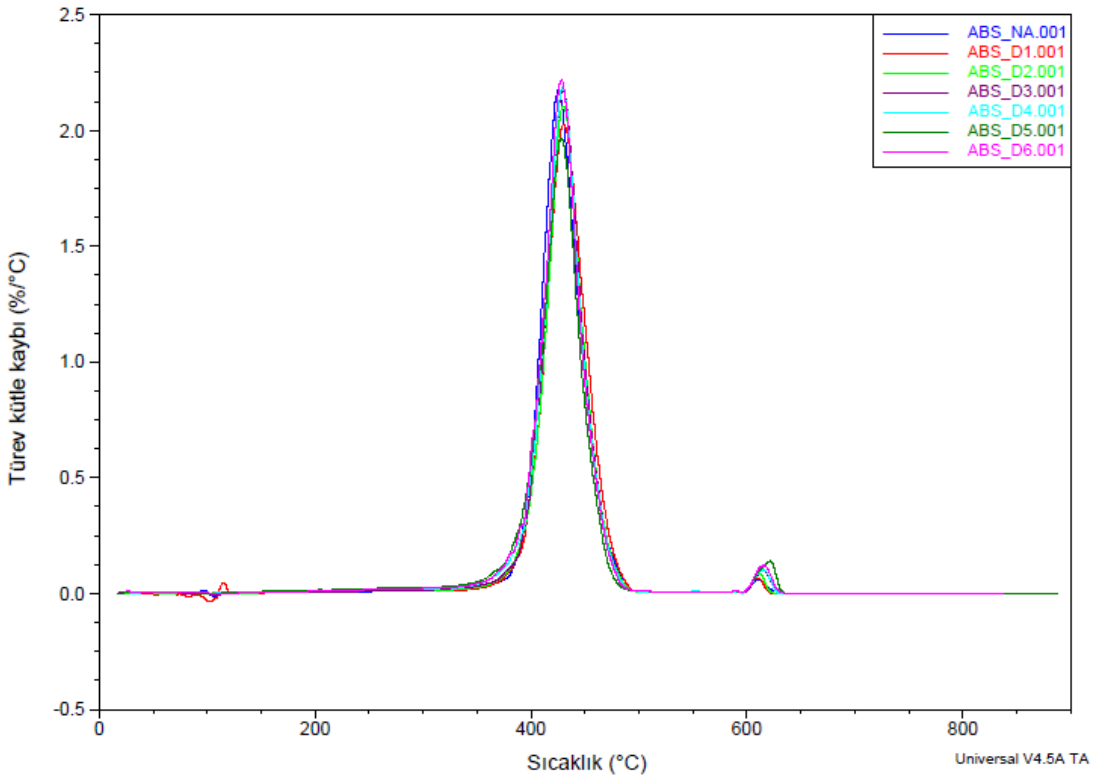
ABS numunelerine ait TGA termogramları da ABS+ASA numunelerine ait termogramlara benzerdir. Çizelge 3.11-3.13'te ABS'ye ait kütle değişimi ve makromolekül bozunma başlangıç ve bitiş sıcakları ile Şekil 3.38-3.40'da ABS'ye ait TGA termogramları görülmektedir. Hiç işlem görmemiş ABS_NA numunesinin bozunma başlangıç sıcaklığı 348°C iken, farklı yaşlandırma metotlarındaki en düşük bozunma başlangıç sıcaklığı gösteren numuneler; D5 (327°C), W3 (311°C) ve UV3 (300°C)'dir. En fazla bozunma bitiş sıcaklığı gösteren numuneler doğal yaşlandırma serisinde D4 (495°C), ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma serisinde W5 (484°C) ve ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma serisinde UV6 (490°C) numuneleri olmuştur. Elde edilen sonuçlar, ABS+ASA numunelerinin ABS kısmının termal davranış özellikleri ile örtüşmekte olduğundan ABS+ASA numunelerinin ABS kısmı için yapılmış olan değerlendirmeler ABS numuneleri için de geçerlidir.

Çizelge 3.11 : ABS numunesi doğal yaşlandırma TGA termogramlarından elde edilen kütle değişim sıcaklık değerleri ve oranları.

Numune	1. Kütle değişimi ve sıcaklık aralığı		2. Kütle değişimi (%)	Kalıntı oranı (%)
ABS-NA	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	348,0	1,1	0,0
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	499,4		
	Kütle Değişimi (%) :	98,9		
ABS-D1	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	345,5	0,9	0,0
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	496,9		
	Kütle Değişimi (%) :	99,1		
ABS-D2	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	330,4	0,1	0,0
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	499,4		
	Kütle Değişimi (%) :	99,9		
ABS-D3	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	332,9	0,1	0,0
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	498,1		
	Kütle Değişimi (%) :	99,9		
ABS-D4	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	330,4	1,8	0,0
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	495,6		
	Kütle Değişimi (%) :	98,2		
ABS-D5	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	327,8	2,8	0,0
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	493,1		
	Kütle Değişimi (%) :	97,2		
ABS-D6	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	330,4	2,2	0,0
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	499,4		
	Kütle Değişimi (%) :	97,8		



(a)



(b)

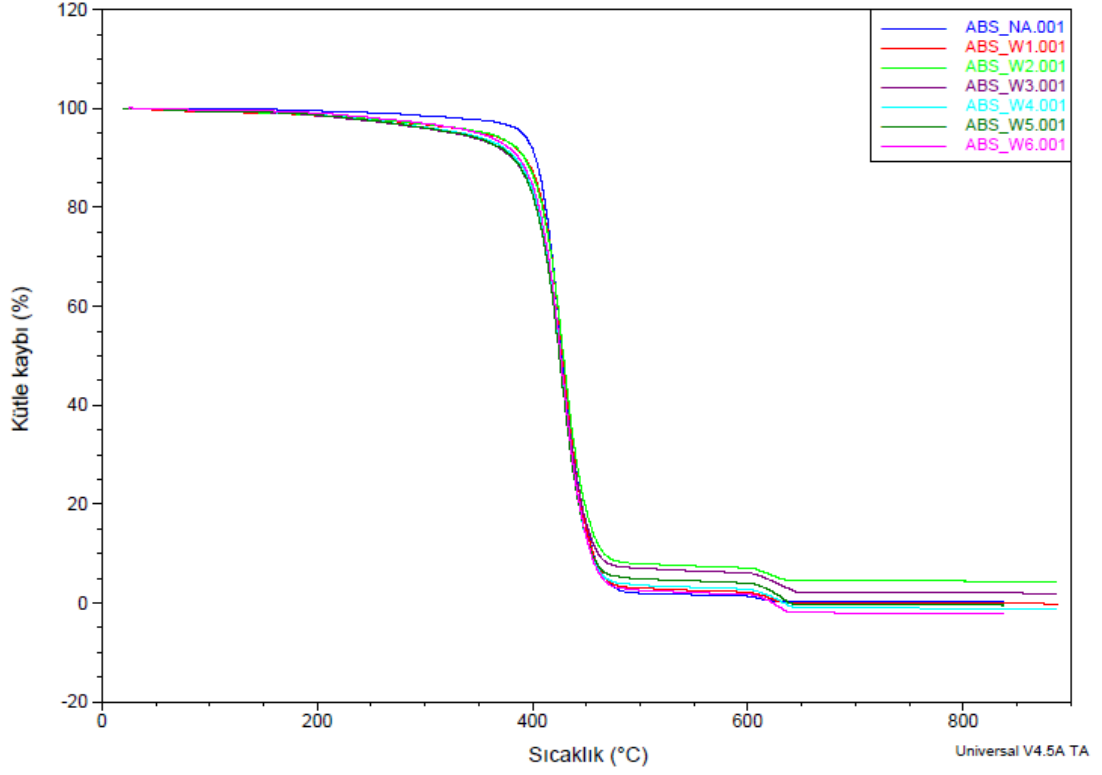
Şekil 3.38 : ABS numunesi doğal yaşlandırma TGA termogramları (a) Kütle kaybı-sıcaklık (b) Türev kütle kaybı-sıcaklık.

Çizelge 3.12 : ABS numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramlarından elde edilen kütle değişim sıcaklık değerleri ve oranları.

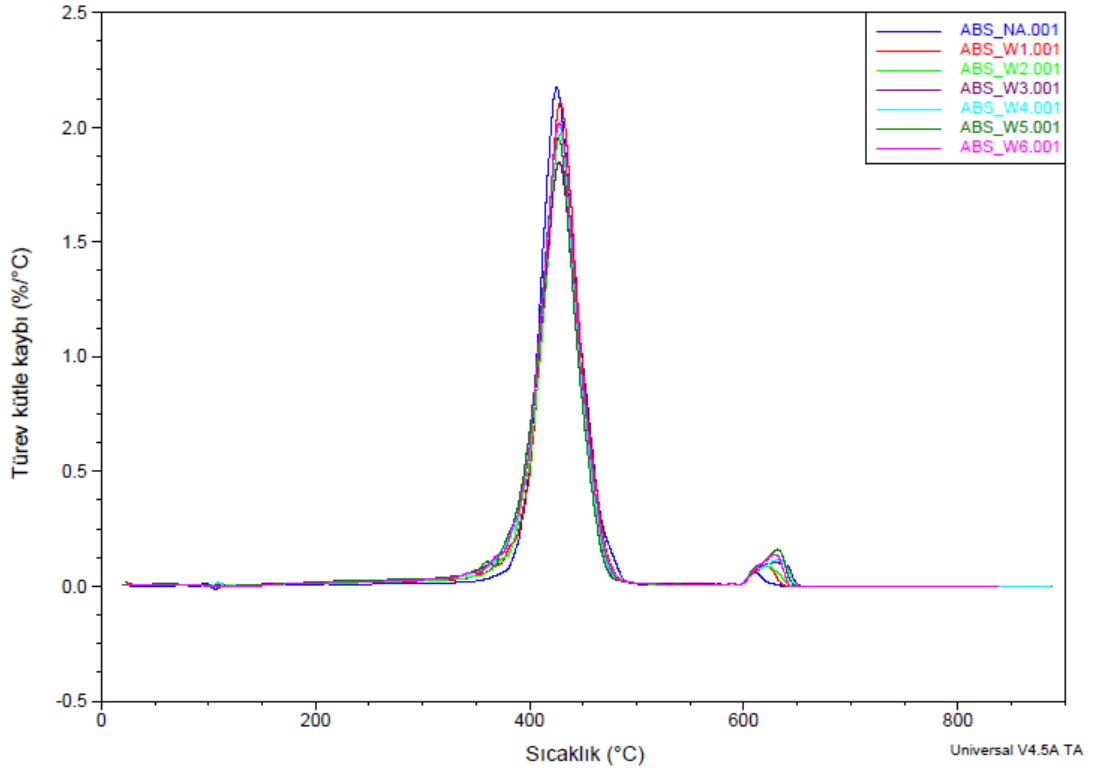
Numune	1. Kütle değişimi ve sıcaklık aralığı	2. Kütle değişimi (%)	Kalıntı oranı (%)
ABS-NA	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	348,0	
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	499,4	1,1
	Kütle Değişimi (%) :	98,9	0,0
ABS-W1	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	336,9	
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	489,3	2,3
	Kütle Değişimi (%) :	97,7	0,0
ABS-W2	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	316,5	
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	504,4	2,6
	Kütle Değişimi (%) :	97,4	0,0
ABS-W3	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	311,4	
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	496,9	3,9
	Kütle Değişimi (%) :	96,1	0,0
ABS-W4	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	320,3	
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	490,5	3,8
	Kütle Değişimi (%) :	96,2	0,0
ABS-W5	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	339,3	
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	484,6	4,5
	Kütle Değişimi (%) :	95,5	0,0
ABS-W6	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	322,8	
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	493,1	3,7
	Kütle Değişimi (%) :	96,3	0,0

Çizelge 3.13 : ABS numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramlarından elde edilen kütle değişim sıcaklık değerleri ve oranları.

Numune	1. Kütle değişimi ve sıcaklık aralığı	2. Kütle değişimi (%)	Kalıntı oranı (%)
ABS-NA	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	348,0	
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	499,4	1,1
	Kütle Değişimi (%) :	98,9	0,0
ABS-UV1	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	334,1	
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	498,1	2,3
	Kütle Değişimi (%) :	97,7	0,0
ABS-UV2	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	324,1	
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	503,2	2,9
	Kütle Değişimi (%) :	97,1	0,0
ABS-UV3	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	300,1	
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	500,6	4,1
	Kütle Değişimi (%) :	95,9	0,0
ABS-UV4	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	310,2	
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	495,6	4,0
	Kütle Değişimi (%) :	96,0	0,0
ABS-UV5	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	320,3	
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	494,3	3,8
	Kütle Değişimi (%) :	96,2	0,0
ABS-UV6	Başlangıç Sıcaklığı (°C) :	320,3	
	Bitiş Sıcaklığı (°C) :	490,5	4,6
	Kütle Değişimi (%) :	95,4	0,0

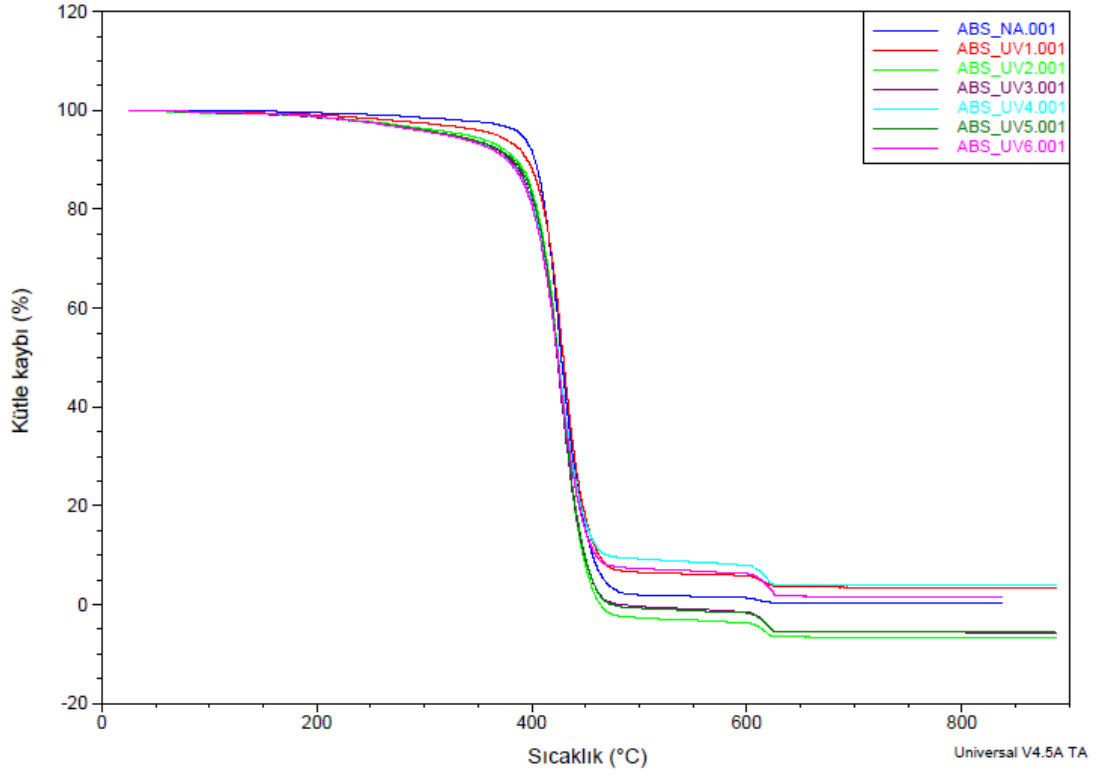


(a)

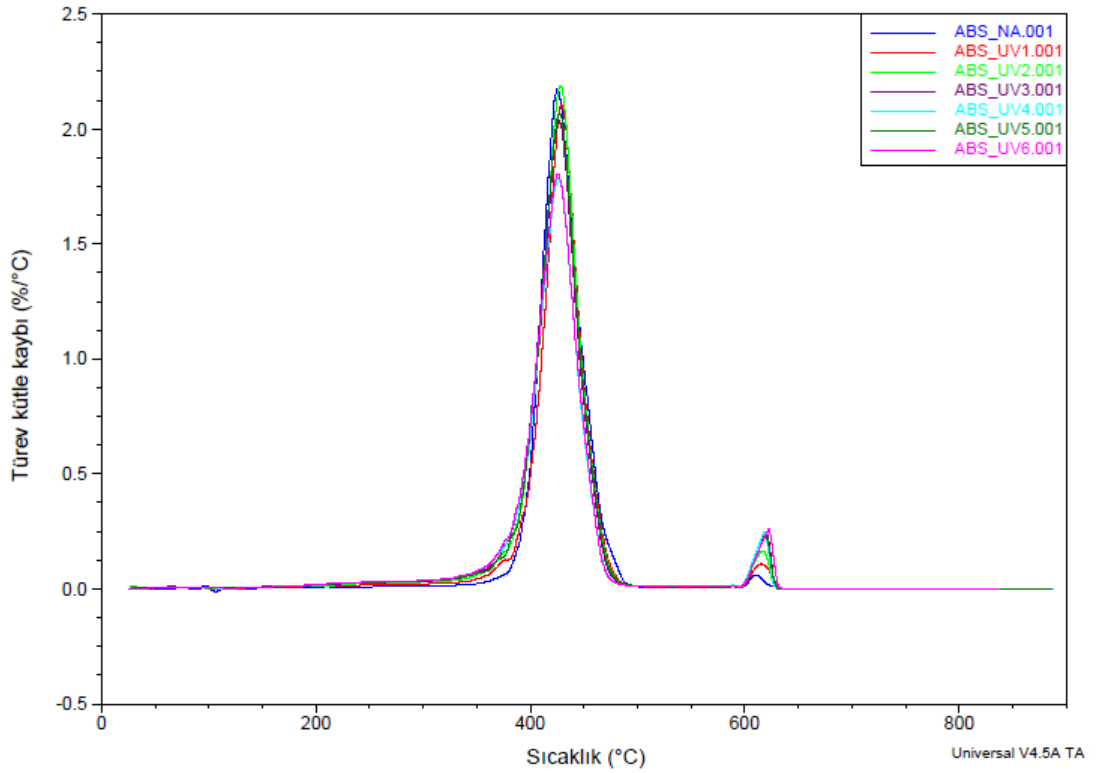


(b)

Şekil 3.39 : ABS numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramları (a) Kütle kaybı-sıcaklık (b) Türev kütle kaybı-sıcaklık.



(a)



(b)

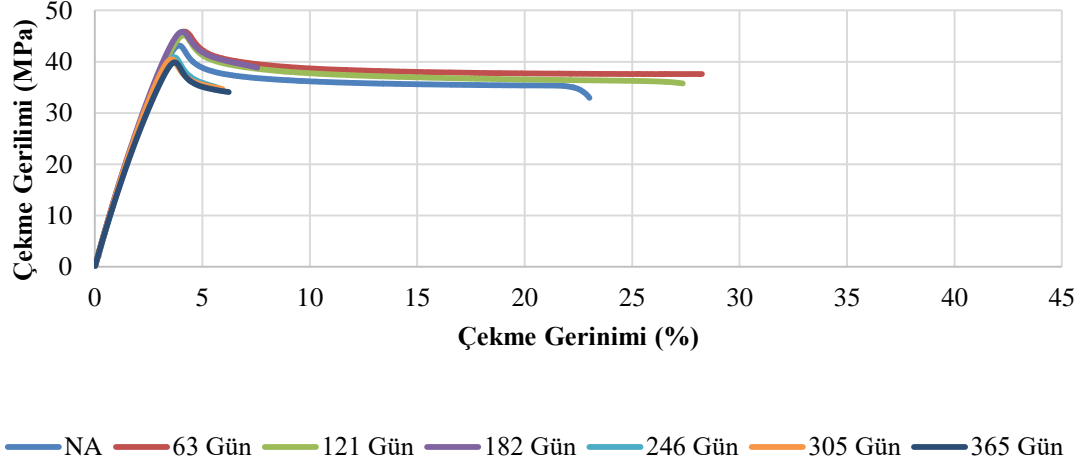
Şekil 3.40 : ABS numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma TGA termogramları (a) Kütle kaybı-sıcaklık (b) Türev kütle kaybı-sıcaklık.

3.3 Yaşlandırma Yöntemlerinin Mukavemet Özellikleri Üzerine Etkileri

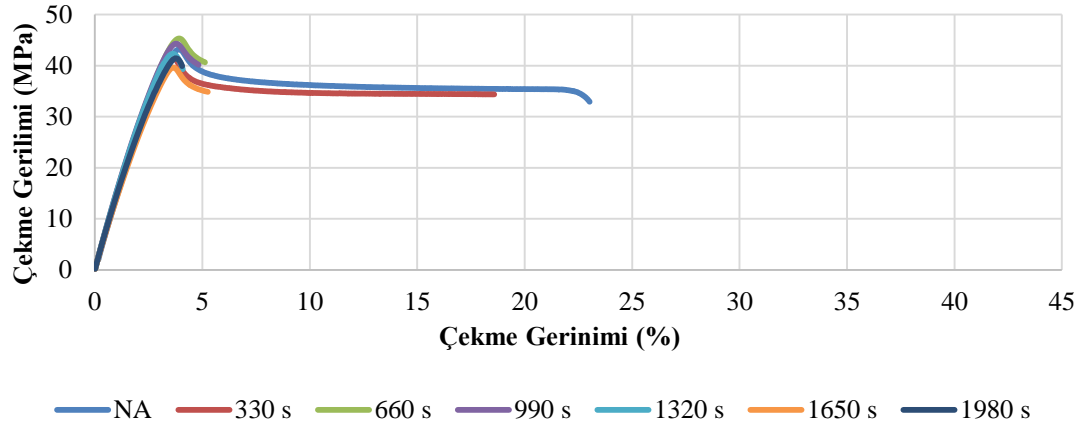
Tüm PMMA numunelerinin çekme gerilimi değerlerinin SNK testine (Çizelge 3.14) göre, tüm numuneler 6 gruba ayrılmaktadır. D3, D1, D2, UV4, W1 ve W2 numunelerinin çekme gerilimi değerleri, yaşlandırılmamış (NA) numunenin çekme geriliminden sırasıyla daha büyük değerlerdir. NA numunesi grup 2, 3, 4 ve 5'e dahil edilmiştir, çünkü bu gruplardaki yaşlandırma sürelerinin PMMA'nın çekme gerilimi üzerinde hiçbir etkisi olmamıştır. D1 ve D3 yaşlandırma işlemi PMMA'nın çekme gerilimini arttırırken, UV3 oldukça azaltmıştır. W1, W3 ve W2 yaşlandırma süresinin etkisi %95 güven aralığında ihmal edilebilir. D4, D6, UV2, W5, D5, W6, UV1, W4, UV5 ve UV6'nın yaşlandırma süreci, çekme gerilimini azalan yönde düşük, UV4 ve D2 ise çekme gerilimini artma yönünde düşük bir şekilde etkilemiştir.

Çizelge 3.14 : Tüm PMMA numunelerinin çekme gerilimi değerlerinin (MPa) çoklu karşılaştırmalı SNK test sonuçları.

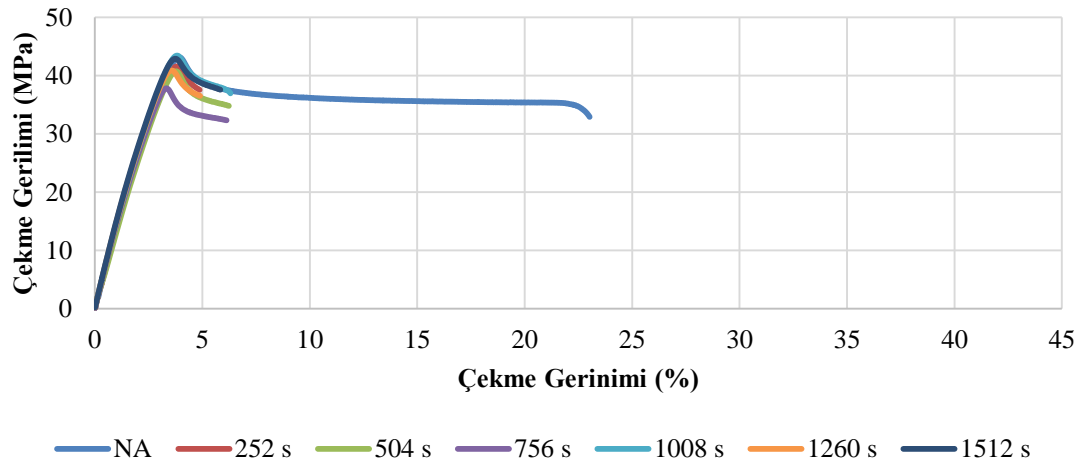
Yaşlandırma Metotları	Altküme					
	1	2	3	4	5	6
UV3	38,00					
D4	40,00	40,00				
D6	40,00	40,00				
UV2	40,40	40,40				
W5	40,40	40,40				
D5	40,60	40,60				
W6	40,80	40,80	40,80			
UV1	41,20	41,20	41,20			
W4	41,20	41,20	41,20			
UV5	41,60	41,60	41,60			
UV6	41,60	41,60	41,60			
W3		42,20	42,20	42,20		
NA		42,60	42,60	42,60	42,60	
W2		42,60	42,60	42,60	42,60	
W1		43,60	43,60	43,60	43,60	43,60
UV4			44,40	44,40	44,40	44,40
D2				45,20	45,20	45,20
D1					45,80	45,80
D3						46,20
Anlamlılık	0,064	0,094	0,054	0,008	0,058	0,146



Şekil 3.41 : PMMA numunesi doğal yaşlandırma çekme gerilim-gerinim eğrileri.



Şekil 3.42 : PMMA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma çekme gerilim-gerinim eğrileri.



Şekil 3.43 : PMMA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma çekme gerilim-gerinim eğrileri.

SNK testi, PMMA çekme geriniminin 3 gruba ayrıldığını göstermektedir (Çizelge 3.15). D1 ve D2 numunelerinin çekme gerinimi değerleri, yaşlandırılmamış (NA) numunenin çekme geriniminden sırasıyla daha yüksektir. Ancak %95 güven düzeyinde D1, D2 ve NA arasında fark yoktur. W1 yaşlandırma işlemi, çekme gerinimi azaltmasına rağmen, PMMA'nın çekme gerinimi üzerinde de %95 güven aralığında hiçbir etkisi olmamıştır. Diğer yaşlandırma süreleri, PMMA'nın çekme gerinimi üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Yaşlandırma yöntemlerinin PMMA'nın çekme gerilimi ve gerinim özellikleri üzerindeki etkileri de Şekil 3.41-3.43'den görülebilir. Çekme gerinimindeki büyük azalma ve çekme gerilimindeki küçük değişiklikler, gerilim-gerinim eğrilerinde açıkça görülmektedir. UV floresan lambalı ve ksenon ark lambalı hızlandırılmış yaşlandırma ve doğal yaşlandırma durumunda, çekme gerinimindeki büyük düşüş, sırasıyla 252 saat, 660 saat ve 182 gün sonra meydana gelmiştir.

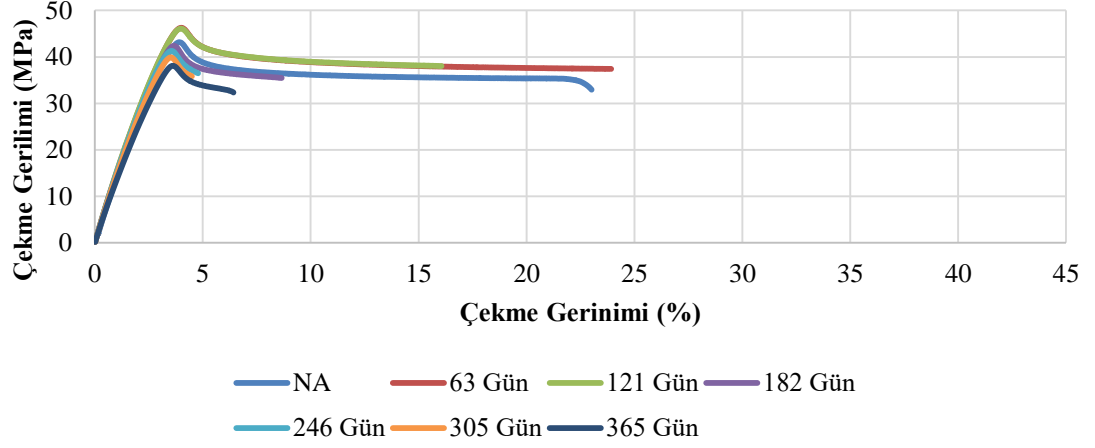
Çizelge 3.15 : Tüm PMMA numunelerinin çekme gerinimi değerlerinin (%) çoklu karşılaştırmalı SNK test sonuçları.

Yaşlandırma Metotları	Altküme		
	1	2	3
W4	4,259		
W6	4,726		
W3	4,822		
UV1	4,874		
UV5	4,894		
W2	5,121		
W5	5,254		
D4	5,752		
UV6	5,832		
D5	5,932		
D6	6,099		
UV2	6,231		
UV3	6,291		
UV4	6,614		
D3	7,554		
W1		18,581	
NA		23,103	23,103
D2			27,350
D1			28,246
Anlamlılık	0,993	0,082	0,117

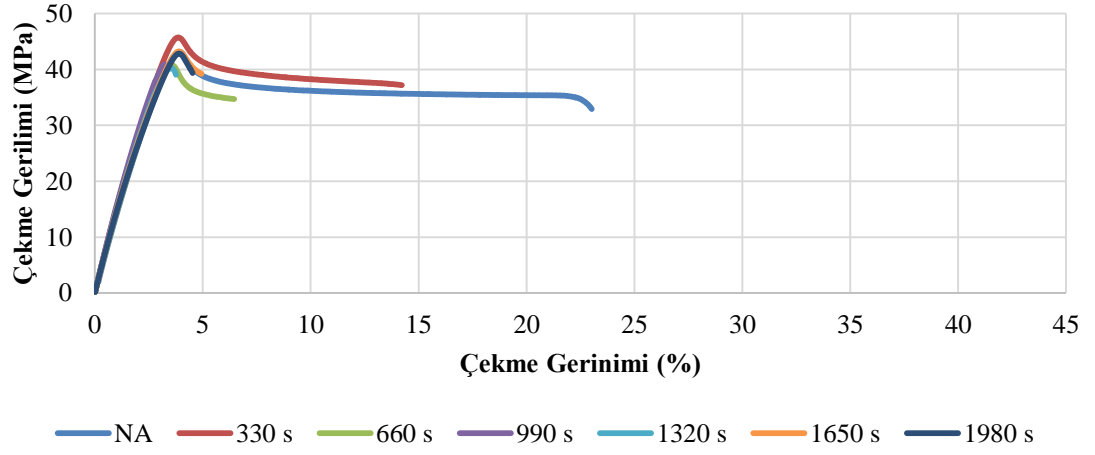
ABS+ASA numunelerinin çekme gerilimi değerlerinin SNK testine (Çizelge 3.16) göre tüm numuneler 2 gruba ayrılmaktadır. D2, W1, D1, W6 ve D3 numunelerinin çekme gerilimi değerleri, sırasıyla, yaşlandırılmamış (NA) numunenin çekme geriliminden daha yüksektir. W6, D3 ve NA numuneleri her iki grupta da yer alırken, D2, W1, D1 numuneleri en yüksek çekme gerilimi değerlerini içeren 2. grupta yer almıştır. D6, UV1, UV4 ve UV2'nin çekme gerilimi değerleri, sırasıyla, yaşlandırılmamış numunenin çekme geriliminden daha düşük olup, en düşük gerilim değerlerini içeren 1. grupta yer almaktadır. Geri kalan numunelerin çekme gerilimi, yaşlandırılmamış numunenin çekme geriliminden daha düşüktür ve hem grup 1'de hem de grup 2'de yer almaktadır. D2, W1, D1, W6 ve D3 yaşlandırma işlemleri ABS+ASA polimerinin çekme gerilimi değerlerini artırırken, diğer yaşlandırma işlemleri çekme gerilimini düşürmektedir. SNK test sonuçları ayrıca UV6, W4, D4, D5, UV3, UV5, W3, W2, W5, D3 ve W6 yaşlandırma işlemlerinin ABS+ASA'nın çekme gerilimine %95 güven aralığında bir etkisinin olmadığını göstermiştir.

Çizelge 3.16 : Tüm ABS+ASA numunelerinin çekme gerilimi değerlerinin (MPa) çoklu karşılaştırmalı SNK test sonuçları.

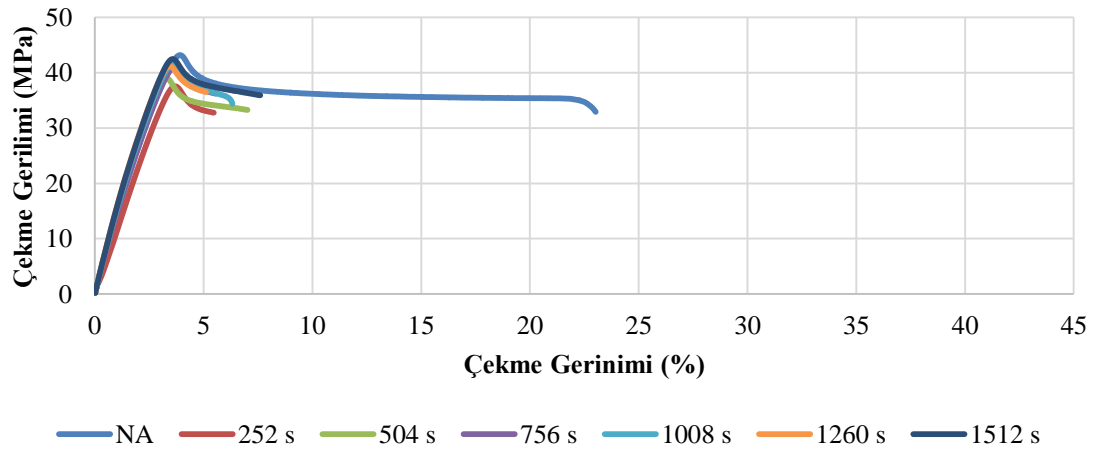
Yaşlandırma Metotları	Altküme	
	1	2
D6	38,60	
UV1	38,80	
UV4	39,20	
UV2	39,60	
UV6	40,00	40,00
W4	40,40	40,40
D4	40,60	40,60
D5	40,60	40,60
UV3	40,60	40,60
UV5	40,80	40,80
W3	41,20	41,20
W2	41,40	41,40
W5	41,80	41,80
NA	42,60	42,60
D3	42,80	42,80
W6	43,00	43,00
D1		44,20
W1		44,20
D2		44,40
Anlamlılık	0,057	0,052



Şekil 3.44 : ABS+ASA numunesi doğal yaşlandırma çekme gerilim-gerinim eğrileri.



Şekil 3.45 : ABS+ASA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma çekme gerilim-gerinim eğrileri.



Şekil 3.46 : ABS+ASA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma çekme gerilim-gerinim eğrileri.

SNK testi, ABS+ASA çekme gerinimi değerlerinin 3 gruba ayrıldığını göstermektedir (Çizelge 3.17). Sadece D1 numunesinin çekme gerinimi değeri, yaşlandırılmamış (NA) numunenin çekme geriniminden daha yüksektir. Her ikisi de en yüksek değerleri içeren aynı grupta yer almaktadır. D2 ve W1'in çekme gerinimi değerleri, yaşlandırılmamış numunenin çekme geriniminden sırasıyla daha düşüktür ve orta değerlere sahip grup 2'de yer almaktadır. Geri kalan numunelerin çekme gerinimi değerleri, yaşlandırılmamış numunenin çekme geriniminden daha düşük olup, en düşük değerleri içeren grup 3'te yer almaktadır. D1 yaşlandırma işlemi ABS+ASA polimerinin çekme gerinimi artırırken, orta etkiye sahip D2 ve W1 numuneleri dışında geri kalan yaşlandırma işlemleri çekme gerinimini önemli ölçüde azaltmıştır. SNK test sonuçları ayrıca D1 yaşlandırma işleminin ABS+ASA'nın çekme gerilimine %95 güven aralığında bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Yaşlandırma yöntemlerinin ABS+ASA'nın çekme gerilimi ve gerinim özellikleri üzerindeki etkileri de Şekil 3.44-3.46'dan görülebilir. Çekme gerinimindeki büyük azalma ve çekme gerilimindeki küçük değişiklikler, gerilim-gerinim eğrilerinde açıkça görülmektedir. UV floresan lambalı ve ksenon ark lambalı hızlandırılmış yaşlandırma ve doğal yaşlandırma durumunda, çekme gerilmesindeki büyük düşüş sırasıyla 252 saat, 660 saat ve 182 gün sonra meydana gelmiştir.

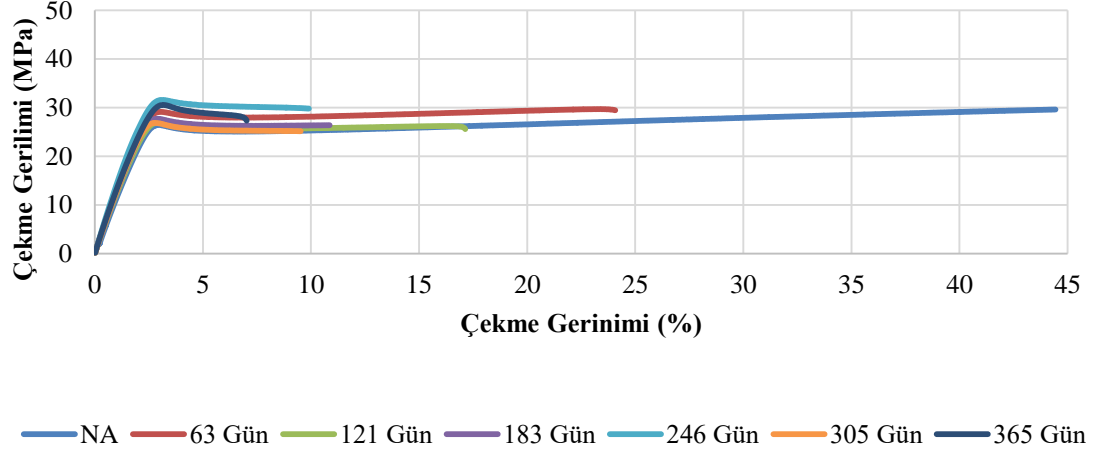
Çizelge 3.17 : Tüm ABS+ASA numunelerinin çekme gerinimi değerlerinin (%) çoklu karşılaştırmalı SNK test sonuçları.

Yaşlandırma metotları	Altküme		
	1	2	3
W3	3,793		
W4	3,994		
D5	4,488		
W6	4,599		
D4	4,779		
W5	4,938		
UV5	5,111		
UV1	5,455		
UV3	5,556		
D6	6,421		
W2	6,445		
UV4	6,584		
UV2	7,014		
UV6	7,602		
D3	8,652		
W1		14,222	
D2		16,065	
NA			23,103
D1			23,923
Anlamlılık	0,408	0,333	0,666

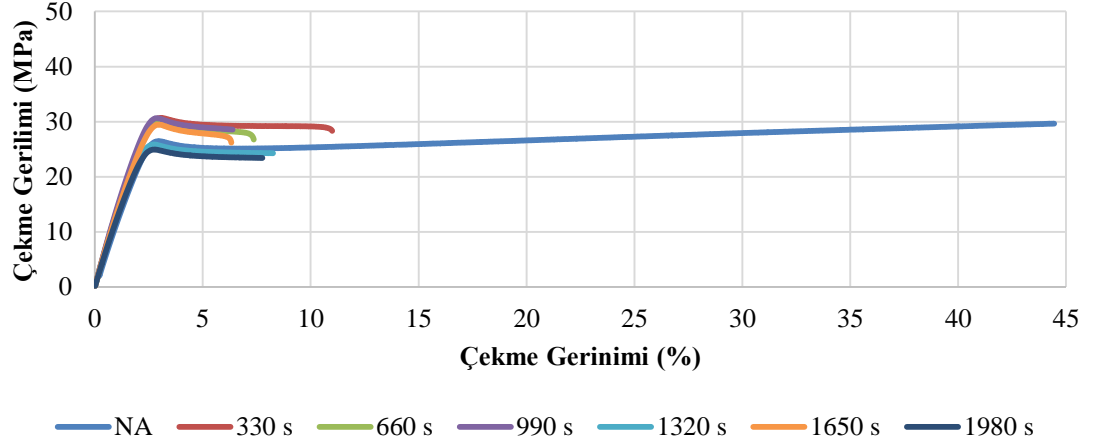
ABS numunelerinin çekme gerilimi değerlerinin SNK testine (Çizelge 3.18) göre, tüm numuneler bir grupta yer almaktadır. Tüm yaşlandırma süreleri, %95 güven aralığında ABS'nin çekme gerilimini etkilememektedir. D2 hariç tüm yaşlandırılmış numunelerin çekme gerilimi, yaşlandırılmamış (NA) numunenin çekme geriliminden daha yüksektir. D2 yaşlandırma işlemi ABS polimerinin çekme gerilimini azaltırken, kalan tüm yaşlandırma işlemleri çekme gerilimini arttırmıştır.

Çizelge 3.18 : Tüm ABS numunelerinin çekme gerilimi değerlerinin (MPa) çoklu karşılaştırmalı SNK test sonuçları.

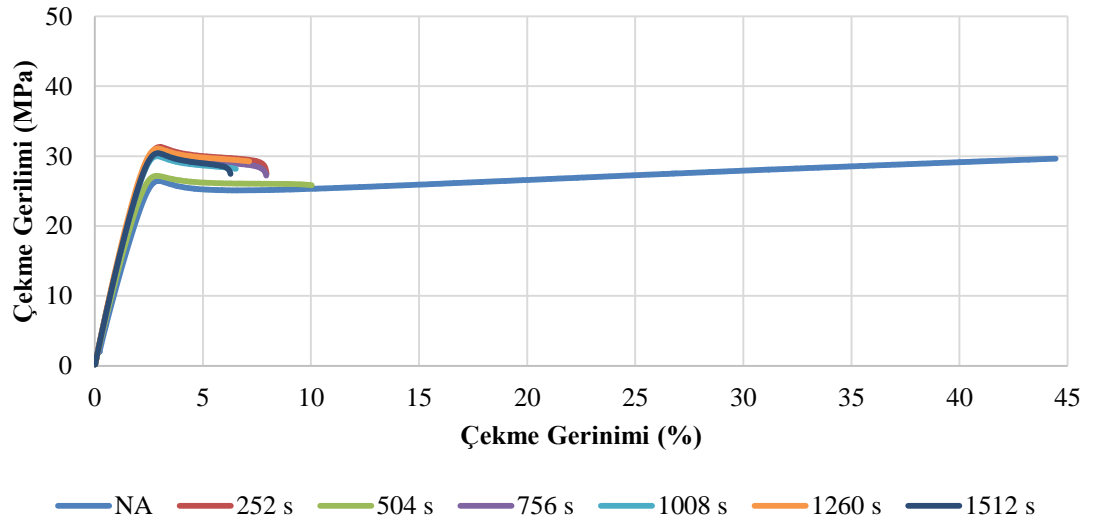
Yaşlandırma Metotları	Altküme
	1
D2	27,20
NA	27,31
W4	27,60
UV2	28,20
W6	28,40
W5	28,60
D1	29,20
UV6	29,40
D5	29,60
UV1	29,60
D3	29,80
D4	29,80
UV3	29,80
W2	30,00
UV4	30,40
UV5	30,40
D6	30,80
W1	31,00
W3	31,20
Anlamlılık	0,234



Şekil 3.47 : ABS numunesi doğal yaşlandırma çekme gerilim-gerinim eğrileri.



Şekil 3.48 : ABS numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma çekme gerilim-gerinim eğrileri.



Şekil 3.49 : ABS numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma çekme gerilim-gerinim eğrileri.

SNK testi, ABS çekme geriniminin 5 gruba ayrıldığını göstermektedir (Çizelge 3.19). Tüm yaşlandırma yöntemleri, polimerin çekme gerinimini azaltmıştır. Tüm yaşlandırma süreleri, ABS polimerinin çekme gerinimi üzerinde %95 güven aralığında etki göstermiştir. D1 ve D2 yaşlandırma işlemlerinin etkisi orta düzeyde iken, diğer yaşlandırma işlemleri polimerin gerinimini büyük ölçüde etkilemiştir. UV6, W3, W5, UV4 ve D2 ve D1 hariç diğer tüm yaşlandırma işlemlerinin etkisi %95 güven aralığında aynı kalmıştır. Yaşlandırma yöntemlerinin ABS'nin çekme gerilimi ve gerinim özellikleri üzerindeki etkisi de Şekil 3.47-3.49'dan görülebilir. Çekme gerinimindeki büyük azalma ve çekme gerilimindeki küçük değişiklikler, gerilim-gerinim eğrilerinde açıkça görülmektedir. UV floresan lambalı ve ksenon ark lambalı hızlandırılmış yaşlandırma ve doğal yaşlandırma durumunda, çekme gerilmesindeki büyük düşüş sırasıyla 252 saat, 330 saat ve 63 gün sonra meydana gelmiştir.

Çizelge 3.19 : Tüm ABS numunelerinin çekme gerinimi değerlerinin (%) çoklu karşılaştırmalı SNK test sonuçları.

Yaşlandırma Metotları	Altküme				
	1	2	3	4	5
UV6	6,335				
W3	6,385				
W5	6,497				
UV4	6,524				
D6	7,020	7,020			
UV5	7,145	7,145			
W6	7,765	7,765			
W2	7,980	7,980			
UV3	7,998	7,998			
W4	8,257	8,257			
UV1	8,401	8,401			
D5	9,523	9,523			
D4	9,718	9,718			
UV2	10,031	10,031			
D3	10,858	10,858			
W1		11,809			
D2			17,207		
D1				24,075	
NA					44,395
Anlamlılık	0,188	0,090	1,000	1,000	1,000

3.4 Yaşlandırma Yöntemlerinin Parlaklık (Gloss) Özellikleri Üzerine Etkileri

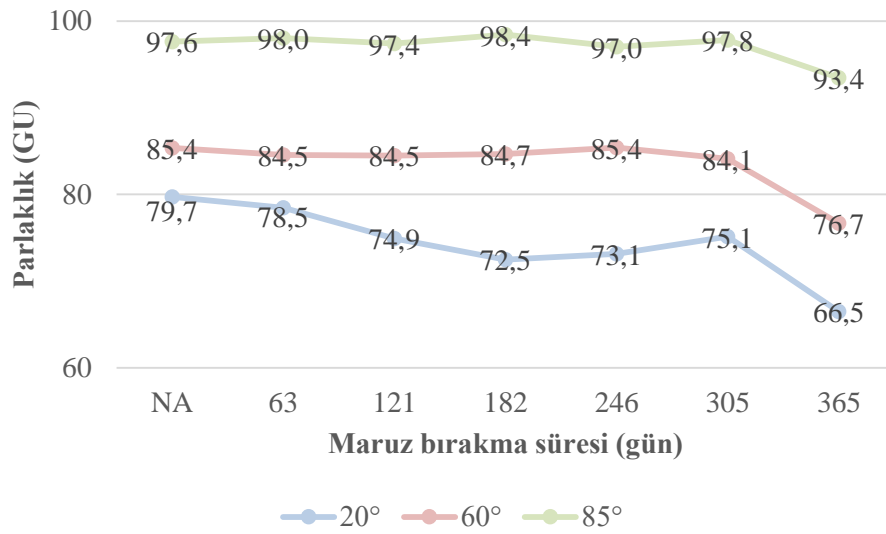
Polimer malzemelerin yüzey parlaklığı, malzemenin maruz kaldığı yaşlandırma koşullarında değişen fiziksel görünüm özelliklerinden biridir. Parlaklık, öncelikle malzemenin doğasına ve yüzey düzgünlüğüne göre belirlenir. Pürüzsüzlük sadece ürün bileşiminden değil, üretim sürecinden de etkilenir. Parlaklık ölçer aynasal (speküler) yansımayı ölçer. Polarize olmayan beyaz ışık, bir yoğunlaştırıcı mercekle tarafından kaynak merceğinin odak düzleminde bulunan bir alan açıklığı üzerine konsantre edilir. Yüzeyden yansıyan ışın daha sonra alıcı mercekle tarafından toplanır. Işının yoğunluğu daha sonra bir fotodedektör ile ölçülür [12]. Parlaklık, EN ISO 2813 metoduna göre bir parlaklık ölçer (glossmetre) kullanılarak geliş açıları olan 20°, 60° veya 85° geometrilerinden birine veya tümüne göre ölçüm yapılarak gerçekleştirilebilmektedir. Ölçüm için kullanılacak geometrinin belirlenmesi, 60° geometrisi ile yapılan ölçüm sonucuna göre belirlenir. 60° geometri yöntemi, tüm kaplamalar için kullanılabilir. Çok parlak veya mat yüzeyler için 20° veya 85° geometri daha uygun olabilir. 60° geometri ile ölçüm yapıldığında, elde edilen parlaklık değeri yaklaşık 70 GU'dan (parlaklık birimi) daha yüksek olması halinde yüzey çok parlak olarak kabul edilir ve bu nedenle 20° geometri yönteminin daha uygun olacağı belirtilmiştir. 60° geometri ile ölçüm yapıldığında 10 GU'dan daha düşük parlaklık değerleri veren yüzeyler mat yüzey kabul edildiğinden 85° geometri yönteminin uygulamasının daha uygun olacağı belirtilmiştir. Dış ortam koşullarına maruz kalan yüzeylerde öncesi ve sonrası karşılaştırmalar için 60° geometrisi ölçüm yapılması temel bir kural olarak uygulanmaktadır [77]. Çalışmada farklı parlaklık değerine sahip yüzeylerdeki ölçüm geometrilerine bağlı farkların ortaya konması amacıyla her üç geometriye göre ölçüm yapılmıştır.

Doğal ortamda ve laboratuvar ortamında cihazlarda yapılan hızlı yaşlandırmalar sonrasında elde edilen numunelerde glossmetre cihazı ile 20°, 60° ve 85° geometride yapılan ölçümler numune ve yaşlandırma metodu bazında grafiklerde ayrıntılı olarak verilmiştir (Şekil 3.50-3.58).

Farklı yaşlandırma koşullarına maruz kalan ve genel olarak parlaklığı yüksek olan plastik malzemelerin (PMMA ve ABS+ASA) 60° geometrideki parlaklık değerleri ölçümlerinin 20° ve 85° geometrideki ölçümlerinin arasında kaldığı görülmüştür. En düşük parlaklık değeri (gloss unit) 20° geometride, en yüksek ise 85° geometrideki ölçümlerde elde edilmiştir. Bu sonuçlar farklı ölçüm geometrilerindeki verilerin

birbirleri ile kıyaslanamayacağını göstermektedir. Daha mat olan yüzelerde ise standardında da öngördüğü gibi daha büyük açıda ölçümlerin yapılması parlaklık değişimindeki anlamlılığı kuvvetlendirmektedir. Yaşlandırmaya maruz kalmamış mat ve desenli yüzeye sahip ABS numunesinin 60° geometrideki ölçümü zaten 10 GU'dan düşük çıkmıştır. 20° geometrideki ölçümlerde anlamlı bir değişim görülmez iken, 60° ve özellikle 85° geometrideki ölçümlerde yaşlandırmanın etkisi daha net bir şekilde gözlemlenebilmiştir.

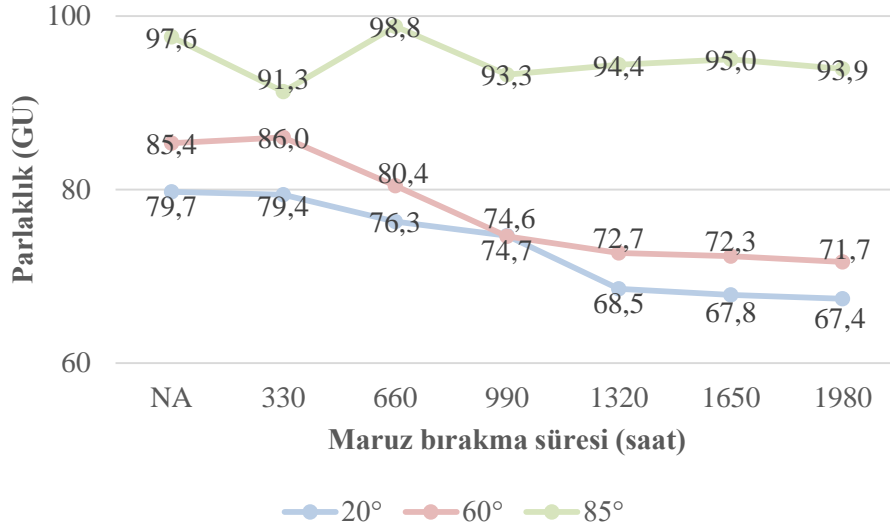
PMMA malzemesi parlak bir yüzeye sahip olup dış ortam doğal yaşlandırmada 60° ve 85° geometrilerindeki ölçümlerde 305. güne (D5) kadar yaşlandırmanın etkisi görülmez iken 20° geometrideki ölçümlerde ilk 63 günlük (D1) yaşlandırma sonrası parlaklık değerinin düştüğü, 182. günden (D3) sonra kısmi bir artış olduğu ancak 305. günden sonra ise hızlı bir düşüşe geçtiği görülmüştür. Bu hızlı düşüş 60° ve 85° geometrilerindeki ölçümlerde de fark edilir düzeyde olmuştur. 60° geometri ölçümü esas alındığında başlangıca nazaran 365 gün (D6) sonrasında 8,7 GU düşme görülmüştür (Şekil 3.50).



Şekil 3.50 : PMMA numunesi doğal yaşlandırma 20°, 60° ve 85° geometrilerindeki parlaklık değerleri.

Ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmada 60° ve 20° geometrilerindeki ölçümlerde 660. saatte (W2) başlamıştır. 85° geometride ise parlaklık değerinde ilk düşme 330. saatte (W1) görülmüş fakat 660. saatte (W2) tekrar yükselmiş ve takip eden sürelerde bu maksimum değerden düşme şeklinde görülmüştür. 60° geometri

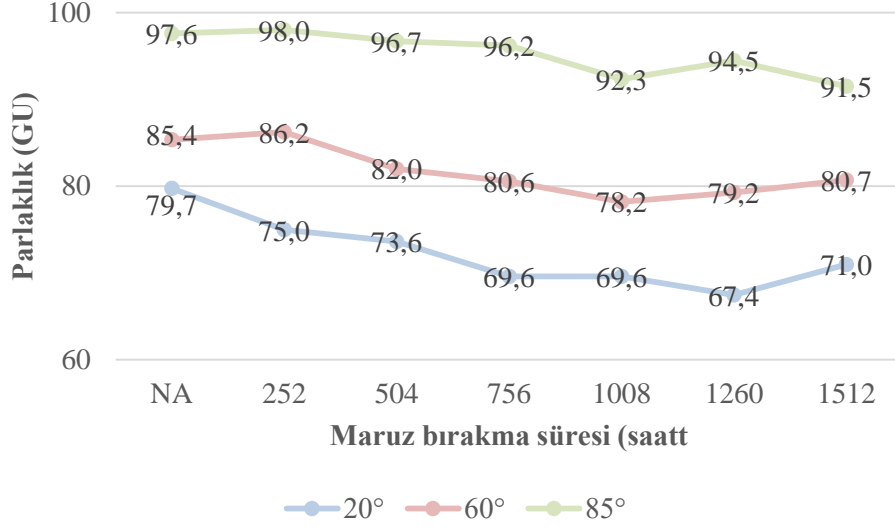
ölçümü esas alındığında başlangıca nazaran 1980. saat (W6) sonrasında 13,7 GU düşme görülmüştür (Şekil 3.51).



Şekil 3.51 : PMMA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma 20°, 60° ve 85° geometrilerindeki parlaklık değerleri.

Ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmada 60° ve 85° geometrilerindeki ölçümlerde 252. Saate (UV1) kadar yaşlandırmanın etkisi görülmez iken, 20° geometrideki ölçümlerde bu etki parlaklık değerinin kısmi olarak düşmesi şeklinde görülmüştür. 252. saatten (UV1) sonra her üç ölçüm geometrisinde de parlaklık düşüşü görülmesine karşın değişim en bariz 20° geometrideki ölçümlerde görülmüştür. 60° geometri ölçümü esas alındığında başlangıca nazaran 1512. saat (UV6) sonrasında 4,7 GU düşme görülmüştür (Şekil 3.52). Bu veriler PMMA'nın parlaklık değişiminin 60° ve 20° geometrilerinde ölçülmesi gerektiğini, hassas değişimlerin ise 20° geometrisinde görüleceğini göstermiştir.

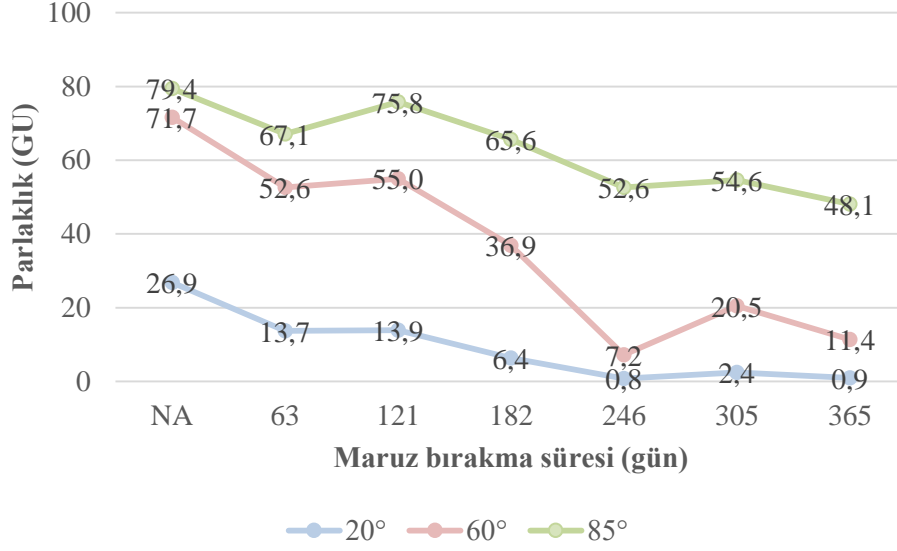
PMMA numunelerinde, 20° geometrisindeki ölçüm sonuçlarına göre dış ortam koşullarındaki 182 günlük (D3) yaşlandırma seviyesine ksenon ark lamba ile yaşlandırmada 1320 saatte (W4), ultraviyole lamba ile yaşlandırmada ise 1008 saatte (UV4) ulaşıldığı görülmüştür (Şekil 3.50-3.52).



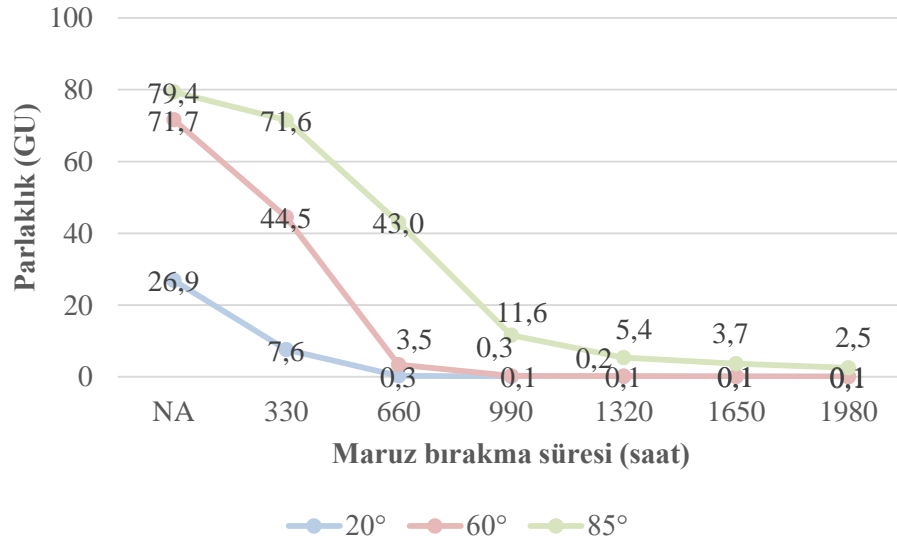
Şekil 3.52 : PMMA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma 20°, 60° ve 85° geometrilerindeki parlaklık değerleri.

ABS+ASA malzemesi orta parlaklıkta düz bir yüzeye sahip olduğundan dış ortam yaşlandırma sonrasında 60° geometrisindeki ölçüm sonuçları yaşlanmanın etkisini daha belirgin bir şekilde göstermiştir. 20° geometrisindeki ölçüm sonuçları anlamlı bir değişim ifade etmez iken, 85° ve 60° geometrisindeki ölçüm sonuçları yaşlandırma prosesinin etkisini daha hassas bir şekilde göstermiştir. 60° geometrideki ölçüm sonuçları, 85° geometrideki ölçüm sonuçlarının aksine yaşlandırma etkisini daha belirgin bir şekilde ortaya koymuştur. Tüm yaşlandırma süreçlerinde malzemenin parlaklığında azalma olduğu görülmüştür. 85° ve 20° geometrilerinde parlaklık değişimindeki farklılık düşük olurken, 60° geometrisindeki ölçümde parlaklık seviyesindeki değişim daha bariz bir şekilde görülmüştür. ABS+ASA malzemesinin parlaklığı 20° geometrisinde çok düşük değerde ölçülürken, 85° ve 60° geometrisindeki yüksek ölçülmüştür. 60° geometri ölçümü esas alındığında başlangıca nazaran 365 gün (D6) sonrasında 60,3 GU düşme görülmüştür (Şekil 3.53).

Ksenon ark lambalı hızlandırılmış yaşlandırma sonrası 60° ve 20° geometrilerindeki ölçümlerde 660. saatten (W2) sonra parlaklığın tamamen gitmiş olduğu, 85° geometrisinde ise bu sürenin 990. saat (W3) sonrasında olduğu görülmüştür. 60° geometri ölçümü esas alındığında başlangıca nazaran 1980. saat (W6) sonrasında 71,6 GU düşme görülmüştür (Şekil 3.54). Dış ortam yaşlandırmaya göre bu yaşlandırma metodu daha yıkıcı olmuştur.

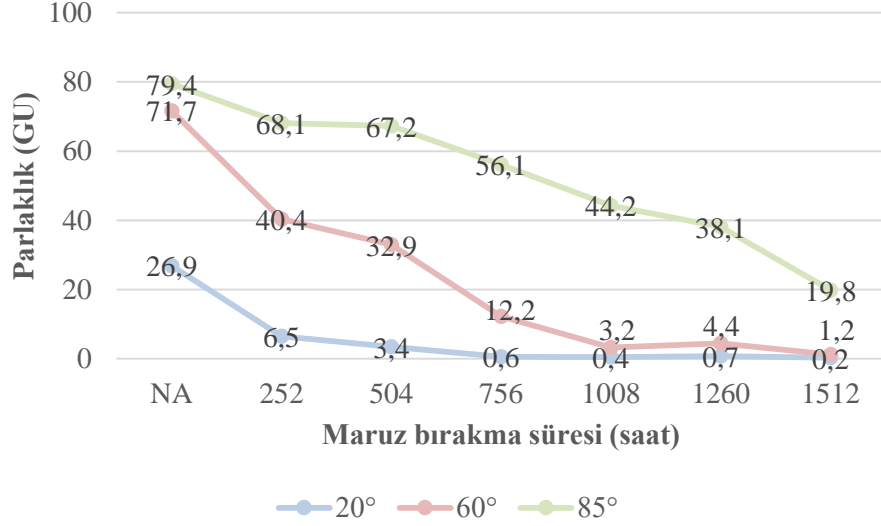


Şekil 3.53 : ABS+ASA numunesi doğal yaşlandırma 20°, 60° ve 85° geometrilerindeki parlaklık değerleri.



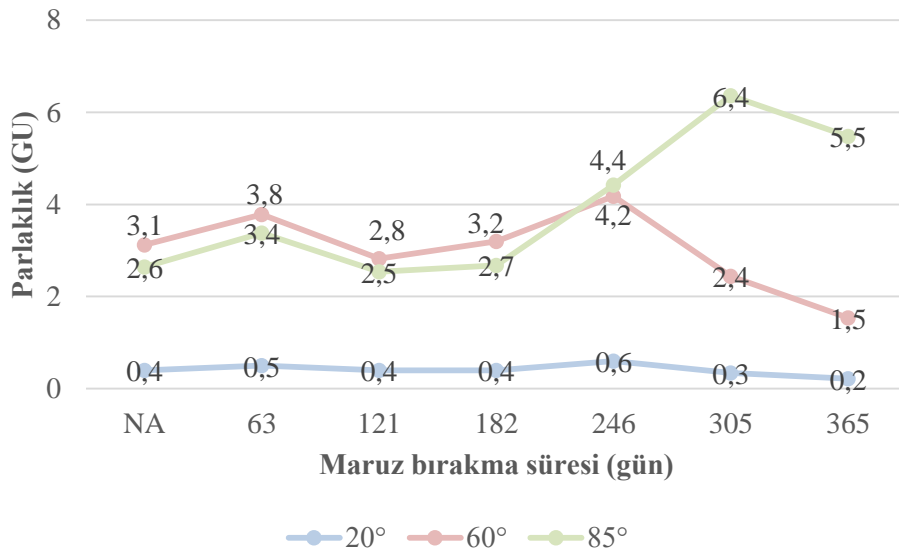
Şekil 3.54 : ABS+ASA numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma 20°, 60° ve 85° geometrilerindeki parlaklık değerleri.

UV yaşlandırma metodundaki parlaklık azalması davranışı dış ortamda yaşlandırmaya benzemektedir. 85° ve 20° geometrilerindeki ölçümlerde parlaklık azalması daha az iken 60° geometrisinde daha fazla olmuştur. 60° geometri ölçümü esas alındığında başlangıca nazaran 1512. saat (UV6) sonrasında 70,5 GU düşme görülmüştür (Şekil 3.55).



Şekil 3.55 : ABS+ASA numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma 20°, 60° ve 85° geometrilerindeki parlaklık değerleri.

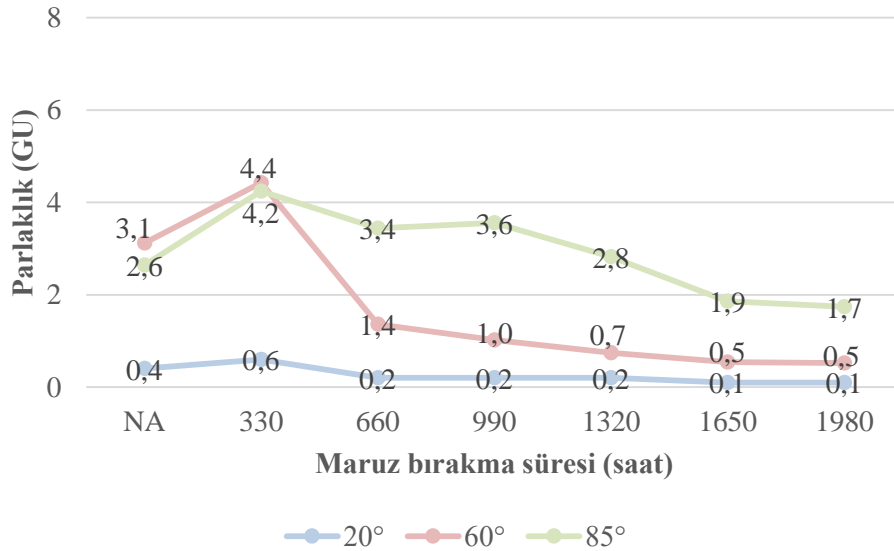
ABS+ASA numunelerinde, 60° geometrisindeki ölçüme göre 246 günlük (D4) dış ortam yaşlandırma seviyesine ksenon ark lambalı yaşlandırma metodunda 660. Saatte (W2) ve ultraviyole lamba ile yaşlandırma metodunda 756. saatte (UV3) ulaşılmıştır. ABS malzemesi mat ve desenli bir yüzeye sahip olup dış ortam yaşlandırma sonrası 20° geometrideki yaşlandırma süresince parlaklıkta bir değişim görülmez iken, 60° ve 85° geometrilerindeki ölçümlerde 63. güne (D1) kadar parlaklığın arttığı, sonrasında 121. güne (D2) kadar düştüğü sonrasında ise 246. güne (D4) (60° geometrideki) ve 305. güne (D5) (85° geometrideki) kadar arttığı ve bu süreden sonra ise hızlı bir düşüş olduğu görülmüştür (Şekil 3.56).



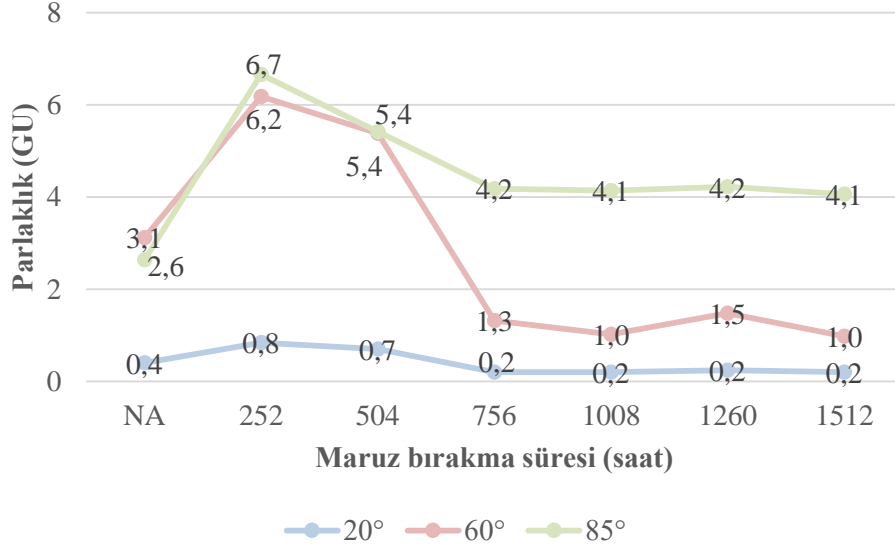
Şekil 3.56 : ABS numunesi doğal yaşlandırma 20°, 60° ve 85° geometrilerindeki parlaklık değerleri.

Parlaklık değeri çok düşük olduğundan bu dalgalanmaların malzeme yüzeyindeki değişimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yaşlandırma süresi arttıkça malzeme yüzeyindeki tekstürelilik de değiştiğinden ışık yansıtma karakteri değişeceğinden ölçüm sonuçlarının tutarlılığını değiştirmektedir. Parlaklık ölçüm metodu ışık yansıtma prensibine göre ölçüldüğünden yüzey tekstüre değişiminden etkilenmektedir. Benzer sonuç ksenon ark lambalı ve ultraviyole lambalı yaşlandırma metotlarında da görülmüştür. Her iki metot yaşlandırma sonrasında da dış ortam yaşlandırmada olduğu gibi 20° geometrideki yaşlandırma süresince parlaklıkta bir değişim görülmez iken, 60° ve 85° geometrilerindeki ölçümlerde yaşlandırmanın ilk periyotunda parlaklığın arttığı sonrasında ise düştüğü görülmüştür. Bu düşüş 60° geometrisinde daha fazla olurken 85° geometrisinde daha az olmuştur.

ABS numunelerinde, 60° geometri ölçümü esas alındığında başlangıca nazaran doğal ortam yaşlandırmada 365 gün (D6) sonrasında 1,6 GU, ksenon ark lambalı yaşlandırmada 1980. saat (W6) sonrasında 2,6 GU ve ultraviyole lambalı yaşlandırmada 1512. saat (UV6) sonrasında 2,1 GU düşme görülmüştür. 60° geometrisindeki ölçüme göre dış ortam yaşlandırmadaki 365 gündeki (D6) parlaklık düşüşüne ksenon ark lambalı metotta 660. saatte (W2) ve ultraviyole lambalı metotta ise 756. saatte (UV3) ulaşılmıştır (Şekil 3.56-58).



Şekil 3.57 : ABS numunesi ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma 20°, 60° ve 85° geometrilerindeki parlaklık değerleri.



Şekil 3.58 : ABS numunesi ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma 20°, 60° ve 85° geometrilerindeki parlaklık değerleri.

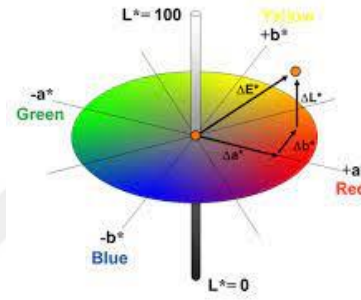
3.5 Yaşlandırma Yöntemlerinin Renk Özellikleri Üzerine Etkileri

Polimer malzemelerin yaşlandırmaya maruz bırakılmalarında en belirgin görünüm özelliği, renklerinde meydana gelen değişimlerdir. Bir rengin değerlendirilmesi için bir renk, bir ışık kaynağı ve bir gözlemci gereklidir. Işık kaynağı, günışığı veya herhangi bir lamba gibi fiziksel bir ışık kaynağıdır (illuminant). Görünür ışık, 380 – 750 nm arasındaki dalga boylarındaki elektromanyetik radyasyon ile ilgilidir. Renk ölçümlerinde kullanılan ışıklayıcılar (spektrofotometrelerde veya gözle değerlendirmelerin yapıldığı renk değerlendirme kabinlerinde), görünür bölgede farklı dalga boylarında farklı enerji seviyelerinde görünür ışık yayan kaynaklardır. Bu kaynaklar, International Commission on Illumination (CIE) tarafından standartlaştırılmış olup; A (akkor), C (ortalama günışığı), D65 (öğlen gün ışığı), F2 (soğuk beyaz floresan) ışıklayıcılar olarak adlandırılmıştır.

Nesne gelen ışıkla etkileşir, ışığı emebilir, geçirebilir veya yansıtabilir. Yansıma aynasal (specular) veya dağınık (diffused) olabilir. Dağınık yansıma, gelen ışığın çok çeşitli yönlerde yansıtıldığı yerdir. Yansıyan veya iletilen ışığın miktarı ölçülebilir.

Gözlemci normalde insan gözüdür ve göz kırmızı, yeşil ve maviye duyarlı koni adı verilen ışık sensörlerine sahiptir. Işıklılık (luminosity), gözün ışığın çeşitli dalga boylarına karşı görelî duyarlılığıdır. Cihazla renk ölçümlerinde kullanılan standart gözlemci, ortalama insan gözünün kırmızı, yeşil ve mavi ışığa duyarlılığını ölçmek

için deneysel olarak türetilmiştir. CIE, 1931’de gözlemci açısı 2° ve 1964’te ise 10° ’dir. CIELAB 1976 renk uzayı Şekil 3.59’da yer almaktadır. Cihazla renk ölçümlerinde gözü koni kısmını simüle eden CIE tristimulus XYZ renk skalası kullanılır. Z mavi koniyi, X kırmızı koniyi ve Y yeşil koniyi simüle etmektedir. Bu XYZ renk skalasını kullanarak matematiksel olarak hesaplanan farklı tristimulus değerleri (Hunter L,a,b ve CIE $L^*a^*b^*$) bulunmaktadır. Sayısal renk farkı olarak ifade edilen Delta E (ΔE) ise, renk koordinat sistemlerinde iki renk arasındaki mesafeyi temsil eden bir sayıdır [96].



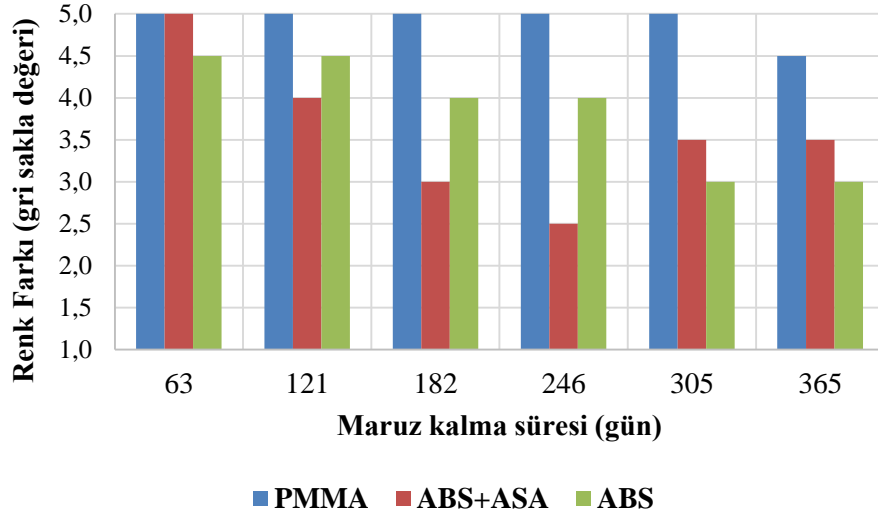
Şekil 3.59 : CIELAB 1976 renk uzayı [97].

Çalışmada renk farkı değerlendirmesi için iki farklı yöntem kullanılmıştır. İlk yöntem yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş numunelerin, serinin yaşlandırmaya maruz kalmamış numunesi ile ISO 105-A02 standardına göre renk farkı gri skalası kullanılarak gözle renk farkı tespitidir. İkinci yöntem ise, ISO 105-A05 standardına göre numunelerin aynı şekilde hazırlanarak bir spektrofotometre ile CIELAB renk uzayına göre ölçülmesine istinaden $L^*a^*b^*$ değerlerinin elde edilerek renk farkının tespitidir.

PMMA, ABS+ASA ve ABS numunelerinin tüm yaşlandırma işlemleri sonunda ISO 105-A02 ve ISO 105-A05 standartlarına göre, sırasıyla, gri skala ile gözle renk farkı ve spektrofotometre cihazı ile ölçülerek elde edilen renk farkı değerlendirmesine ait tüm veriler, EK C’de verilmiştir.

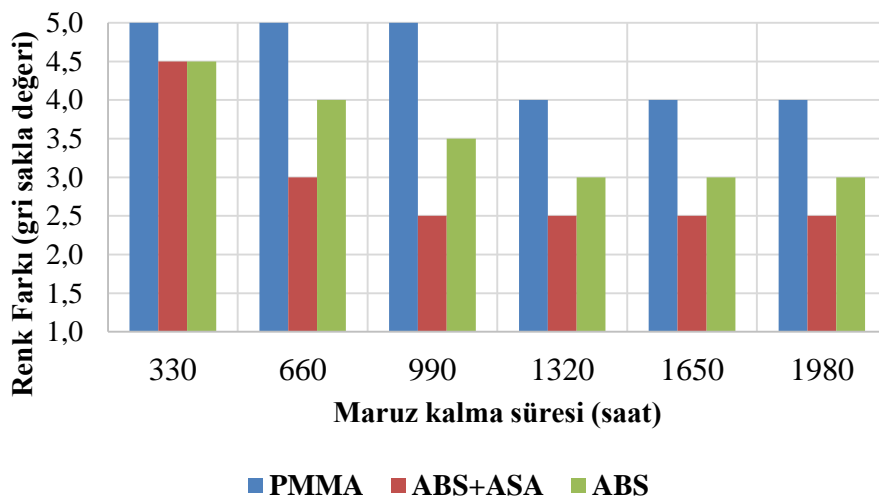
Sonuçların değerlendirmesi yaşlandırma metodu bazında yapılmıştır. İlk seri renk değişim değerleri, doğal yaşlanmaya maruz bırakılan PMMA, ABS+ASA ve ABS numunelerinin, sırasıyla, ksenon ark lamba ve ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmanın ISO 105-A02 standardına göre gri skala ile değerlendirilmesinden elde edilmiştir (Şekil 3.60-62). ABS içeren numuneler, bu çalışmada en agresif etkilenen numunelerdir ve bu sonuç literatürle uyumludur. ABS, yapısında bütadien monomeri

içerdiğinden, bozunma, doymamış grup içeren bütadien monomerinin C-H molekülleri arasındaki düşük bağ enerjisi nedeniyle kolayca oluşmaktadır.



Şekil 3.60 : Doğal ortam yaşlandırma sonrasında PMMA, ABS+ASA ve ABS numunelerinin ISO 105-A02 standardına göre gri skala ile renk farkı değerleri.

Literatürde oksijen varlığında uzun dalga boyunda ışınlamaya maruz kalan ABS'nin sarılığının, SAN makro fazındaki stiren grubunun, bütadien bileşeninin oksidasyonu sırasında oluşan radikal türleri tarafından indüklenen fotooksidasyon reaksiyonlarından kaynaklandığı ileri sürülmektedir. Bu işlem nedeniyle, birçok yüksek düzeyde absorblayıcı ürün (alfa beta doymamış ketonlar gibi) oluşur ve bunlar ABS'nin renk bozulmasından sorumludur [15].

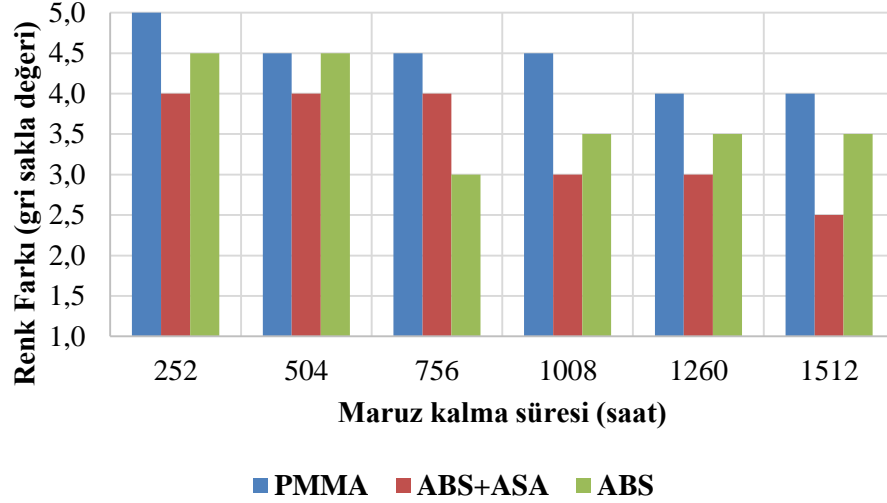


Şekil 3.61 : Ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma sonrasında PMMA, ABS+ASA ve ABS numunelerinin ISO 105-A02 standardına göre gri skala ile renk farkı değerleri.

ASA'dan stiren monomeri nedeniyle aromatik yan grup içermesi ve ABS'den bütadien monomeri içermesi nedeniyle, ABS+ASA numunelerinin, renk değişim değerlerinde önemli bir azalma görülmüştür [14, 98, 99, 100, 101]. Literatüre göre, polistirenin yüksek sıcaklıklarda işlenmesi sırasında oluşan aromatik keton grubu, UV ışığı ile polimerde peroksit üretilmesinden sorumludur [26, 27, 102]. PMMA polimeri aromatik gruplar, üçüncül karbon yapısı ve moleküllerin bozulmasına neden olan doymamış gruplar içermediğinden, PMMA numuneleri maksimum 1 derecelik bir düşüşle en iyi sonuçları göstermiştir. Bu durum, literatürde belirtildiği gibi aromatik, doymamış ve üçüncül karbon grubunda bulunan C-H bağları arasındaki düşük bağ enerjisinin renk değişimine neden olmasına bağlanabilir [14].

Doğal yaşlandırma koşullarında 63. Güne kadar ABS hariç diğer iki numunede herhangi bir renk değişimi meydana gelmemiştir. ABS'deki renk değişimi ise farkedilebilir bir seviyede oluşmamıştır (Şekil 3.60). PMMA numunesinde 305. güne kadar herhangi bir renk değişimi olmazken 365. gün sonunda farkedilebilir bir derecede olmayan renk değişimi oluşmuştur. 365. gün sonunda en büyük renk değişimi ABS malzemesinde olmuş (yoğun renk değişimi), ABS+ASA numunesinde ise, farkedilebilir bir renk değişimi oluşmuştur. ABS+ASA malzemesinde 246.gün sonunda çok yoğun renk değişimi olmasına karşın devam eden yaşlandırma süresi boyunca renk değişimi, azalmaya başlamıştır. Renk farkı 2,5 değerinden 3,5 değerine yükselmiştir. Bunun sebebinin ise, devam eden yaşlandırma sürecinde yüzeyde oluşan bozunma atıklarının UV ışın etkisiyle dekompoze olup yüzeyden uzaklaşması olduğu belirlenmiştir ve literatürde benzer tespitler yapılmıştır [103].

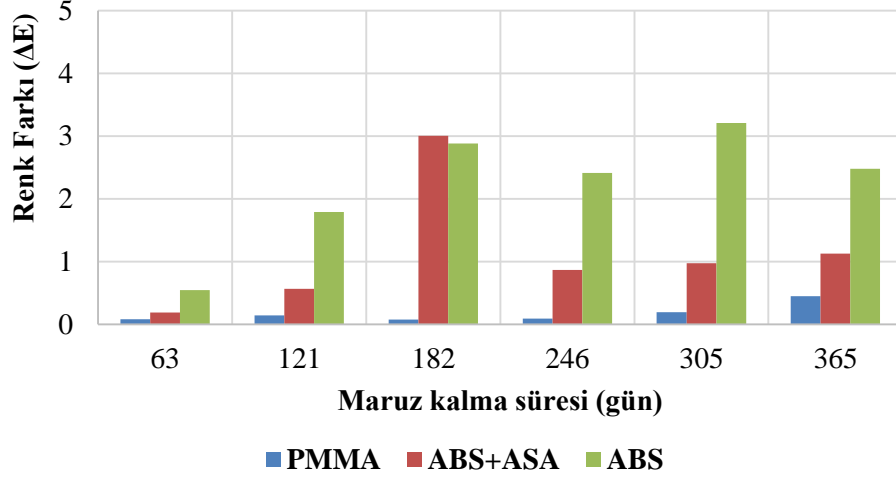
Ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmada 990. saate kadar PMMA'da renk değişimi gözlenmezken ABS+ASA ve ABS malzemelerinde ilk periyot olan 330.saatte bile hafif renk değişimi oluşmuştur. İlerleyen yaşlandırma sürecinde, ABS+ASA ve ABS numunelerindeki renk farkı farkedilebilir ve şiddetli hale gelmiştir. En yüksek renk farkı, ABS+ASA malzemesinde oluşmuştur. ABS+ASA ve ABS numunelerindeki renk farkı seviyesi yaşlandırma süresine bağlı olarak artmıştır. 1980. saatte PMMA'da 1320. saatte oluşan renk farkı korunmuş ve orta bir renk değişimi gözlenmiştir. 1980. saatte hem ABS+ASA hem ABS numunelerinde şiddetli renk değişimleri oluşmuştur. 1980. saatteki yaşlandırma sonrası renk değişimi ABS+ASA numunesinde kabul edilemez seviyede (2,5) oluşmuştur (Şekil 3.61).



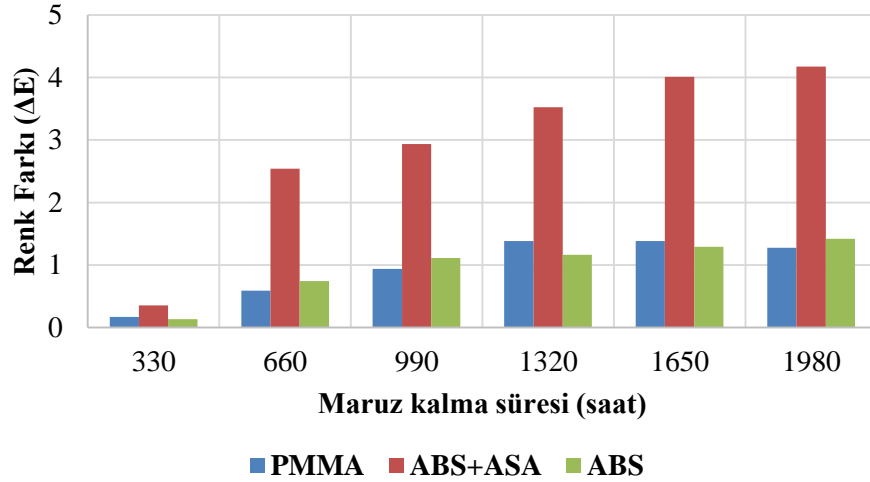
Şekil 3.62 : Ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma sonrasında PMMA, ABS+ASA ve ABS numunelerinin ISO 105-A02 standardına göre gri skala ile renk farkı değerleri.

Ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmada ilk periyot olan 252. saate kadar PMMA’da bir renk değişimi gözlenmezken, ABS+ASA numunesinde farkedilebilir derecede olmak üzere her iki malzemedeki de renk değişimi görülmüştür. PMMA’da en büyük renk değişimi bu yaşlandırma metodunda oluşmuştur. ABS+ASA ve ABS numunelerindeki yaşlanma davranışı, ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma davranışına benzer olduğu görülmüştür. Bu yaşlandırma metodundaki en büyük renk değişimi ABS+ASA’da görülmüştür. ABS numunesi daha kısa sürede büyük renk değişimi göstermesine rağmen (756. saat), yaşlandırma sürecinin devam etmesi ile ABS numunesindeki renk farkı kısmen iyileşmeye başlamış fakat ABS+ASA numunesindeki renk farkı yaşlandırma süresi ile doğru orantılı olarak artmıştır. ABS numunesinin renk değişimindeki iyileşme, yine yüzey kirliliğinin UV ışınlarının etkisi ile dekompoze olup ortamdan uzaklaşmasına bağlanabileceği gibi pürüzlü olan ABS yüzeyinin tekstüreliliğindeki değişimin de etkili olabileceği düşünülmektedir. Son periyot olan 1512. saat sonunda, PMMA’da orta bir renk değişimi görülürken ABS numunesinde kabul edilebilir bir renk değişimi, ABS+ASA numunesinde çok ciddi renk değişimi görülmüştür (Şekil 3.62) [99, 100, 101, 103, 104].

İkinci seri renk değişimi değer değişimi değerlendirmesi ISO 105-A05 standardına göre spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. Sonuçlar bar grafikleri olarak Şekil 3.63-3.65 arasında verilmiştir.

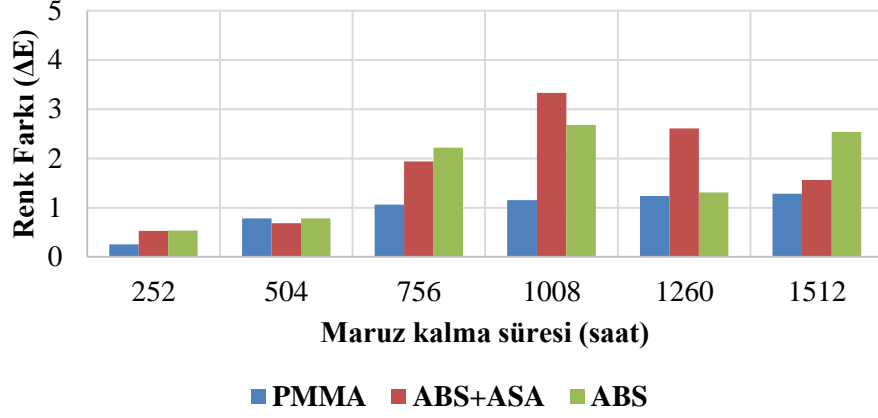


Şekil 3.63 : Doğal ortam yaşlandırma sonrasında PMMA, ABS+ASA ve ABS numunelerinin ISO 105-A05 standardına göre spektrofotometre ile renk farkı değerleri.



Şekil 3.64 : Ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma sonrasında PMMA, ABS+ASA ve ABS numunelerinin ISO 105-A05 standardına göre spektrofotometre ile renk farkı değerleri.

Gözle ve cihazla ölçülen sonuçlar arasında farklılıklar bulunduğu görülmüştür. Bu farklılığın kaynağı, yüzey dokusunun da renk ölçümünü etkileyen bir parametre olmasına rağmen, spektrofotometre ile ölçümde sadece renk değişiminin esas alınmasıdır. Bir spektrofotometre, rengi ölçmek için çok daha hassastır, ancak numune yüzeyi dokulu bir yapıya sahipse, sonuçlar değişebilir. Spektrofotometre ile ölçülen CIELAB renk farkı ile gri skala değerlendirmesi arasında bir ilişki vardır. Ancak bu ilişki sadece renk değişimi için geçerlidir. Yüzey yapısal farklılığında böyle bir ilişki geçerli değildir.



Şekil 3.65 : Ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma sonrasında PMMA, ABS+ASA ve ABS numunelerinin ISO 105-A05 standardına göre spektrofotometre ile renk farkı değerleri.

Çalışmada PMMA numuneleri parlak pürüzsüz yüzeylere sahiptir. ABS+ASA numuneleri pürüzsüz yüzeylere sahiptir ve ABS numuneleri dokulu yüzeylere sahiptir. Tüm numuneler siyah renktedir. Bu nedenle farklı yüzey düzgünlüğüne sahip numuneler için farklı gri skala değerleri ve dE değerleri elde edilmiştir. Bu durum korelasyon çalışmalarında da açıkça görülmektedir.

Doğal ortam yaşlandırma şartlarında spektrofotometre ile yapılan renk farkı değerlendirmesinde PMMA’da büyük bir renk farkının oluşmadığı, ancak 121. gün sonrası ABS numunesinde 182. gün sonrasında ise hem ABS hem de ABS+ASA numunelerinde büyük renk farkları oluşmuştur. Gri skala değerlendirmesine paralellik arz edecek şekilde 182. gün sonrasında ABS+ASA malzemesinde renk farkı azalmaya başlamıştır. ABS numunesinde ise yaşlandırma süresi ile doğru orantılı olarak renk değişimi artmıştır. Üçüncü periyot olan 182. gün sonrasında hem ABS hem de ABS+ASA numunelerinde kabul edilemez seviyede renk değişimi oluşmuşken son periyot olan 365. gün sonrasında PMMA ve ABS+ASA numunelerindeki renk değişimi kabul edilebilir seviyede kalmış, ABS numunesinde renk değişimi çok ciddi seviyede oluşmuştur. ABS+ASA polimerindeki 3.periyottan sonraki iyileşmenin sebebi, gri skala değerlendirmesindeki yorumla benzerlik arz etmektedir (Şekil 3.63). Ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma şartlarında ABS+ASA polimerindeki renk değişiminin çok yüksek seviyede olduğu ikinci periyot olan 660. saat ve sonrasındaki yaşlandırma sürecinde, yaşlandırma süresine bağlı olarak renk değişiminin arttığı, 5. periyot olan 1650. saatte çok ciddi renk değişiminin olduğu görülmüştür (Şekil 3.64). Bu yaşlandırma şartlarında PMMA ile ABS

malzemelerindeki renk değişimi benzer seviyede oluşmuştur. 660. saatte başlayan renk değişimi çok seviyede artarak 1980. saatte fark edilebilir renk değişim seviyesine ulaşmıştır. Ancak bu haliyle kabul edilebilir hafif bir renk değişimi davranışı sergilemiştir. Gri skala değerlendirmesi ile spektrofotometre değerlendirmesi arasındaki bu farkın malzeme yüzey özelliklerinden (parlaklıktaki değişim) kaynaklandığı dşnlmektedir.

Ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma şartlarında her üç numunede 3. periyot olan 504. saate kadar benzer renk değişimi gözlenmiştir. Bu periyottan sonra 5. periyot olan 1260. saate kadar PMMA'da düşük seviyede bir renk değişimi oluşurken ABS+ASA polimerinde şiddetli olmak üzere ABS+ASA ve ABS malzemelerinde renk değişimi yüksek seviyede oluşmuştur. 1260. saatten sonra ABS'deki renk değişimi azalmış ancak son periyot olan 1512. saatte en yüksek renk değişimi ABS malzemesinde oluşmuştur. Yaşlandırma sonrasında PMMA ve ABS+ASA malzemelerindeki renk değişimleri benzer kalmıştır. ABS+ASA malzemesindeki renk değişimi, 4. periyot olan 1008. saaten sonra azalmaya başlamış (şekil 3.65). ABS+ASA polimerinin gri skala değerlendirmesine göre farklılık göstermesi yine yüzey özelliklerindeki değişimle (parlaklık) açıklanabilmektedir.

3.6 Yaşlandırma Yöntemlerinin Korelasyonları

Mukavemet, uzama, parlaklık, gözle renk farkı ve cihazla renk farkı verilerinin ve en son tüm bu verilerin korelasyon analizi için öncelikle verilerin normal dağılım yapıp yapamadığını tespit etmek amacıyla normalite testi uygulanmıştır. IBM SPSS Statistics v.22 programından elde edilen normalite testi histogramları, Ek D'de verilmiştir. Normalite testi sonucuna göre uygulanan korelasyon yöntemi her bir test grubunda belirtilmiştir. Normalite ve korelasyon hipotezleri aşağıdaki gibidir;

Normalite hipotezi olarak;

H_0 : Veriler normal dağılım yapmamaktadır.

H_a : Veriler normal dağılım yapmaktadır.

Korelasyon hipotezi olarak;

H_0 : Veriler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki yoktur.

H_a : Veriler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki vardır.

3.6.1 Mukavemet ve uzama verilerinin korelasyon değerlendirmesi

Mukavemet verilerinin normalite testi izelge 3.20’de verilmiştir. Normalite test sonucuna göre, $p < 0,05$ olduğundan H_0 hipotezi kabul edileceğinden serinin normal dağılım yapmadığı sonucuna varılmıştır. Mukavemet verileri normal dağılım yapmadığı ve anlamlılık 0,05’ten küçük olduğu için yaşlandırma yöntemleri arasında bir korelasyon olup olmadığını belirlemek için parametrik olmayan iki kuyruklu Kendall testi yapılmıştır (izelge 3.21).

Doğal yaşlandırma ile hem ksenon ark lamba hem de ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmalar arasında mukavemet bazında kuvvetli bir korelasyon olmadığı grlmştir. Doğal yaşlandırma ile her iki hızlandırılmış yaşlandırma korelasyon katsayısı yaklaşık 0,5 seviyesinde kalmıştır. Bu veriler sonucunda mukavemet bazında doğal yaşlandırma ile hızlandırılmış yaşlandırmalar arasında uygun bir korelasyonun kurulamayacağı grlmştir. Benzer durum hızlandırılmış yaşlandırmalar arasında da grlmştir. Bu yaşlandırmalar arasında da bir korelasyonun olmadığı korelasyon katsayısından (0,4) anlaşılmıştır.

Çizelge 3.20 : Mukavemet verilerinin normalite testi.

Yaşlandırma metotları	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	İstatistik	SD	Anlamlılık	İstatistik	SD	Anlamlılık
D	0,169	90	0,000	0,899	90	0,000
W	0,213	90	0,000	0,838	90	0,000
UV	0,146	90	0,000	0,918	90	0,000

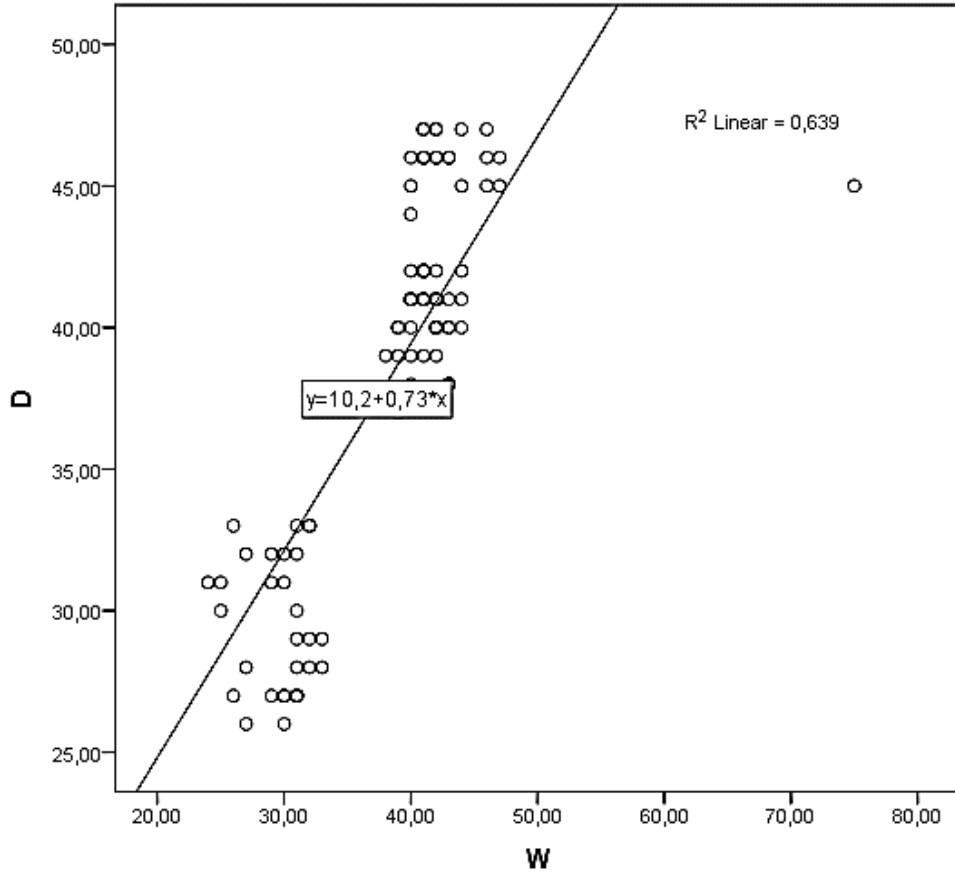
^a Lilliefors Anlamlılık Düzeltmesi.

Çizelge 3.21 : Mukavemet verilerinin korelasyonu.

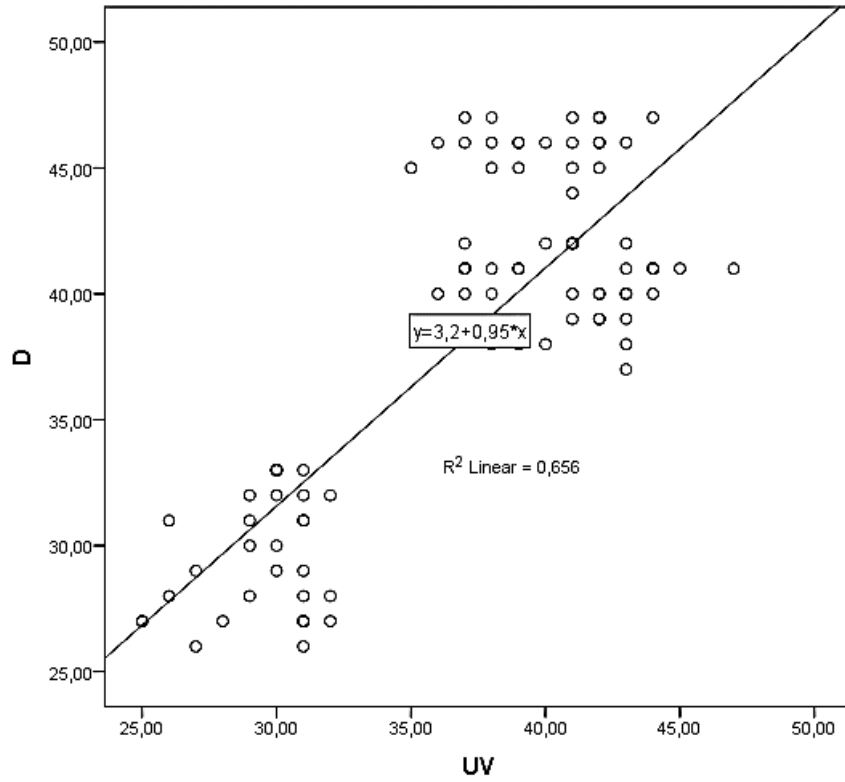
		D	W	UV	
Kendall's tau_b	D	Korelasyon Katsayısı	1,000	0,570**	0,445**
		2 kuyruklu anlamlılık seviyesi	.	0,000	0,000
		Numune sayısı	90	90	90
W	W	Korelasyon Katsayısı	0,570**	1,000	0,436**
		2 kuyruklu anlamlılık seviyesi	0,000	.	0,000
		Numune sayısı	90	90	90
UV	UV	Korelasyon Katsayısı	0,445**	0,436**	1,000
		2 kuyruklu anlamlılık seviyesi	0,000	0,000	.
		Numune sayısı	90	90	90

** Korelasyon 0,01 seviyesinde anlamlıdır (2 kuyruklu).

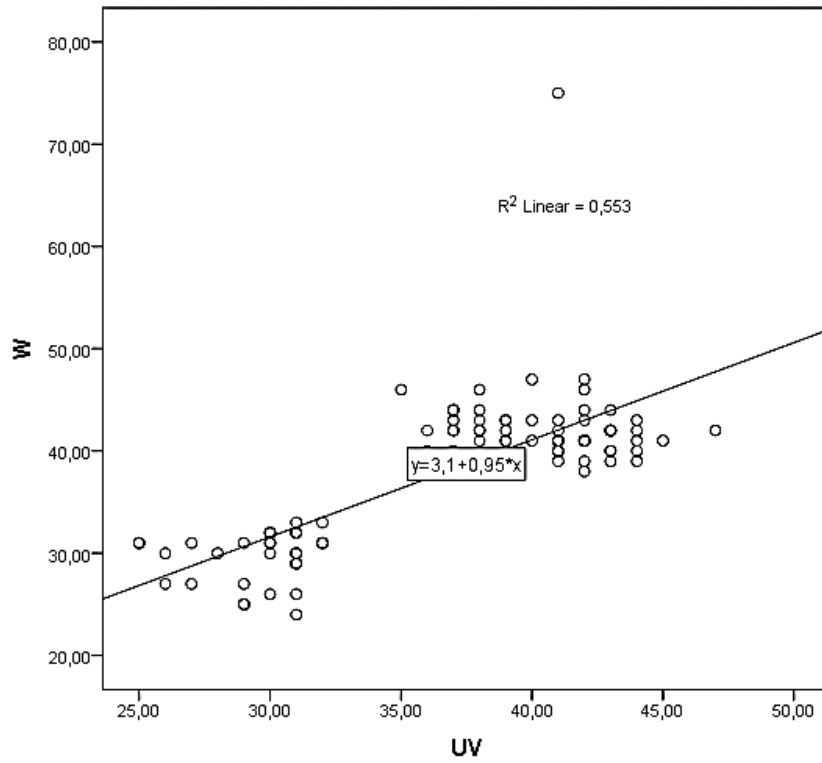
Yaşlandırma metotları birbirine bağımlı veriler olmamasına rağmen aralarında var olan düşük korelasyon ilişkisinden dolayı regresyon analizi yapılmıştır. Regresyon analizi sonucunda doğrusal regresyon eğrisinin bir denklem verecek şekilde oluştuğu ve R^2 değerinin düşük olmadığı görülmüştür. Bu ilişkiden dolayı söz konusu regresyon denkleminin metotlar arasında analiz sonuçlarının dönüştürülmesinde kullanılabileceği öngörülmüştür. Şekil 3.66-3.68 arasındaki şekillerde yer alan denklemler kullanılarak hızlandırılmış metotlardan biri ile yapılan yaşlanma seviyesi, diğer metotlarla yapılması halindeki yaşlanma sonucuna dönüştürülebilecektir.



Şekil 3.66 : Mukavemet değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.



Şekil 3.67 : Mukavemet değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.



Şekil 3.68 : Mukavemet değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.

Uzama verilerinin normalite testi Çizelge 3.22’de verilmiştir. Normalite test sonucuna göre, $p < 0,05$ olduğundan H_0 hipotezi kabul edileceğinden serinin normal dağılım yapmadığı sonucuna varılmıştır.

Uzama verileri normal dağılım yapmadığı ve anlamlılık 0,05’ten küçük olduğu için yaşlandırma yöntemleri arasında bir korelasyon olup olmadığını belirlemek için parametrik olmayan iki kuyruklu Kendall testi yapılmıştır (Çizelge 3.23).

Çizelge 3.22 : Uzama verilerinin normalite testi.

Yaşlandırma metotları	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	İstatistik	SD	Anlamlılık	İstatistik	SD	Anlamlılık
D	0,212	90	0,000	0,835	90	0,000
W	0,191	90	0,000	0,798	90	0,000
UV	0,097	90	0,035	0,961	90	0,008

^a Lilliefors Anlamlılık Düzeltmesi.

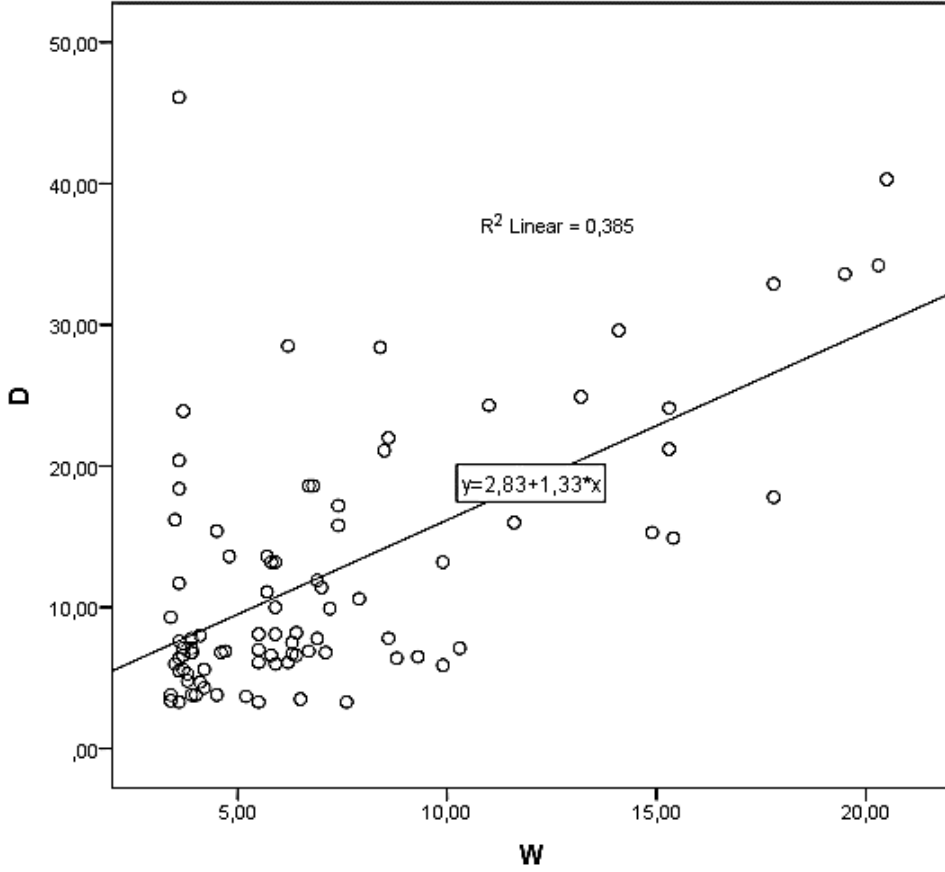
Çizelge 3.23 : Uzama verilerinin korelasyonu.

			D	W	UV
Kendall's tau_b	D	Korelasyon Katsayısı	1,000	0,364**	0,090
		2 kuyruklu anlamlılık seviyesi	.	0,000	0,217
		Numune sayısı	90	90	90
W	W	Korelasyon Katsayısı	0,364**	1,000	0,008
		2 kuyruklu anlamlılık seviyesi	0,000	.	0,908
		Numune sayısı	90	90	90
UV	UV	Korelasyon Katsayısı	0,090	0,008	1,000
		2 kuyruklu anlamlılık seviyesi	0,217	0,908	.
		Numune sayısı	90	90	90

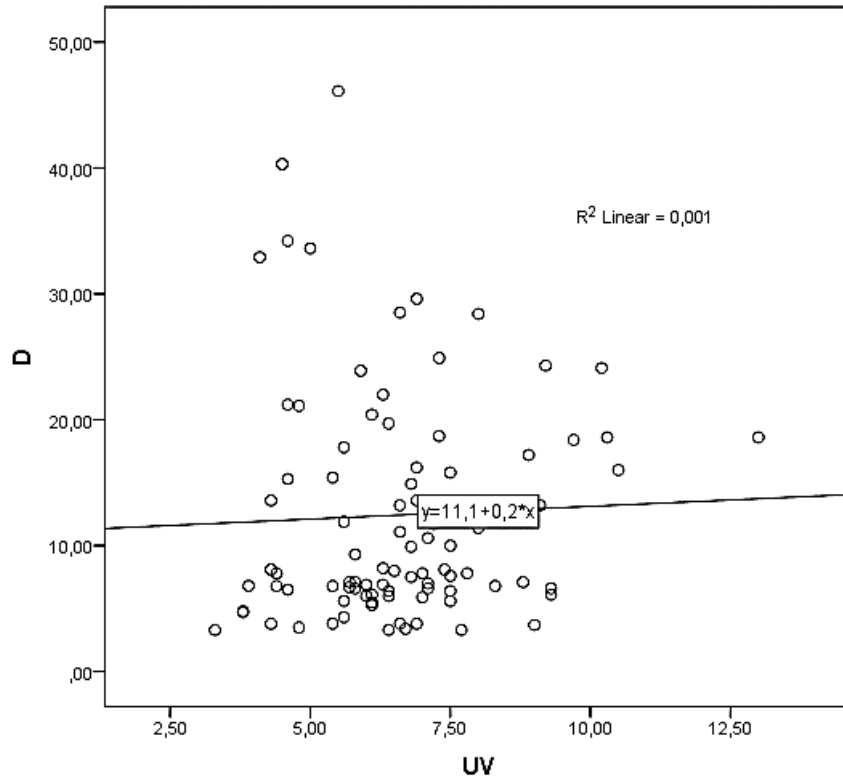
** Korelasyon 0,01 seviyesinde anlamlıdır (2 kuyruklu).

Doğal yaşlandırma ile hem ksenon ark lamba hem de ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmalar arasında uzama bazında çok düşük bir korelasyon olduğu görülmüştür. Doğal yaşlandırma ile hızlandırılmış yaşlandırmalar arasında korelasyon katsayısının çok düşük olduğu (0,36-W ve 0,09-UV) görülmüştür. Bu veriler sonucunda, uzama bazında doğal yaşlandırma ile hızlandırılmış yaşlandırmalar arasında uygun bir korelasyonun kurulamayacağı görülmüştür. Benzer durum hızlandırılmış yaşlandırmalar arasında da görülmüştür. Bu yaşlandırmalar arasında da bir korelasyonun olmadığı korelasyon katsayısından (0,08) anlaşılmıştır. Uzama bazındaki korelasyonun mukavemet bazındaki korelasyona nazaran daha zayıf olduğu tespit edilmiştir.

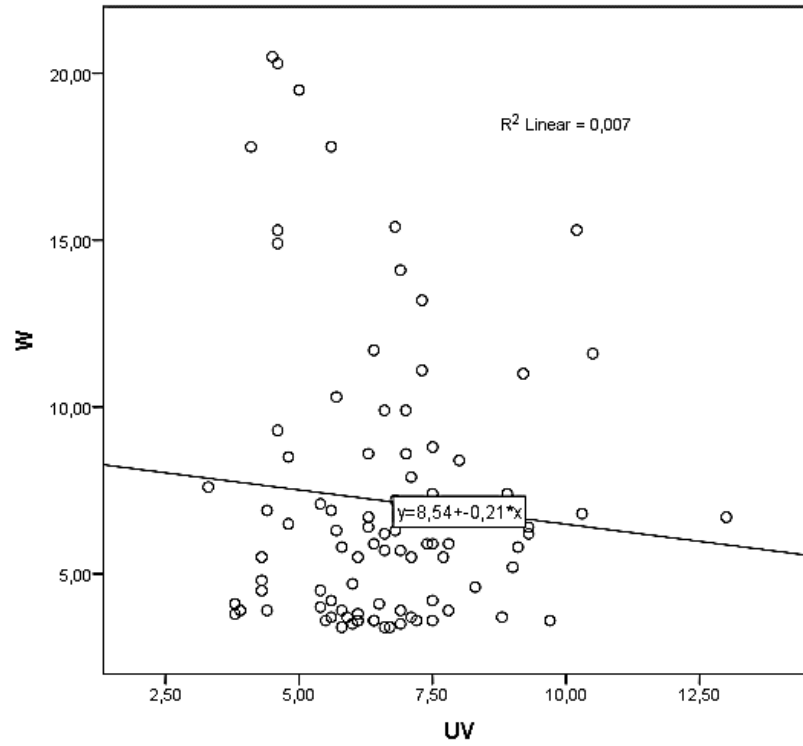
Yaşlandırma metotları birbirine bağımlı veriler olmamasına rağmen aralarındaki ilişkiyi görmek için regresyon analizi yapılmış ve aralarındaki ilişkinin çok zayıf olduğu görülmüştür. Doğal yaşlandırma ile ksenon ark lambalı hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki ilişkinin diğer yaşlandırmaların birbirleri ile olan ilişkisinden daha yüksektir. Dolayısıyla eğri tahminlemesinden elde edilen denklemin kullanılamayacağı anlaşılmıştır (Şekil 3.69-3.71).



Şekil 3.69 : Uzama değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.



Şekil 3.70 : Uzama değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.



Şekil 3.71 : Uzama değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.

3.6.2 Parlaklık verilerinin korelasyon değerlendirmesi

Parlaklık (60°) verilerinin normalite testi izelge 3.24'te verilmiştir. Normalite test sonucuna gore, $p < 0,05$ olduğundan H_0 hipotezi kabul edileceğinden serinin normal dağılım yapmadığı sonucuna varılmıştır.

Parlaklık (60°) verileri normal dağılım yapmadığı ve anlamlılık 0,05'ten kucuk olduğu için yaşlandırma yontemleri arasında bir korelasyon olup olmadığını belirlemek için parametrik olmayan iki kuyruklu Kendall testi yapılmıştır (izelge 3.25).

Çizelge 3.24 : Parlaklık (60°) verilerinin normalite testi.

Yaşlandırma metotları	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	İstatistik	SD	Anlamlılık	İstatistik	SD	Anlamlılık
D	0,224	90	0,000	0,789	90	0,000
W	0,362	90	0,000	0,699	90	0,000
UV	0,275	90	0,000	0,741	90	0,000

^a Lilliefors Anlamlılık Düzeltmesi.

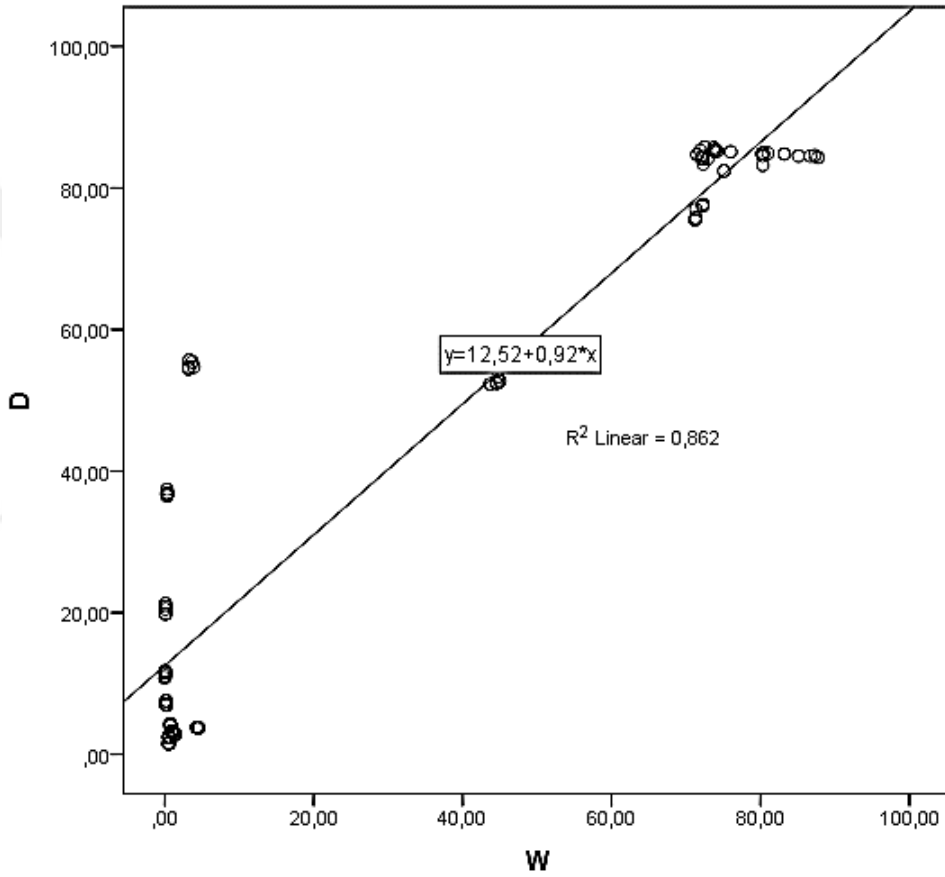
Çizelge 3.25 : Parlaklık (60°) verilerinin korelasyonu.

		D	W	UV
Kendall's tau_b	D Korelasyon Katsayısı	1,000	0,477**	0,639**
	2 kuyruklu anlamlılık seviyesi	.	0,000	0,000
	Numune sayısı	90	90	90
W	Korelasyon Katsayısı	0,477**	1,000	0,662**
	2 kuyruklu anlamlılık seviyesi	0,000	.	0,908
	Numune sayısı	90	90	90
UV	Korelasyon Katsayısı	0,639**	0,662**	1,000
	2 kuyruklu anlamlılık seviyesi	0,000	0,000	.
	Numune sayısı	90	90	90

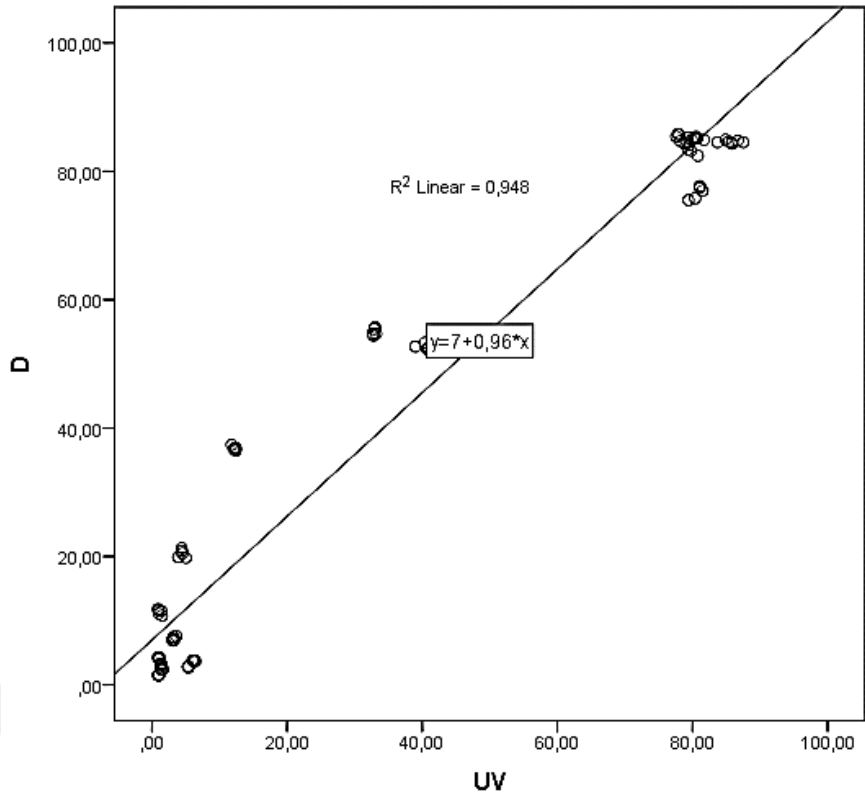
** Korelasyon 0,01 seviyesinde anlamlıdır (2 kuyruklu).

Doğal yaşlandırma ile hem ksenon ark lamba hem de ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmalar arasında parlaklık (60°) bazında kuvvetli olmamasına rağmen bir korelasyon olduğu gorlmuştur. Doğal yaşlandırma ile her iki hızlandırılmış yaşlandırma korelasyon katsayısı yaklaşık 0,5-0,6 aralığında kalmıştır. Bu veriler sonucunda parlaklık (60°) bazında doğal yaşlandırma ile hızlandırılmış yaşlandırmalar arasında uygun bir korelasyonun kurulacağı gorlmuştur. Benzer durum hızlandırılmış yaşlandırmalar arasında da gorlmuştur. Bu yaşlandırmalar arasında da bir korelasyonun kurulacağı korelasyon katsayısından (0,6) anlaşılmıştır.

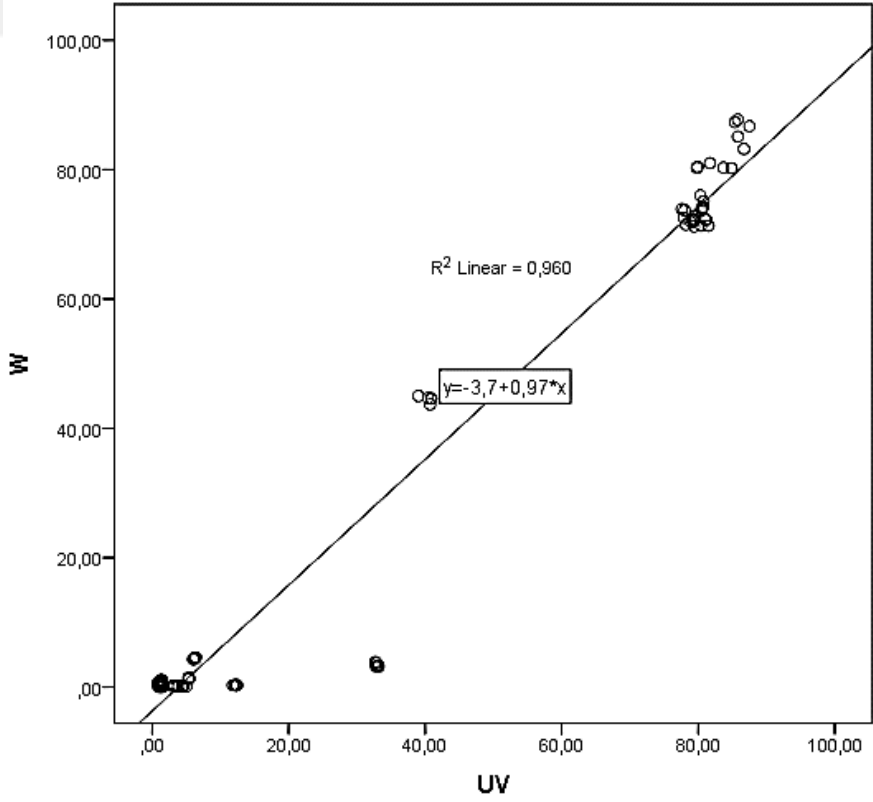
Yaşlandırma metotları birbirine bağımlı veriler olmamasına rağmen aralarında var olan korelasyon ilişkisinden dolayı regresyon analizi yapılmıştır. Regresyon analizi sonucunda doğrusal regresyon eğrisinin bir denklem verecek şekilde oluştuğu ve R^2 değerinin çok yüksek olduğu görülmüştür. Bu ilişkiden dolayı söz konusu regresyon denkleminin metotlar arasında analiz sonuçlarının dönüştürülmesinde kullanılabileceği öngörülmüştür. Şekil 3.72-3.74 arasındaki şekillerde yer alan denklemler kullanılarak hızlandırılmış metotlardan biri ile yapılan yaşlanma seviyesi, diğer metotlarla yapılması halindeki yaşlanma sonucuna dönüştürülebilecektir.



Şekil 3.72 : Parlaklık (60°) değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.



Şekil 3.73 : Parlaklık (60°) değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.



Şekil 3.74 : Parlaklık (60°) değerlendirme bazında ksenon ark lamba ve ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmalar arasındaki eğri tahminlemesi.

3.6.3 Renk farkı verilerinin korelasyon değerlendirmesi

Gri skala ile renk farkı verilerinin normalite testi Çizelge 3.26'da verilmiştir. Normalite test sonucuna göre, $p < 0,05$ olduğundan H_0 hipotezi kabul edileceğinden serinin normal dağılım yapmadığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 3.26 : Gri skala ile renk farkı değerlendirmelerinin normalite testi.

Yaşlandırma metotları	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	İstatistik	SD	Anlamlılık	İstatistik	SD	Anlamlılık
D	0,194	54	0,000	0,887	54	0,000
W	0,178	54	0,000	0,910	54	0,001
UV	0,176	54	0,000	0,920	54	0,001

^a Lilliefors Anlamlılık Düzeltmesi.

Gri skala ile renk farkı değerlendirme verileri normal dağılım yapmadığı ve anlamlılık 0,05'ten küçük olduğu için yaşlandırma yöntemleri arasında bir korelasyon olup olmadığını belirlemek için parametrik olmayan iki kuyruklu Kendall testi yapılmıştır (Çizelge 3.27).

Çizelge 3.27 : Gri skala ile renk farkı değerlendirmelerinin korelasyonu.

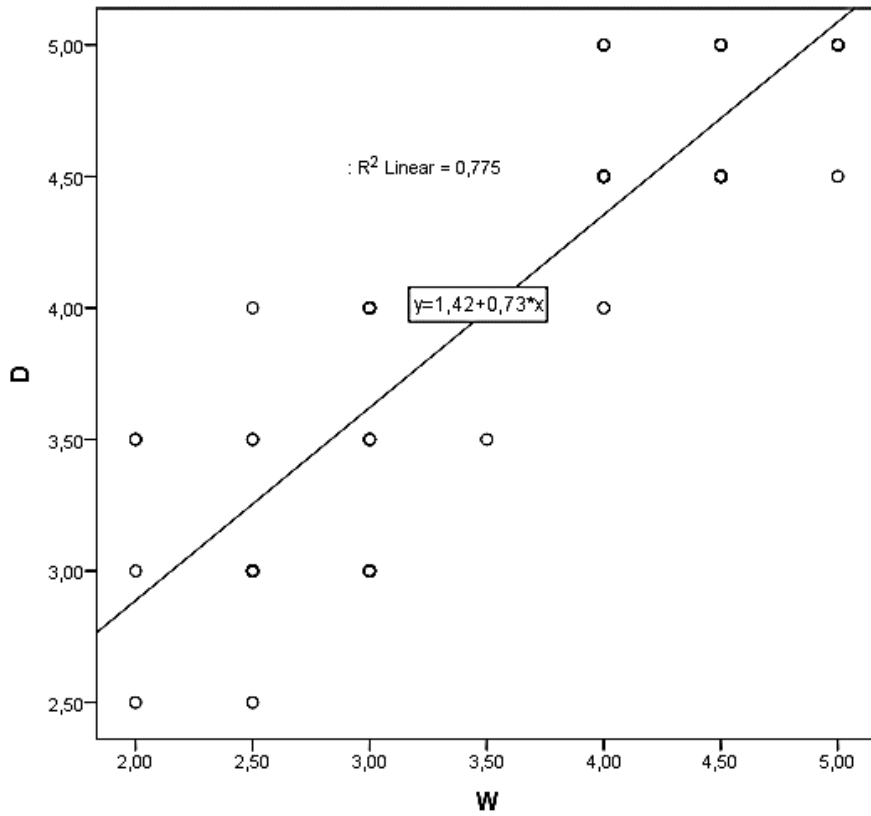
		D	W	UV	
Kendall's tau_b	D	Korelasyon Katsayısı	1,000	0,755**	0,591**
		2 kuyruklu anlamlılık seviyesi	.	0,000	0,000
		Numune sayısı	54	54	54
W	W	Korelasyon Katsayısı	0,755**	1,000	0,697**
		2 kuyruklu anlamlılık seviyesi	0,000	.	0,000
		Numune sayısı	54	54	54
UV	UV	Korelasyon Katsayısı	0,591**	0,697**	1,000
		2 kuyruklu anlamlılık seviyesi	0,000	0,000	.
		Numune sayısı	54	54	54

** Korelasyon 0,01 seviyesinde anlamlıdır (2 kuyruklu).

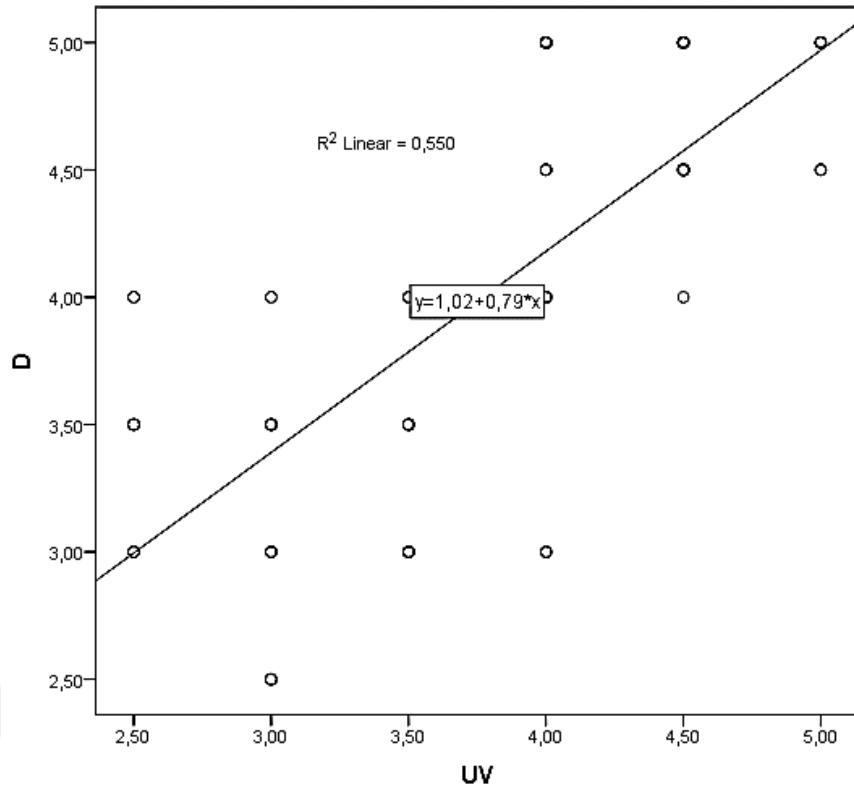
Doğal yaşlandırma ile hem ksenon ark lamba hem de ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmalar arasında gri skala ile renk farkı bazında kuvvetli olmamasına rağmen bir korelasyon olduğu görülmüştür. Doğal yaşlandırma ile her iki hızlandırılmış yaşlandırma korelasyon katsayısı yaklaşık 0,6-0,7 aralığında kalmıştır. Bu veriler sonucunda gri skala ile renk farkı bazında doğal yaşlandırma ile hızlandırılmış yaşlandırmalar arasında uygun bir korelasyonun kurulacağı görülmüştür. Benzer durum hızlandırılmış yaşlandırmalar arasında da görülmüştür. Bu

yaşlandırmalar arasında da bir korelasyonun kurulacağı korelasyon katsayısından (0,7) anlaşılmıştır.

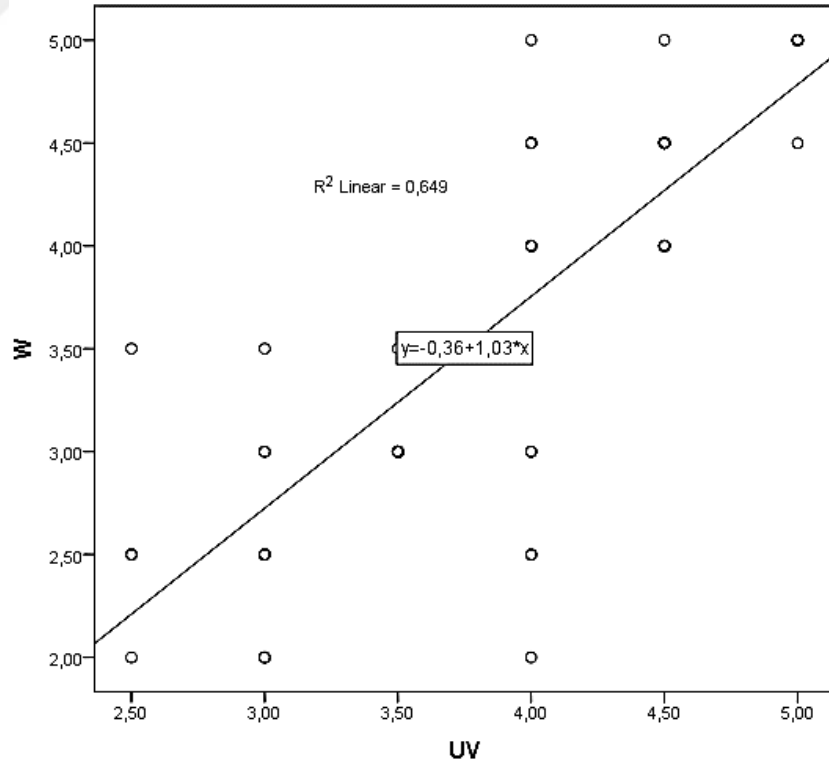
Yaşlandırma metotları birbirine bağımlı veriler olmamasına rağmen aralarında var olan korelasyon ilişkisinden dolayı regresyon analizi yapılmıştır. Regresyon analizi sonucunda doğrusal regresyon eğrisinin bir denklem verecek şekilde oluştuğu ve R^2 değerinin yüksek olduğu görülmüştür. Bu ilişkiden dolayı söz konusu regresyon denkleminin metotlar arasında analiz sonuçlarının dönüştürülmesinde kullanılabileceği öngörülmüştür. Şekil 3.75-3.77 arasındaki şekillerde yer alan denklemler kullanılarak hızlandırılmış metotlardan ksenon ark lamba ile belirlenen yaşlanma seviyesi, doğal yaşlandırma veya ultraviyole lamba hızlandırılmış yaşlandırma metotlarında birisi ile yapılması halindeki yaşlanma sonucuna dönüştürülebilecektir.



Şekil 3.75 : Gri skala ile renk değişimi değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.



Şekil 3.76 : Gri skala ile renk değişimi değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.



Şekil 3.77 : Gri skala ile renk değişimi değerlendirme bazında ksenon ark lamba ve ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmalar arasındaki eğri tahminlemesi.

Spektrofotometre cihazı ile renk farkı verilerinin normalite testi Çizelge 3.28’de verilmiştir. Normalite test sonucuna göre, $p < 0,05$ olduğundan H_0 hipotezi kabul edileceğinden serinin normal dağılım yapmadığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 3.28 : Spektrofotometre cihazı ile renk farkı değerlendirmelerinin normalite testi.

Yaşlandırma metotları	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	İstatistik	SD	Anlamlılık	İstatistik	SD	Anlamlılık
D	0,179	54	0,000	0,837	54	0,000
W	0,253	54	0,000	0,871	54	0,000
UV	0,177	54	0,000	0,933	54	0,005

^a Lilliefors Anlamlılık Düzeltmesi.

Spektrofotometre cihazı ile renk farkı değerlendirme verileri normal dağılım yapmadığı ve anlamlılık 0,05’ten küçük olduğu için yaşlandırma yöntemleri arasında bir korelasyon olup olmadığını belirlemek için parametrik olmayan iki kuyruklu Kendall testi yapılmıştır (Çizelge 3.29).

Çizelge 3.29 : Spektrofotometre cihazı ile renk farkı değerlendirmelerinin korelasyonu.

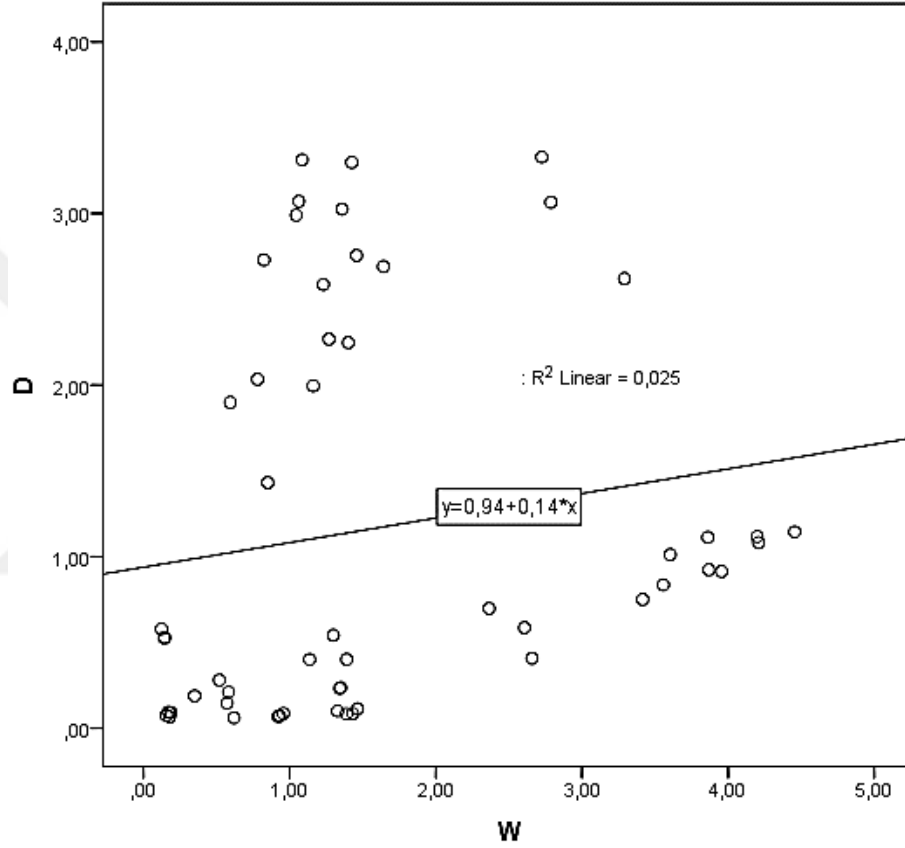
		D	W	UV	
Kendall's tau_b	D	Korelasyon Katsayısı	1,000	0,264**	0,374**
		2 kuyruklu anlamlılık seviyesi	.	0,005	0,000
		Numune sayısı	54	54	54
W	W	Korelasyon Katsayısı	0,264**	1,000	0,506**
		2 kuyruklu anlamlılık seviyesi	0,005	.	0,000
		Numune sayısı	54	54	54
UV	UV	Korelasyon Katsayısı	0,374**	0,506**	1,000
		2 kuyruklu anlamlılık seviyesi	0,000	0,000	.
		Numune sayısı	54	54	54

** Korelasyon 0,01 seviyesinde anlamlıdır (2 kuyruklu).

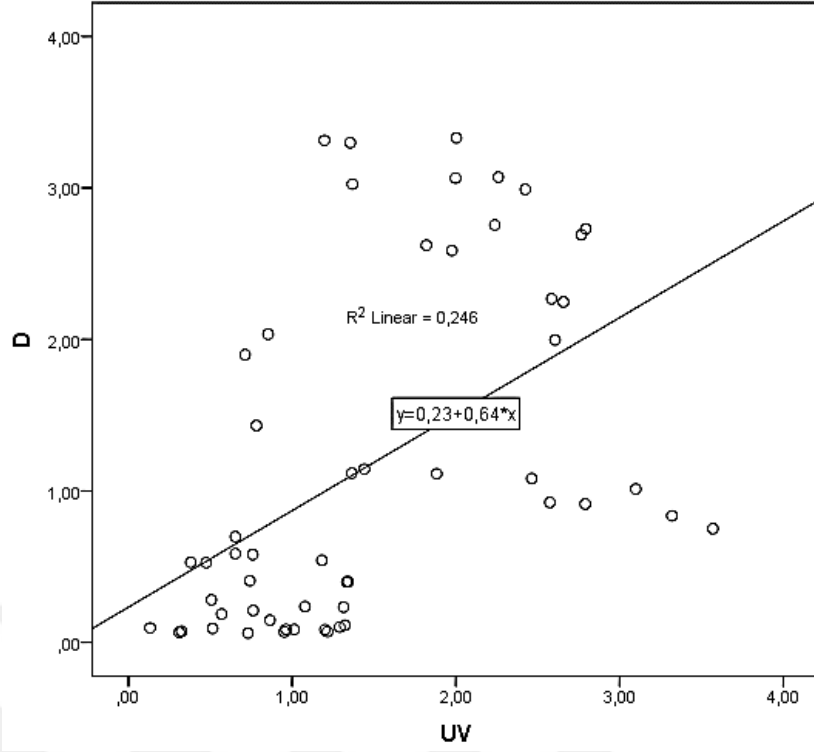
Doğal yaşlandırma ile hem ksenon ark lamba hem de ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmalar arasında spektrofotometre cihazı ile renk farkı bazında kuvvetli bir korelasyon olmadığı görülmüştür. Doğal yaşlandırma ile her iki hızlandırılmış yaşlandırma korelasyon katsayısı yaklaşık 0,3 seviyesinde kalmıştır. Bu veriler sonucunda spektrofotometre cihazı ile renk farkı bazında doğal yaşlandırma ile hızlandırılmış yaşlandırmalar arasında uygun bir korelasyonun kurulamayacağı görülmüştür. Benzer durum hızlandırılmış yaşlandırmalar arasında da görülmüştür. Bu

yaşlandırmalar arasında da bir korelasyonun olmadığı korelasyon katsayısından (0,5) anlaşılmıştır.

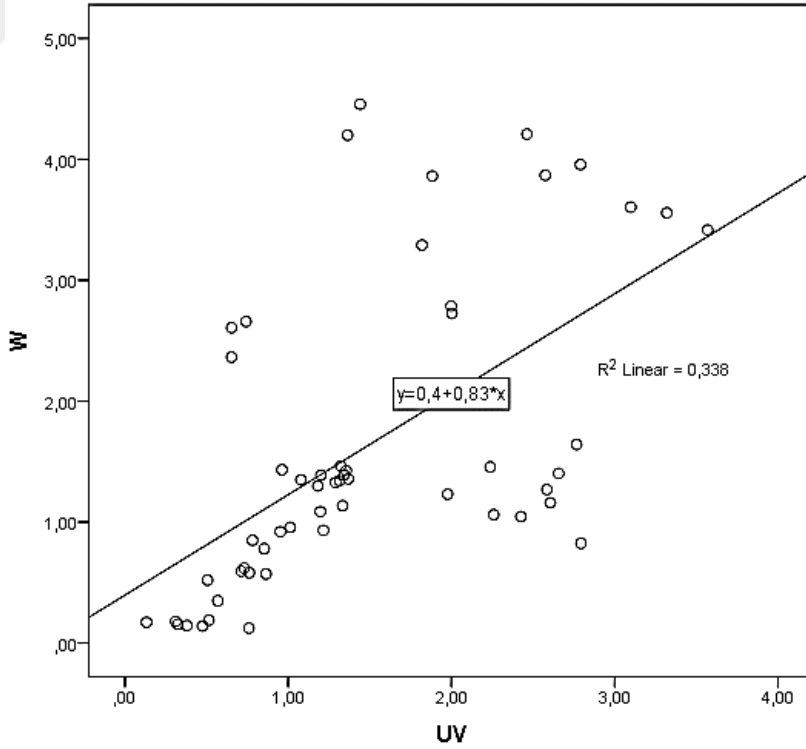
Yaşlandırma metotları birbirine bağımlı veriler olmamasına rağmen aralarındaki ilişkiyi görmek için regresyon analizi yapılmış ve aralarındaki ilişkinin çok zayıf olduğu (R^2 yaklaşık 0,25) görülmüştür. Dolayısıyla korelasyon olmamasından dolayı da oluşturulan regresyon denkleminin kullanılamayacağı anlaşılmıştır (Şekil 3.78-3.80).



Şekil 3.78 : Spektrofotometre cihazı ile renk değişimi değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.



Şekil 3.79 : Spektrofotometre cihazı ile renk değişimi değerlendirme bazında doğal yaşlandırma ile ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.



Şekil 3.80 : Spektrofotometre cihazı ile renk değişimi değerlendirme bazında ksenon ark lamba ve ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmalar arasındaki eğri tahminlemesi.

Gri skala değerlendirmesi ile yaşlandırma yöntemleri arasında güçlü bir korelasyon olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, cihazla değerlendirmeler ile yaşlandırma yöntemleri arasında güçlü bir korelasyon kaydedilmemiştir. Bunun nedeninin yüzey dokusundaki değişimlerin spektrofotometre ile tespit edilememesi olduğu düşünölmektedir. Görsel renk değerlendirmeleri ile hem renk hem de yüzeydeki değişimler tespit edilebildiğinden, yaşlandırma yöntemleri arasındaki korelasyon yüksek doğrulukla belirlenebilmektedir. En yüksek korelasyon, doğal yaşlandırma ile ksenon ark lambası ile hızlandırılmış yaşlandırma arasında bulunmuştur. Bunun nedeninin, ksenon ark lambası yöntemiyle hızlandırılmış yaşlandırmanın, doğal yaşlandırma yöntemini daha iyi simüle etmesi olduğu düşünölmektedir. Gri skala renk değerlendirmesi bazında yapılan korelasyona benzer şekilde parlaklık ve kopma mukavemeti parametreleri bazında da bir korelasyonun olduğu görölmüştür. En yükseklik korelasyonun parlaklık parametresi bazında olduğu ve en düşük korelasyonun mukavemet parametresi bazında olduğu görölmüştür. Uzama ve spektrofotometre ile renk değerlendirmesi parametresi bazında bir korelasyon olmadığı görölmüştür. Yapılan bir yaşlandırma test sonucunun diğer metotlardaki sonuca dönüştürölmesi için parlaklık veya gri skala renk farkı parametrelerinin alınması tavsiye edilir. Eğri tahminlemesi denklemleri kullanılarak laboratuvar ortamındaki yaşlanma davranışı kullanım esnasındaki polimerin yaşlanma davranışının öngörölmesini temin edeceği düşünölmektedir.

3.6.4 Tüm verilerin korelasyon değerlendirmesi

Tüm verilerin normalite testi Çizelge 3.30'da verilmiştir. Normalite test sonucuna göre, $p < 0,05$ olduğundan H_0 hipotezi kabul edileceğinden serinin normal dağılım yapmadığı sonucuna varılmıştır.

Tüm verilerin normal dağılım yapmadığı ve anlamlılık 0,05'ten küçük olduğu için yaşlandırma yöntemleri arasında bir korelasyon olup olmadığını belirlemek için parametrik olmayan iki kuyruklu Kendall testi yapılmıştır (Çizelge 3.31). Doğal yaşlandırma ile hem ksenon ark lamba hem de ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasında tüm veriler bazında kuvvetli bir korelasyon olduğu görölmüştür. Doğal yaşlandırma ile her iki hızlandırılmış yaşlandırma korelasyon katsayısı yaklaşık 0,7 seviyesindedir. Bu veriler sonucunda tüm veriler bazında doğal yaşlandırma ile hızlandırılmış yaşlandırma arasında uygun bir korelasyonun kurulacağı görölmüştür.

Çizelge 3.30 : Tüm verilerin normalite testi.

Yaşlandırma metotları	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	İstatistik	SD	Anlamlılık	İstatistik	SD	Anlamlılık
D	0,222	378	0,000	0,805	378	0,000
W	0,283	378	0,000	0,754	378	0,000
UV	0,290	378	0,000	0,739	378	0,000

^a Lilliefors Anlamlılık Düzeltmesi.

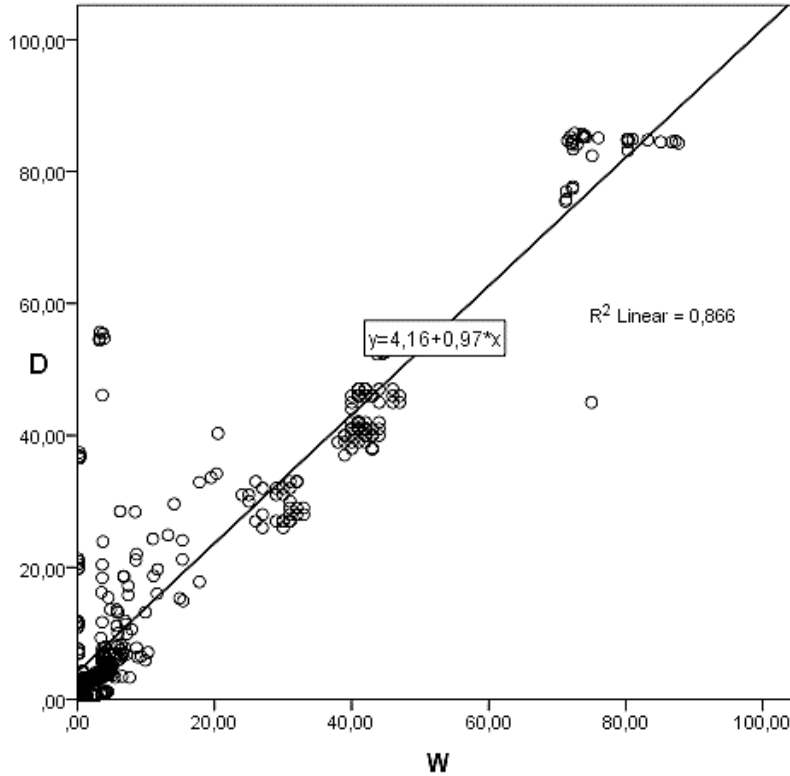
Benzer durum hızlandırılmış yaşlandırmalar arasında da görülmüştür. Bu yaşlandırmalar arasında da bir korelasyonun kurulacağı korelasyon katsayısından (0,75) anlaşılmıştır. Yaşlandırma metotları birbirine bağımlı veriler olmamasına rağmen aralarında var olan korelasyon ilişkisinden dolayı regresyon analizi yapılmıştır. Regresyon analizi sonucunda doğrusal regresyon eğrisinin bir denklem verecek şekilde oluştuğu ve R^2 değerinin çok yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 3.81-3.83).

Çizelge 3.31 : Tüm verilerin Kendall tau b korelasyon tablosu.

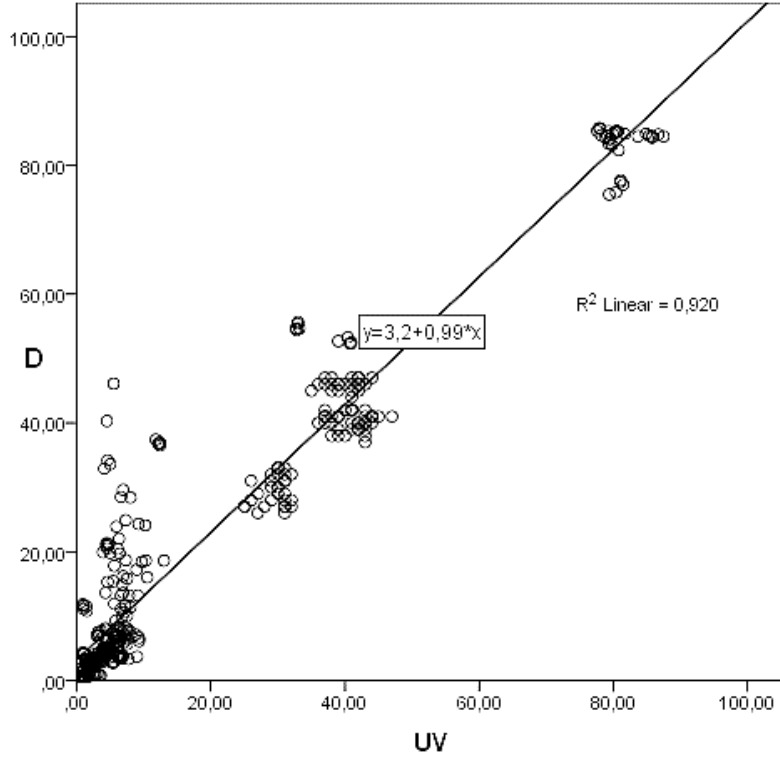
		W	UV	D	
'Kendall's tau_b	W Korelasyon Katsayısı	1,000	0,734**	0,679**	
	2 kuyruklu anlamlılık seviyesi	.	0,000	0,000	
	Numune sayısı	378	378	378	
	Eğilim	0,000	0,001	0,000	
	Standart Hata	0,000	0,014	,016	
	95% Güven aralığı	Alt limit	1,000	0,707	0,649
		Üst limit	1,000	0,762	0,711
	UV	Korelasyon Katsayısı	0,734**	1,000	0,750**
		2 kuyruklu anlamlılık seviyesi	0,000	.	0,000
		Numune sayısı	378	378	378
Eğilim		0,001	0,000	0,002	
Standart Hata		0,014	0,000	0,012	
95% Güven aralığı		Alt limit	0,707	1,000	0,728
		Üst limit	0,762	1,000	0,775
D		Korelasyon Katsayısı	0,679**	0,750**	1,000
		2 kuyruklu anlamlılık seviyesi	0,000	0,000	.
		Numune sayısı	378	378	378
	Eğilim	0,000	0,002	0,000	
	Standart Hata	0,016	0,012	0,000	
	95% Güven aralığı	Alt limit	0,649	0,728	1,000
		Üst limit	0,711	0,775	1,000

** Korelasyon 0,01 seviyesinde anlamlıdır (2 kuyruklu).

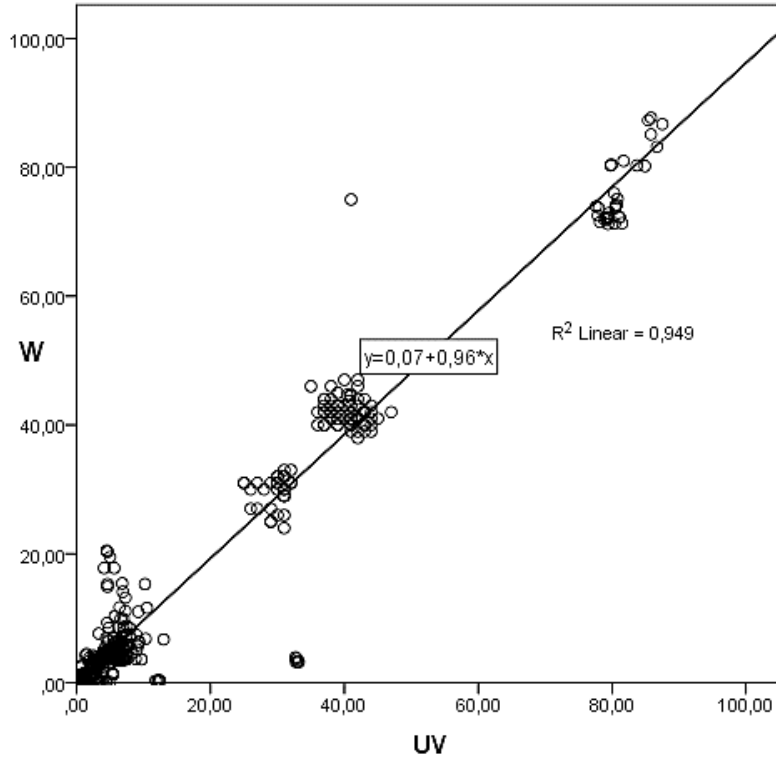
Tüm veriler baz alındığında yaşlandırma metotları arasında kuvvetli bir ilişkinin olduğu (R^2 değerleri 0,9) görülmüştür. Bu kadar yüksek oranda regresyon katsayısına sahip olmasına rağmen tüm verileri içerdiği için ve yaşlanma sonucunun analizinin bir parametre bazında yapılması yaygın olduğundan yaşlanma davranışının metotlar arası dönüştürülmesi zorlaşmaktadır. Tüm veriler bazında yapılan regresyon denkleminin kullanılabilmesi için bu çalışma kapsamında kullanılan kopma mukavemeti, kopma uzaması, parlaklık, gri skala ile renk farkı, spektrofotometre ile renk farkı parametrelerinin hepsinin ölçülmesi gerekmektedir. Tek bir parametre bazında yapılması halinde parlaklık veya gri skala ile renk farkı parametresi uygun olacaktır. Genelde yaşlandırma testleri hızlandırılmış olarak laboratuvar ortamında yapılmakta ve doğal ortamdaki yaşlanma süresi öngörülmektedir. Bu öngörünün yapılabilmesi için ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma yapılarak parlaklık veya gri skala ile renk farkı parametreleri bazında regresyon denklemi kullanılarak doğal ortamdaki malzeme ömrünün tahmin edilmesi uygun olacaktır. Ancak daha doğru bir sonuç için tez kapsamı bazındaki tüm parametrelerin kullanılması tavsiye edilir.



Şekil 3.81 : Tüm veri bazında doğal yaşlandırma ve ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.



Şekil 3.82 : Tüm veri bazında doğal yaşlandırma ve ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki eğri tahminlemesi.



Şekil 3.83 : Tüm veri bazında ksenon ark lamba ve ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırmalar arasındaki eğri tahminlemesi.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada yüzeyleri PMMA, ABS+ASA polimer karışımı ve ABS olan ticari olarak piyasada mevcut bulunan otomotiv termoplastikleri kullanılmıştır. Bu numuneler doğal ortamda ve laboratuvar ortamında cihazlarda yaşlandırmaya tabi tutulmuştur. Laboratuvar ortamında iki farklı metot uygulanmıştır. Bunlar ksenon ark lamba ile ve ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma metotlarıdır. Yaşlandırma sonrasında kopma mukavemeti ve kopma uzaması testi, parlaklık ölçümü, gri skala ile ve spektrofotometre ile renk farkı ölçümü, TGA ve FTIR analizleri yapılmıştır. Tüm değerlendirme parametreleri bazında ve tüm yaşlandırma metotlarında PMMA herhangi bir büyük ölçüde değişime uğramazken ABS+ASA ve ABS numunelerinde büyük değişimlerin olduğu gözlemlenmiştir. PMMA polimerindeki en büyük değişim kopma uzamasında olmuş olup bu değişimin katmanlı yapıdaki PMMA harici tabakadan kaynaklandığı belirlenmiştir. PMMA numunelerinin yüzey görünümünde, moleküler yapı ve bozunma davranışında fark edilir bir değişim tespit edilmemiştir. ABS+ASA ve ABS malzemelerinin her üç yaşlandırma ortamından da etkilendiği ve tüm değerlendirme parametreleri bazında özellik değişimine uğradığı görülmüştür. Her iki polimerin de benzer yaşlanma davranışı gösterdiği görülmüştür. FTIR ile yapılan moleküler yapıdaki değişim analizinde, fotooksidatif bozunma sonucunda 1600 -1800 cm^{-1} 'deki karbonil ve 3000-3400 cm^{-1} 'deki hidroksil titreşimlerine ait yeni absorpsiyon bantlarının oluştuğu ve vinil yapıdaki pik şiddetlerinin azaldığı görülmüştür. FTIR spektrumundaki bu farklılık her iki polimer malzemenin de moleküler bazda benzer bozunmaya maruz kaldığı bilgisini vermektedir. Moleküler yapıdaki bu bozunma durumu, TGA analizi ile de termal bozunmadaki davranış farklılığı olarak ölçülmüştür. Moleküler bazdaki bozunmayı oluşturan yaşlanma süresinin artması (maruz kalınan ışınım miktarının da artması) numunelerin ısı altındaki bozunmanın hızlanmasını sağlamıştır. Renk ölçümünde yüzey özelliklerinin önemli olduğu ve yüzey dokusundaki değişimlerin spektrofotometre ile tespit edilemediği bu nedenle, renk farkı değerlendirmesinin görsel renk değerlendirme ile yapılmasının uygun olduğu bulunmuştur. Her iki

numunenin de yüzeylerinde renk değişimi ve parlaklık azalması görölmüştür. Tüm veriler birlikte değerlendirildiğinde PMMA'nın her üç yaşlandırma metodundan da etkilenmediği ancak ABS+ASA ve ABS numunelerinin büyük ölçüde etkilendiği, en fazla etkilenen polimerin ABS+ASA olduğu, en yıkıcı yaşlandırma metodunun ise ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma olduğu ve doğal yaşlandırmanın daha hafif etkili bir metot olduğu görölmüştür. Yaşlandırma metotları arasında kopma mukavemeti, parlaklık ve gri skala ile renk farkı değerlendirmesi parametreleri bazında korelasyonun olduğu ve regresyon bazlı yapılan eğri tahminlemedeki R^2 katsayısının yüksek olduğu bulunmuştur. En yüksek R^2 değeri, parlaklık parametresinde olmuştur. Tüm verilerin birlikte değerlendirildiği korelasyon analizinde, tek tek parametreler bazında yapılan korelasyon analizlerinden daha yüksek bir korelasyon katsayısı (r^2) elde edilmiştir. Bu çalışma sonucunda bazı parametreler bazında yaşlandırma metotları arasında korelasyon yapılabileceği ve bir metoda göre yapılan yaşlandırma sonuçlarının diğer metotlara dönüştürülebileceği anlaşılmıştır. Bu tespit doğrultusunda, malzemelerin doğal ortamda yaşlanma sürelerinin tahminlemesinin, laboratuvar koşullarında yapılan yaşlandırma test sonuçlarının çalışma kapsamında elde edilen denklemleri kullanılarak yapılabileceği sonucuna varılmıştır. Bu çalışma Türkiye'de Bursa ilinde yapılmış olup dönüştürme denklemleri Bursa için geçerlidir. Bursa için otomotivde kullanılan diğer termoplastik ve kauçuk malzemeler için benzer çalışmanın yapılması ve doğal ortam şartlarında yaşlandırma test tarlalarının oluşturulması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Url-1** <<https://www.atlas-mts.com/products/weathering-test-services/worldwide-exposure-network>>, erişim tarihi 30.11.2021.
- [2] **Url-2** <<https://www.q-lab.com/documents/public/a22e6272-737d-4e26-9bd9-d0ecc0bc2c20.pdf>>, erişim tarihi 30.11.2021.
- [3] **Url-3** <<https://www.oica.net/category/production-statistics/2020-statistics/>>, erişim tarihi 04.12.2021.
- [4] **Url-4** <http://www.osd.org.tr/sites/1/upload/files/YILLIK_2020-5479.pdf>, erişim tarihi 04.12.2021.
- [5] **Url-5** <<https://www.britannica.com/science/Koppen-climate-classification>>, erişim tarihi 04.12.2021.
- [6] **Scheirs, J. ve Priddy, D.**, (2003). *Modern styrenic polymers: polystyrenes and styrenic copolymers*. West Sussex: John Wiley & Sons.
- [7] **McKeen, L. W.** (2014). *The Effect of Temperature and Other Factors on Plastics and Elastomers*. Waltham, MA: William Andrew.
- [8] **Url-8** <<https://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/ASA.html> >, erişim tarihi 04.05.2022.
- [9] **McKeen, L. W.** (2015). *The Effect of Creep and Other Time Related Factors on Plastics and Elastomers*. Waltham, MA: William Andrew.
- [10] **Engelmann, S.** (2012). *Advanced Thermoforming Methods, Machines and Materials, Applications and Automation*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.
- [11] **Url-11** <<https://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/ASB.html>>, erişim tarihi 04.05.2022.
- [12] **McKeen, L. W.** (2013). *The Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers*. Waltham, MA: William Andrew.
- [13] **polymethyl methacrylate.** (n.d). In Encyclopedia Britannica Erişim: 09.09.2022, from <https://www.britannica.com/science/polymethyl-methacrylate>
- [14] **Zweifel, H., Schwarzenbach, K., Gilg, B., Müller, D., Gugumus, F. ve Knobloch, G.**, (2001). *Plastics Additives Handbook*. Munich: Hanser.
- [15] **Wypych, G.** (2018). *Handbook of Material Weathering*. Toronto: ChemTec.
- [16] **Abouelezz, M. ve Waters, P.** (1978). Studies on the photodegradation of poly (methyl methacrylate) (Rapor No: NBSIR 79-1766). Washington, DC: National Bureau of Standards Washington DC National Engineering Lab.
- [17] **Gupta, A., Liang, R., Tsay, F. D. ve Moacanin, J.** (1980). Characterization of a dissociative excited state in the solid state: photochemistry of poly (methyl methacrylate). Photochemical processes in polymeric systems. 5, *Macromolecules*, 13 (6), 1696-1700.

- [18] **Mitsuoka, T., Torikai, A. ve Fueki, K.** (1993). Wavelength sensitivity of the photodegradation of poly (methyl methacrylate), *Journal of Applied Polymer Science*, 47 (6), 1027-1032.
- [19] **Torikai, A. ve Mitsuoka, T.** (1995). Electron spin resonance studies of poly (methyl methacrylate) irradiated with monochromatic light, *Journal of Applied Polymer Science*, 55 (12), 1703-1706.
- [20] **Ackerman, L. ve McGill, W.** (1974). Photolysis of poly (methyl acrylate) in oxygen, *Journal of the South African Chemical Institute*, 27 (3), 105-110.
- [21] **Bowden, M., Chandross, E. ve Kaminow, I.** (1974). Mechanism of refractive index increase in photosensitized poly (methyl methacrylate), *Polymer Engineering & Science*, 14 (7), 494-497.
- [22] **Dickens, B., Martin, J. ve Waksman, D.** (1986). Analysis of damage profiles in poly (methyl methacrylate) in terms of oxygen diffusion and consumption, *Polymer Degradation and Stability*, 15 (3), 265-279.
- [23] **Shlyapintokh, V. Y. ve Goldenberg, V.** (1974). Effect of photostabilizers on the rate of photodegradation of polymethylmethacrylate, *European Polymer Journal*, 10 (8), 679-684.
- [24] **Dickens, B., Martin, J. ve Waksman, D.** (1984). Thermal and photolytic degradation of plates of poly (methyl methacrylate) containing monomer, *Polymer*, 25 (5), 706-715.
- [25] **Geuskens, G. ve David, C.** (1979). The photo-oxidation of polymers. A comparison with low molecular weight compounds, *Pure and Applied Chemistry*, 51 (2), 233-240.
- [26] **Klöpffer, W.** (1975). Luminescent groups in very weakly degraded polystyrene, *European Polymer Journal*, 11 (3), 203-208.
- [27] **George, G. ve Hodgeman, D. J. E. P. J.** (1977). Quantitative phosphorescence spectroscopy of polystyrene during photo-degradation and the significance of in-chain peroxides, *European Polymer Journal*, 13 (1), 63-71.
- [28] **Geuskens, G., Baeyens-Volant, D., Delaunois, G., Lu-Vinh, Q., Piret, W. ve David, C.** (1978). Photo-oxidation of polymers—I: a quantitative study of the chemical reactions resulting from irradiation of polystyrene at 253.7 nm in the presence of oxygen, *European Polymer Journal*, 14 (4), 291-297.
- [29] **Geuskens, G., Baeyens-Volant, D., Delaunois, G., Vinh, Q. L., Piret, W. ve David, C.** (1978). Photo-oxidation of polymers—II: The sensitized decomposition of hydroperoxides as the main path for initiation of the photo-oxidation of polystyrene irradiated at 253.7 nm, *European Polymer Journal*, 14 (4), 299-303.
- [30] **Geuskens, G., Delaunois, G., Lu-Vinh, Q., Piret, W. ve David, C.** (1982). Photo-oxidation of polymers—VIII. The photo-oxidation of polystyrene containing aromatic ketones, *European Polymer Journal*, 18 (5), 387-392.
- [31] **Url-31** <<https://www.atlas-mts.com/aboutus/our-story>>, erişim tarihi 30.05.2022.
- [32] **Url-32** <<https://www.q-lab.com/about/>>, erişim tarihi 30.05.2022.
- [33] **Q-Lab** (2006). *Outdoor Weathering: Basic Exposure Procedures*. (Katalog No: LL-9025).
- [34] **Wypych, G. ve Faulkner, T.**, (1999). *Weathering of Plastics*. Norwich, NY: William Andrew.

- [35] **Url-35** <<https://www.atlas-mts.com/products/weathering-test-services/natural-weathering>>, erişim tarihi 30.05.2022.
- [36] **Url-36** <<https://www.atlas-mts.com/knowledge-center/atlas-weathering-blog/2021/october/top-10-outdoor-weathering-standards-you-should-know>>, erişim tarihi 18.10.2021.
- [37] **Url-37** <<https://www.q-lab.com/en-gb/test-services/aim-boxes.aspx>>, erişim tarihi 30.05.2022.
- [38] **Kutz, M.** (2018). *Handbook of Environmental Degradation of Materials*. Oxford: William Andrew.
- [39] **L. Suga Test Instruments Co.** (2016). *SUGA General Catalogue Weather Meters*. (Katalog No: 2016.7).
- [40] **A.M.T.T. GmbH** (2015). *SEPAP MHE Accelerated Photoaging Test Instrument*. (Katalog No: 56352795).
- [41] **ASTM** (2016). *Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials (ASTM G154-16)*. West Conshohocken, PA.
- [42] **A.M.T.T. GmbH** (2019). *UVTEST FLUORESCENT UV INSTRUMENT*. (Katalog No: 56352489).
- [43] **A.M.T.T. LLC** (2013). *Ci5000 Weather-Ometer® Setting the Standard for Xenon Weathering*. (Katalog No: 2045).
- [44] **Maxwell, A., Broughton, W., Dean, G. ve Sims, G.** (2005). Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials (Rapor No: DEPC MPR 016). Teddington: National Physical Laboratory.
- [45] **Kuvshinnikova, O., Boven, G. & Pickett, J. E** (2020). Service life prediction of aromatic engineering thermoplastics: Assessing the quality of predictions from xenon arc exposures. In C. White, M. Nichols, J. Pickett (Eds.), *Service Life Prediction of Polymers and Coatings: Enhanced Methods* (3rd ed., pp. 163-182). Oxford: William Andrew.
- [46] **Martin, J. W., Ryntz, R. A., Chin, J. ve Dickie, R.,** (2008). *Service Life Prediction of Polymeric Materials: Global Perspectives*. New York: Springer.
- [47] **Pickett, J. E., Kuvshinnikova, O., Sung, L.-P. ve Ermi, B. D.** (2019). Accelerated weathering parameters for some aromatic engineering thermoplastics, *Polymer Degradation and Stability*, 166 (08), 135-144.
- [48] **Pickett, J. E.** (2018). *Weathering of Plastics*. Oxford: Elsevier.
- [49] **Davis, A., Sims, D. ve Sims, D.,** (1983). *Weathering of Polymers*. New York: Springer
- [50] **White, J. ve Turnbull, A.** (1994). Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling, *Journal of Materials Science*, 29 (3), 584-613.
- [51] **Luxgrant, R. ve Vesey, D.** (1998). Exterior Polymer Surface Degradation via Accelerated Weathering, SAE Technical Paper 980717, *SAE International Congress & Exposition*, Detroit, Michigan, USA: February 23 - 26.
- [52] **Waissi, G. R. ve Porras, P. J. S. t.** (1989). *SAE International Congress & Exposition*, Detroit, Michihan, USA: February 27 - March 3.
- [53] **Passaro, C., Bidoret, J., Baron, S., Delafosse, D. ve Eterradosi, O.** (2016). Gloss evaluation and prediction of achromatic low-gloss textured

- surfaces from the automotive industry, *Color Research Application*, 41 (2), 154-164.
- [54] **Schulz, U., Trubiroha, P., Schernau, U. ve Baumgart, H.** (2000). The effects of acid rain on the appearance of automotive paint systems studied outdoors and in a new artificial weathering test, *Progress in Organic Coatings*, 40 (1-4), 151-165.
- [55] **Shi, Y., Qin, J., Tao, Y., Jie, G. ve Wang, J.** (2019). Natural weathering severity of typical coastal environment on polystyrene: Experiment and modeling, *Polymer Testing*, 76 (7), 138-145.
- [56] **Kuvshinnikova, O., Boven, G. ve Pickett, J. E.** (2019). Weathering of aromatic engineering thermoplastics: Comparison of outdoor and xenon arc exposures, *Polymer Degradation and Stability*, 160 (2), 177-194.
- [57] **Santos, R., Botelho, G. ve Machado, A.** (2010). Artificial and natural weathering of ABS, *Journal of applied polymer science*, 116 (4), 2005-2014.
- [58] **Pickett, J., Gibson, D. ve Gardner, M.** (2008). Effects of irradiation conditions on the weathering of engineering thermoplastics, *Polymer Degradation and Stability*, 93 (8), 1597-1606.
- [59] **Pickett, J., Gibson, D., Rice, S. ve Gardner, M.** (2008). Effects of temperature on the weathering of engineering thermoplastics, *Polymer Degradation and Stability* 93 (3), 684-691.
- [60] **Pickett, J. E., Kuvshinnikova, O., Sung, L.-P. ve Ermi, B. D.** (2020). Design and interpretation of laboratory weathering tests using acceleration parameters of aromatic engineering thermoplastics. In C. White, M. Nichols, J. Pickett (Eds.), *Service Life Prediction of Polymers and Coatings: Enhanced Methods* (3rd ed., pp. 233-256). Oxford: William Andrew.
- [61] **Turner, A., Arnold, R. ve Williams, T.** (2020). Weathering and persistence of plastic in the marine environment: Lessons from LEGO, *Environmental Pollution*, 262 (2), 114299.
- [62] **Stark, N. M. ve Matuana, L. M.** (2004). Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy, *Polymer Degradation and Stability*, 86 (1), 1-9.
- [63] **Abu-Sharkh, B. ve Hamid, H.** (2004). Degradation study of date palm fibre/polypropylene composites in natural and artificial weathering: mechanical and thermal analysis, *Polymer Degradation and Stability*, 85 (3), 967-973.
- [64] **Santos, R., Botelho, G., Cramez, C. ve Machado, A.** (2013). Outdoor and accelerated weathering of acrylonitrile-butadiene-styrene: a correlation study, *Polymer Degradation and Stability*, 98 (10), 2111-2115.
- [65] **La Mantia, F. ve Morreale, M.** (2008). Accelerated weathering of polypropylene/wood flour composites, *Polymer Degradation and Stability*, 93 (7), 1252-1258.
- [66] **Beninia, K., Voorwald, H. J. C. ve Cioffi, M.** (2011). Mechanical properties of HIPS/sugarcane bagasse fiber composites after accelerated weathering, *Procedia Engineering*, 10 (2011), 3246-3251.
- [67] **dos Santos Alves, A. L., Nascimento, L. F. C. ve Suarez, J. C. M.** (2005). Influence of weathering and gamma irradiation on the mechanical and ballistic behavior of UHMWPE composite armor, *Polymer Testing*, 24 (1), 104-113.

- [68] **Vedrtnam, A., Kumar, S. ve Chaturvedi, S.** (2019). Experimental study on mechanical behavior, biodegradability, and resistance to natural weathering and ultraviolet radiation of wood-plastic composites, *Composites Part B: Engineering*, 176 (11-2019), 107282.
- [69] **Feldman, D.** (2002). Polymer weathering: photo-oxidation, *Journal of Polymers and the Environment*, 10 (4), 163-173.
- [70] **Cooney, J.** (1982). The weathering of engineering thermoplastics, *Polymer Engineering & Science*, 22 (8), 492-498.
- [71] **Al-Salem, S.** (2009). Influence of natural and accelerated weathering on various formulations of linear low density polyethylene (LLDPE) films, *Materials & Design*, 30 (5), 1729-1736.
- [72] **CEN** (2010). *Plastics - Methods of exposure to solar radiation - Part 1: General guidance (EN ISO 877-1: 2010)*. Brussels.
- [73] **CEN** (2010). *Plastics - Methods of exposure to solar radiation - Part 2: Direct weathering and exposure behind window glass (EN ISO 877-2: 2010)*. Brussels.
- [74] **CEN** (2013). *Plastics — Methods of exposure to laboratory light sources Part 2: Xenon-arc lamps (EN ISO 4892-2: 2013)*. Brussels.
- [75] **CEN** (2016). *Plastics — Methods of exposure to laboratory light sources Part 3: Fluorescent UV lamps (EN ISO 4892-3: 2016)*. Brussels.
- [76] **CEN** (2012). *Plastics - Determination of tensile properties - Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics (EN ISO 527-2: 2012)*. Brussels.
- [77] **CEN** (2014). *Paints and varnishes — Determination of gloss value at 20°, 60° and 85° (EN ISO 2813: 2014)*. Brussels.
- [78] **ISO** (1992). *Textiles — Tests for colour fastness — Part A02: Grey scale for assessing change in colour (ISO 105-A02: 1992)*. Vernier, Geneva.
- [79] **ISO** (1996). *Textiles — Tests for colour fastness — Part A05: Instrumental assessment of change in color for determination of grey scale rating (ISO 105-A05: 1996)*. Vernier, Geneva.
- [80] **CEN** (2008). *Plastics - Standard atmospheres for conditioning and testing (EN ISO 291: 2008)*. Brussels.
- [81] **Kerr, T. J., Duncan, K. L. ve Myers, L.** (2013). Application of vibrational spectroscopy techniques for material identification from fire debris, *Vibrational Spectroscopy*, 68 225-235.
- [82] **Duan, G., Zhang, C., Li, A., Yang, X., Lu, L. ve Wang, X.** (2008). Preparation and characterization of mesoporous zirconia made by using a poly (methyl methacrylate) template, *Nanoscale research letters*, 3 (3), 118-122.
- [83] **Malik, J., Ligner, G. ve Avar, L.** (1998). Polymer bound HALS-expectations and possibilities, *Polymer Degradation and Stability*, 60 (1), 205-213.
- [84] **Földes, E. ve Lohmeijer, J.** (1999). Relationship between chemical structure and performance of primary antioxidants in PBD, *Polymer Degradation and Stability*, 66 (1), 31-39.
- [85] **Davis, P., Tiganis, B. ve Burn, L.** (2004). The effect of photo-oxidative degradation on fracture in ABS pipe resins, *Polymer Degradation and Stability*, 84 (2), 233-242.
- [86] **Li, J., Chen, F., Yang, L., Jiang, L. ve Dan, Y.** (2017). FTIR analysis on aging characteristics of ABS/PC blend under UV-irradiation in air,

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 184 (9), 361-367.

- [87] **Saviello, D., Pouyet, E., Toniolo, L., Cotte, M. ve Nevin, A.** (2014). Synchrotron-based FTIR microspectroscopy for the mapping of photo-oxidation and additives in acrylonitrile–butadiene–styrene model samples and historical objects, *Analytica Chimica Acta*, 843 (9), 59-72.
- [88] **Jouan, X. ve Gardette, J.** (1992). Photo-oxidation of ABS: Part 2—Origin of the photodiscoloration on irradiation at long wavelengths, *Polymer degradation and stability*, 36 (1), 91-96.
- [89] **Yıldırım, K.** (2014). LPM602 Polimer Malzeme Karakterizasyonunda İleri Metotlar Ders Notu. Bursa.
- [90] **Gabbott, P.** (2008). *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Singapore: John Wiley & Sons.
- [91] **Ehrenstein, G. W., Riedel, G. ve Trawiel, P.,** (2012). *Thermal Analysis of Plastics: Theory and Practice*. München: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.
- [92] **Altın, Y., Parın, F. N. ve Yıldırım, K.** (2022). Kauçuk Karakterizasyonunda Termal Teknikler, *Kauçuk Dergisi*, (80), 82-107.
- [93] **Nikolaidis, A. K. ve Achilias, D. S.** (2018). Thermal degradation kinetics and viscoelastic behavior of poly (methyl methacrylate)/organomodified montmorillonite nanocomposites prepared via in situ bulk radical polymerization, *Polymers*, 10 (5), 491.
- [94] **Gugumus, F.** (1995). *Current Trends in Polymer Photochemistry*. New York: Ellis Horwood.
- [95] **Gugumus, F.** (1990). Photooxidation of polyethylene films, 1. Experimental kinetics of functional group formation, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 182 (1), 85-109.
- [96] **Url-96** <<https://blog.hunterlab.com/blog/color-measurement/understanding-tristimulus-values-taking-guesswork-color-measurement-instrumentation/>>, erişim tarihi
- [97] **Url-97** <<https://www.byk-instruments.com/en/webseminar-color-systems>>, erişim tarihi 10.08.2022.
- [98] **Mishra, M.** (2018). *Encyclopedia of Polymer Applications, 3 Volume Set*. Parkway, NW: CRC press.
- [99] **Howard, J., Ingold, K. ve Symonds, M.** (1968). Absolute rate constants for hydrocarbon oxidation. VIII. The reactions of cumylperoxy radicals, *Canadian Journal of Chemistry*, 46 (6), 1017-1022.
- [100] **Korcek, S., Chenier, J., Howard, J. ve Ingold, K.** (1972). Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. XXI. Activation energies for propagation and the correlation of propagation rate constants with carbon–hydrogen bond strengths, *Canadian Journal of Chemistry*, 50 (14), 2285-2297.
- [101] **Mayo, F. R.** (1973). *Free radicals, Vol. II*. New York: Library.
- [102] **Geuskens, G., David, C. J. P. ve Chemistry, A.** (1979). Recent advances in the photo-oxidation of polymers, 51 (12), 2385-2393.
- [103] **Yildirim, F. F., Hicyilmaz, A. S. ve Yildirim, K.** (2022). The effects of the weathering methods on the properties of the ABS, ASA and PMMA polymers, *Polymer Testing*, 107 (3), 107484.

- [104] **Öztürk, S.** (2018). The weathering study of PC/ASA alloy for automotive exterior applications, *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 5 (1), 61-72.



EKLER

EK A: Kayıt cihazlarından elde edilen prob verileri

EK B: Tüm numunelere ait FT-IR spektrumları.

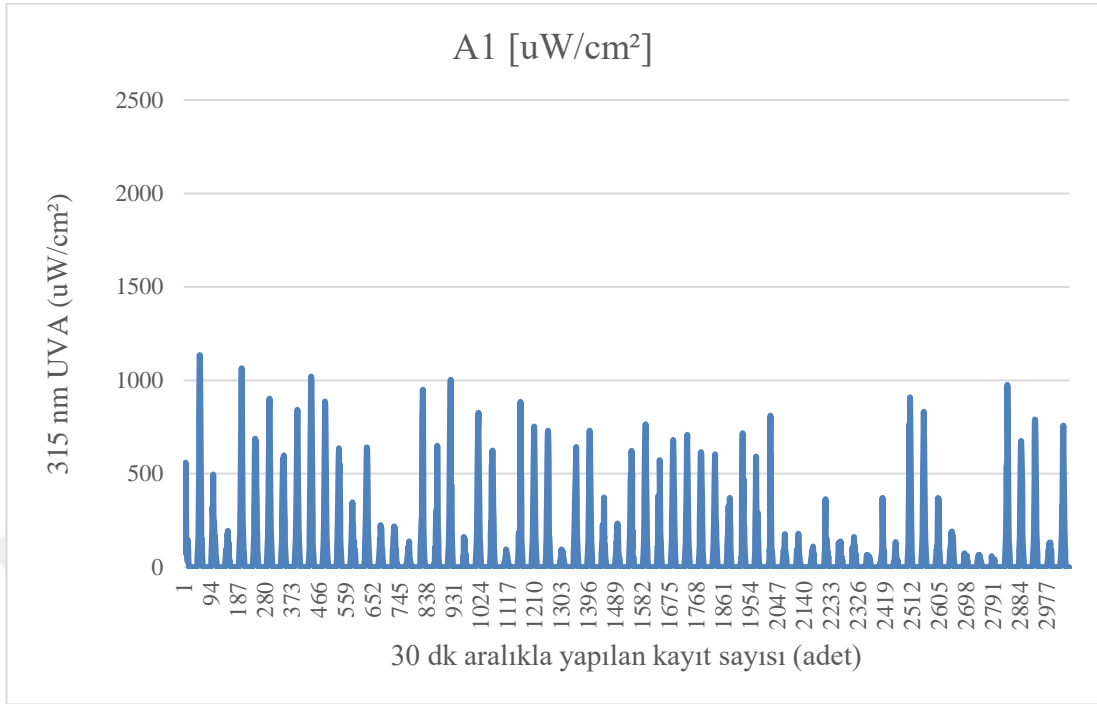
EK C: Numunelerin gri skala ve spektrofotometre cihazı ile renk farkı değerleri.

EK D: Normalite testlerine ait histogramlar.

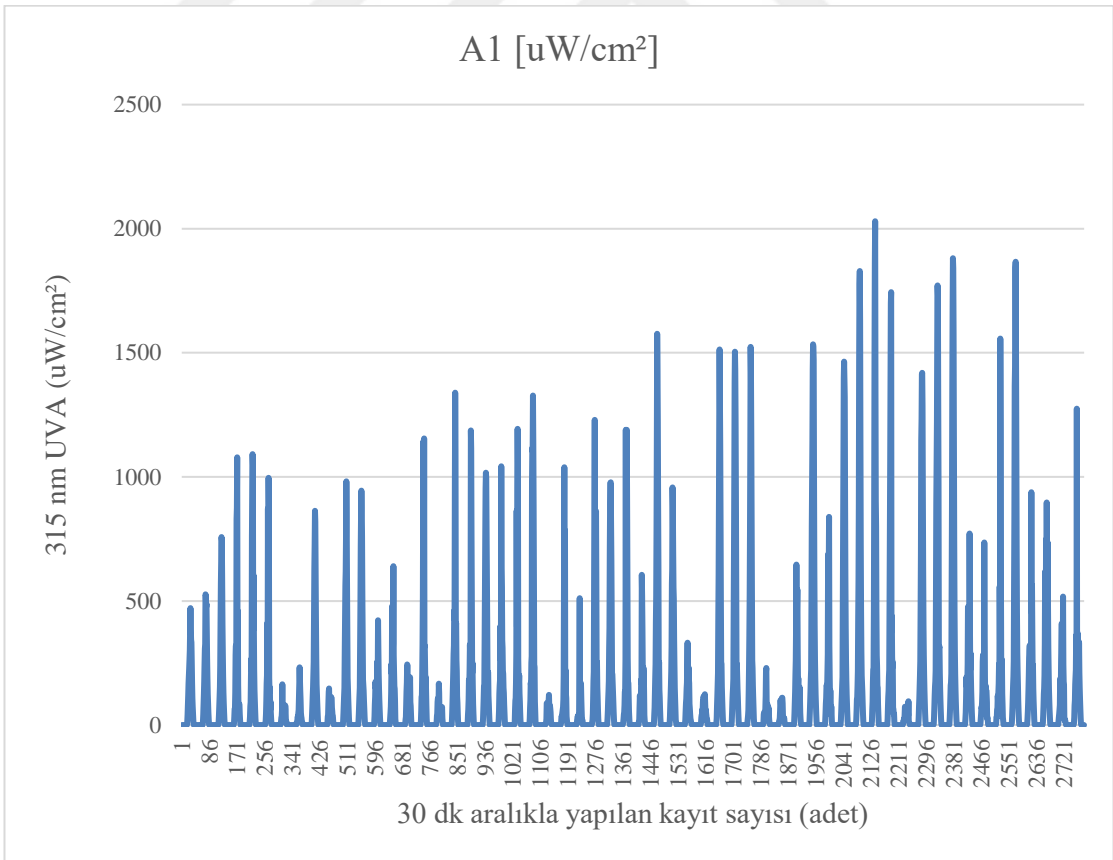
EK E: Stirendeki halkalı yapının bozunmasına ait FTIR spektrumları.



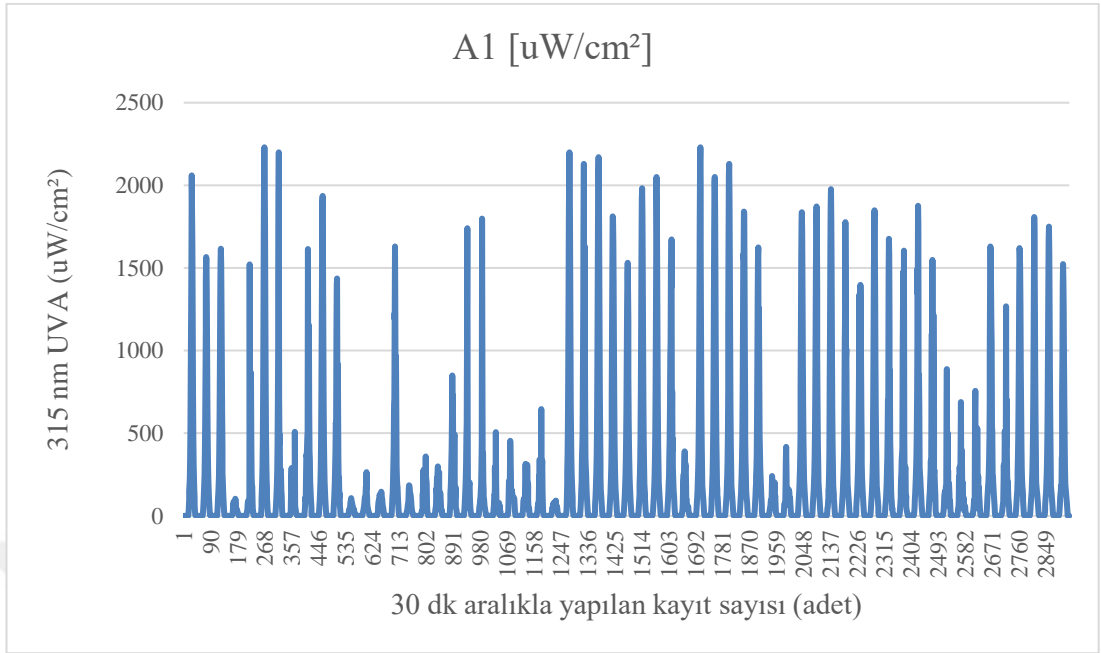
EK A



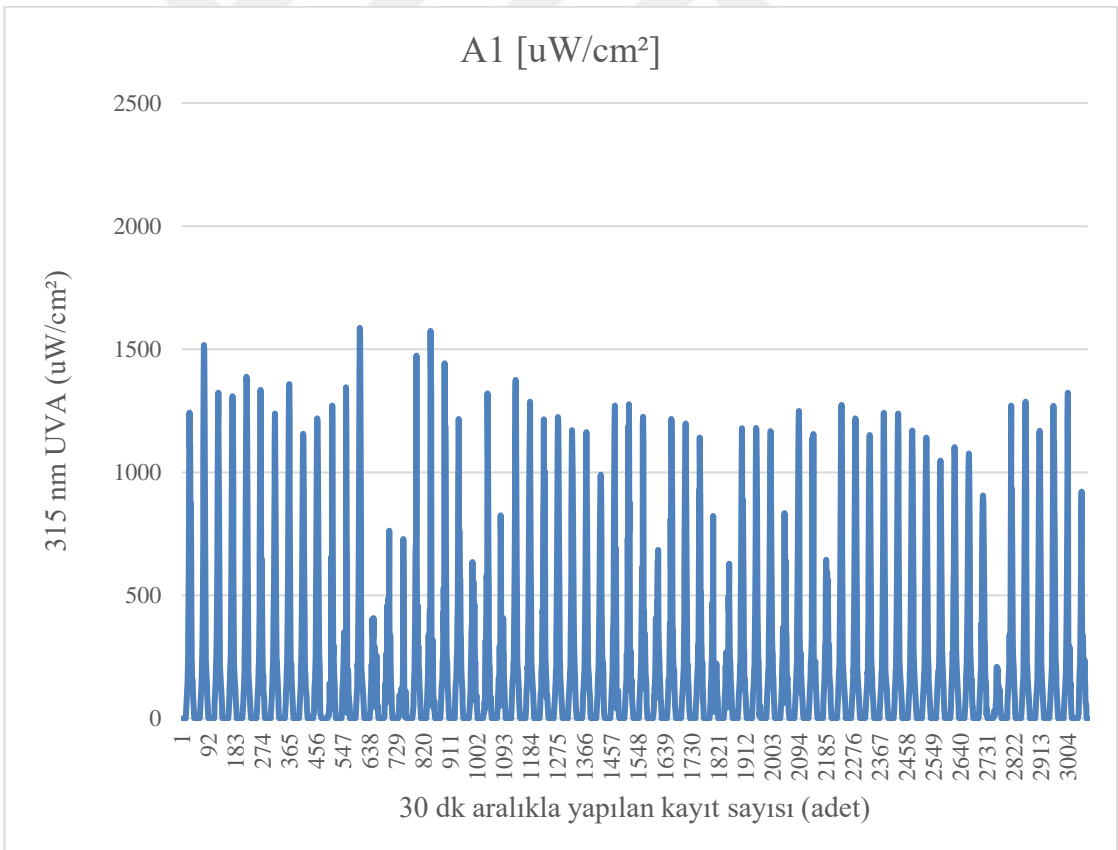
Şekil A.1 : 1. Kayıt cihazı UVA probu 11.11.2019-13.01.2020 arasındaki kayıt verileri (D1).



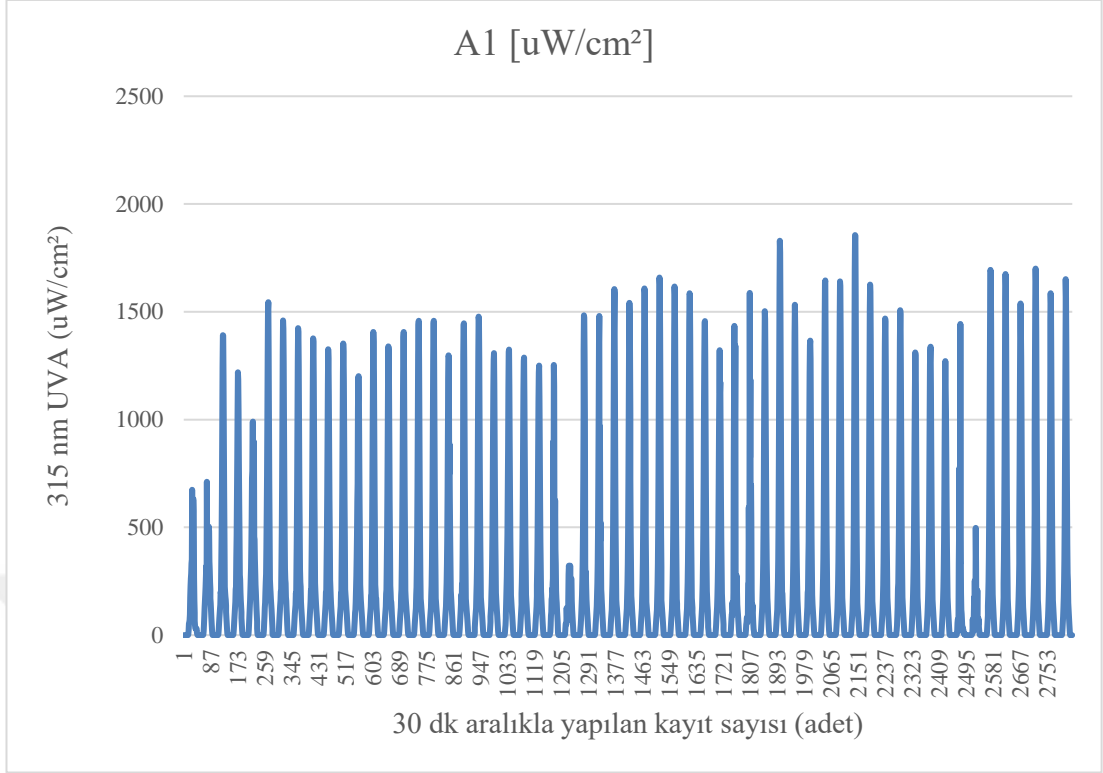
Şekil A.2 : 1. Kayıt cihazı UVA probu 14.01.2020-13.01.2020 arasındaki kayıt verileri (D2).



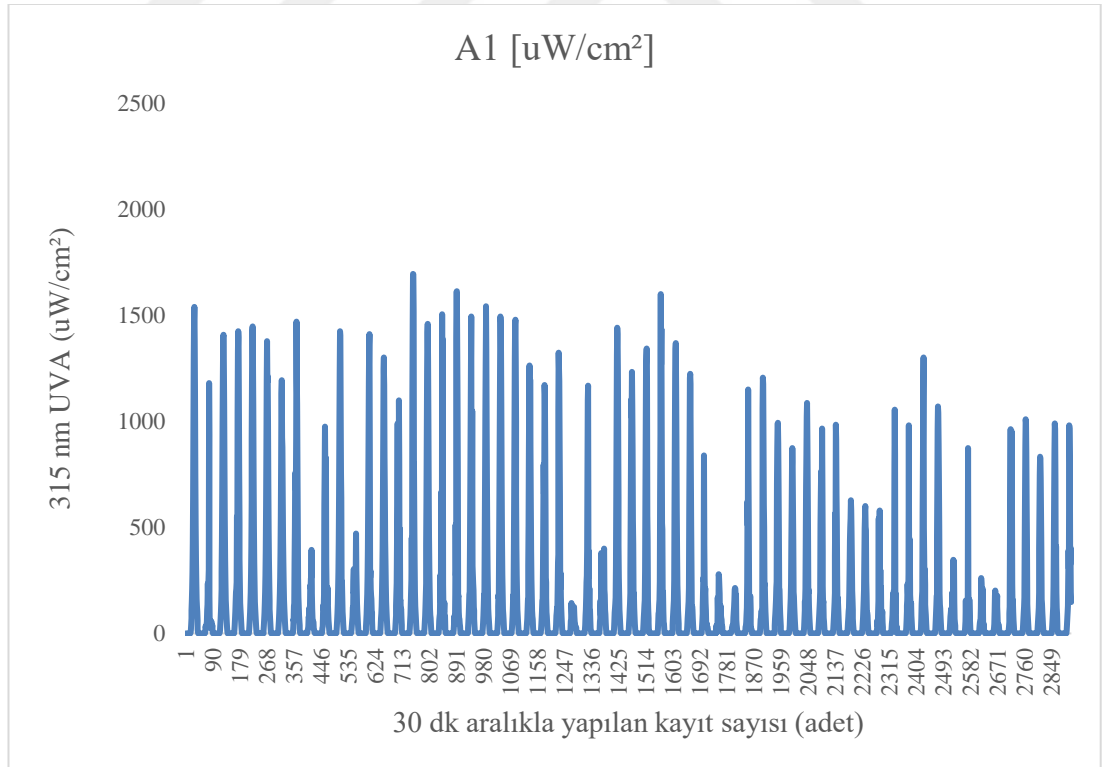
Şekil A.3 : 1. Kayıt cihazı UVA probu 12.03.2020-11.05.2020 arasındaki kayıt verileri (D3).



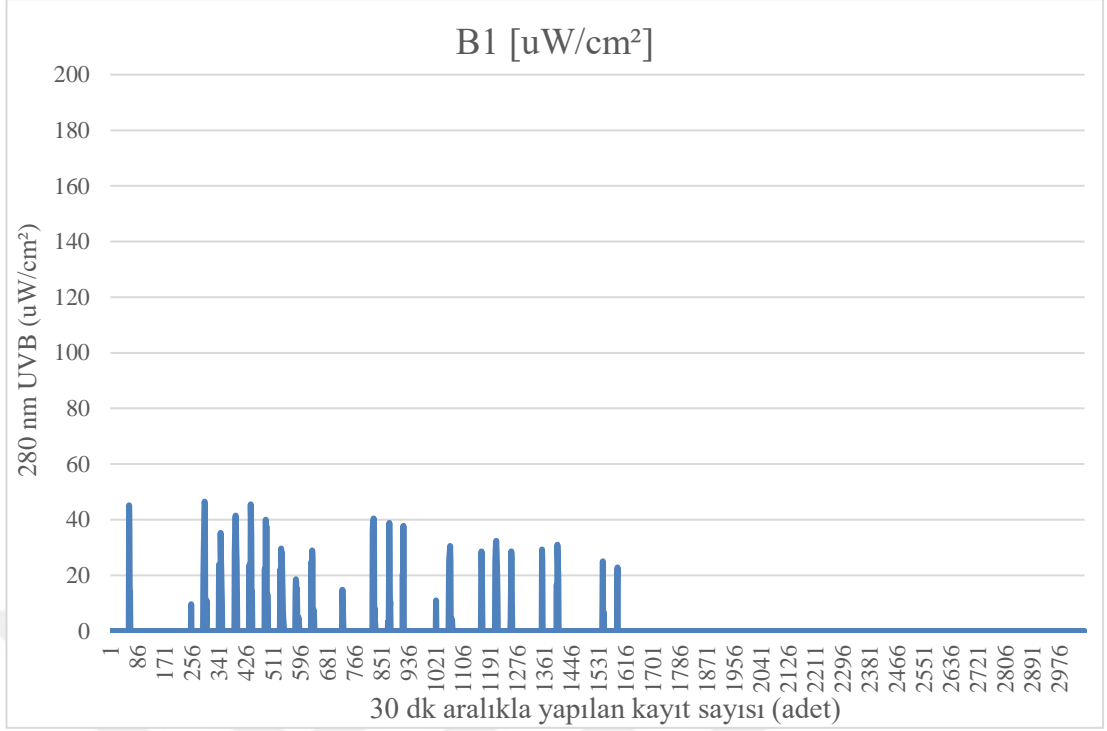
Şekil A.4 : 1. Kayıt cihazı UVA probu 12.05.2020-14.07.2020 arasındaki kayıt verileri (D4).



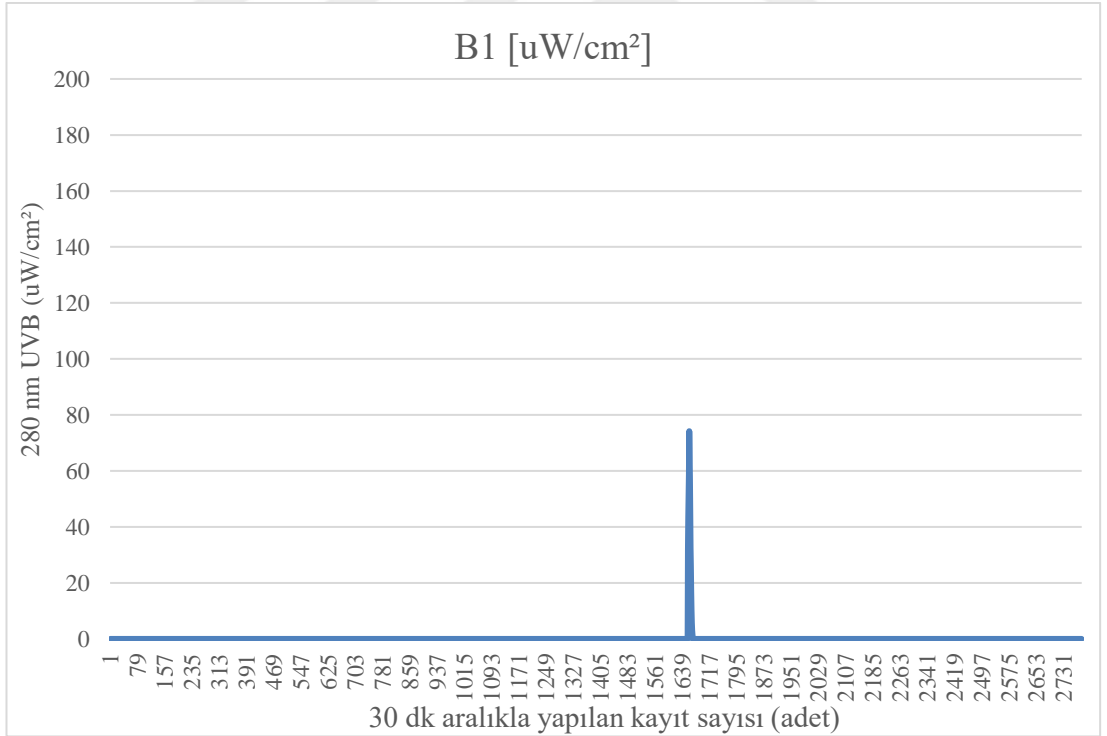
Şekil A.5 : 1. Kayıt cihazı UVA probu 15.07.2020-11.09.2020 arasındaki kayıt verileri (D5).



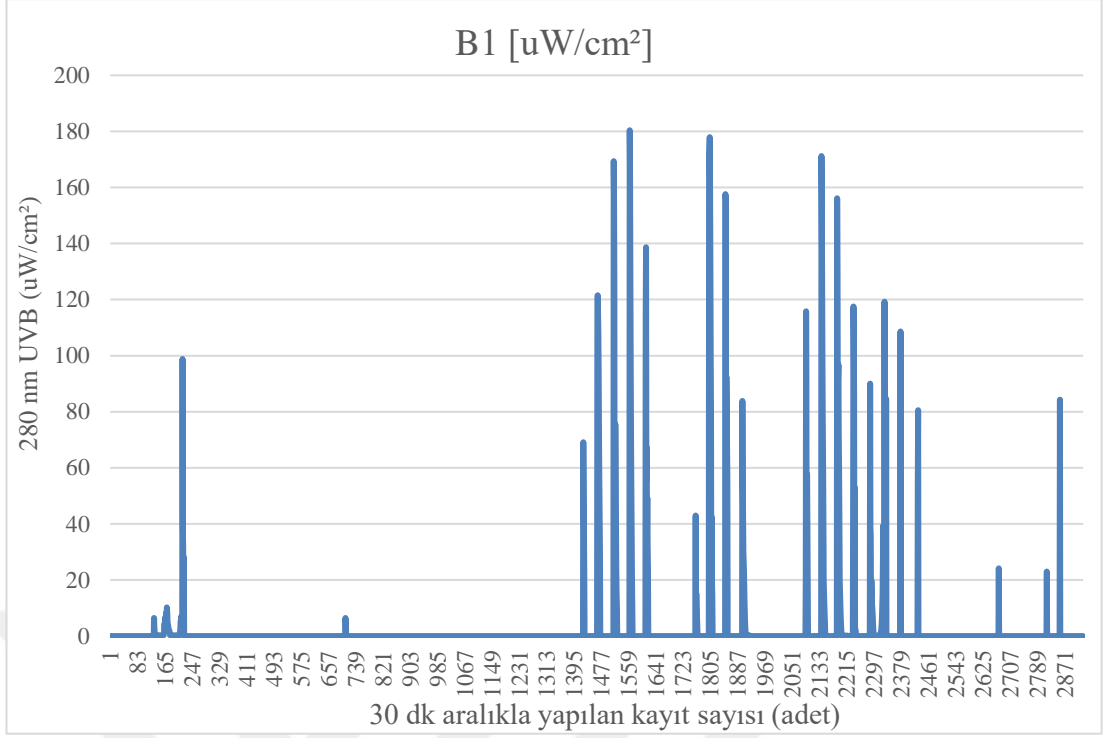
Şekil A.6 : 1. Kayıt cihazı UVA probu 12.09.2020-11.11.2020 arasındaki kayıt verileri (D6).



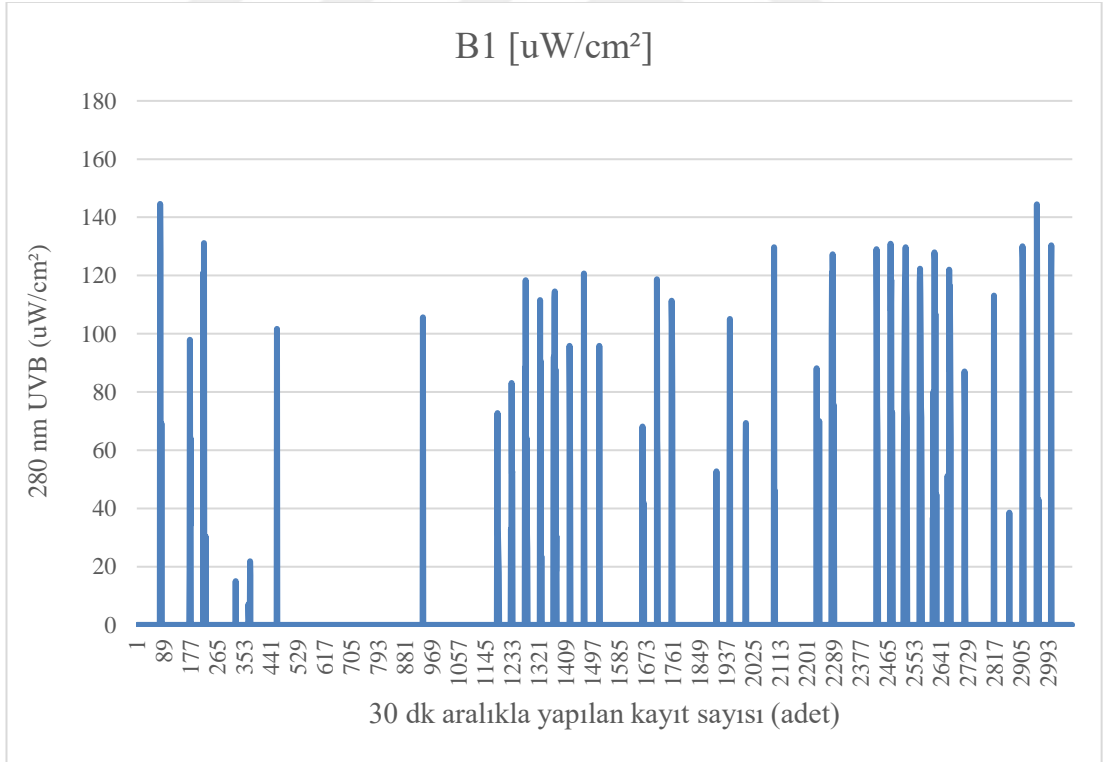
Şekil A.7 : 1. Kayıt cihazı UVB probu 11.11.2019-13.01.2020 arasındaki kayıt verileri (D1).



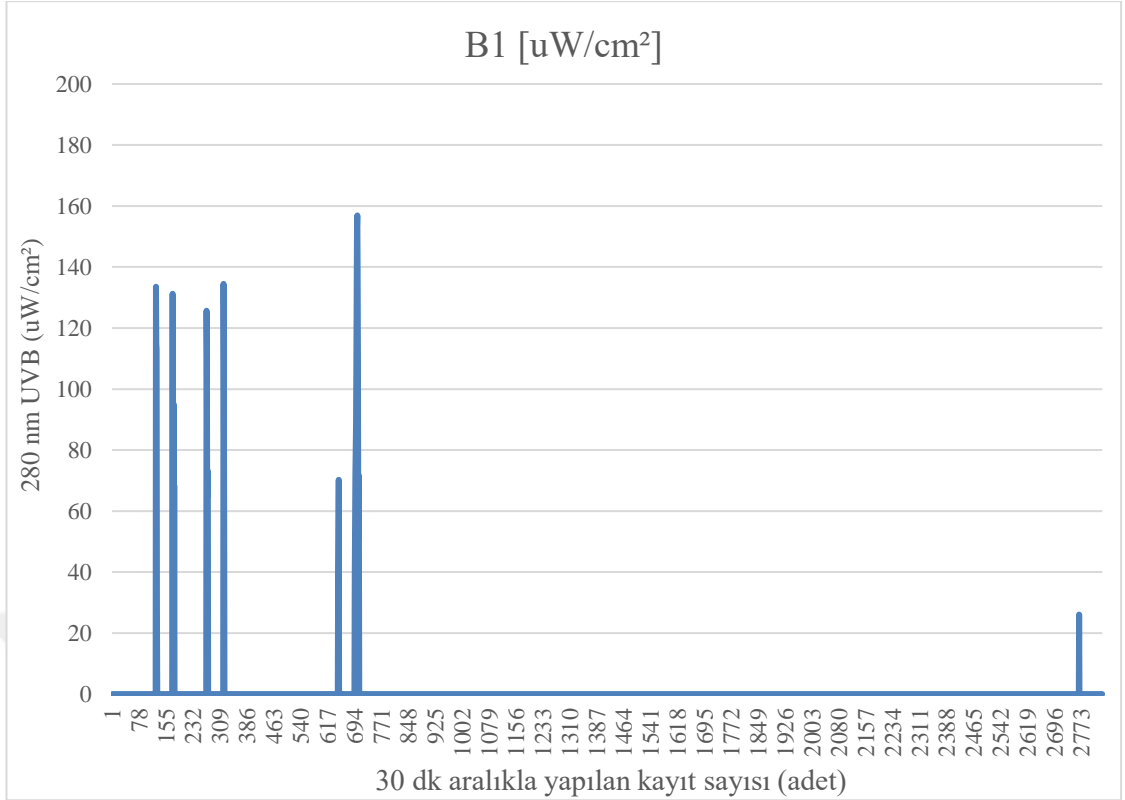
Şekil A.8 : 1. Kayıt cihazı UVB probu 14.01.2020-13.01.2020 arasındaki kayıt verileri (D2).



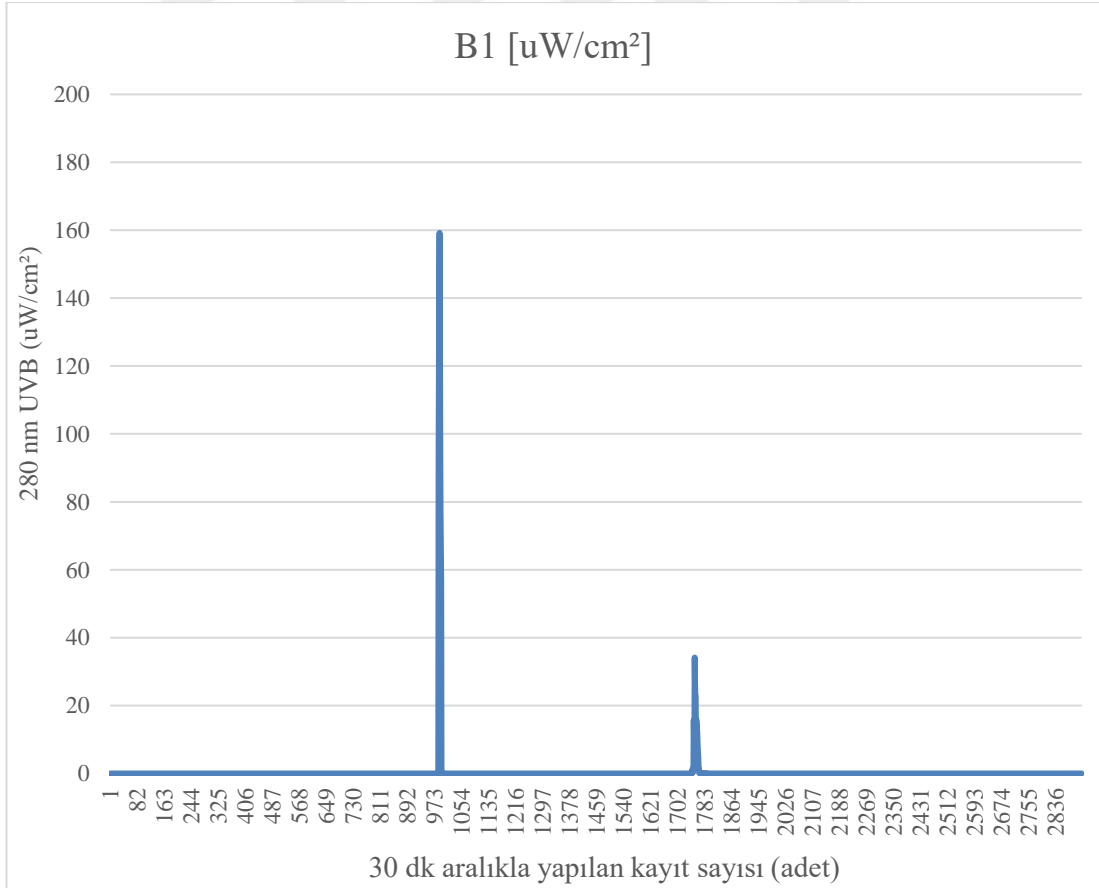
Şekil A.9 : 1. Kayıt cihazı UVB probu 12.03.2020-11.05.2020 arasındaki kayıt verileri (D3).



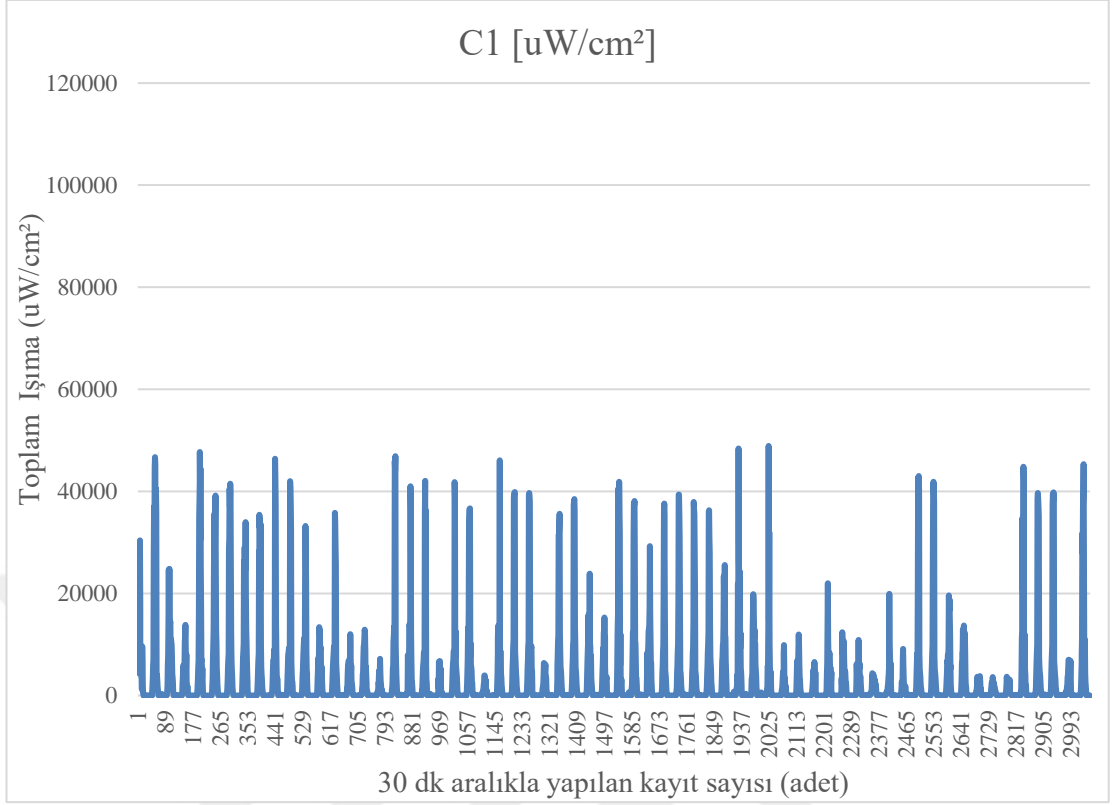
Şekil A.10 : 1. Kayıt cihazı UVB probu 12.05.2020-14.07.2020 arasındaki kayıt verileri (D4).



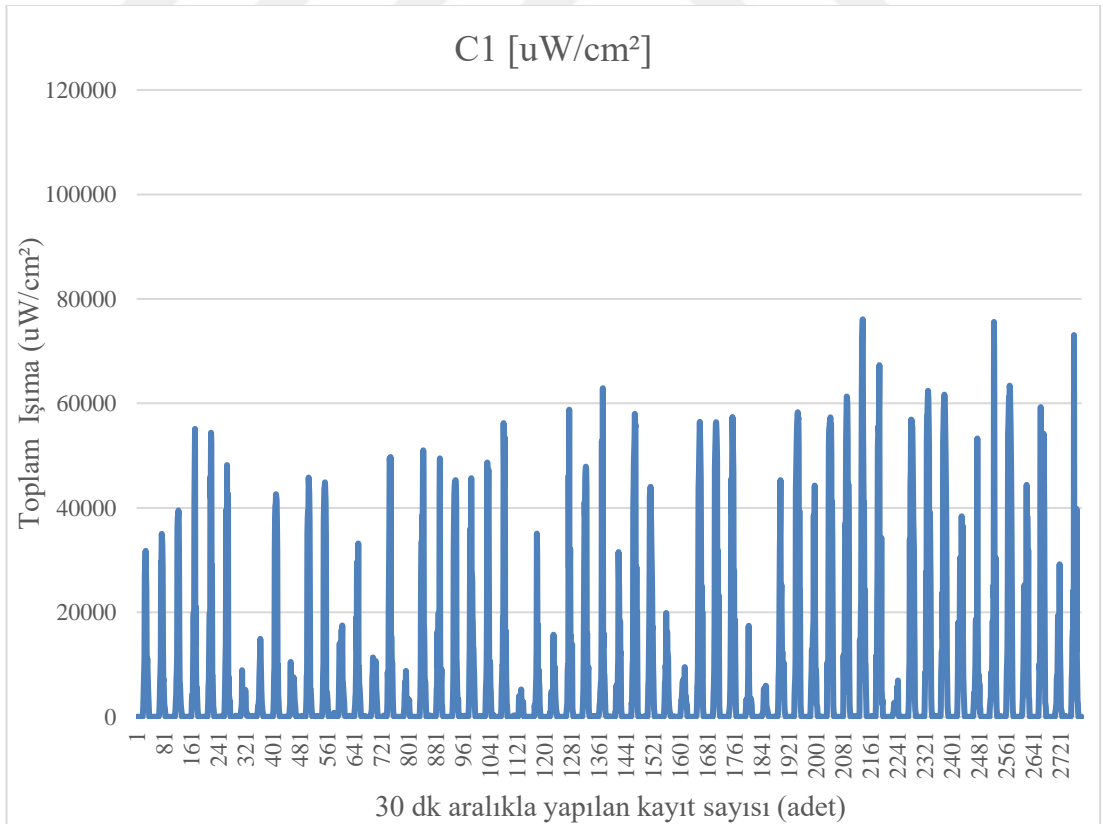
Şekil A.11 : 1. Kayıt cihazı UVB probu 15.07.2020-11.09.2020 arasındaki kayıt verileri (D5).



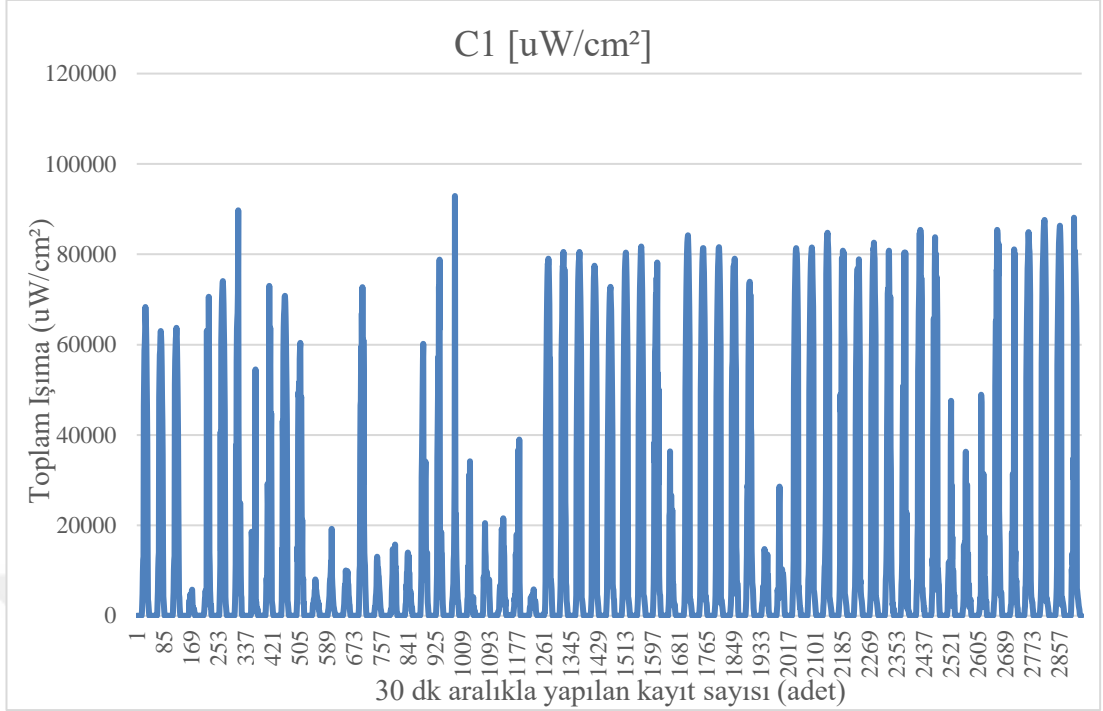
Şekil A.12 : 1. Kayıt cihazı UVB probu 12.09.2020-11.11.2020 arasındaki kayıt verileri (D6).



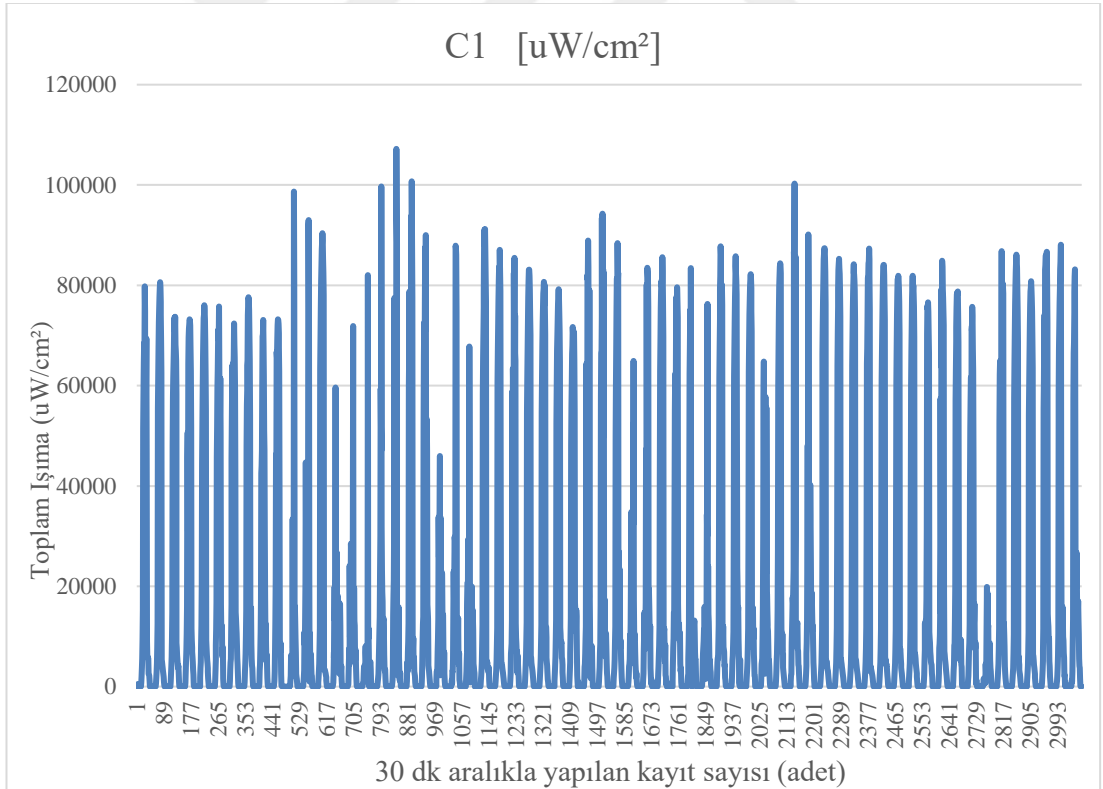
Şekil A.13 : 1. Kayıt cihazı Toplam Işıma probu 11.11.2019-13.01.2020 arasındaki kayıt verileri (D1).



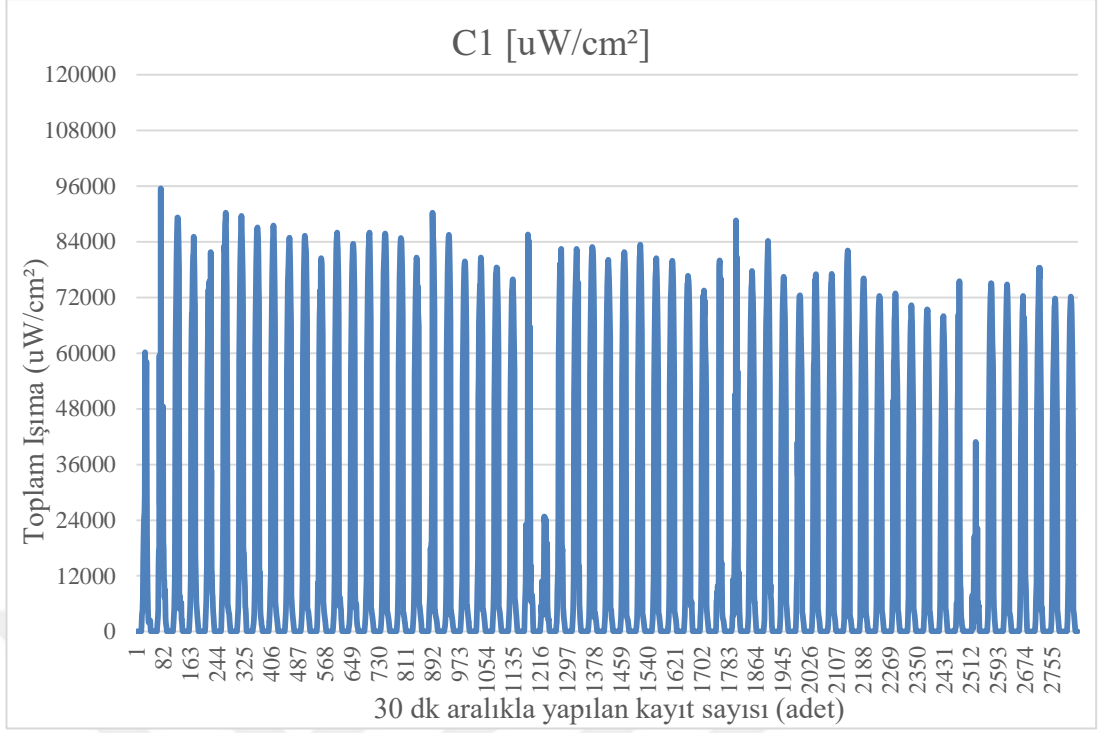
Şekil A.14 : 1. Kayıt cihazı Toplam Işıma probu 14.01.2020-13.01.2020 arasındaki kayıt verileri (D2).



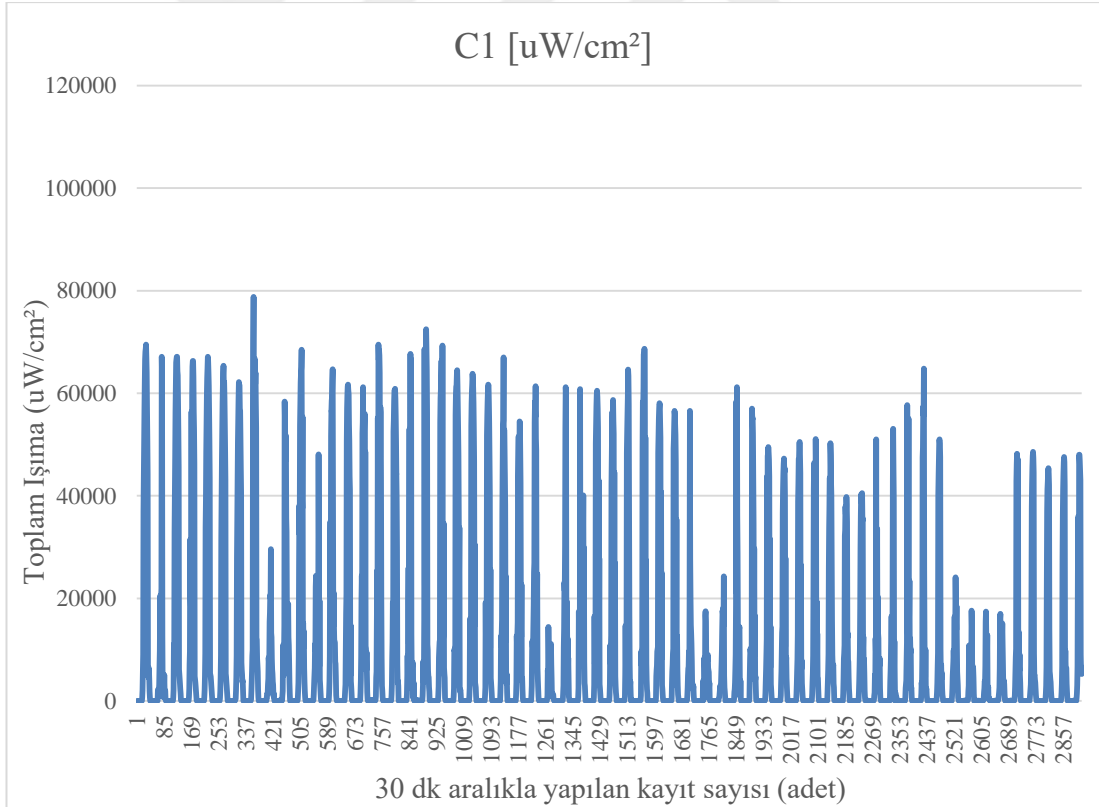
Şekil A.15 : 1. Kayıt cihazı Toplam Işıma probu 12.03.2020-11.05.2020 arasındaki kayıt verileri (D3).



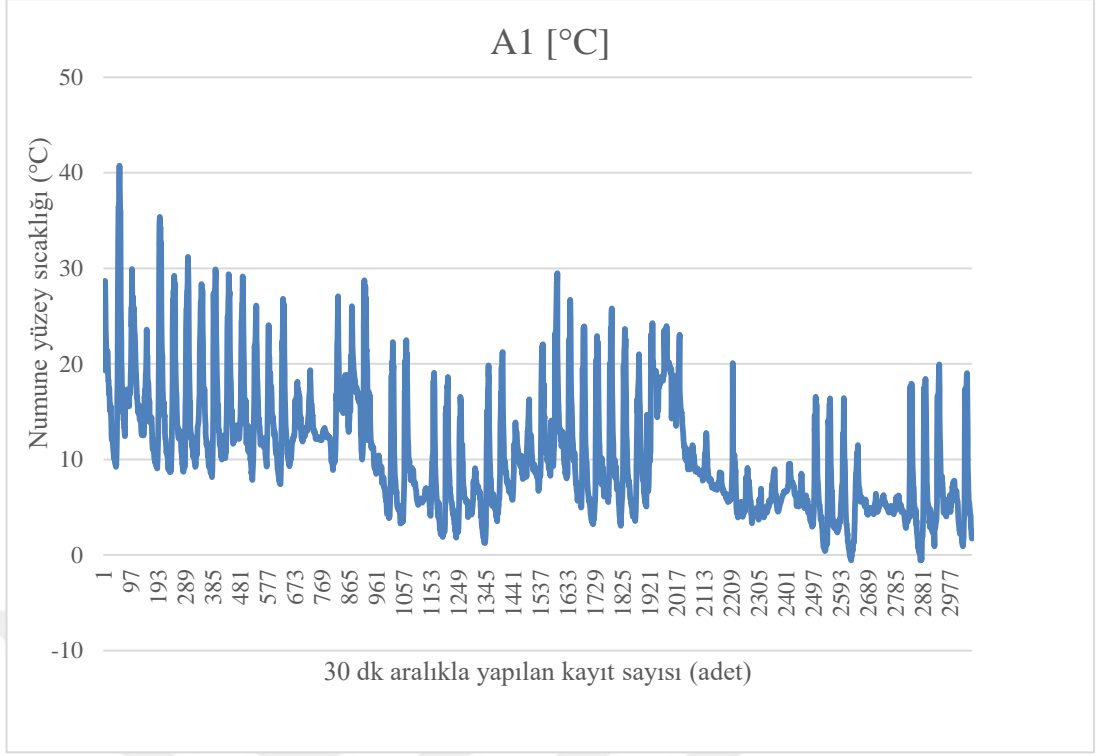
Şekil A.16 : 1. Kayıt cihazı Toplam Işıma probu 12.05.2020-14.07.2020 arasındaki kayıt verileri (D4).



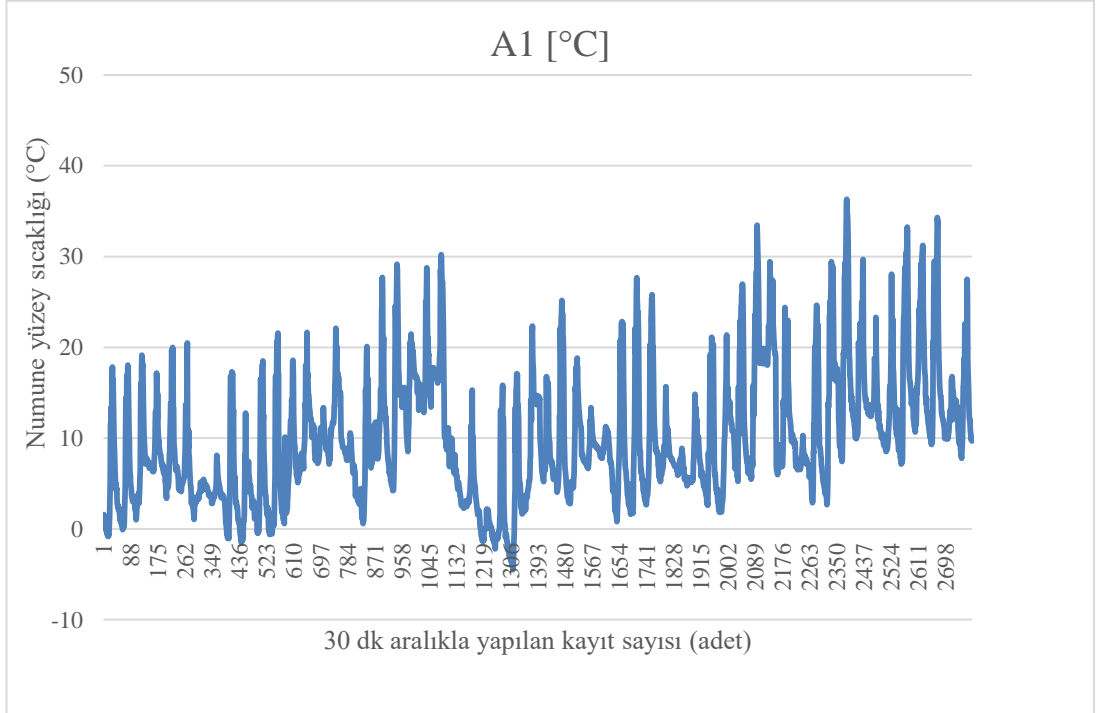
Şekil A.17 : 1. Kayıt cihazı Toplam Işıma probu 15.07.2020-11.09.2020 arasındaki kayıt verileri (D5).



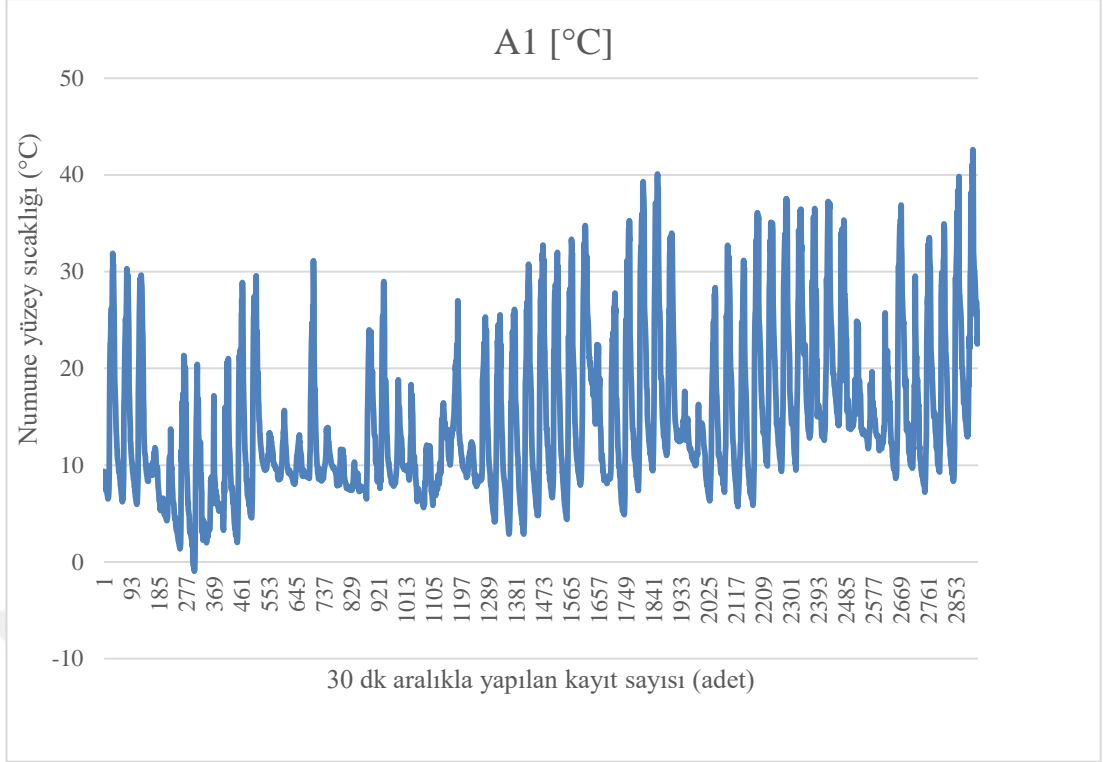
Şekil A.18 : 1. Kayıt cihazı Toplam Işıma probu 12.09.2020-11.11.2020 arasındaki kayıt verileri (D6).



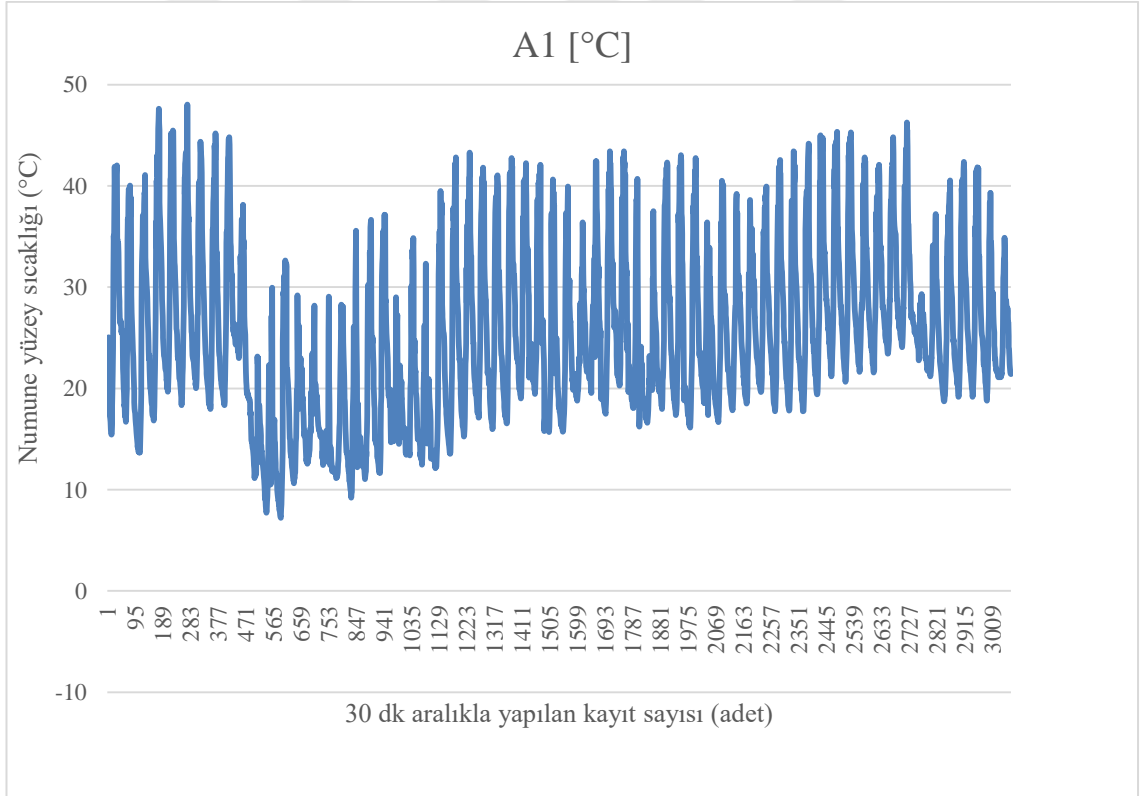
Şekil A.19 : 2. Kayıt cihazı Numune yüzey sıcaklığı probu 11.11.2019-13.01.2020 arasındaki kayıt verileri (D1).



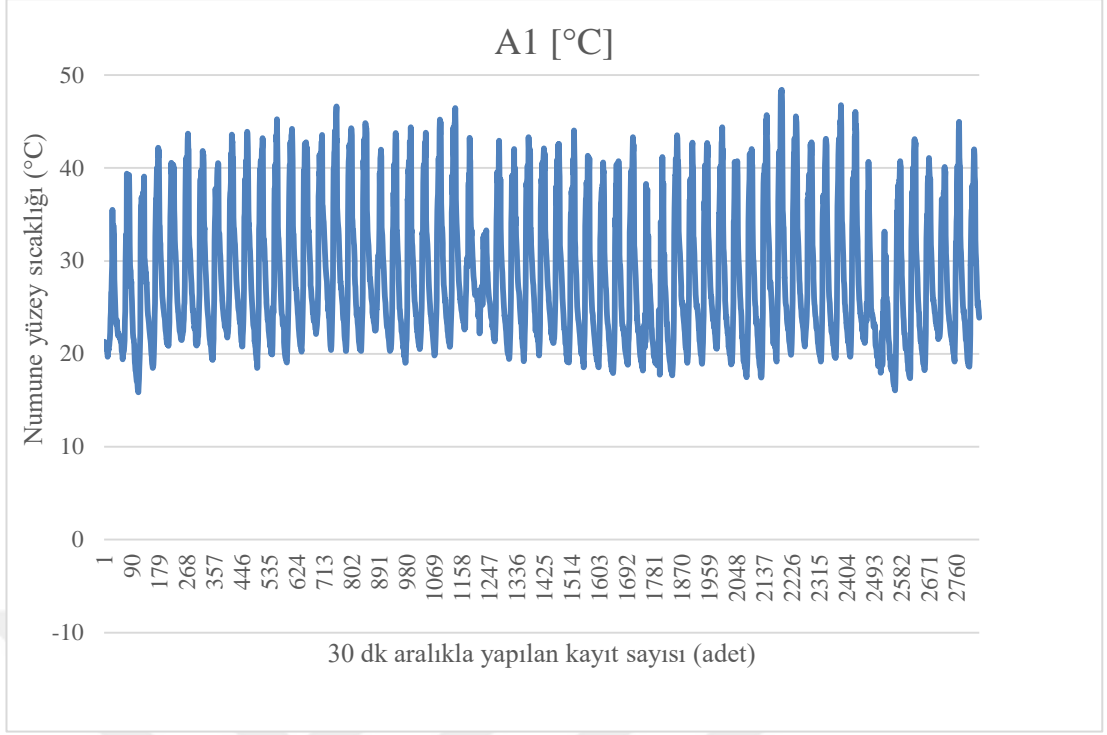
Şekil A.20 : 2. Kayıt cihazı Numune yüzey sıcaklığı probu 14.01.2020-11.03.2020 arasındaki kayıt verileri (D2).



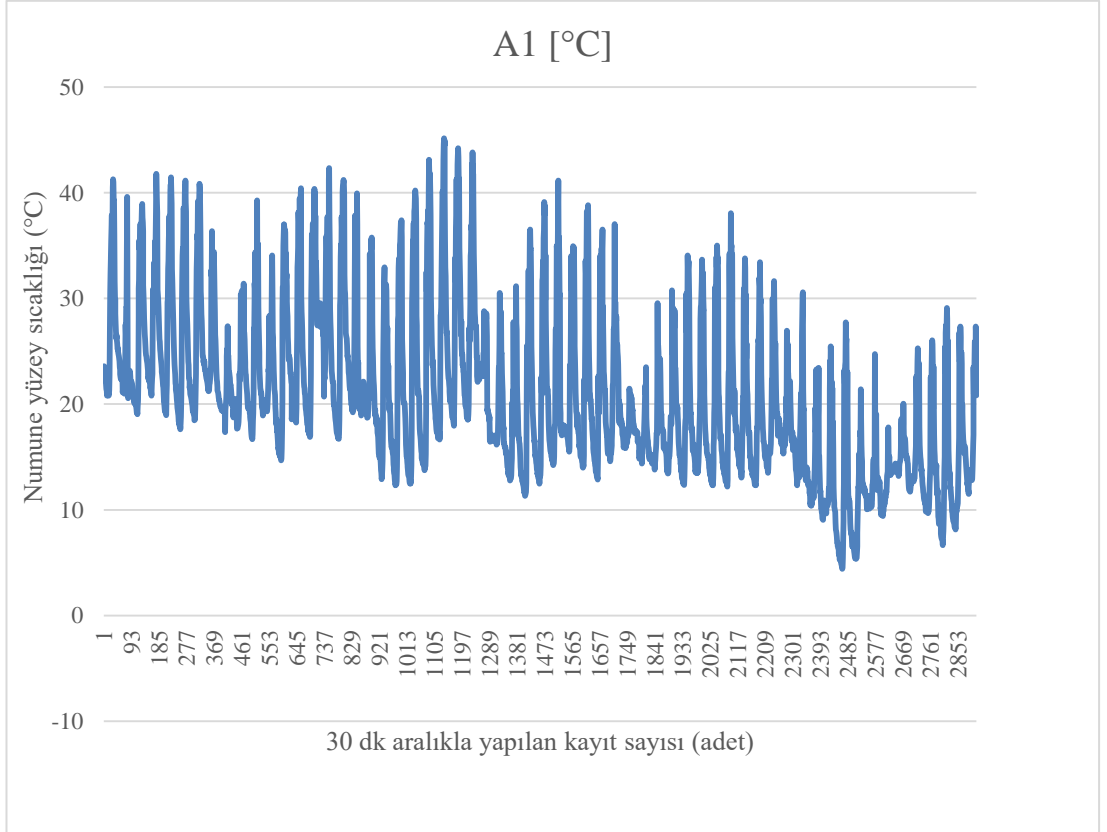
Şekil A.21 : 2. Kayıt cihazı Numune yüzey sıcaklığı probu 12.03.2020-11.05.2020 arasındaki kayıt verileri (D3).



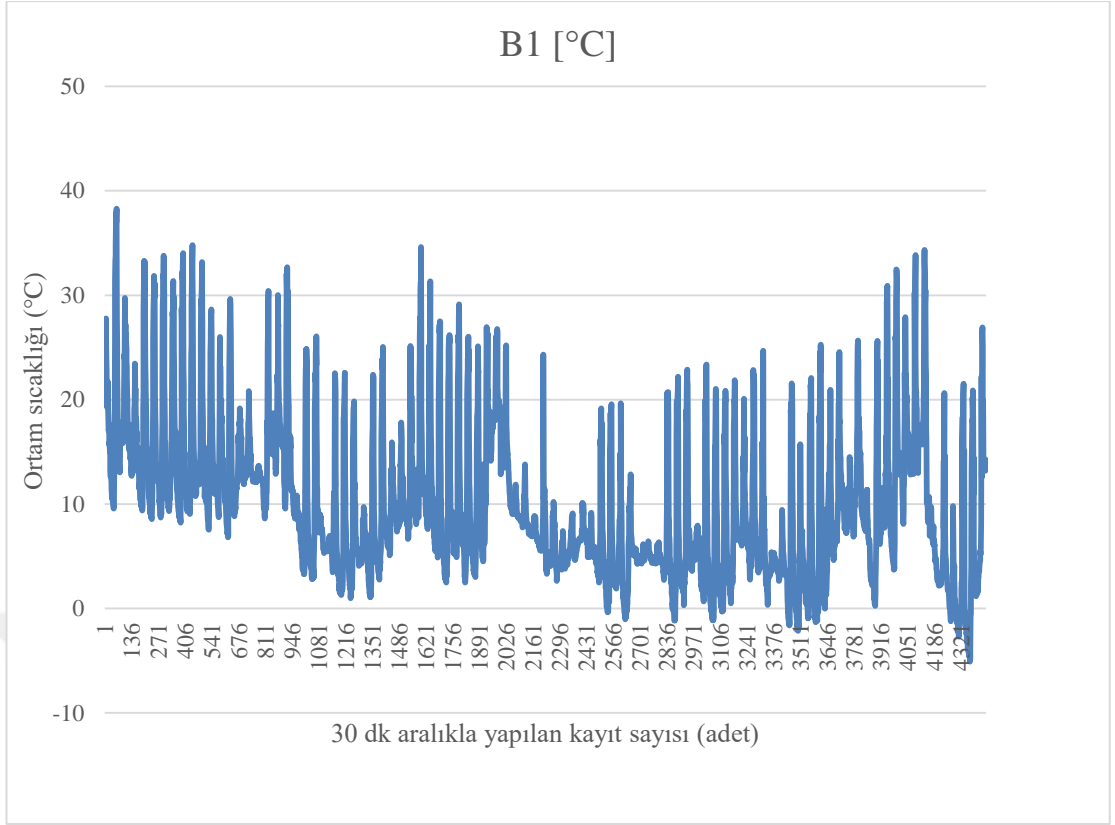
Şekil A.22 : 2. Kayıt cihazı Numune yüzey sıcaklığı probu 12.05.2020-14.07.2020 arasındaki kayıt verileri (D4).



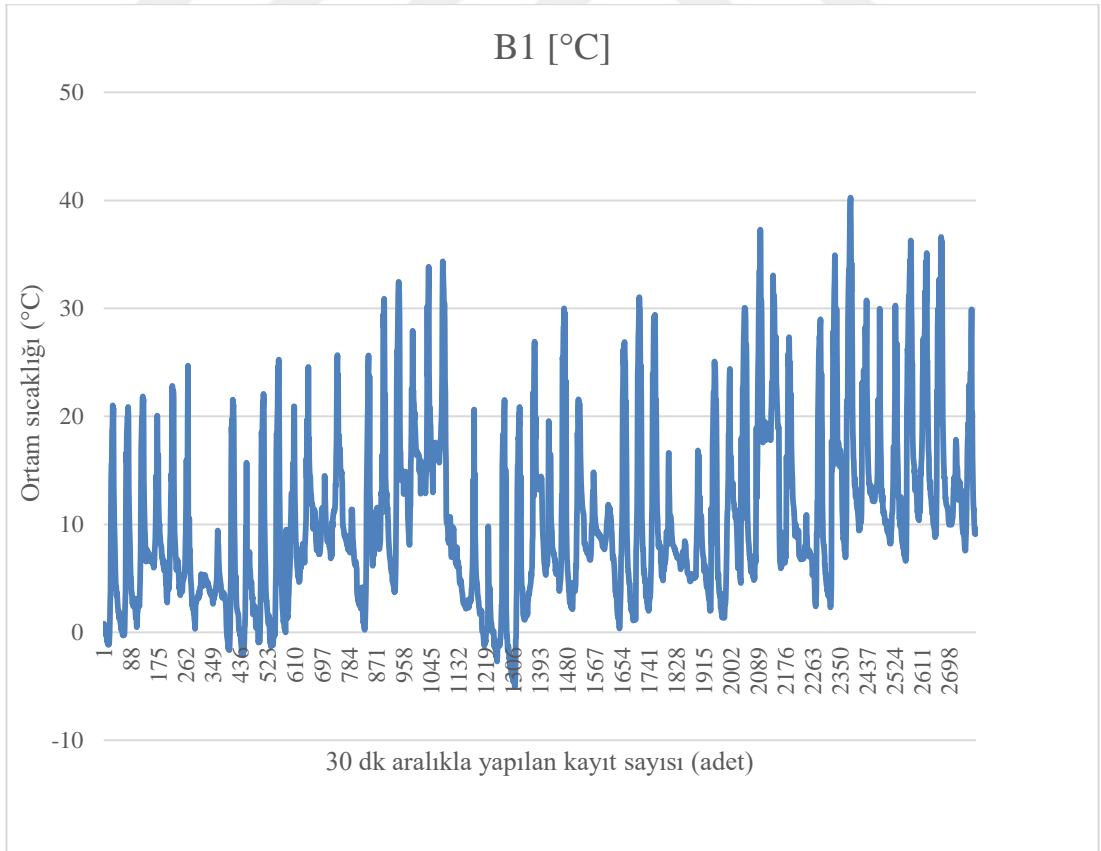
Şekil A.23 : 2. Kayıt cihazı Numune yüzey sıcaklığı probu 15.07.2020-11.09.2020 arasındaki kayıt verileri (D5).



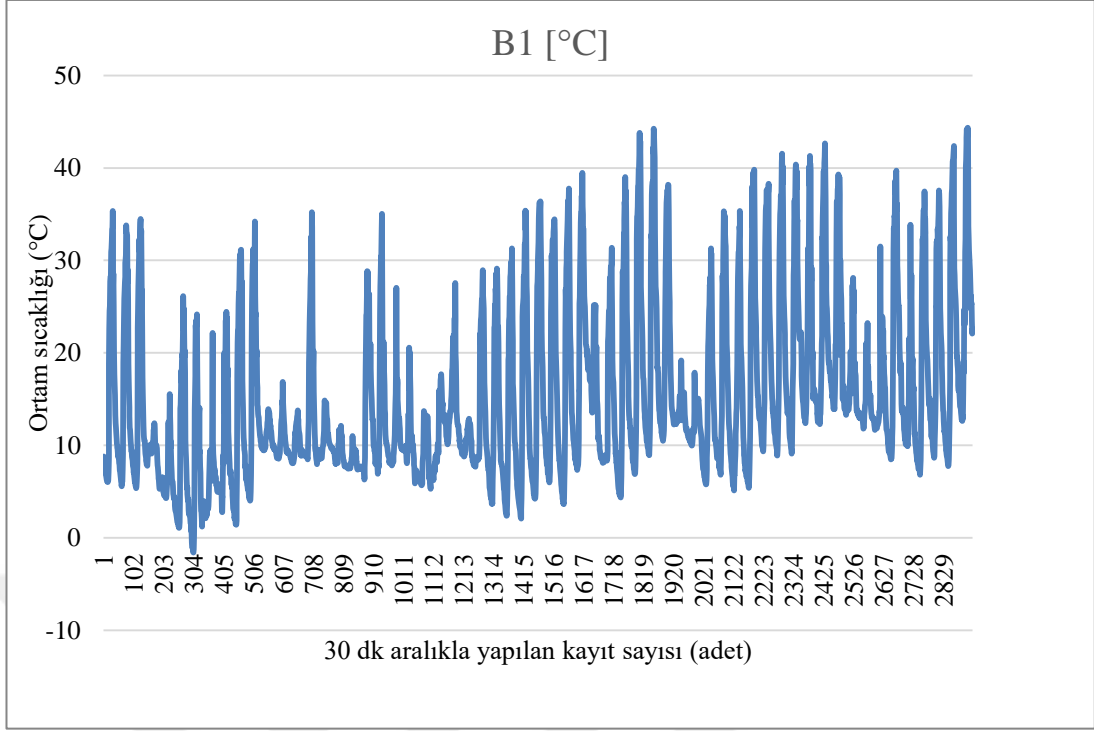
Şekil A.24 : 2. Kayıt cihazı Numune yüzey sıcaklığı probu 12.09.2020-11.11.2020 arasındaki kayıt verileri (D6).



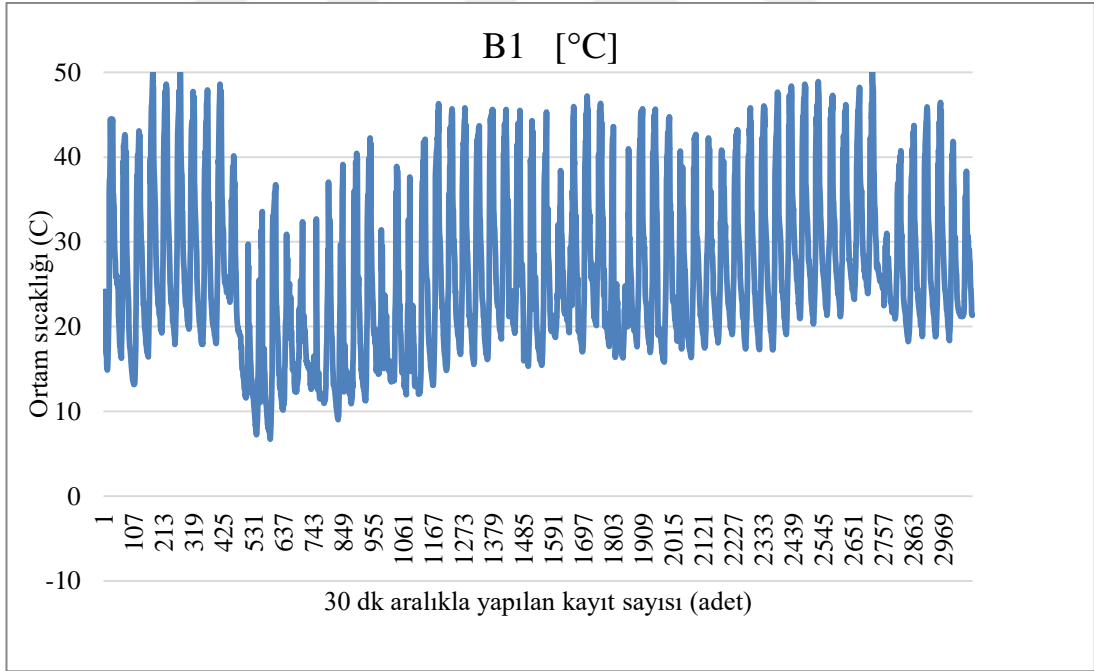
Şekil A.25 : 2. Kayıt cihazı Ortam sıcaklığı probu 11.11.2019-13.01.2020 arasındaki kayıt verileri (D1).



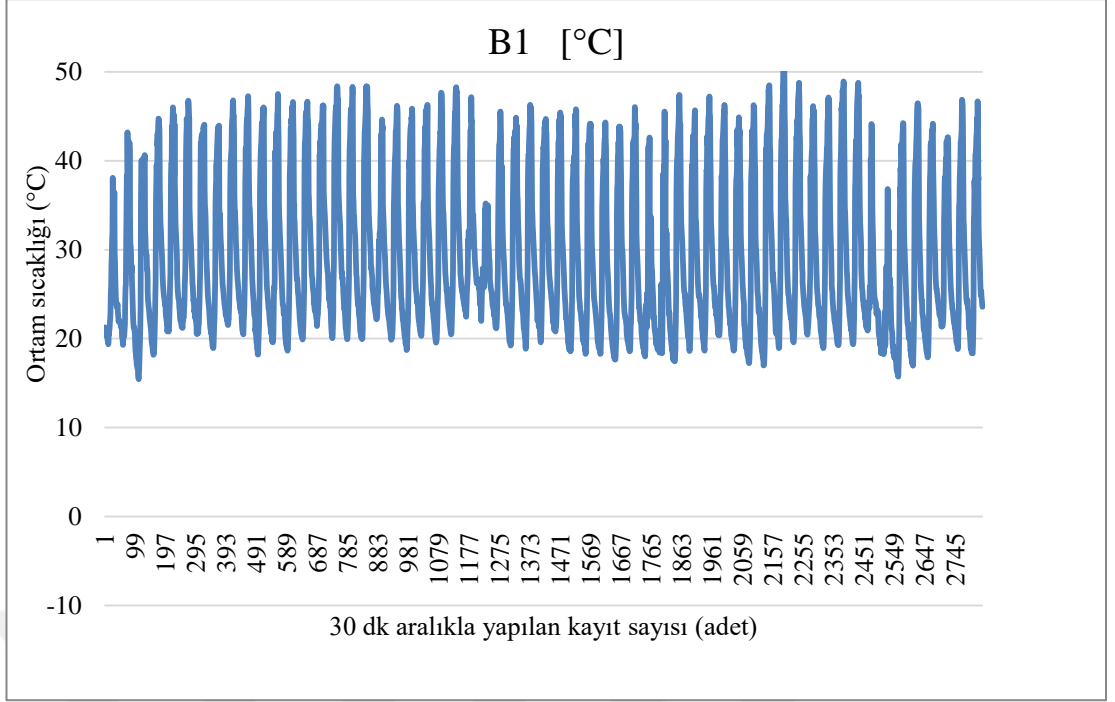
Şekil A.26 : 2. Kayıt cihazı Ortam sıcaklığı probu 14.01.2020-11.03.2020 arasındaki kayıt verileri (D2).



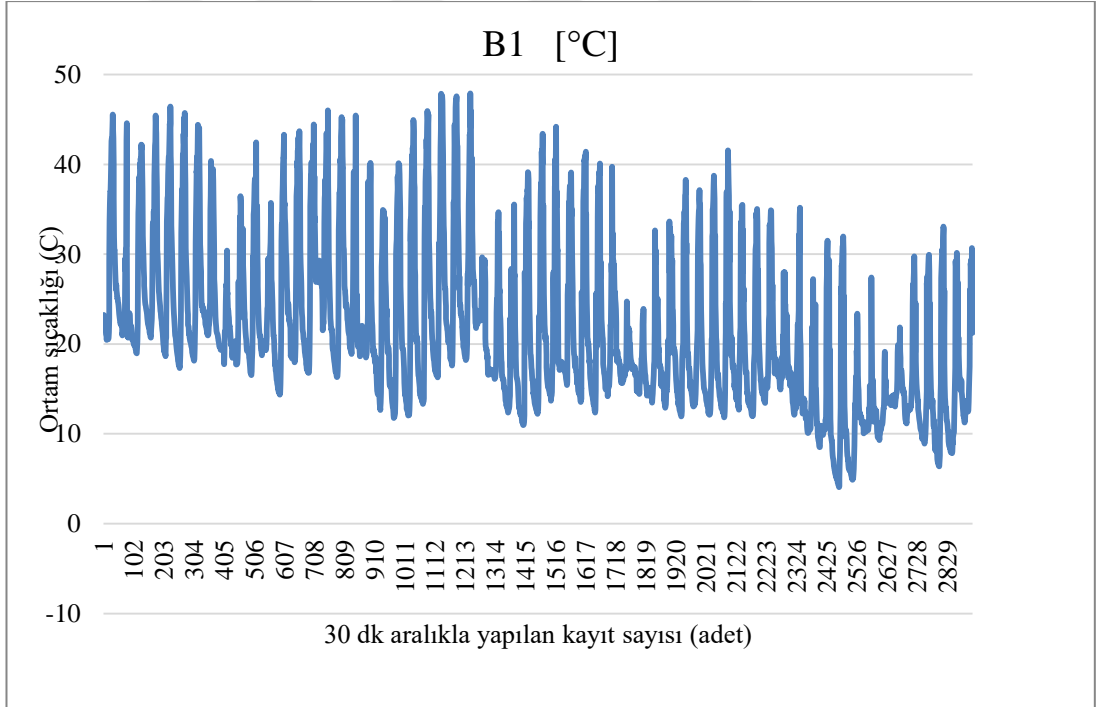
Şekil A.27 : 2. Kayıt cihazı Ortam sıcaklığı probu 12.03.2020-11.05.2020 arasındaki kayıt verileri (D3).



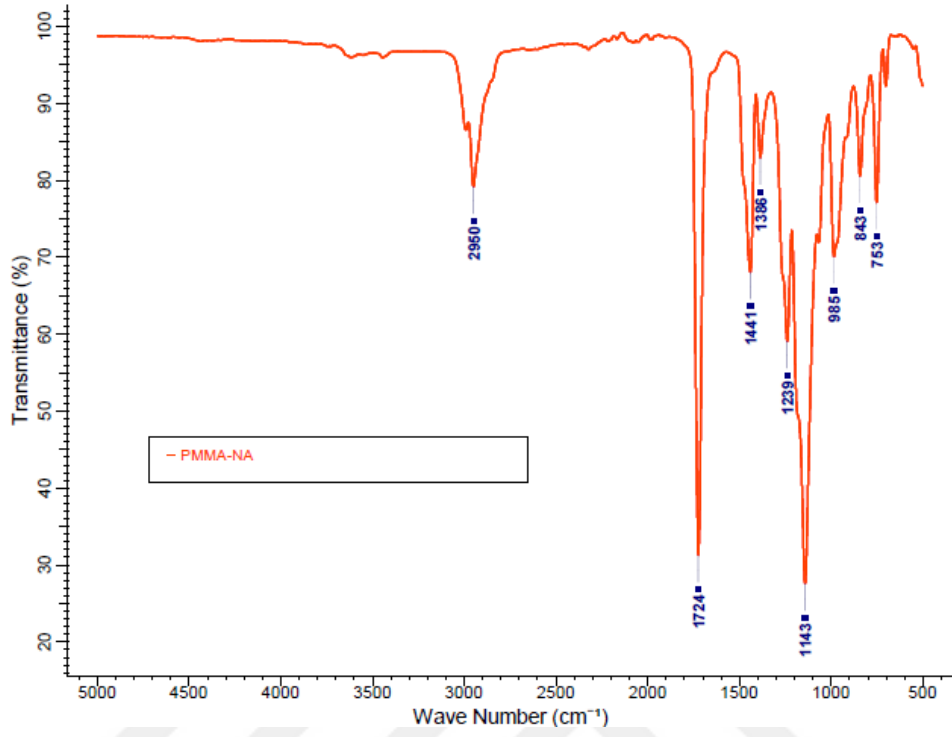
Şekil A.28 : 2. Kayıt cihazı Ortam sıcaklığı probu 12.05.2020-14.07.2020 arasındaki kayıt verileri (D4).



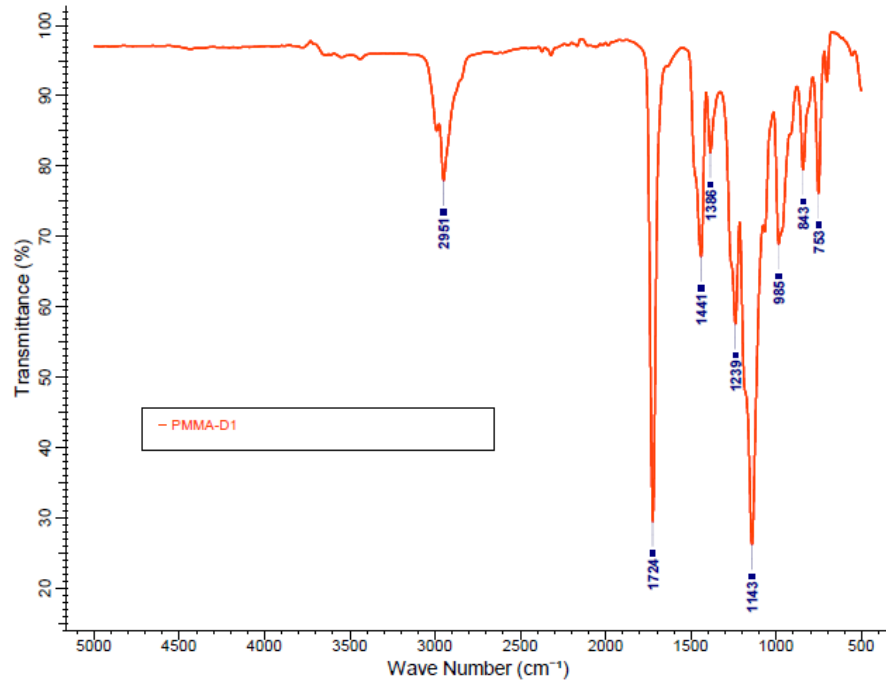
Şekil A.29 : 2. Kayıt cihazı Ortam sıcaklığı probu 15.07.2020-11.09.2020 arasındaki kayıt verileri (D5).



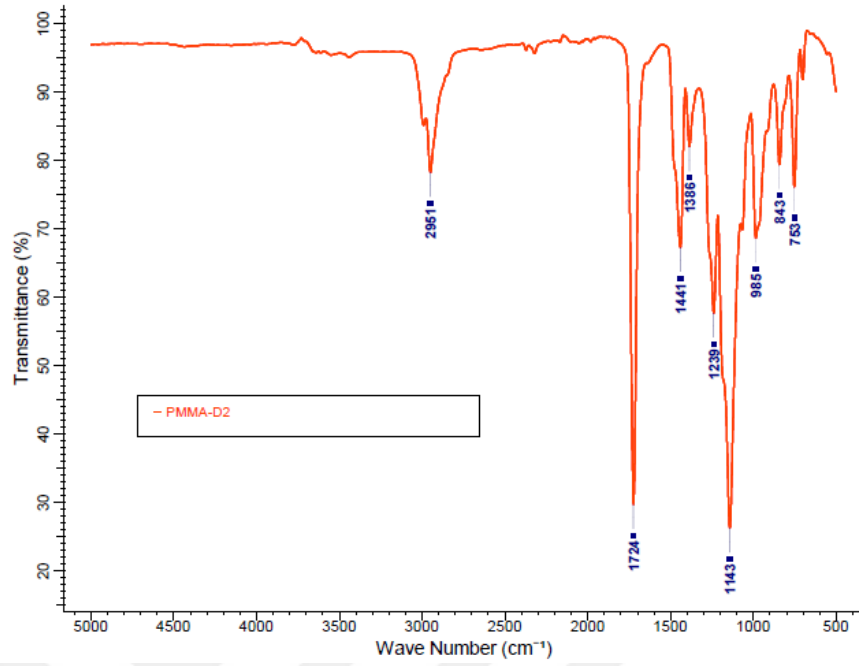
Şekil A.30 : 2. Kayıt cihazı Ortam sıcaklığı probu 12.09.2020-11.11.2020 arasındaki kayıt verileri (D6).



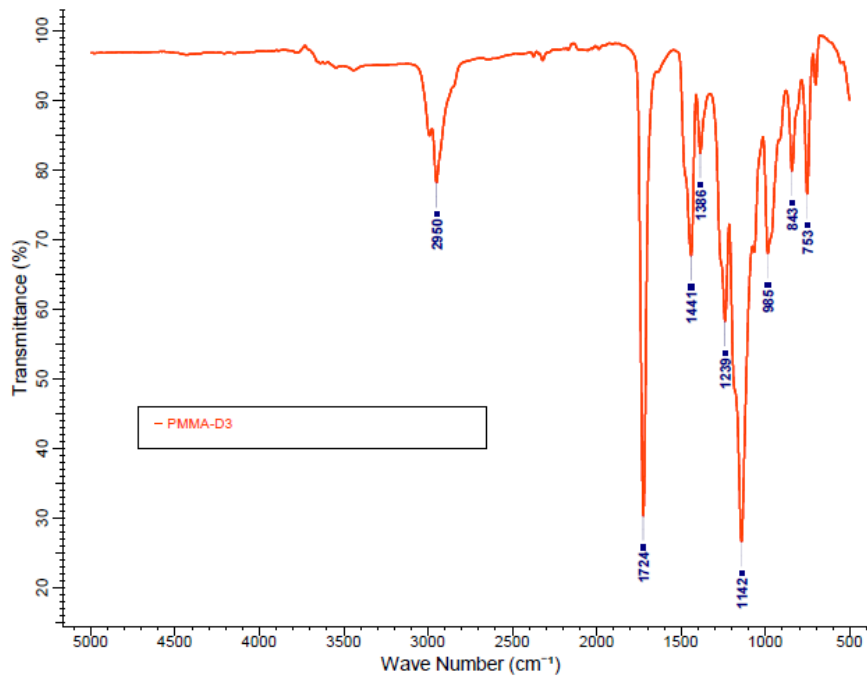
Şekil B.1 : PMMA-NA numunesi FTIR spektrumu.



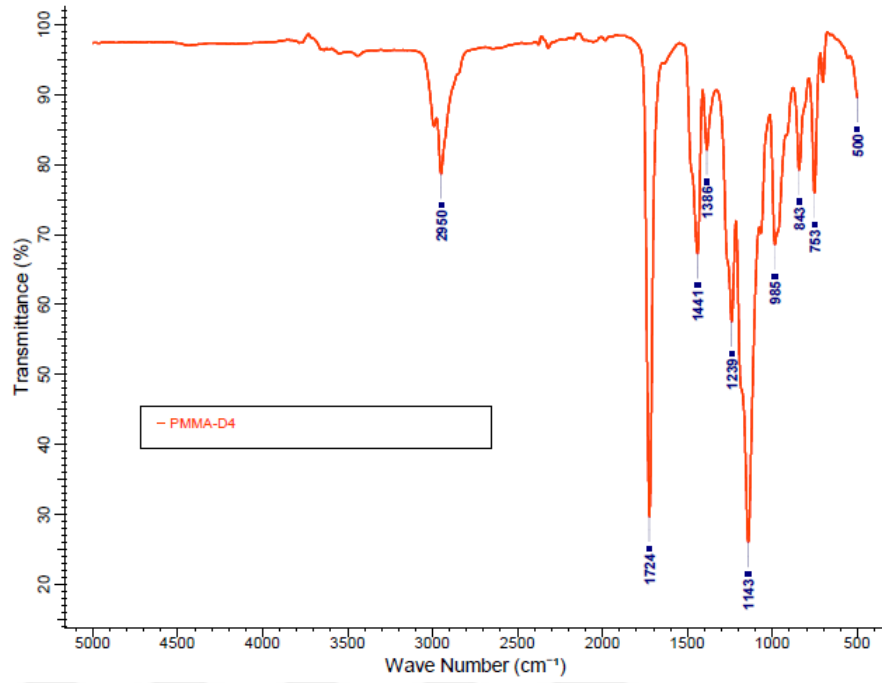
Şekil B.2 : PMMA-D1 numunesi FTIR spektrumu.



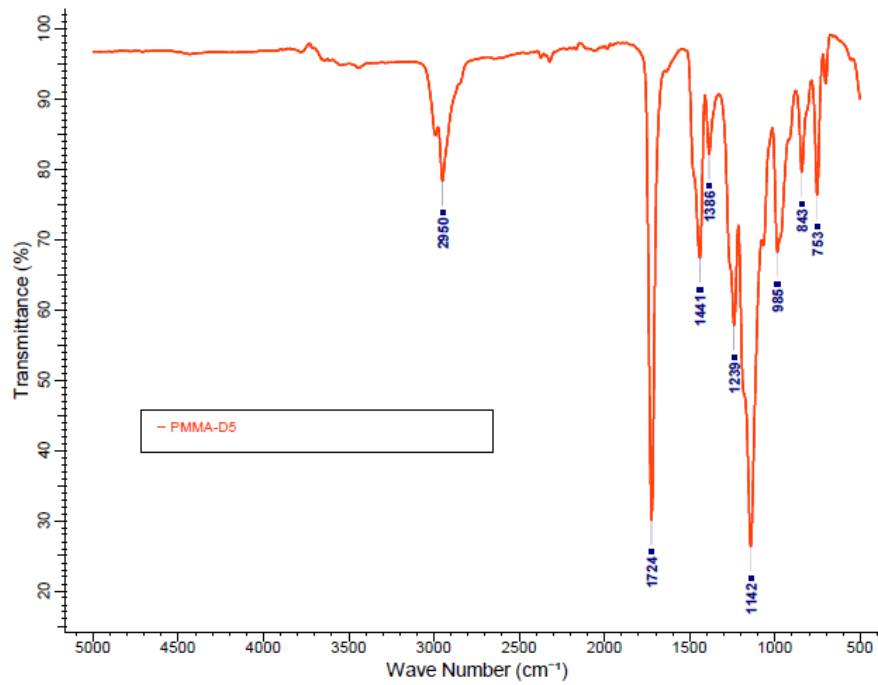
Şekil B.3 : PMMA-D2 numunesi FTIR spektrumu.



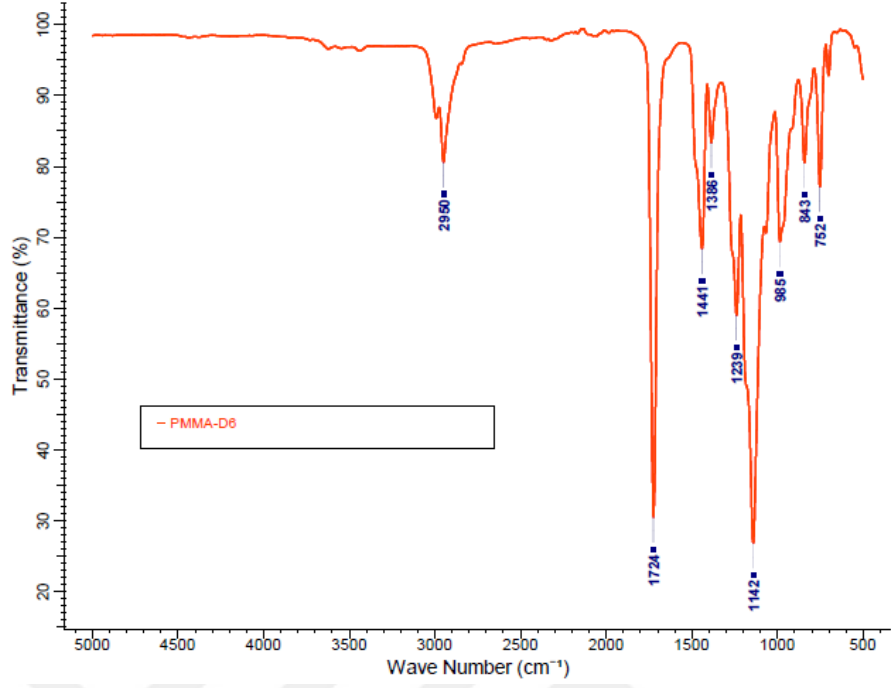
Şekil B.4 : PMMA-D3 numunesi FTIR spektrumu.



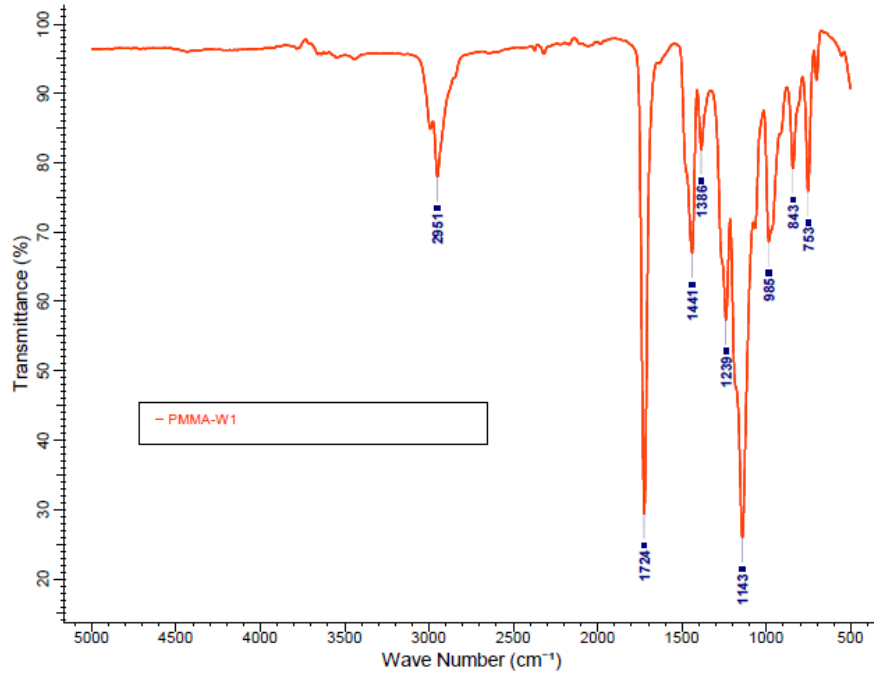
Şekil B.5 : PMMA-D4 numunesi FTIR spektrumu.



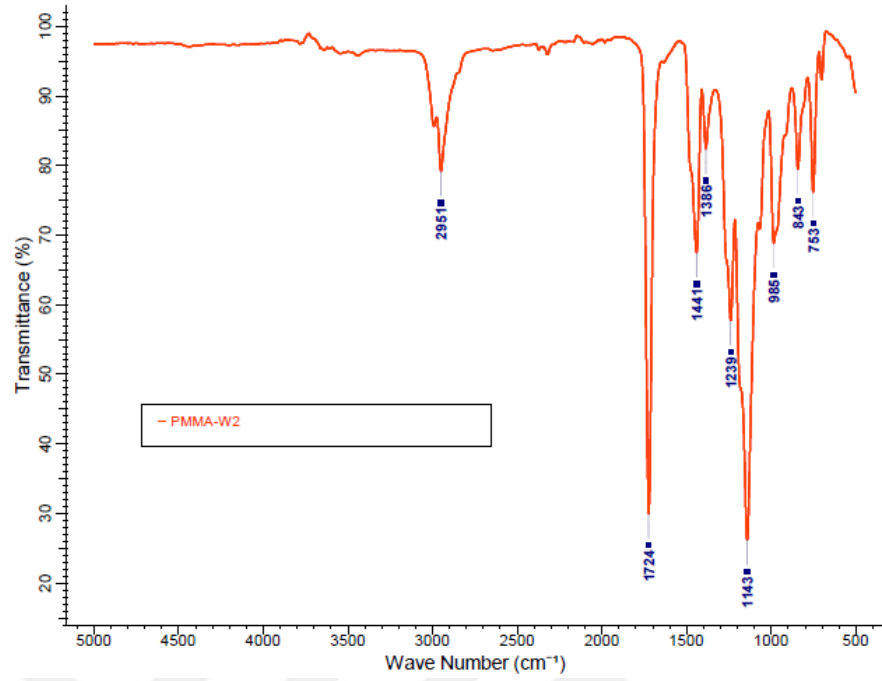
Şekil B.6 : PMMA-D5 numunesi FTIR spektrumu.



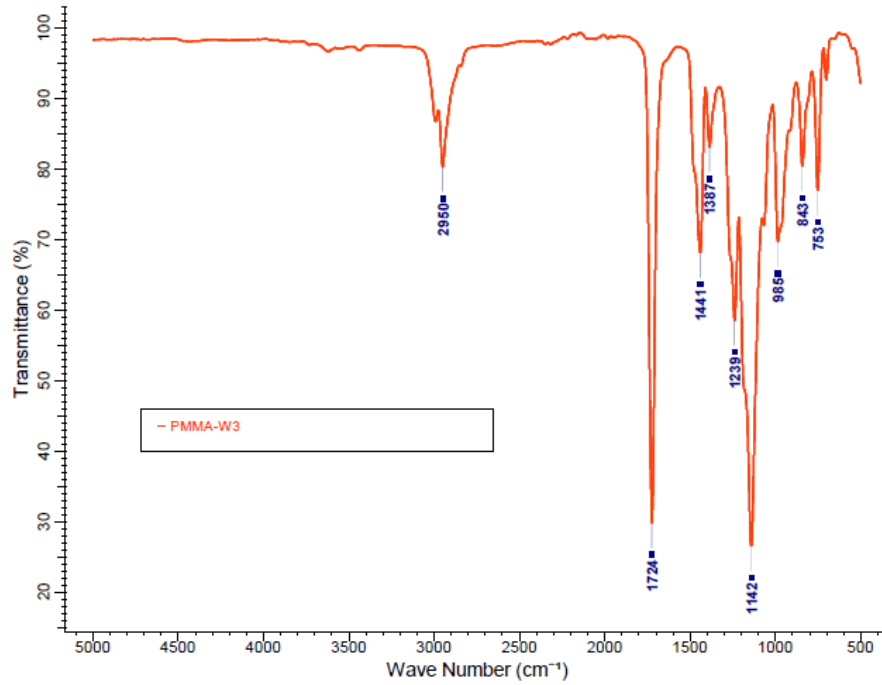
Şekil B.7 : PMMA-D6 numunesi FTIR spektrumu.



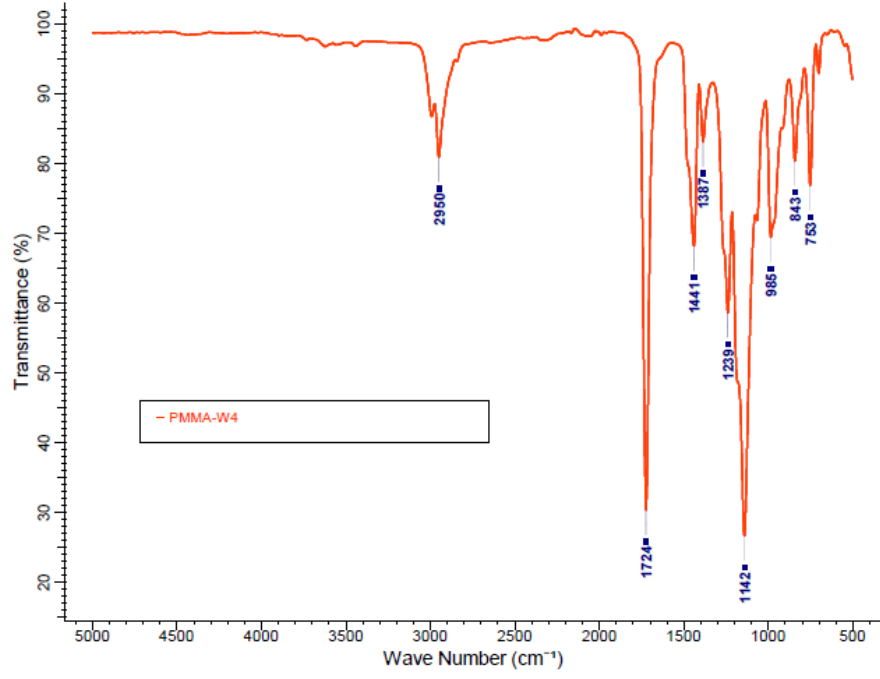
Şekil B.8 : PMMA-W1 numunesi FTIR spektrumu.



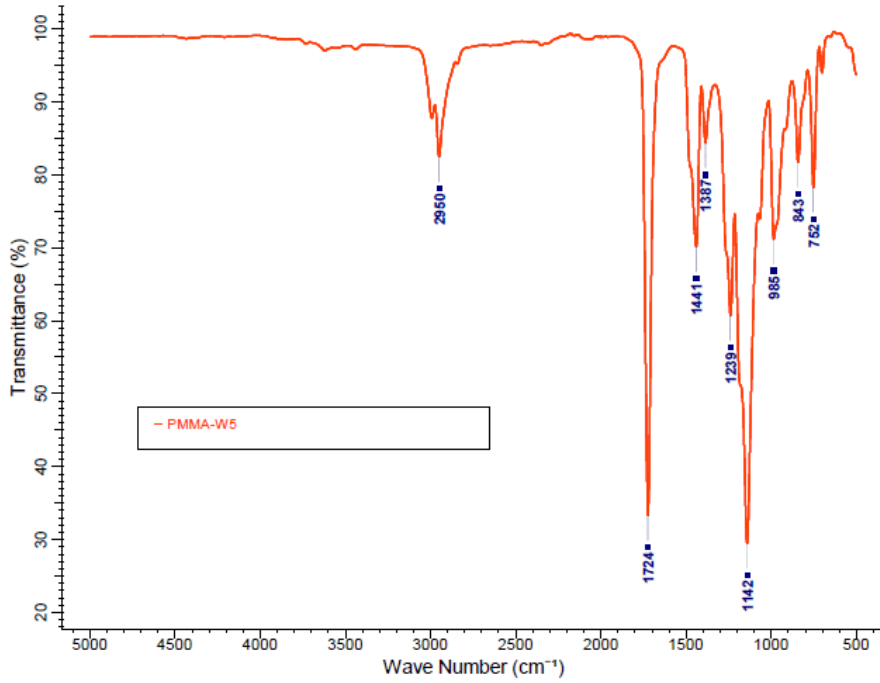
Şekil B.9 : PMMA-W2 numunesi FTIR spektrumu.



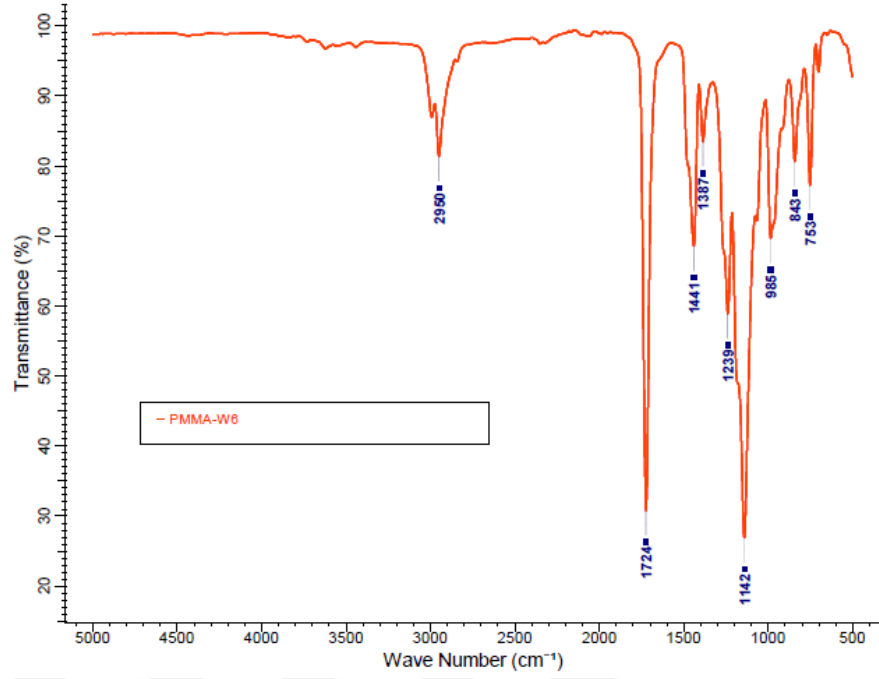
Şekil B.10 : PMMA-W3 numunesi FTIR spektrumu.



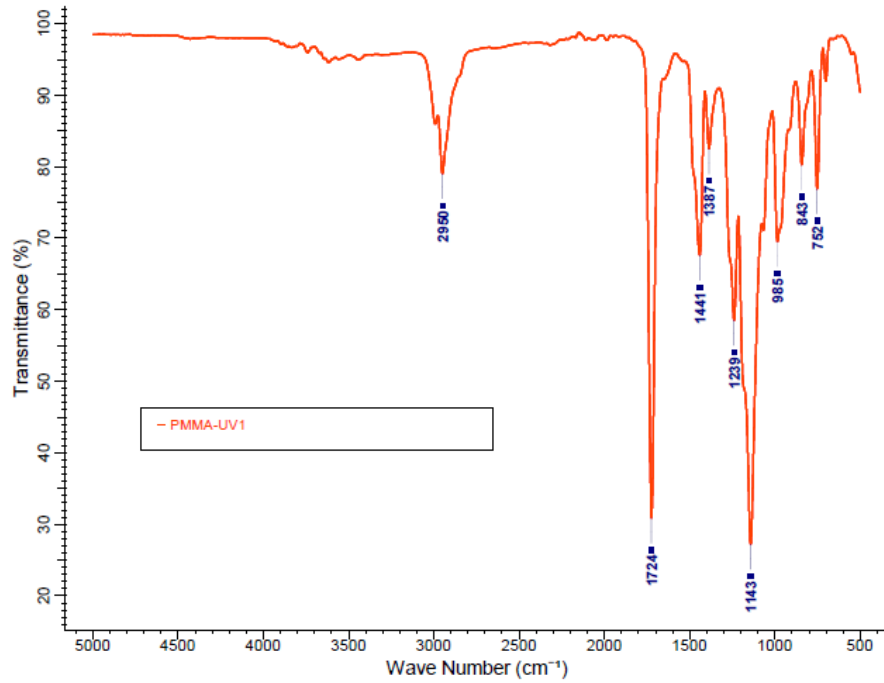
Şekil B.11 : PMMA-W4 numunesi FTIR spektrumu.



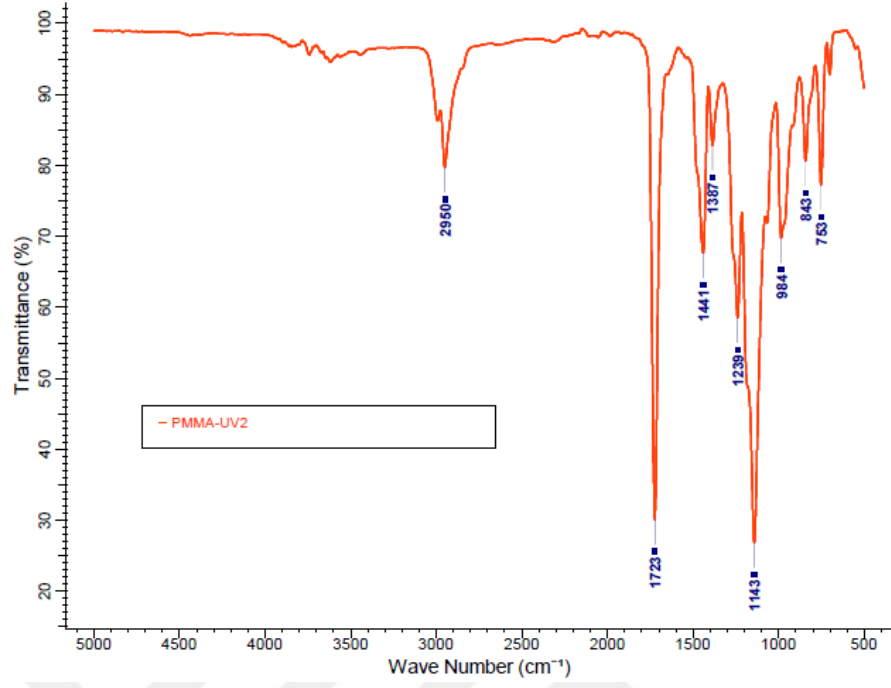
Şekil B.12 : PMMA-W5 numunesi FTIR spektrumu.



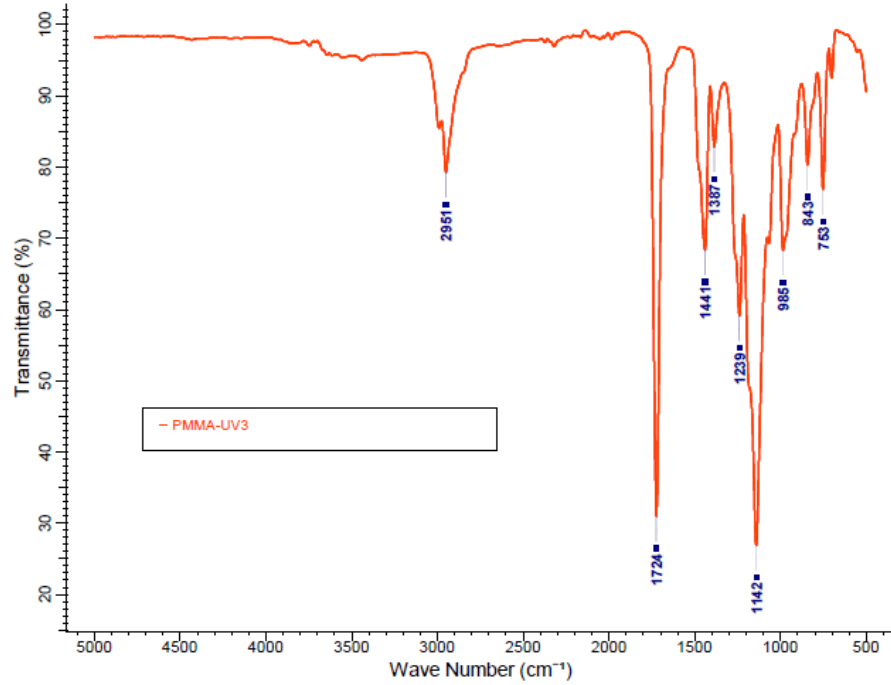
Şekil B.13 : PMMA-W6 numunesi FTIR spektrumu.



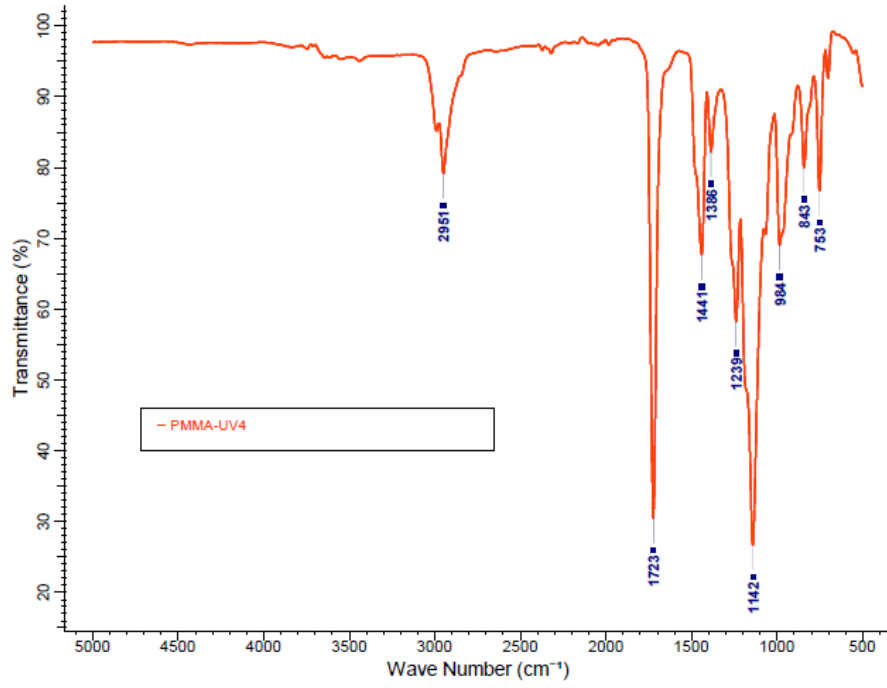
Şekil B.14 : PMMA-UV1 numunesi FTIR spektrumu.



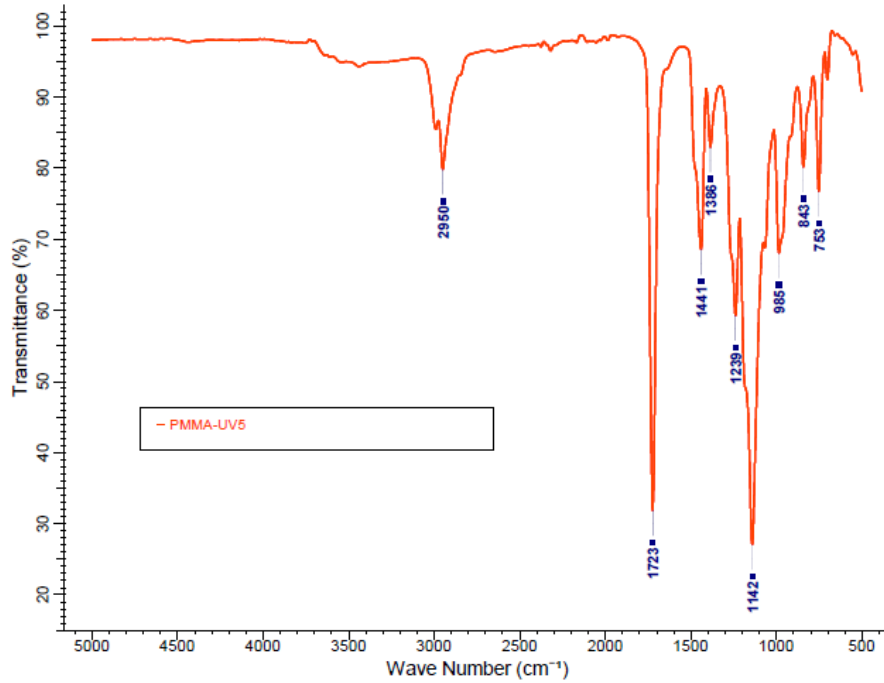
Şekil B.15 : PMMA-UV2 numunesi FTIR spektrumu.



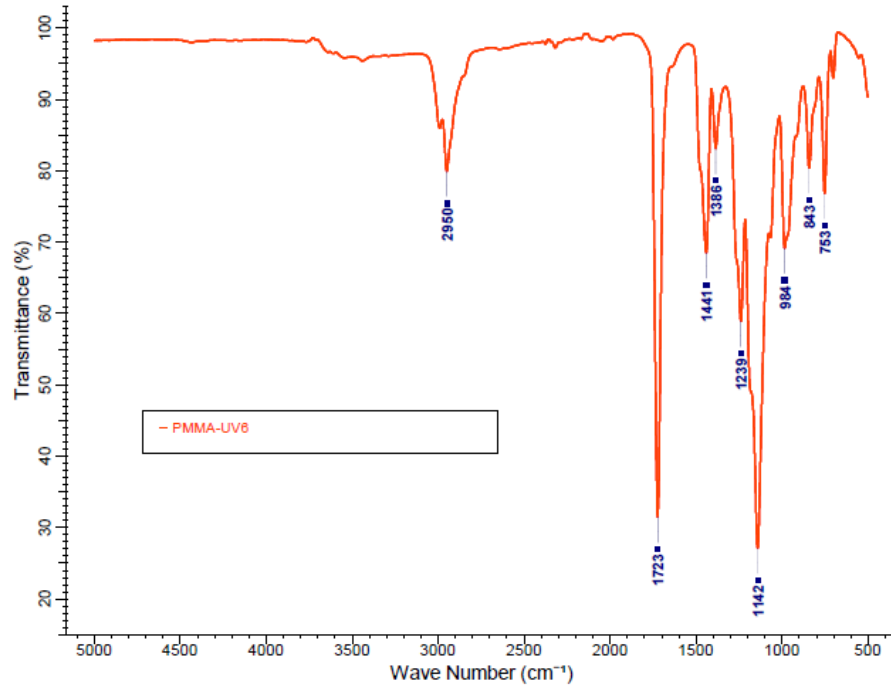
Şekil B.16 : PMMA-UV3 numunesi FTIR spektrumu.



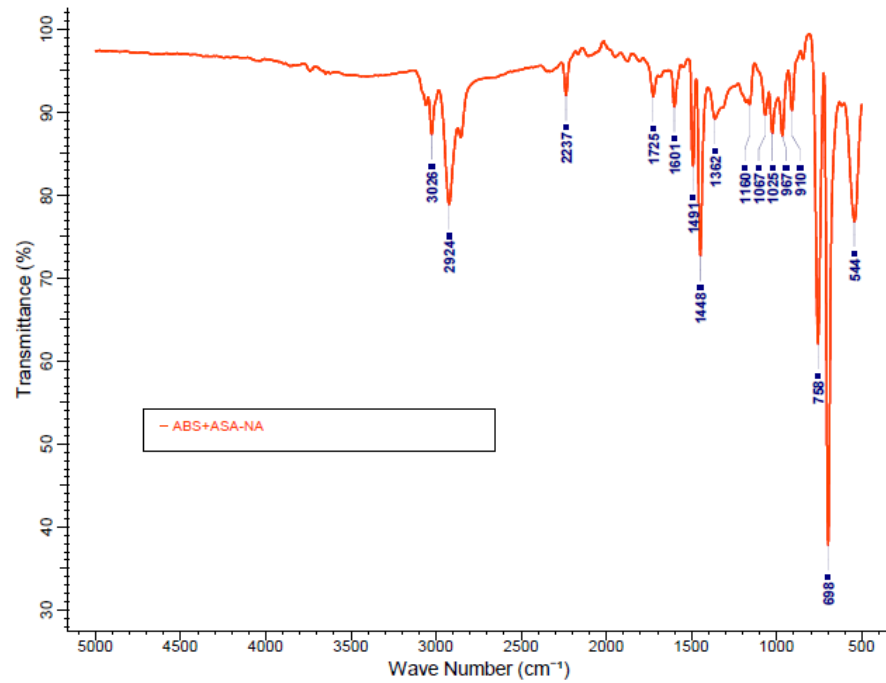
Şekil B.17 : PMMA-UV4 numunesi FTIR spektrumu.



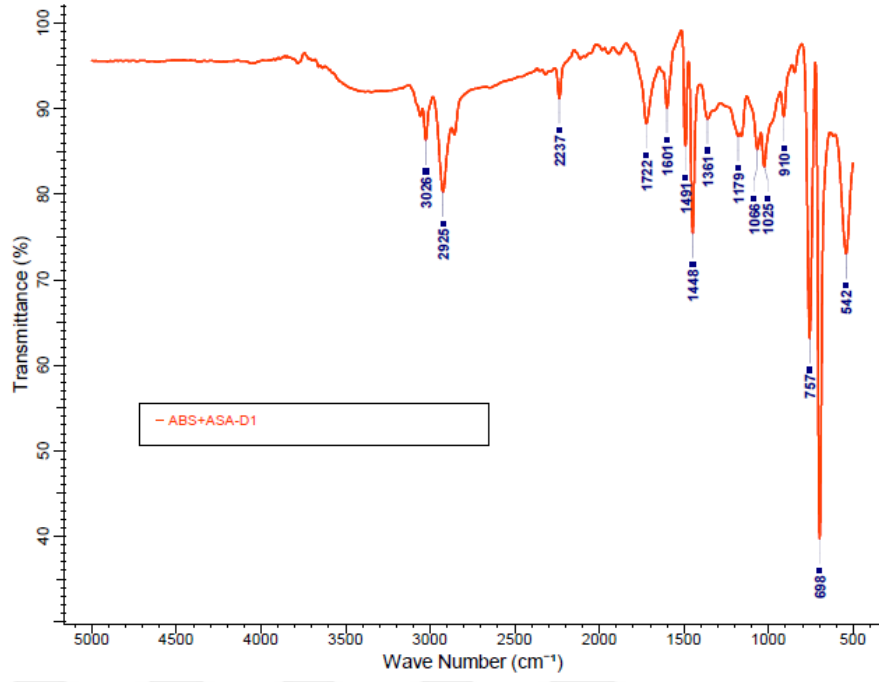
Şekil B.18 : PMMA-UV5 numunesi FTIR spektrumu.



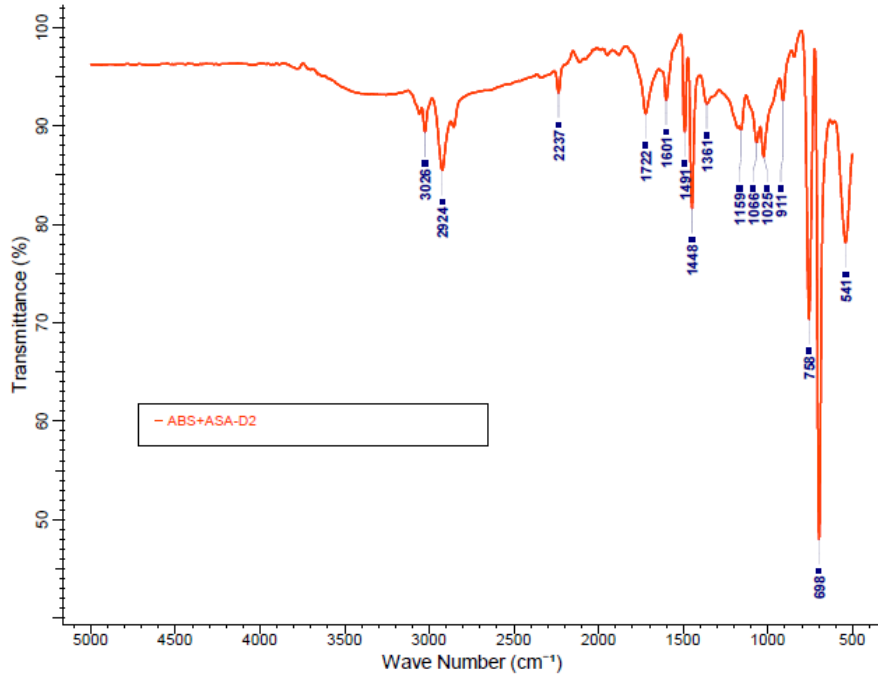
Şekil B.19 : PMMA-UV6 numunesi FTIR spektrumu.



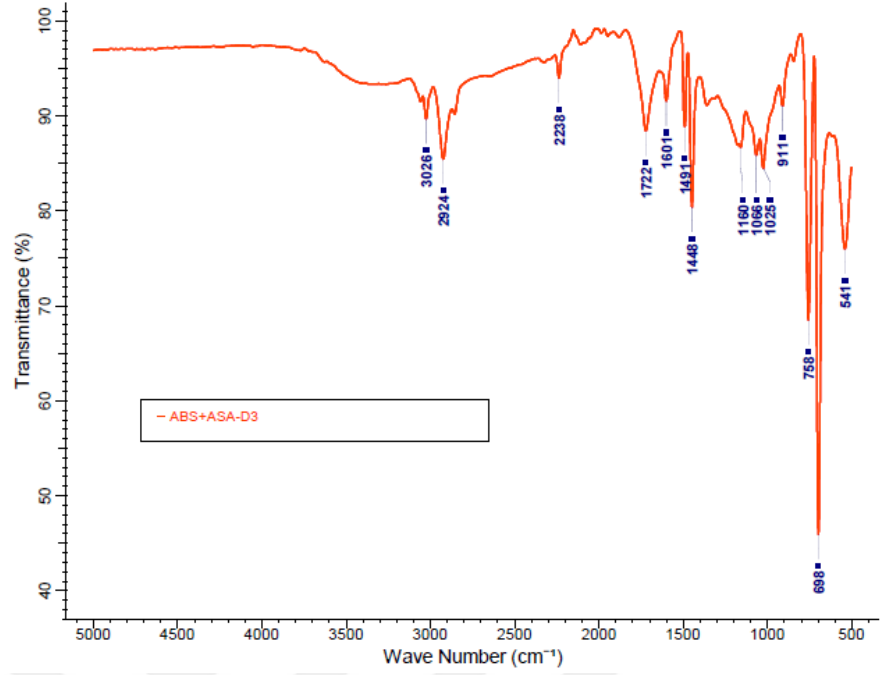
Şekil B.20 : ABS+ASA-NA numunesi FTIR spektrumu.



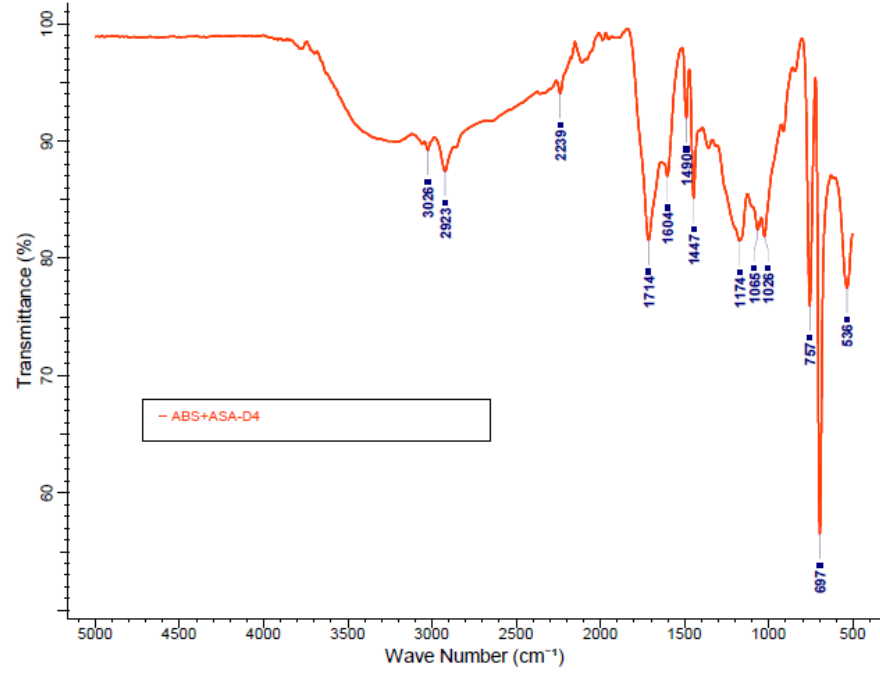
Şekil B.21 : ABS+ASA-D1 numunesi FTIR spektrumu.



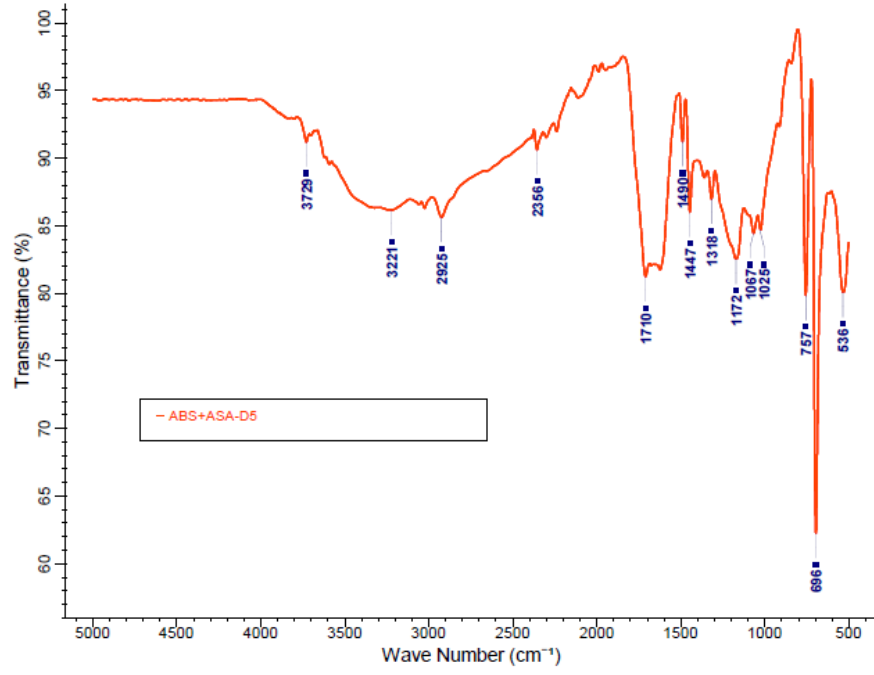
Şekil B.22 : ABS+ASA-D2 numunesi FTIR spektrumu.



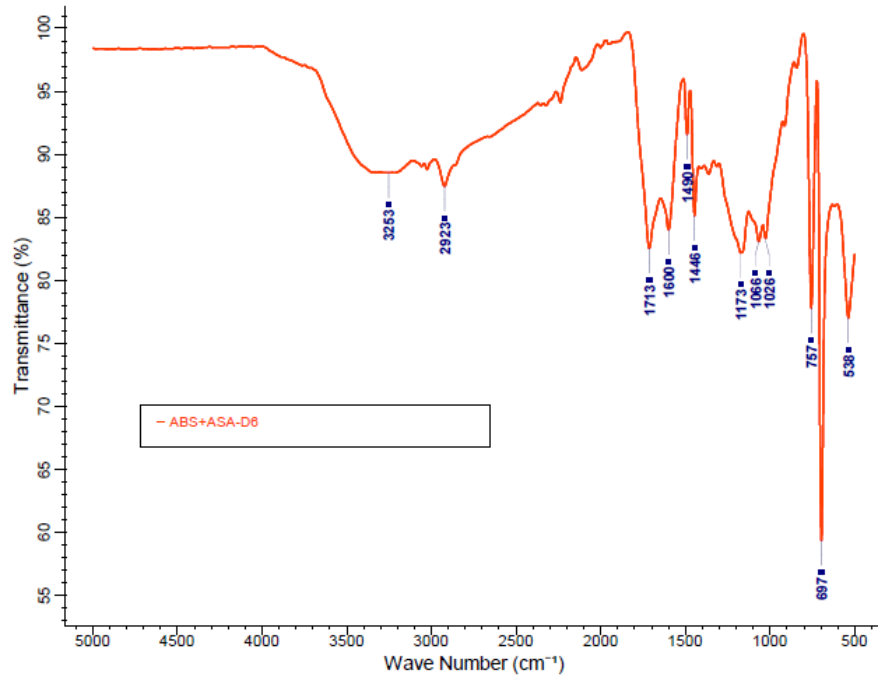
Şekil B.23 : ABS+ASA-D3 numunesi FTIR spektrumu.



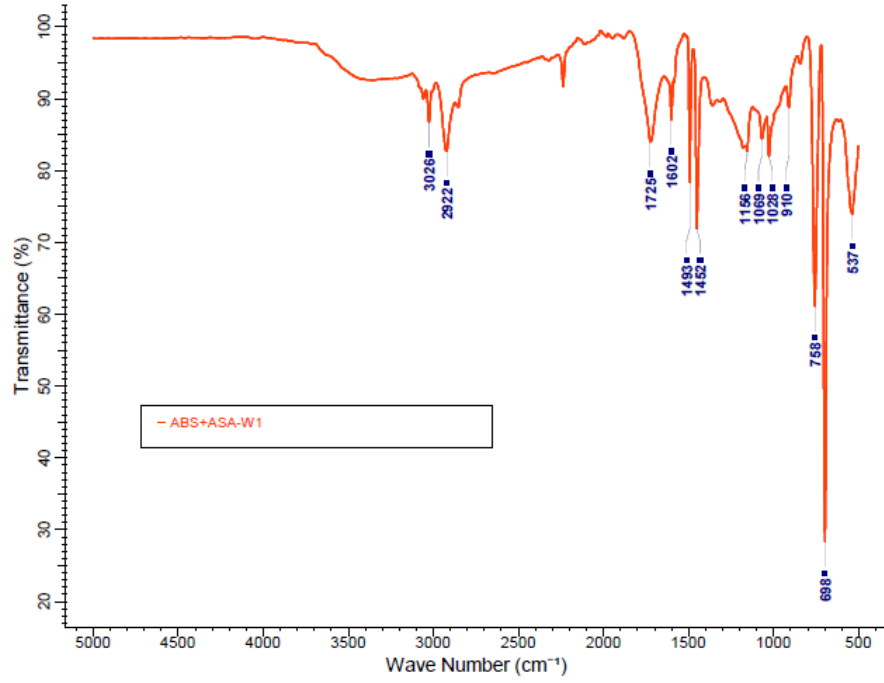
Şekil B.24 : ABS+ASA-D4 numunesi FTIR spektrumu.



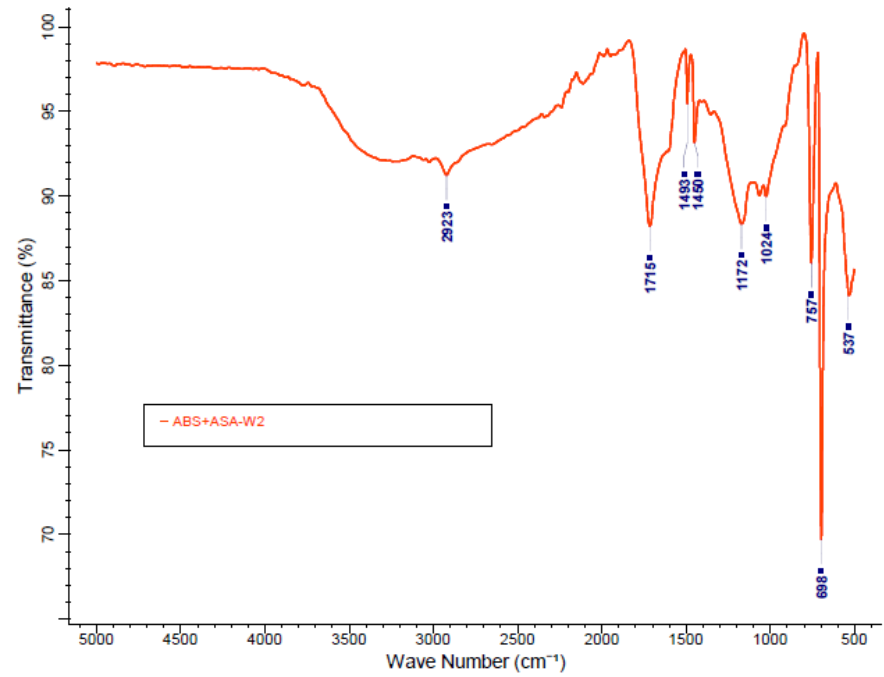
Şekil B.25 : ABS+ASA-D5 numunesi FTIR spektrumu.



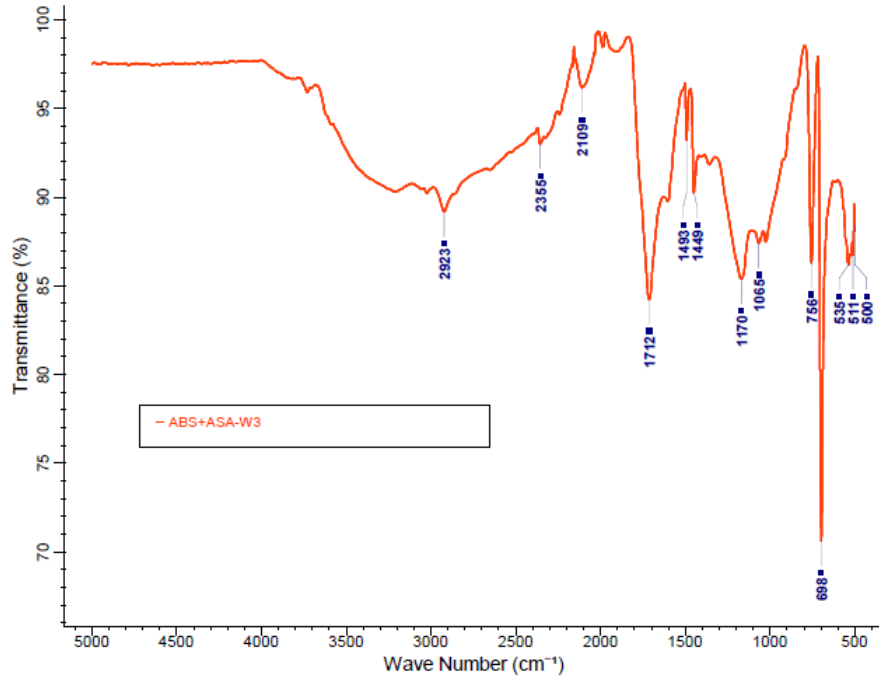
Şekil B.26 : ABS+ASA-D6 numunesi FTIR spektrumu.



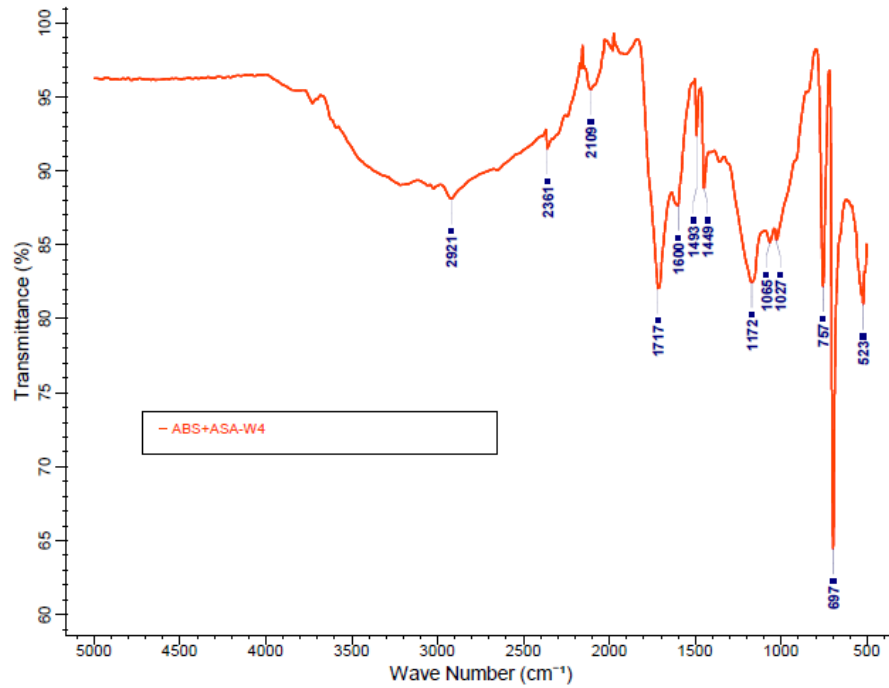
Şekil B.27 : ABS+ASA-W1 numunesi FTIR spektrumu.



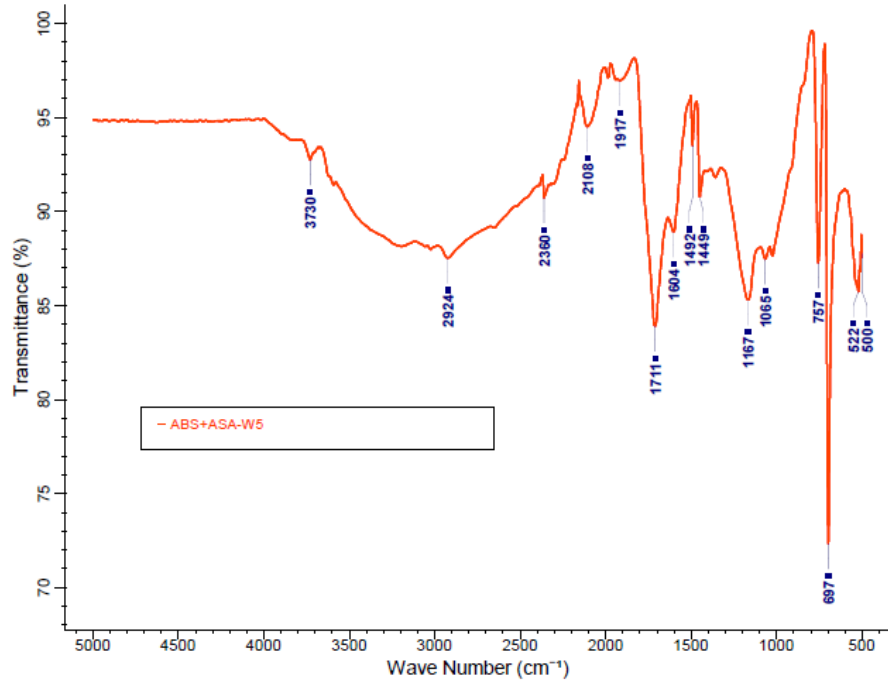
Şekil B.28 : ABS+ASA-W2 numunesi FTIR spektrumu.



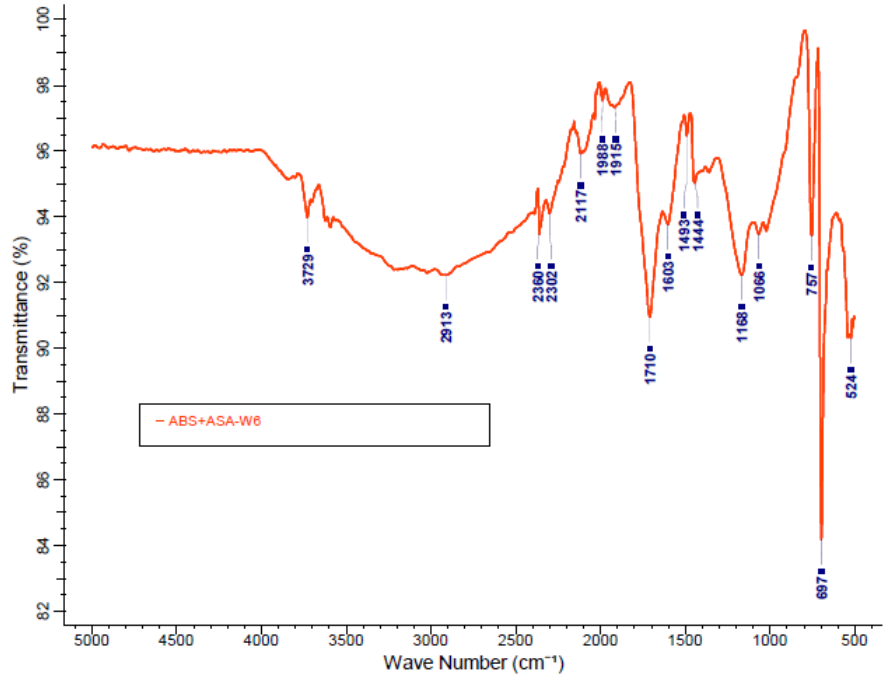
Şekil B.29 : ABS+ASA-W3 numunesi FTIR spektrumu.



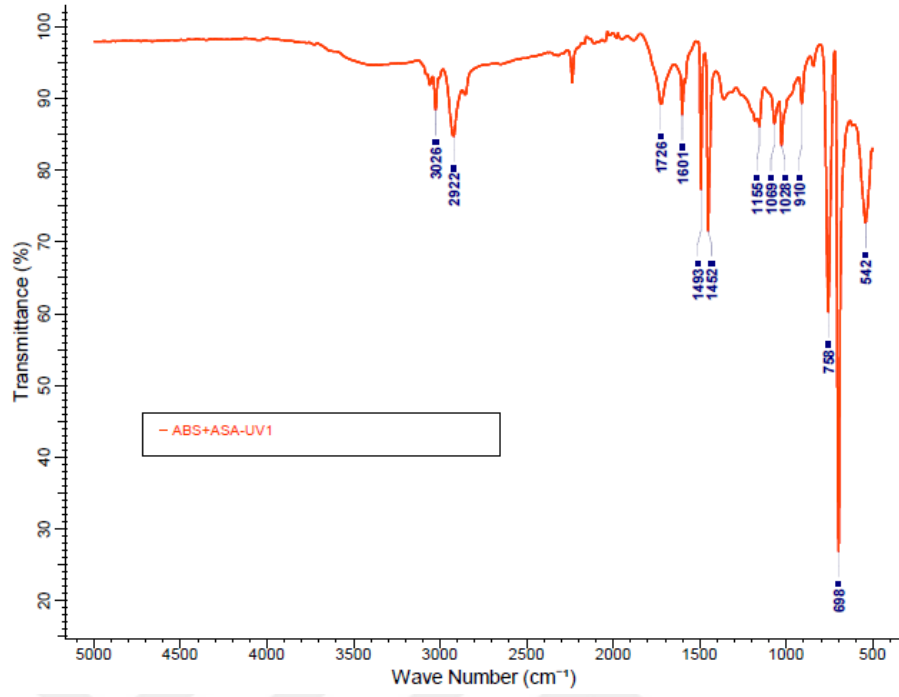
Şekil B.30 : ABS+ASA-W4 numunesi FTIR spektrumu.



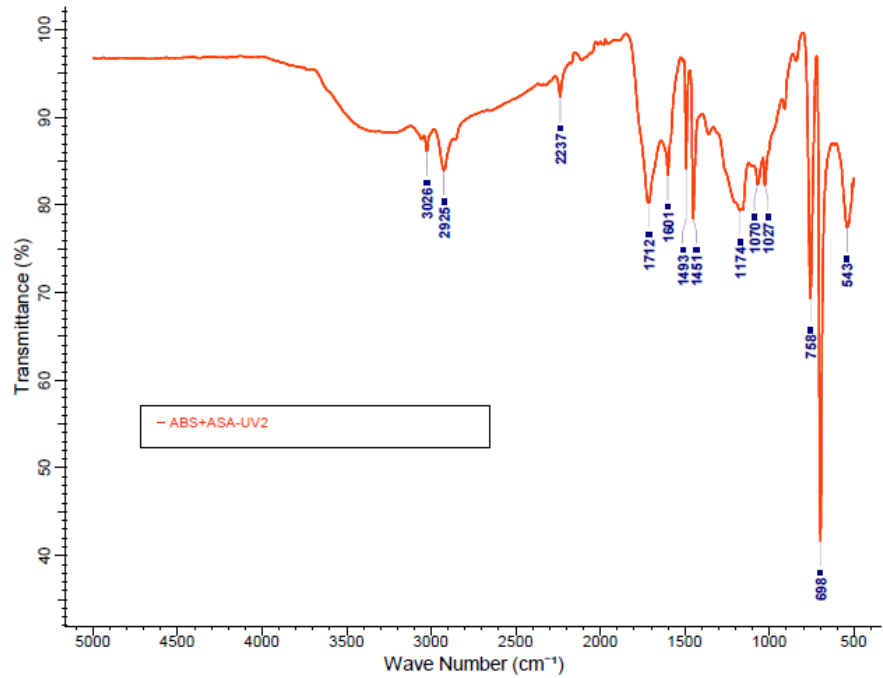
Şekil B.31 : ABS+ASA-W5 numunesi FTIR spektrumu.



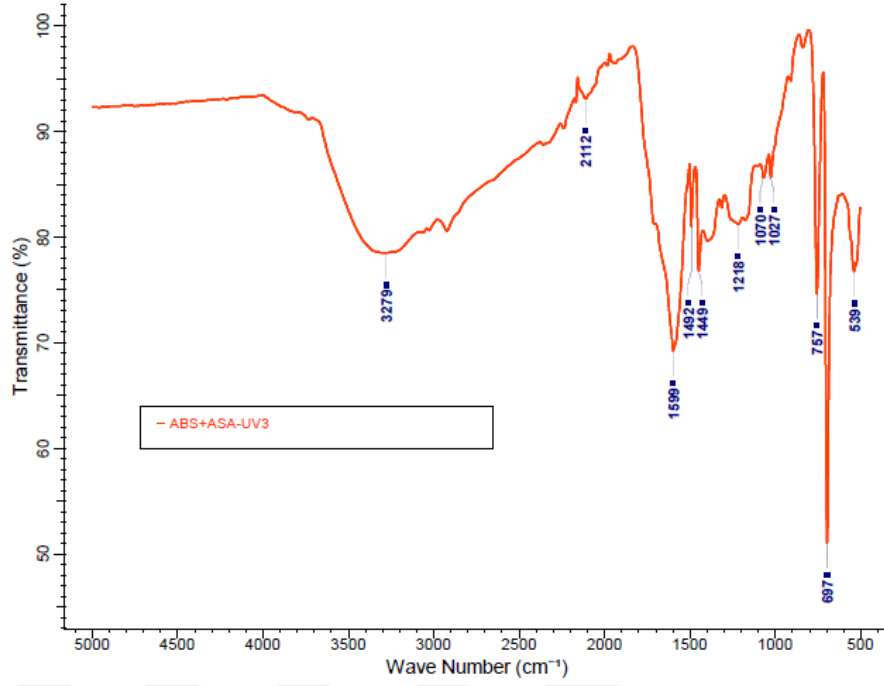
Şekil B.32 : ABS+ASA-W6 numunesi FTIR spektrumu.



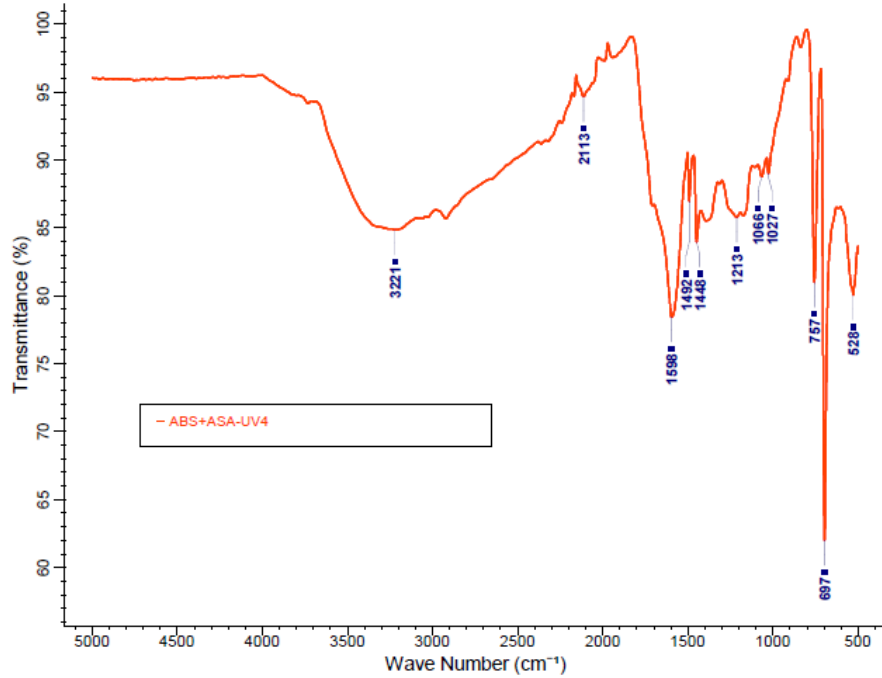
Şekil B.33 : ABS+ASA-UV1 numunesi FTIR spektrumu.



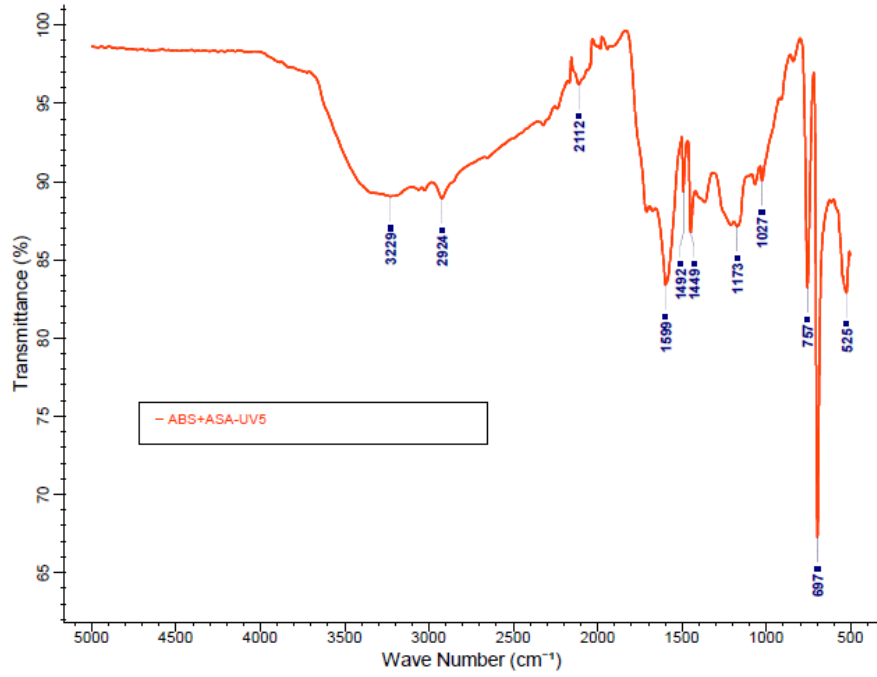
Şekil B.34 : ABS+ASA-UV2 numunesi FTIR spektrumu.



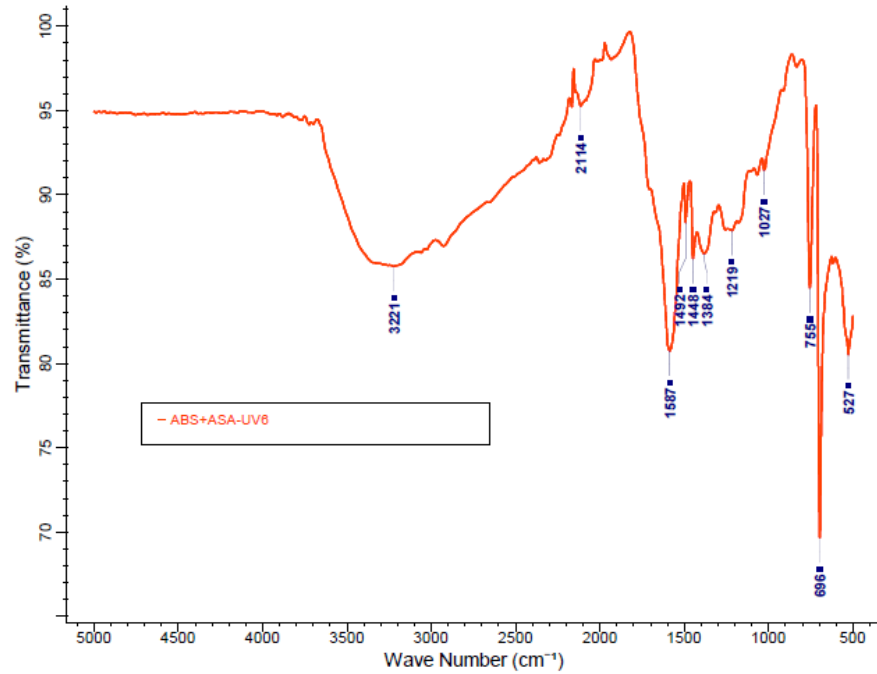
Şekil B.35 : ABS+ASA-UV3 numunesi FTIR spektrumu.



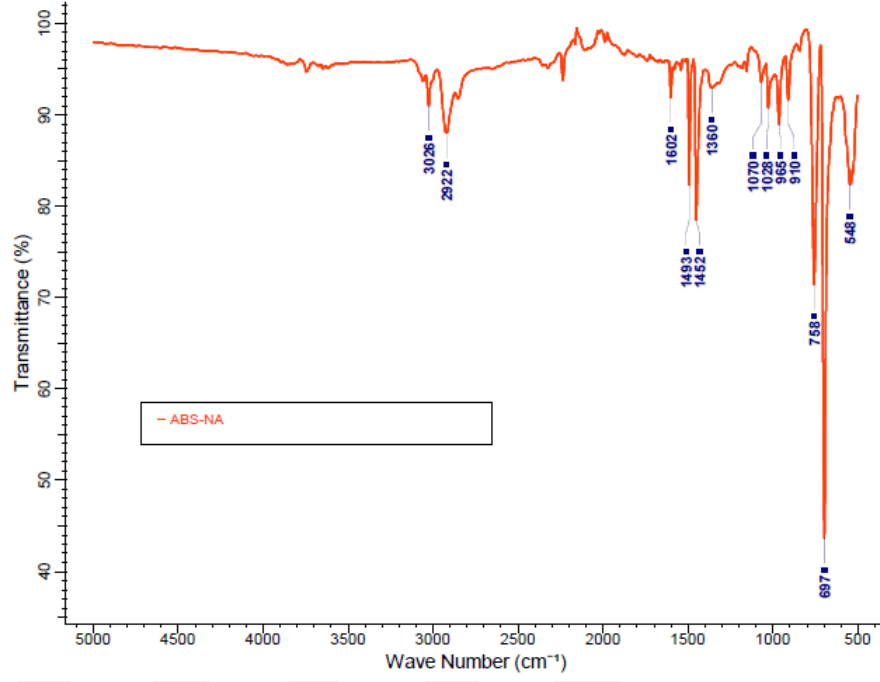
Şekil B.36 : ABS+ASA-UV4 numunesi FTIR spektrumu.



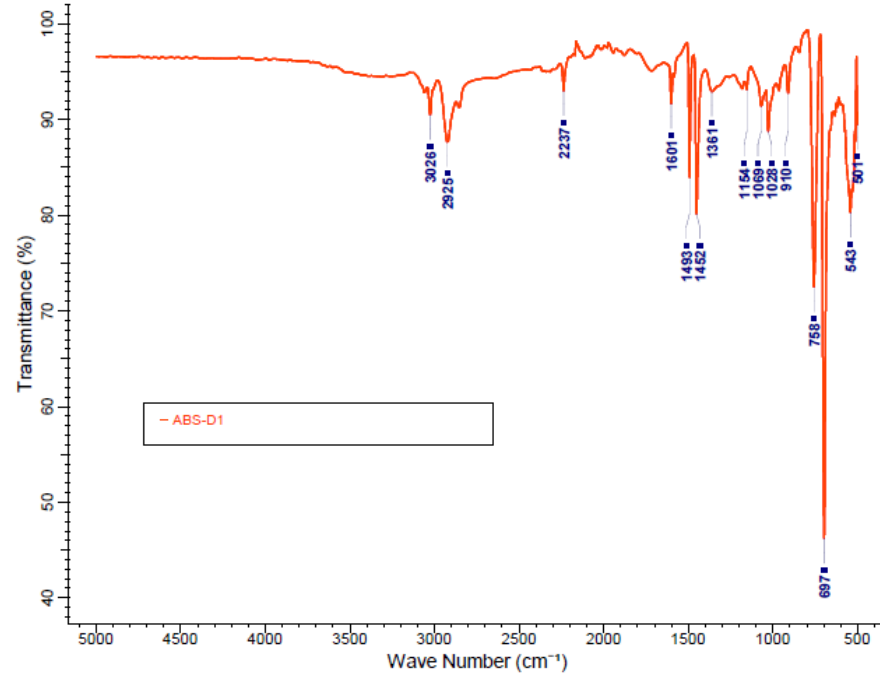
Şekil B.37 : ABS+ASA-UV5 numunesi FTIR spektrumu.



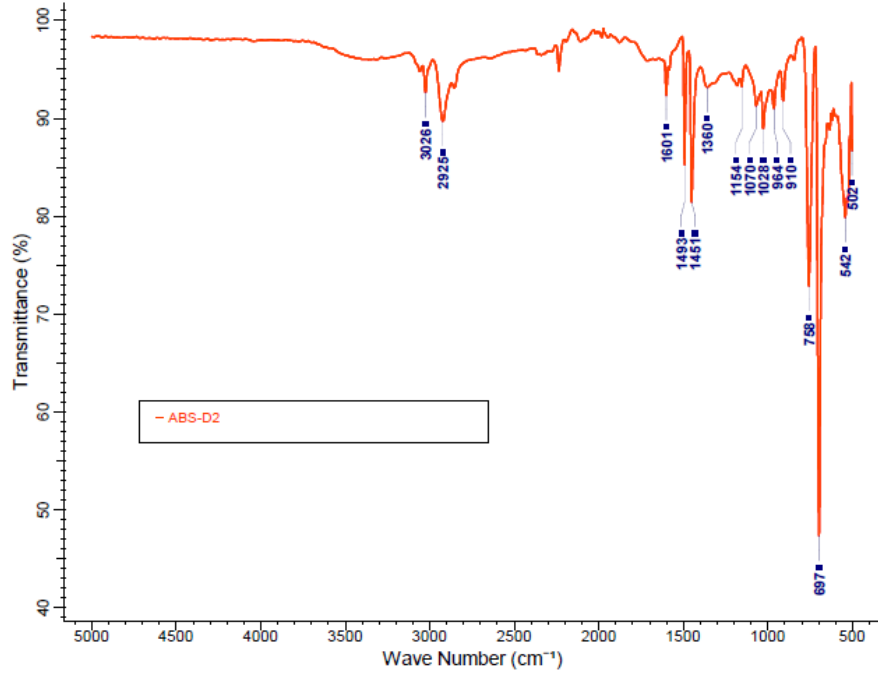
Şekil B.38 : ABS+ASA-UV6 numunesi FTIR spektrumu.



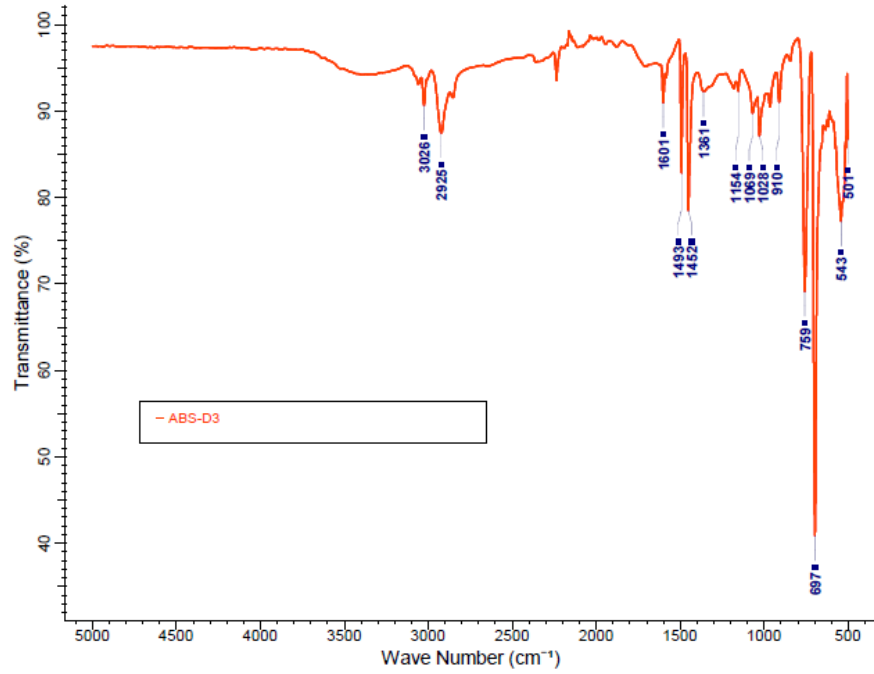
Şekil B.39 : ABS-NA numunesi FTIR spektrumu.



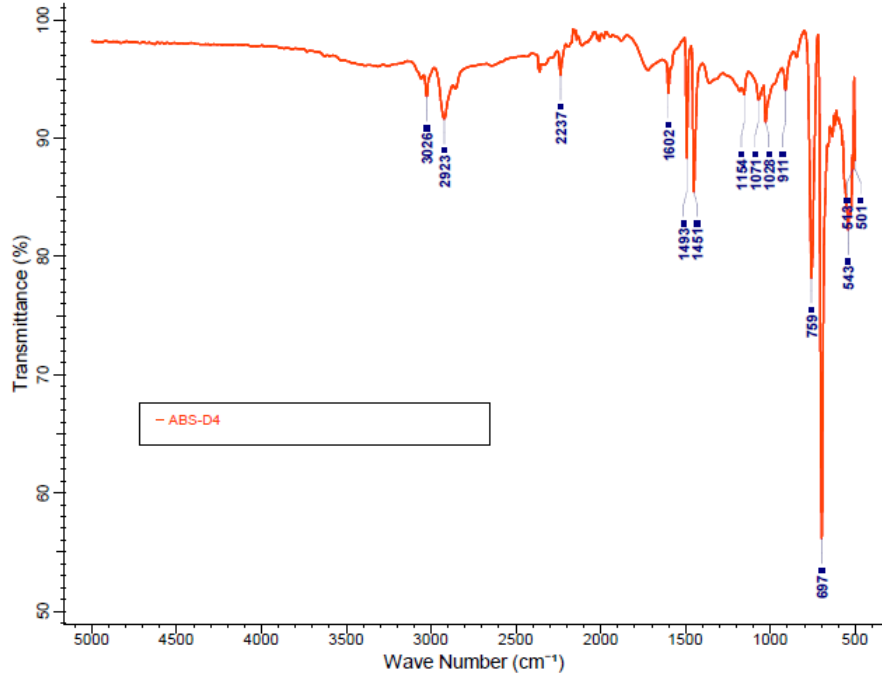
Şekil B.40 : ABS-D1 numunesi FTIR spektrumu.



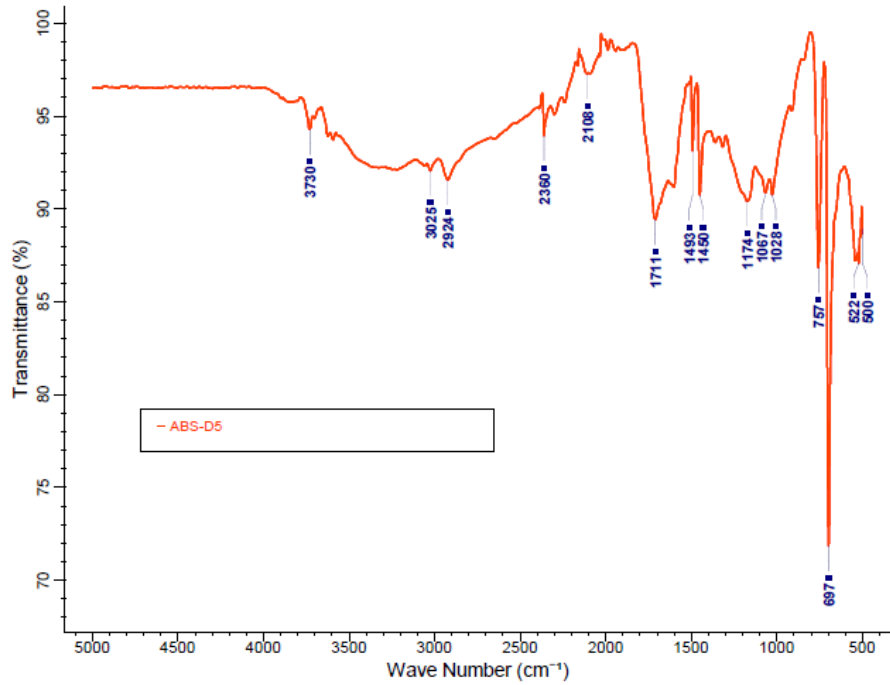
Şekil B.41: ABS-D2 numunesi FTIR spektrumu.



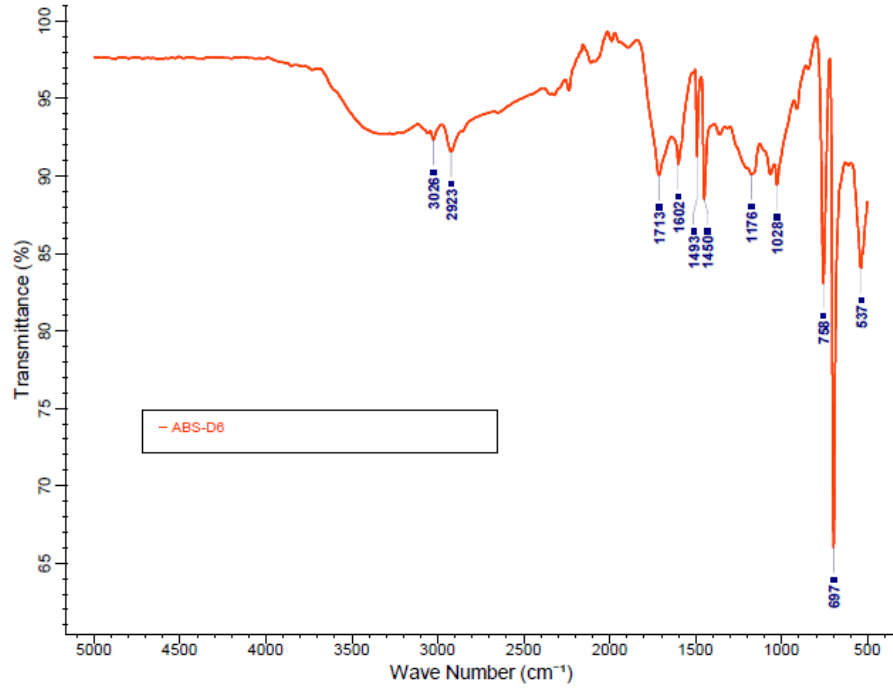
Şekil B.42 : ABS-D3 numunesi FTIR spektrumu.



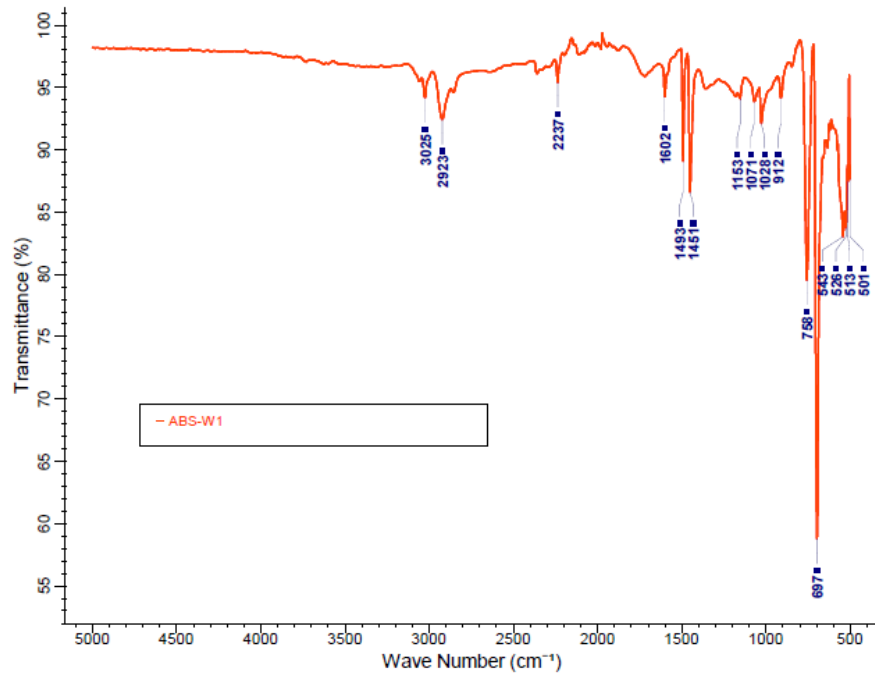
Şekil B.43 : ABS-D4 numunesi FTIR spektrumu.



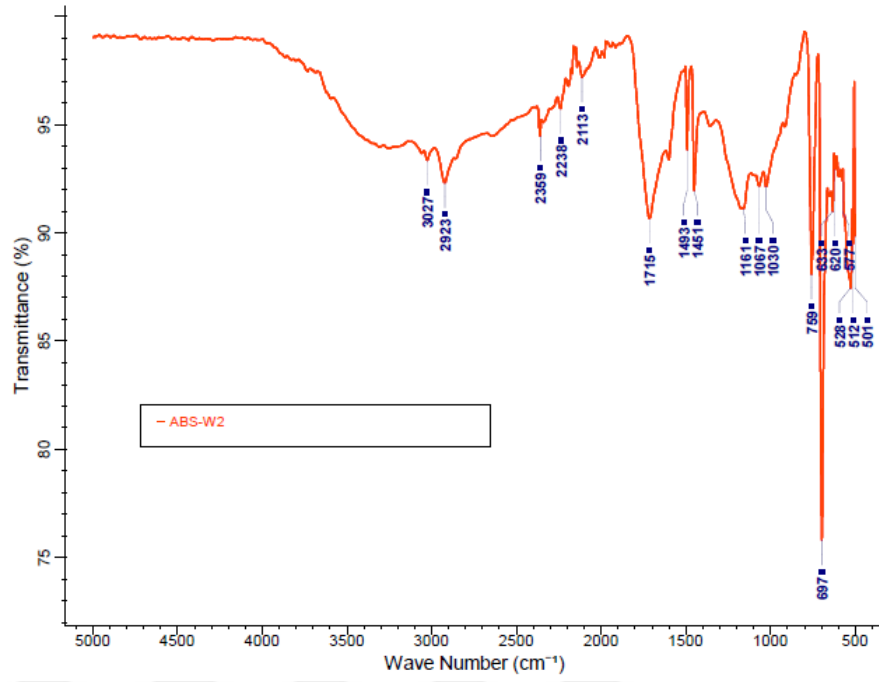
Şekil B.44 : ABS-D5 numunesi FTIR spektrumu.



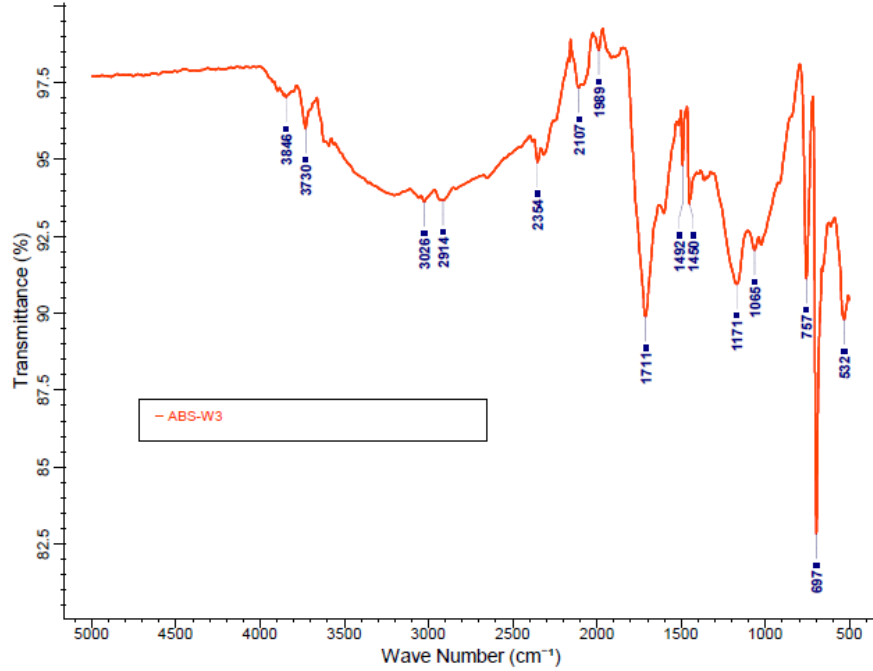
Şekil B.45 : ABS-D6 numunesi FTIR spektrumu.



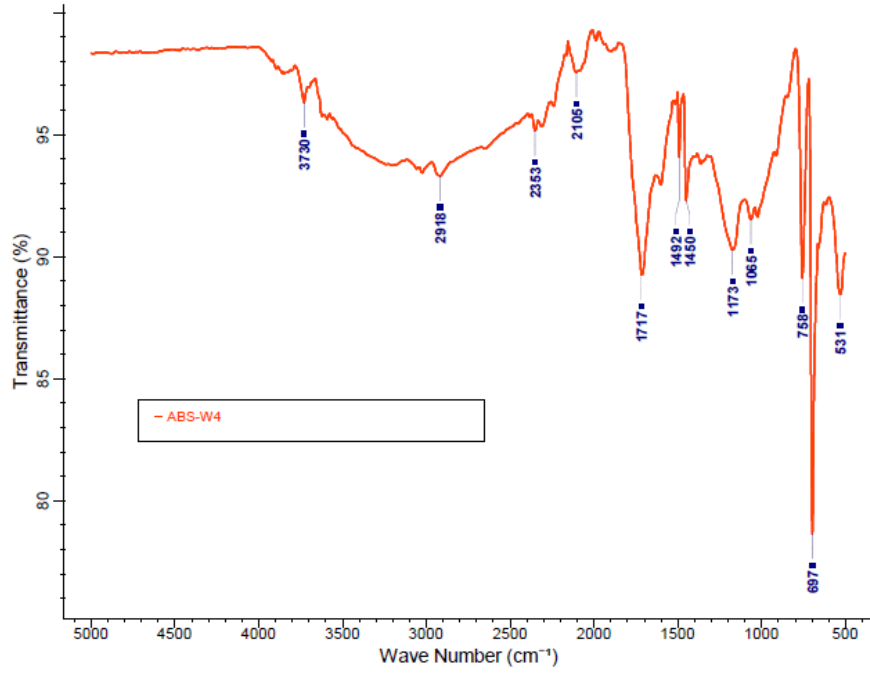
Şekil B.46 : ABS-W1 numunesi FTIR spektrumu.



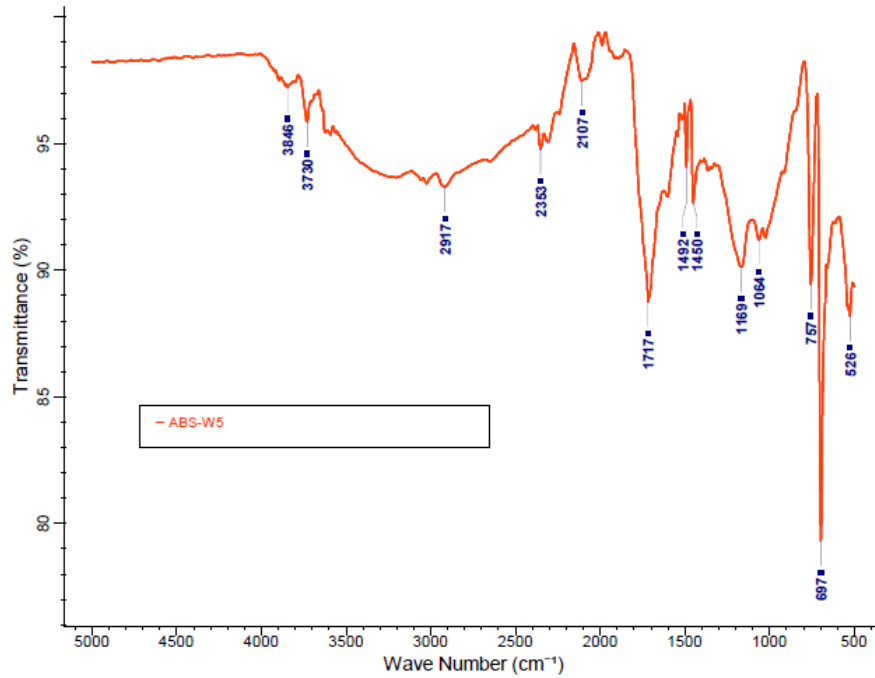
Şekil B.47 : ABS-W2 numunesi FTIR spektrumu.



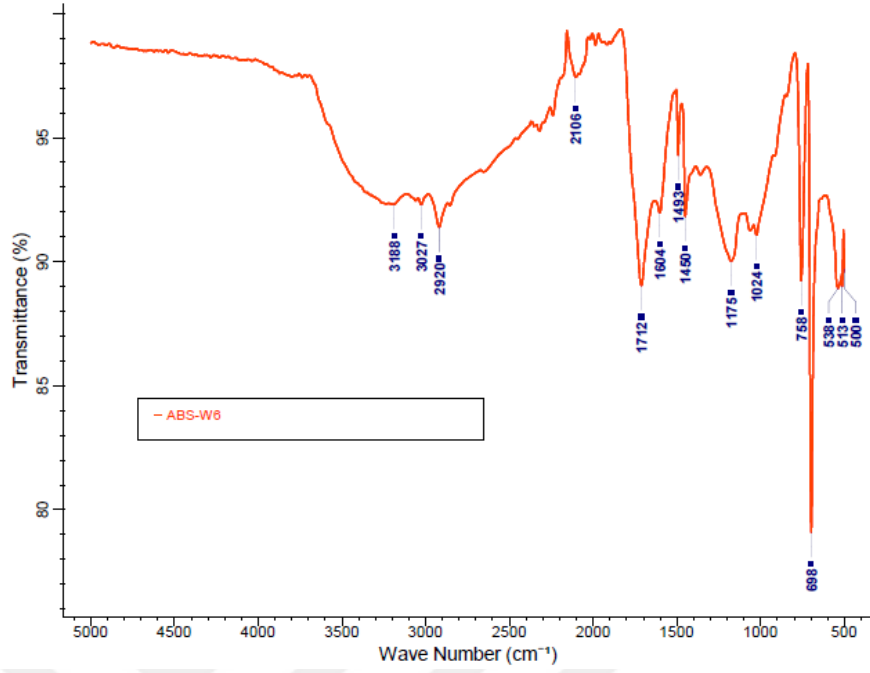
Şekil B.48 : ABS-W3 numunesi FTIR spektrumu.



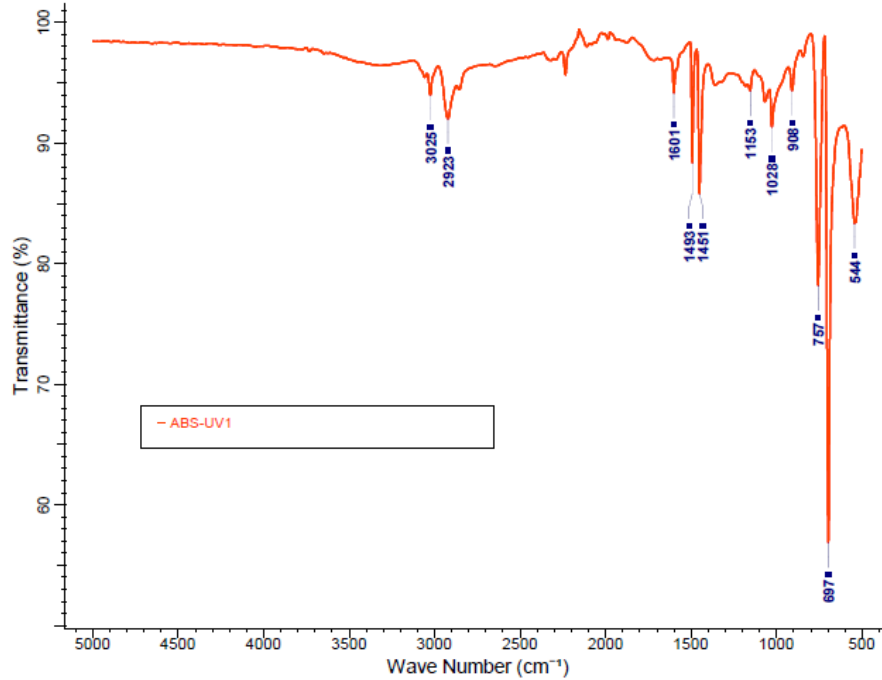
Şekil B.49 : ABS-W4 numunesi FTIR spektrumu.



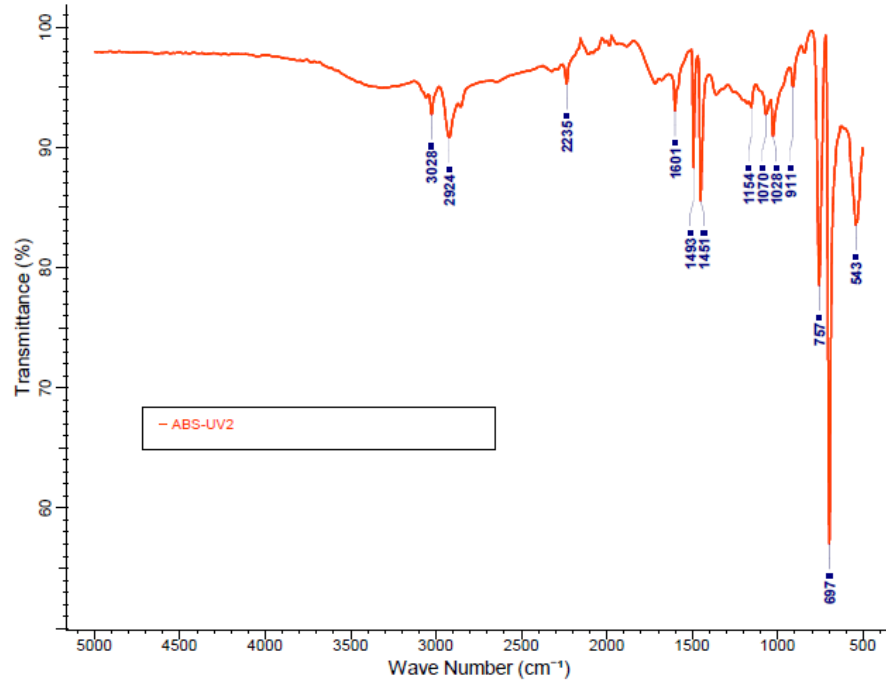
Şekil B.50 : ABS-W5 numunesi FTIR spektrumu.



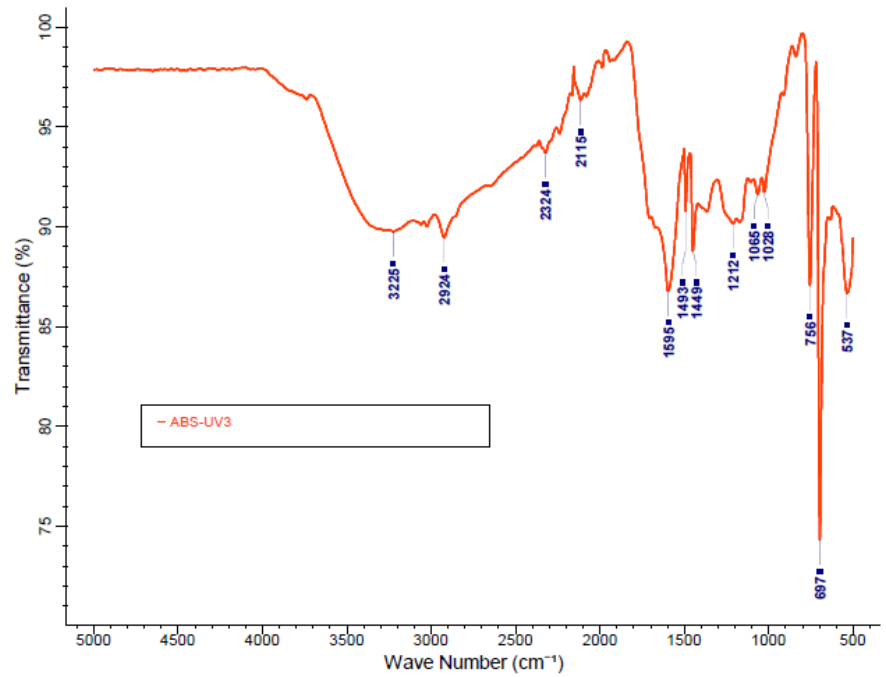
Şekil B.51 : ABS-W6 numunesi FTIR spektrumu.



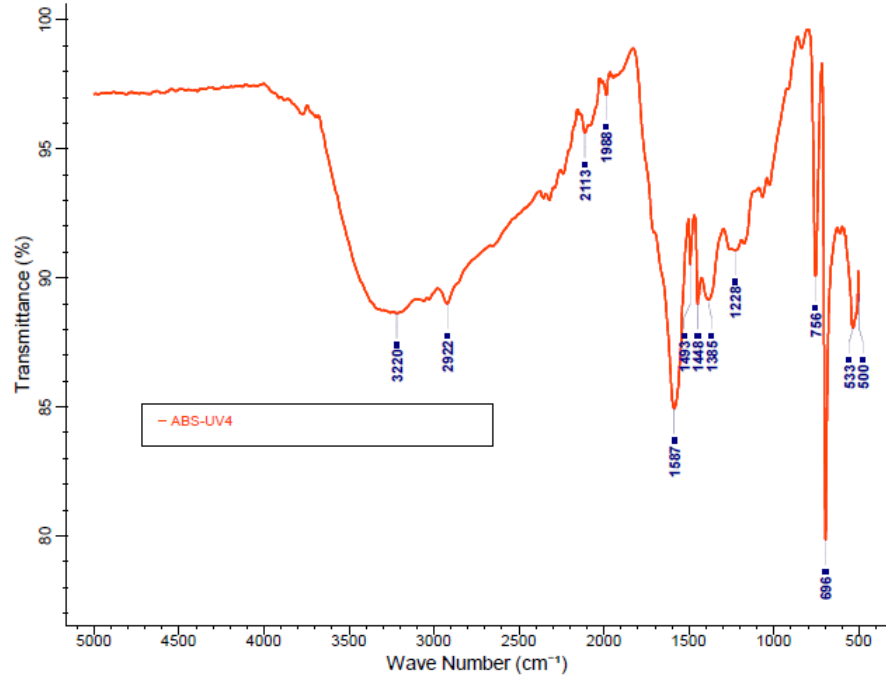
Şekil B.52 : ABS-UV1 numunesi FTIR spektrumu.



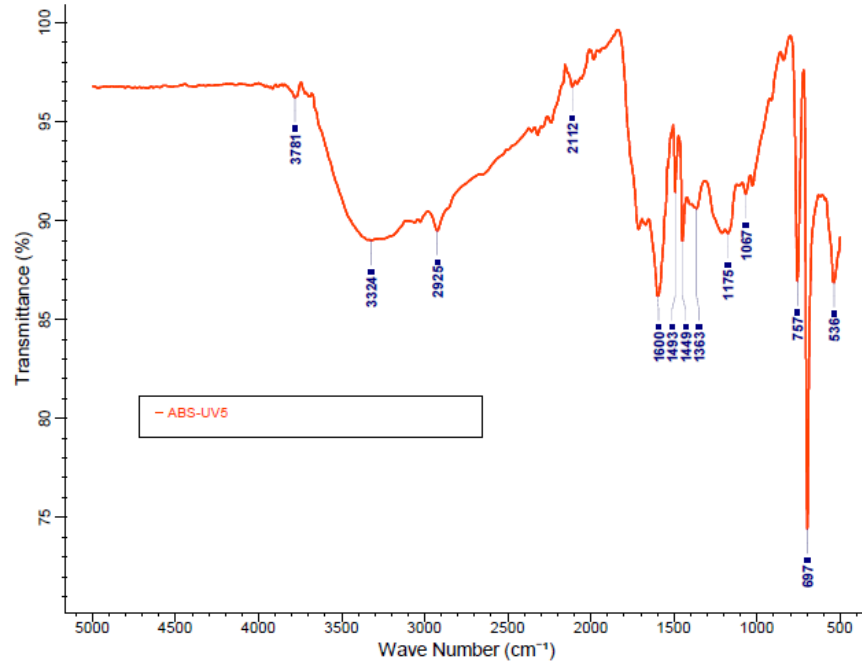
Şekil B.53 : ABS-UV2 numunesi FTIR spektrumu.



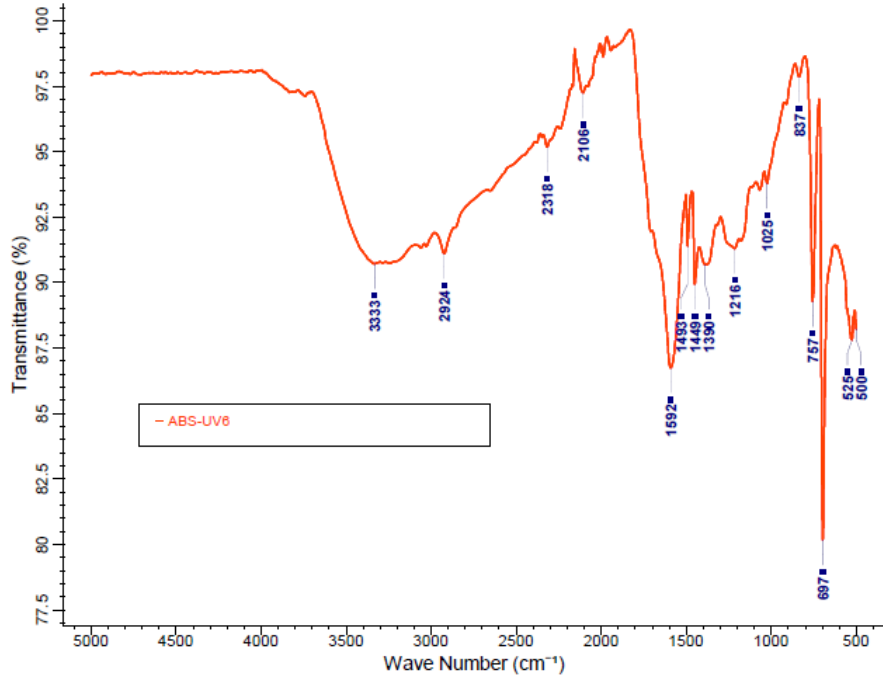
Şekil B.54 : ABS-UV3 numunesi FTIR spektrumu.



Şekil B.55 : ABS-UV4 numunesi FTIR spektrumu.



Şekil B.56 : ABS-UV5 numunesi FTIR spektrumu.



Şekil B.57 : ABS-UV6 numunesi FTIR spektrumu.

EK C

Çizelge C.1 : PMMA numunelerinin gri skala ile renk farkı değerlendirme sonuçları.

Yaşlandırma metotları	ISO 105-A02 gri skala değerlendirme					Sonuç gri skala değeri
	Değerlendirmeler			Ortalama	Standart sapma	
	1.	2.	3.			
D1	5	5	5	5,0	0	5
D2	4,5	5	5	4,8	0,29	5
D3	4,5	5	5	4,8	0,29	5
D4	4,5	5	5	4,8	0,29	5
D5	5	5	4,5	4,8	0,29	5
D6	5	4,5	4,5	4,7	0,29	4-5
W1	5	5	5	5,0	0,00	5
W2	4,5	5	4,5	4,7	0,29	5
W3	4,5	4,5	4,5	4,5	0,00	5
W4	4,5	4	4	4,2	0,29	4
W5	4	4,5	4	4,2	0,29	4
W6	4,5	4	4	4,2	0,29	4
UV1	5	5	5	5,0	0,00	5
UV2	5	4,5	4,5	4,7	0,29	4-5
UV3	4,5	4,5	4,5	4,5	0,00	4-5
UV4	4,5	4,5	4	4,3	0,29	4-5
UV5	4	4	4,5	4,2	0,29	4
UV6	4	4	4	4,0	0,00	4

Çizelge C.2: ABS+ASA numunelerinin gri skala renk farkı değerlendirme sonuçları.

Yaşlandırma metotları	ISO 105-A02 gri skala değerlendirme					Sonuç gri skala değeri
	Değerlendirmeler			Ortalama	Standart sapma	
	1.	2.	3.			
D1	5	5	4,5	4,8	0,29	5
D2	4	4	4,5	4,2	0,29	4
D3	3,5	3	3	3,2	0,29	3
D4	2,5	3	2,5	2,7	0,29	2-3
D5	3,5	3	3,5	3,3	0,29	3-4
D6	3	3,5	3,5	3,3	0,29	3-4
W1	4,5	5	4	4,5	0,50	4-5
W2	3	2,5	3	2,8	0,29	3
W3	3	2	2,5	2,5	0,50	2-3
W4	2	2,5	2,5	2,3	0,29	2-3
W5	2	2,5	2,5	2,3	0,29	2-3
W6	2,5	2	2,5	2,3	0,29	2-3
UV1	4	4	4,5	4,2	0,29	4
UV2	4	4	4	4,0	0,00	4
UV3	3,5	4	4	3,8	0,29	4
UV4	3	3	3	3,0	0,00	3
UV5	3	2,5	3	2,8	0,29	3
UV6	2,5	2,5	2,5	2,5	0,00	2-3

Çizelge C.3 : ABS numunelerinin gri skala renk farkı değerlendirilmesi sonuçları.

Yaşlandırma metotları	ISO 105-A02 gri skala değerlendirilmesi					
	Değerlendirmeler			Ortalama	Standart sapma	Sonuç gri skala değeri
	1.	2.	3.			
D1	4,5	4,5	4,5	4,5	0,00	4-5
D2	4,5	4,5	4	4,3	0,29	4-5
D3	4	3,5	4	3,8	0,29	4
D4	4	4	3,5	3,8	0,29	4
D5	3	3	3,5	3,2	0,29	3
D6	3	3	3	3,0	0,00	3
W1	4,5	5	4,5	4,7	0,29	4-5
W2	4,5	4	4	4,2	0,29	4
W3	3,5	3	3,5	3,3	0,29	3-4
W4	3	3	3,5	3,2	0,29	3
W5	3	3	3	3,0	0,00	3
W6	3	3	2,5	2,8	0,29	3
UV1	4	5	4,5	4,5	0,50	4-5
UV2	4,5	4,5	4,5	4,5	0,00	4-5
UV3	2,5	3	3	2,8	0,29	3
UV4	3,5	3,5	3,5	3,5	0,00	3-4
UV5	3,5	3	3,5	3,3	0,29	3-4
UV6	3,5	3,5	3	3,3	0,29	3-4

Çizelge C.4 : PMMA numunelerinin spektrofotometre cihazı ile renk farkı değerlendirilmesi sonuçları.

Yaşlandırma metotları	ISO 105-A05 cihazla değerlendirme				
	Ölçümler			Ortalama	Standart sapma
	1.	2.	3.		
D1	0,074	0,066	0,095	0,078	0,0150
D2	0,060	0,147	0,211	0,139	0,0758
D3	0,071	0,086	0,070	0,076	0,0090
D4	0,086	0,084	0,101	0,090	0,0093
D5	0,113	0,232	0,237	0,194	0,0702
D6	0,400	0,542	0,401	0,448	0,0817
W1	0,156	0,179	0,171	0,169	0,0117
W2	0,619	0,571	0,582	0,591	0,0251
W3	0,932	0,957	0,920	0,936	0,0189
W4	1,432	1,388	1,328	1,383	0,0522
W5	1,465	1,342	1,350	1,386	0,0688
W6	1,137	1,299	1,390	1,275	0,1281
UV1	0,324	0,311	0,132	0,256	0,1073
UV2	0,730	0,864	0,761	0,785	0,0701
UV3	1,216	1,012	0,952	1,060	0,1384
UV4	0,962	1,200	1,290	1,151	0,1695
UV5	1,321	1,314	1,078	1,238	0,1383
UV6	1,333	1,181	1,342	1,285	0,0905

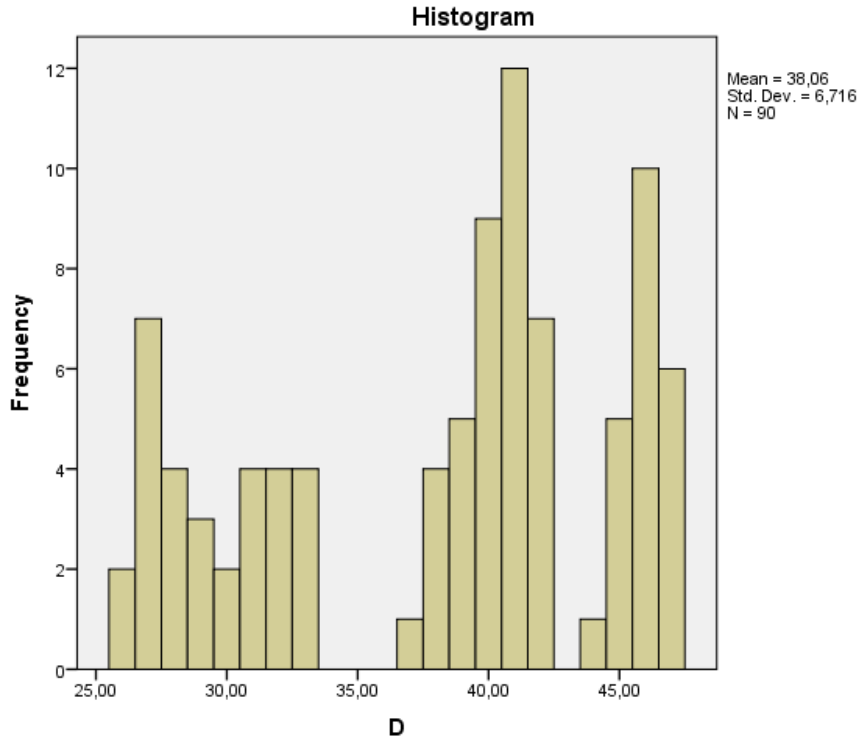
Çizelge C.5 : ABS+ASA numunelerinin spektrofometre cihazı ile renk farkı değerlendirme sonuçları.

Yaşlandırma metotları	ISO 105-A05 cihazla değerlendirme			Ortalama	Standart sapma
	1.	Ölçümler 2.	3.		
D1	0,091	0,188	0,281	0,187	0,0950
D2	0,407	0,586	0,698	0,564	0,1468
D3	2,621	3,065	3,329	3,005	0,3578
D4	1,012	0,836	0,751	0,866	0,1331
D5	0,914	0,924	1,082	0,973	0,0942
D6	1,113	1,144	1,117	1,125	0,0169
W1	0,188	0,35	0,52	0,353	0,1660
W2	2,658	2,607	2,364	2,543	0,1571
W3	3,29	2,787	2,725	2,934	0,3099
W4	3,604	3,557	3,415	3,525	0,0984
W5	3,956	3,868	4,208	4,011	0,1765
W6	3,861	4,455	4,199	4,172	0,2979
UV1	0,514	0,569	0,506	0,530	0,0343
UV2	0,742	0,653	0,653	0,683	0,0514
UV3	1,82	1,998	2,003	1,940	0,1042
UV4	3,099	3,32	3,57	3,330	0,2356
UV5	2,791	2,575	2,463	2,610	0,1667
UV6	1,883	1,441	1,364	1,563	0,2801

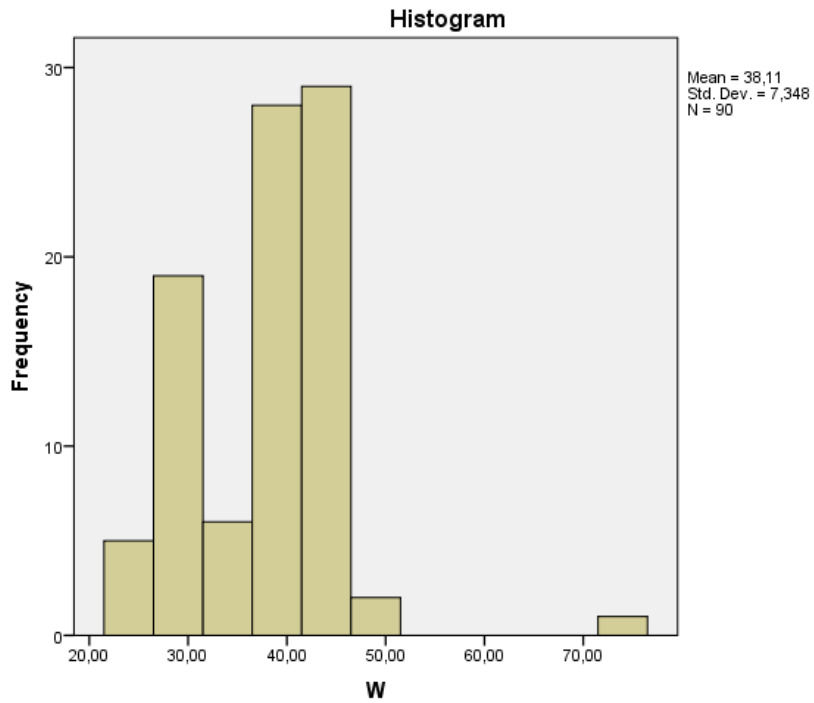
Çizelge C.6 : ABS numunelerinin spektrofometre cihazı ile renk farkı değerlendirme sonuçları.

Yaşlandırma metotları	ISO 105-A05 cihazla değerlendirme			Ortalama	Standart sapma
	1.	Ölçümler 2.	3.		
D1	0,579	0,528	0,526	0,544	0,0300
D2	1,899	1,431	2,034	1,788	0,3165
D3	2,586	2,990	3,071	2,882	0,2598
D4	2,247	2,729	2,268	2,415	0,2724
D5	3,313	3,025	3,298	3,212	0,1621
D6	1,996	2,755	2,691	2,481	0,4210
W1	0,123	0,145	0,141	0,136	0,0117
W2	0,594	0,85	0,781	0,742	0,1325
W3	1,231	1,046	1,062	1,113	0,1025
W4	1,402	0,824	1,269	1,165	0,3027
W5	1,086	1,359	1,425	1,290	0,1797
W6	1,161	1,457	1,641	1,420	0,2422
UV1	0,759	0,38	0,475	0,538	0,1972
UV2	0,712	0,781	0,853	0,782	0,0705
UV3	1,976	2,425	2,259	2,220	0,2270
UV4	2,657	2,794	2,585	2,679	0,1062
UV5	1,197	1,368	1,355	1,307	0,0952
UV6	2,606	2,238	2,767	2,537	0,2712

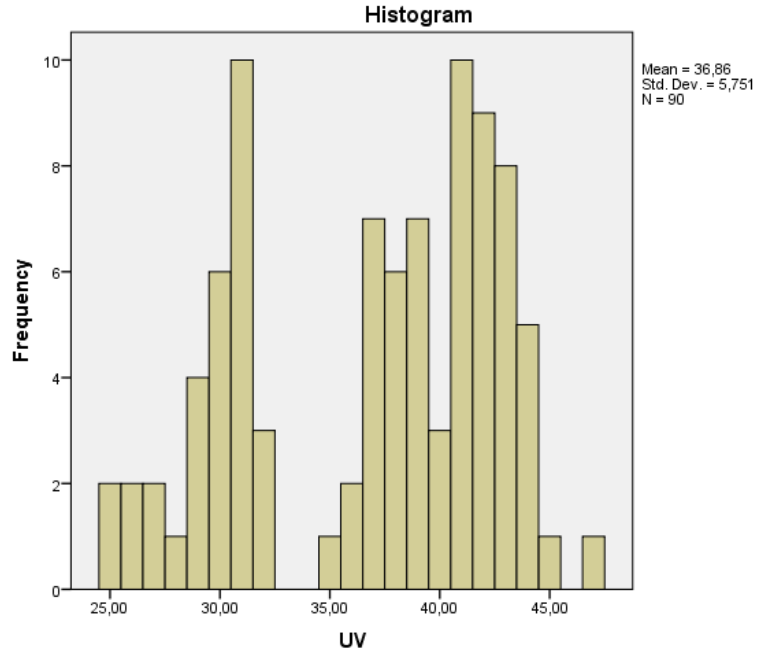
EK D



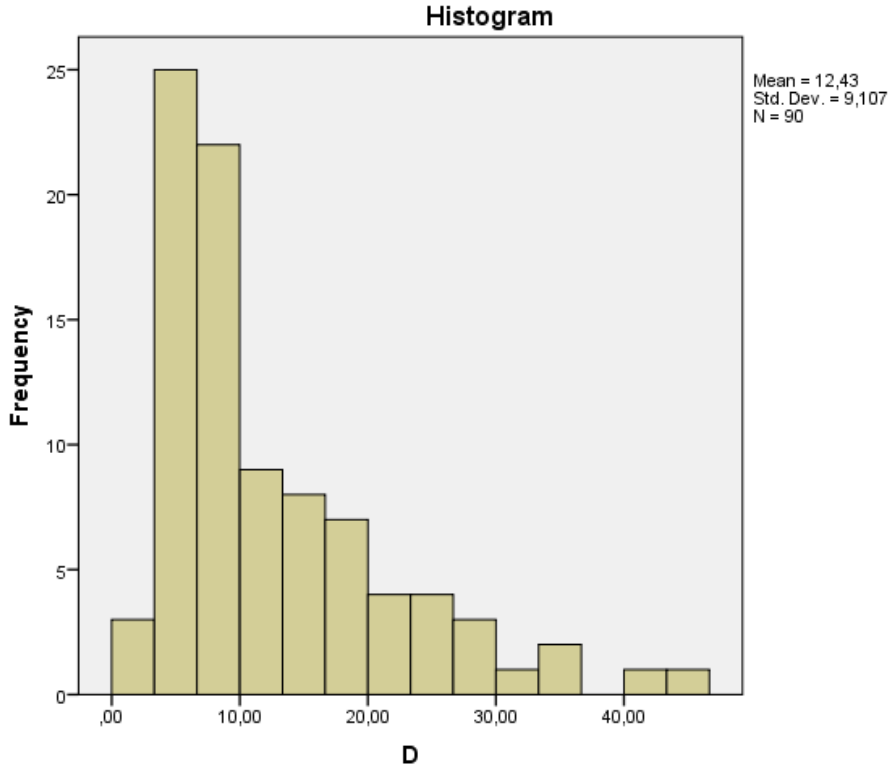
Şekil D.1 : Mukavemet verileri doğal yaşlandırma (D) – frekans histogramı.



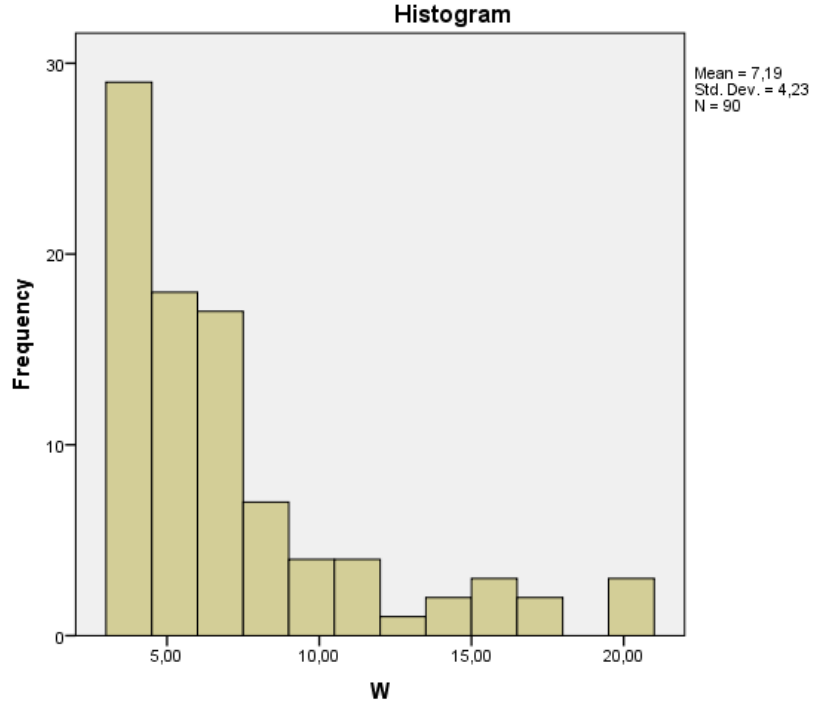
Şekil D.2 : Mukavemet verileri ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (W) – frekans histogramı.



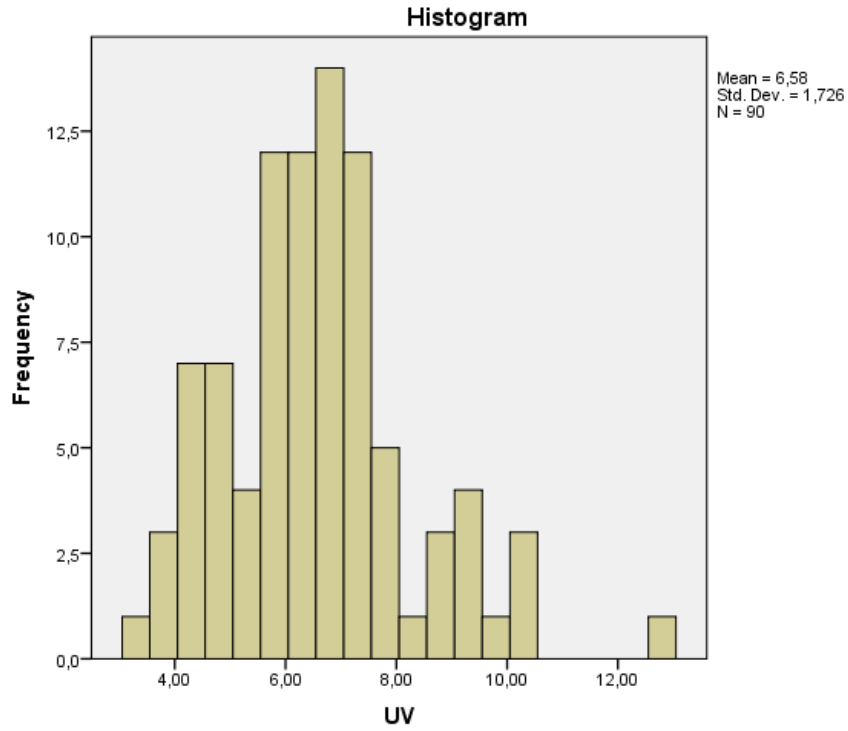
Şekil D.3 : Mukavemet verileri ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (UV) – frekans histogramı.



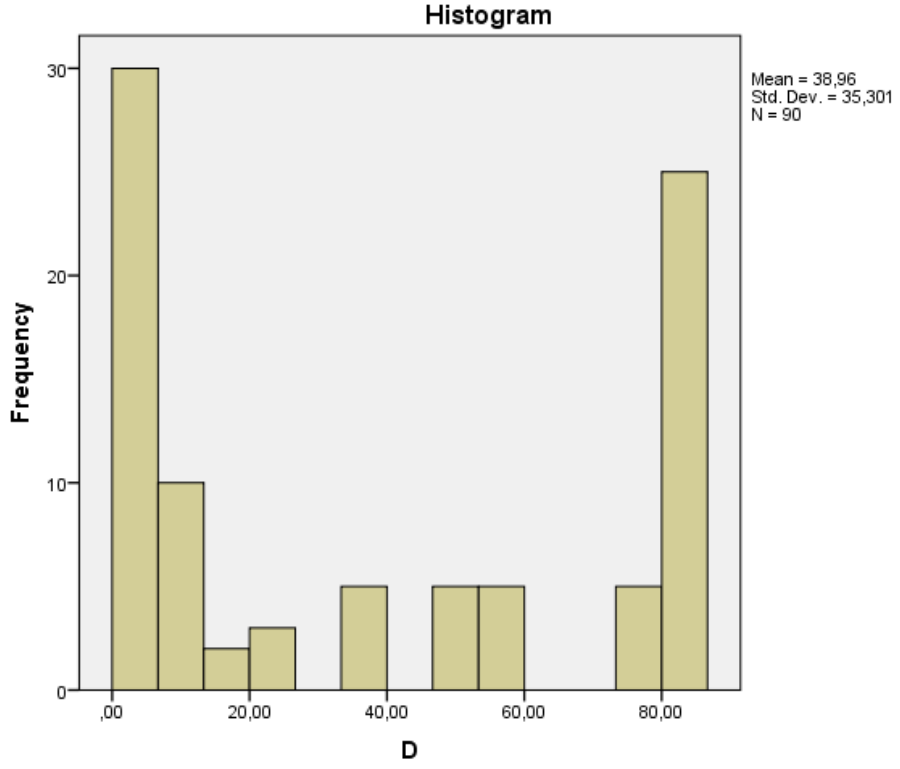
Şekil D.4 : Uzama verileri doğal yaşlandırma (D) – frekans histogramı.



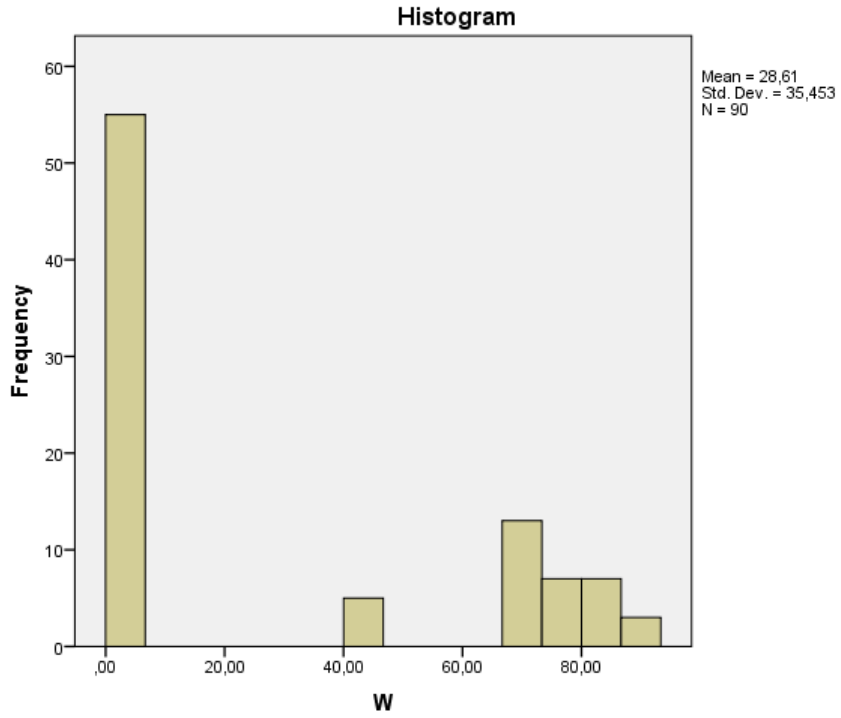
Şekil D.5 : Uzama verileri ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (W) – frekans histogramı.



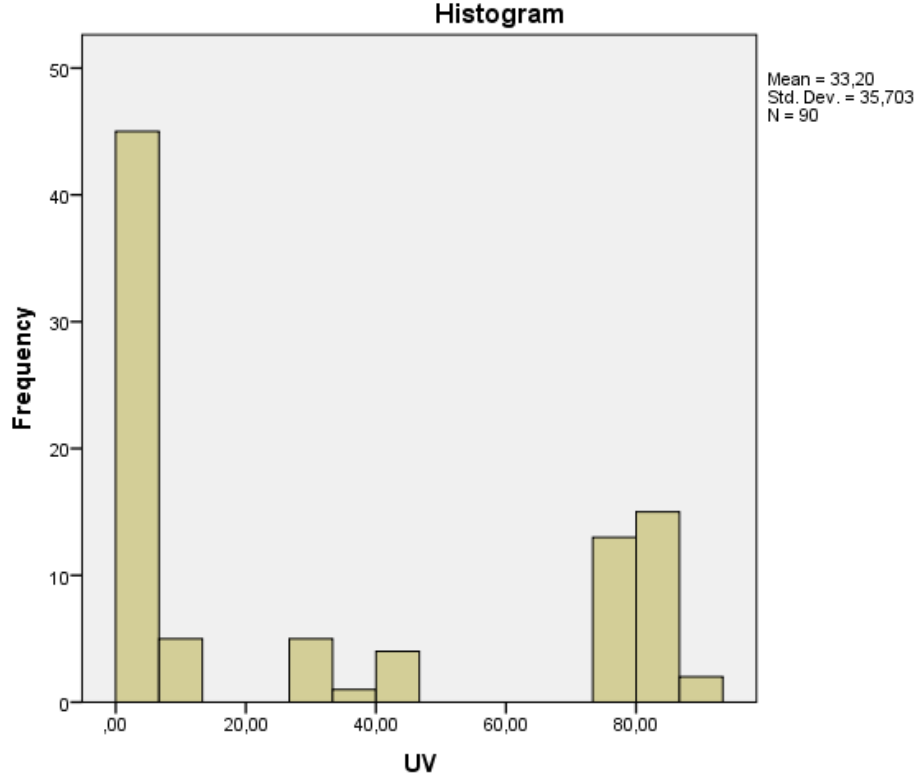
Şekil D.6 : Uzama verileri ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (UV) – frekans histogramı.



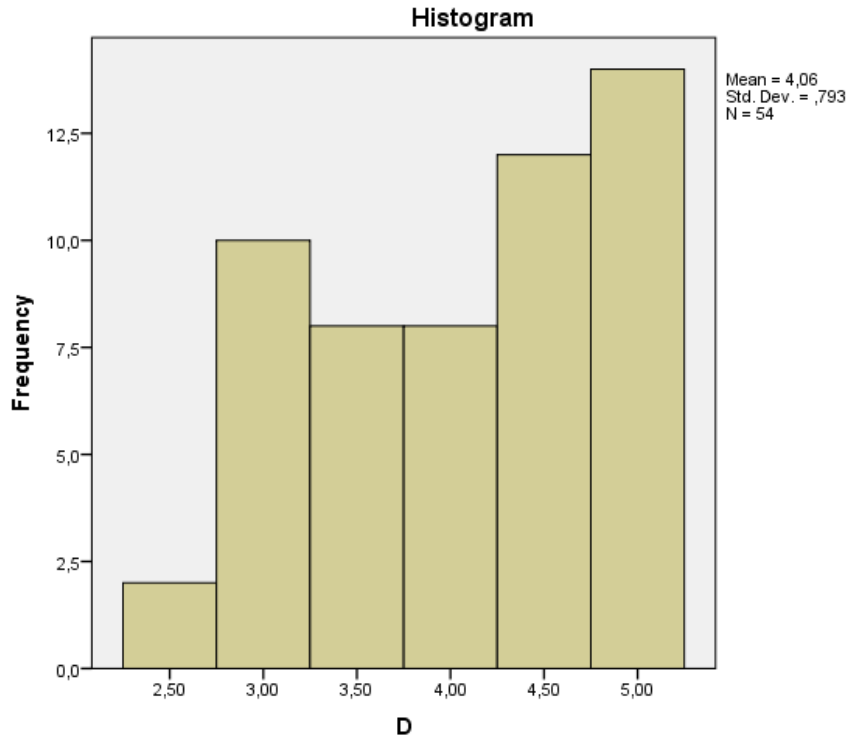
Şekil D.7 : Parlaklık (60°) verileri doğal yaşlandırma (D) – frekans histogramı.



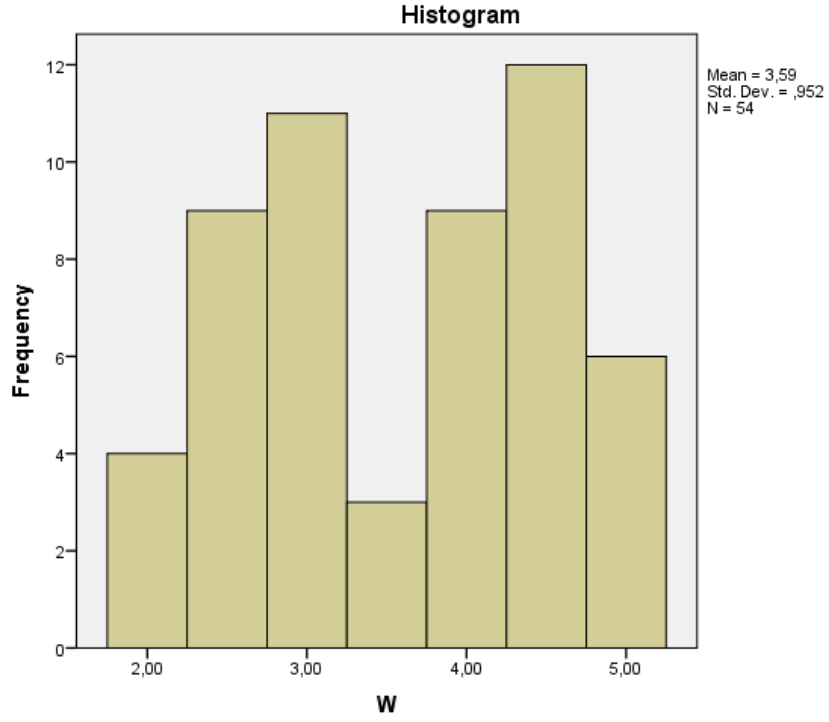
Şekil D.8 : Parlaklık (60°) verileri ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (W) – frekans histogramı.



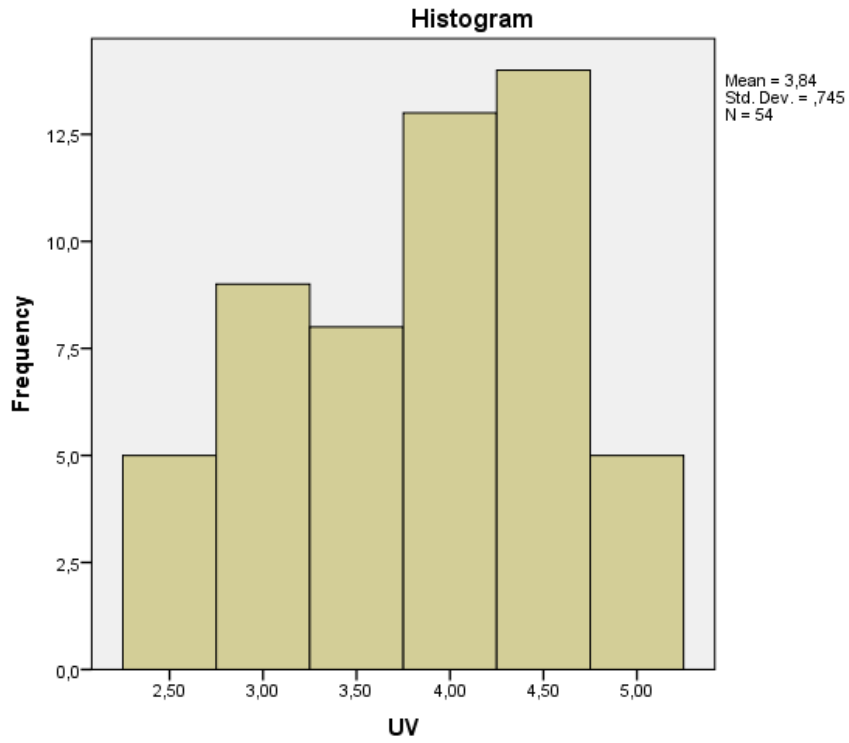
Şekil D.9 : Parlaklık (60°) verileri ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (UV) – frekans histogramı.



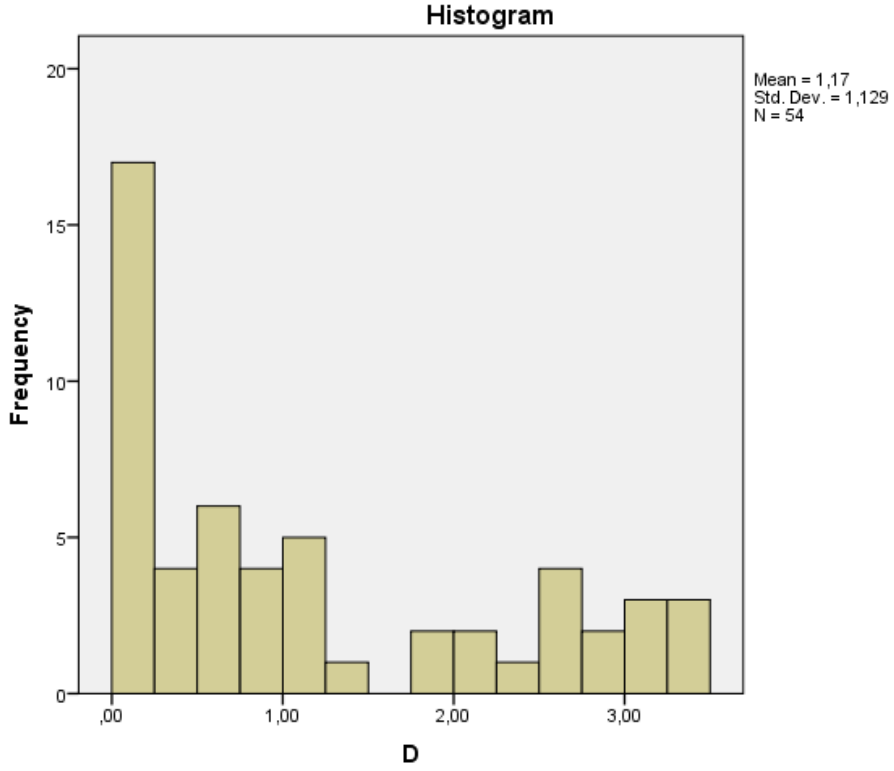
Şekil D.10 : Gri skala ile renk farkı değerlendirmeleri doğal yaşlandırma (D) – frekans histogramı.



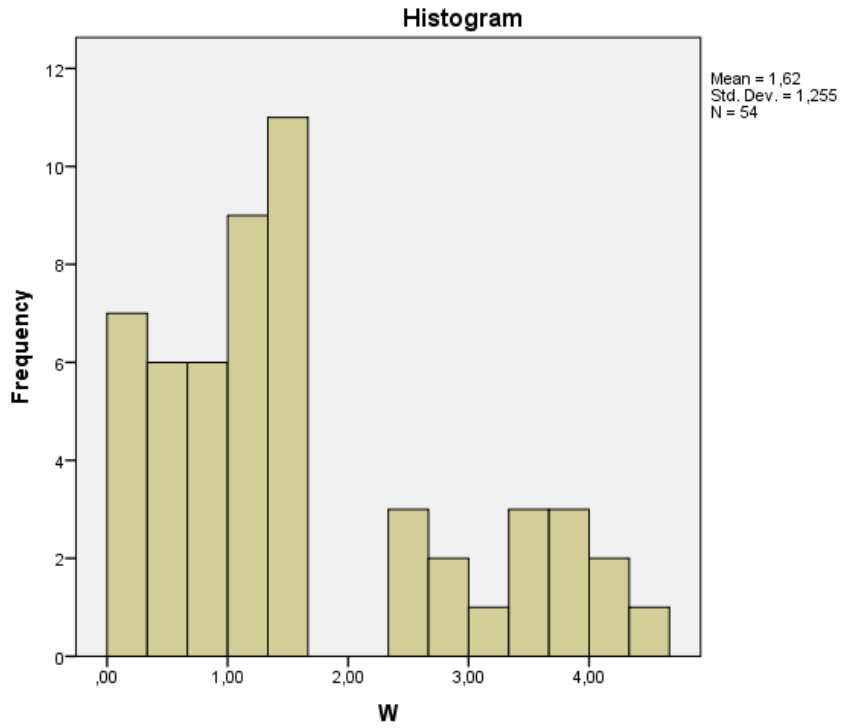
Şekil D.11 : Gri skala ile renk farkı değerlendirmeleri ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (W) – frekans histogramı.



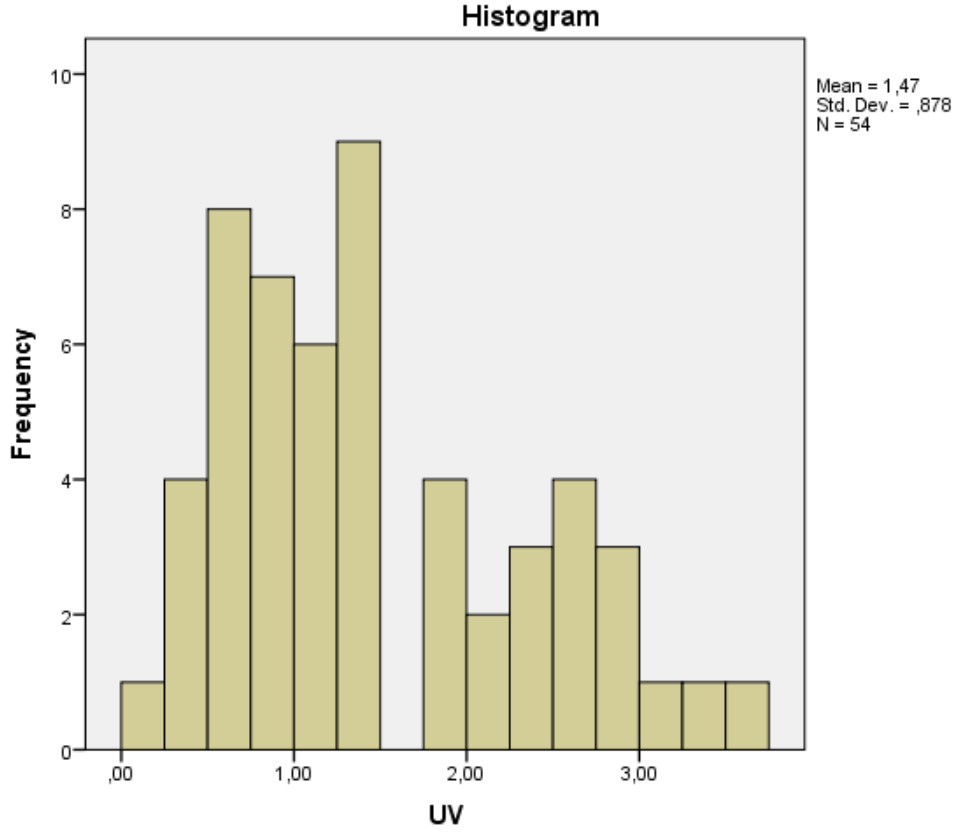
Şekil D.12 : Gri skala ile renk farkı değerlendirmeleri ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (UV) – frekans histogramı.



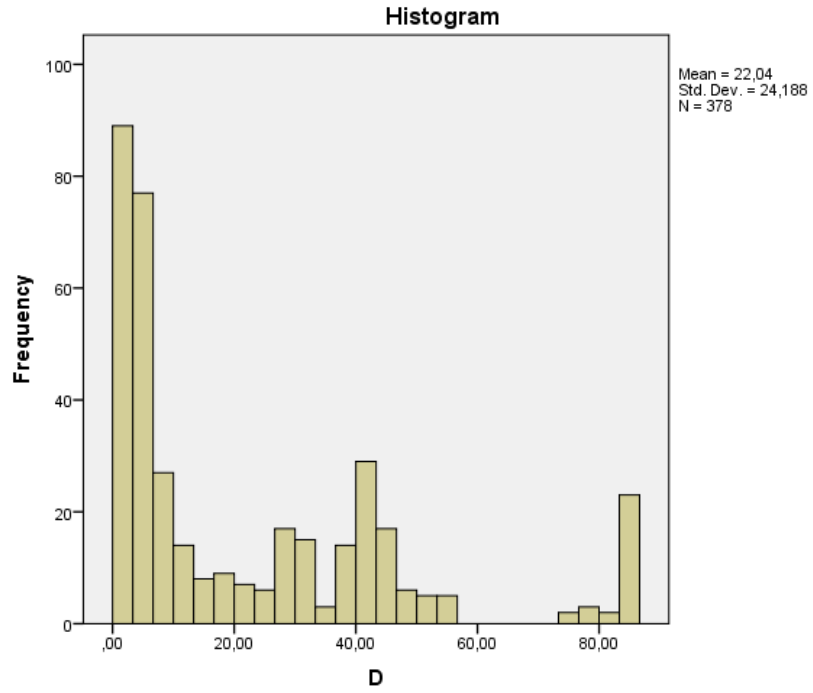
Şekil D.13 : Spektrofotometre cihazı ile renk farkı değerlendirmeleri doğal yaşlandırma (D) – frekans histogramı.



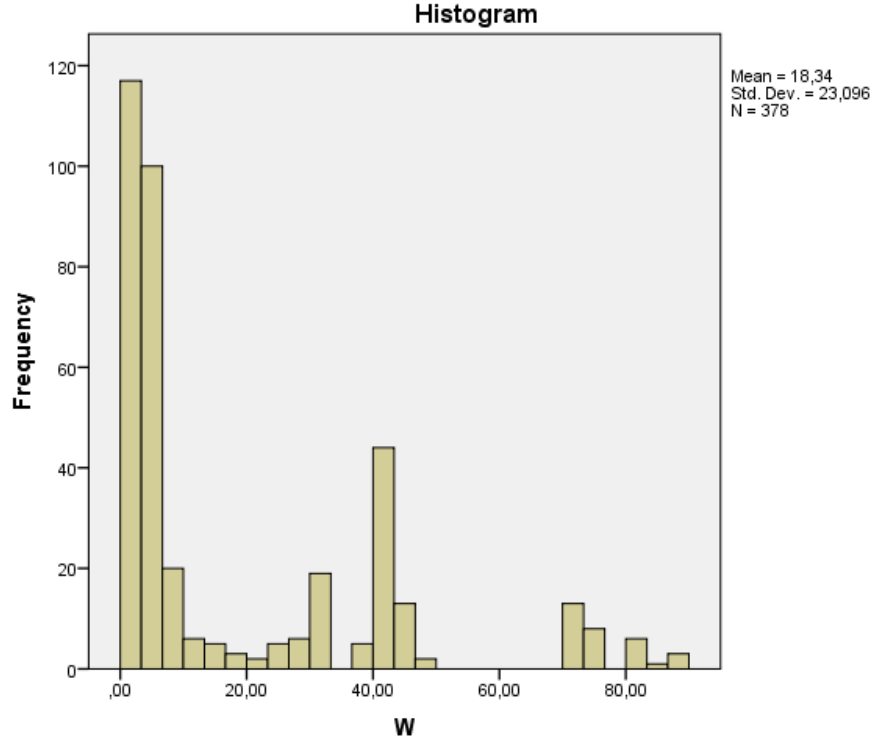
Şekil D.14 : Spektrofotometre cihazı ile renk farkı değerlendirmeleri ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (W) – frekans histogramı.



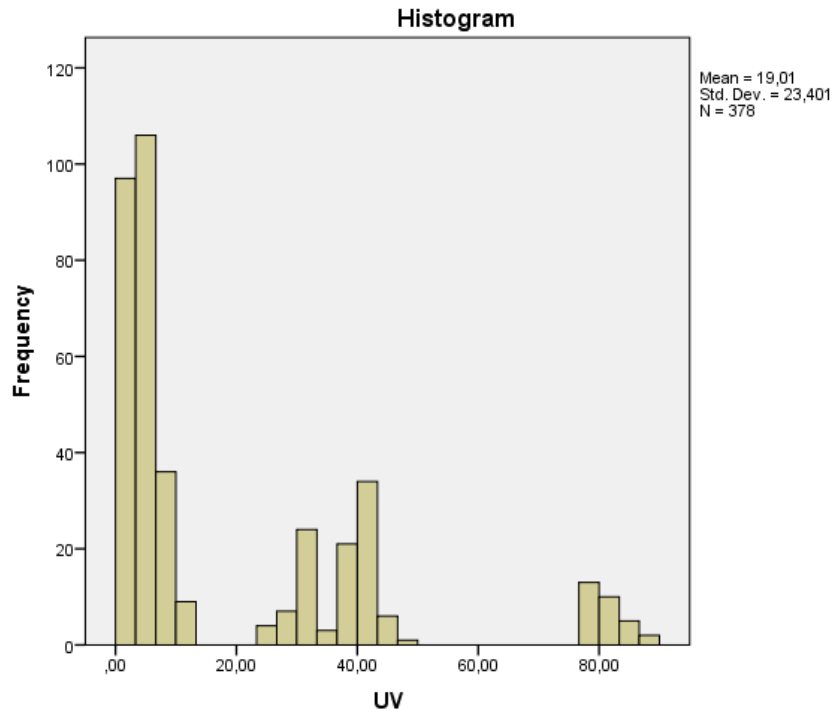
Şekil D.15 : Spektrofotometre cihazı ile renk farkı değerlendirmeleri ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (UV) – frekans histogramı.



Şekil D.16 : Tüm verilerin doğal yaşlandırma (D) – frekans histogramı.

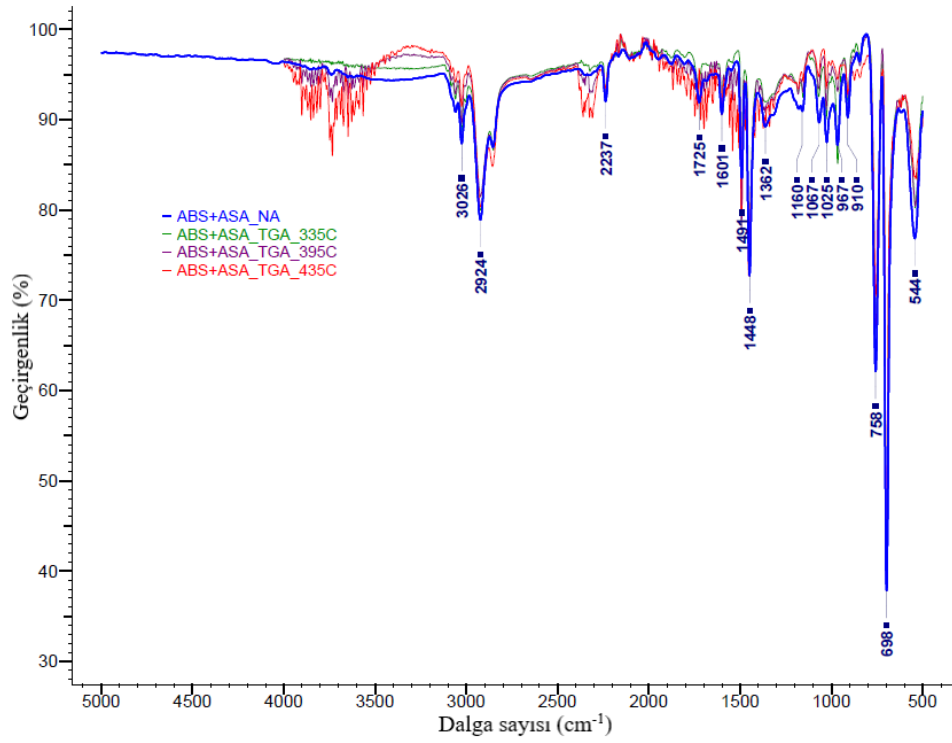


Şekil D.17 : Tüm verilerin ksenon ark lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (W) – frekans histogramı.

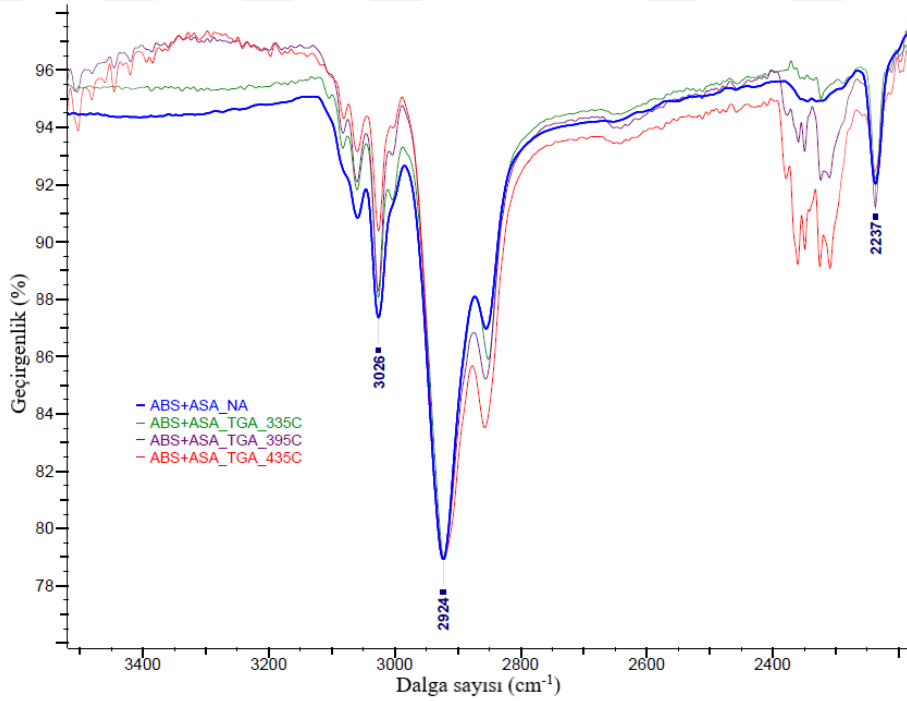


Şekil D.18 : Tüm verilerin ultraviyole lamba ile hızlandırılmış yaşlandırma (UV) – frekans histogramı.

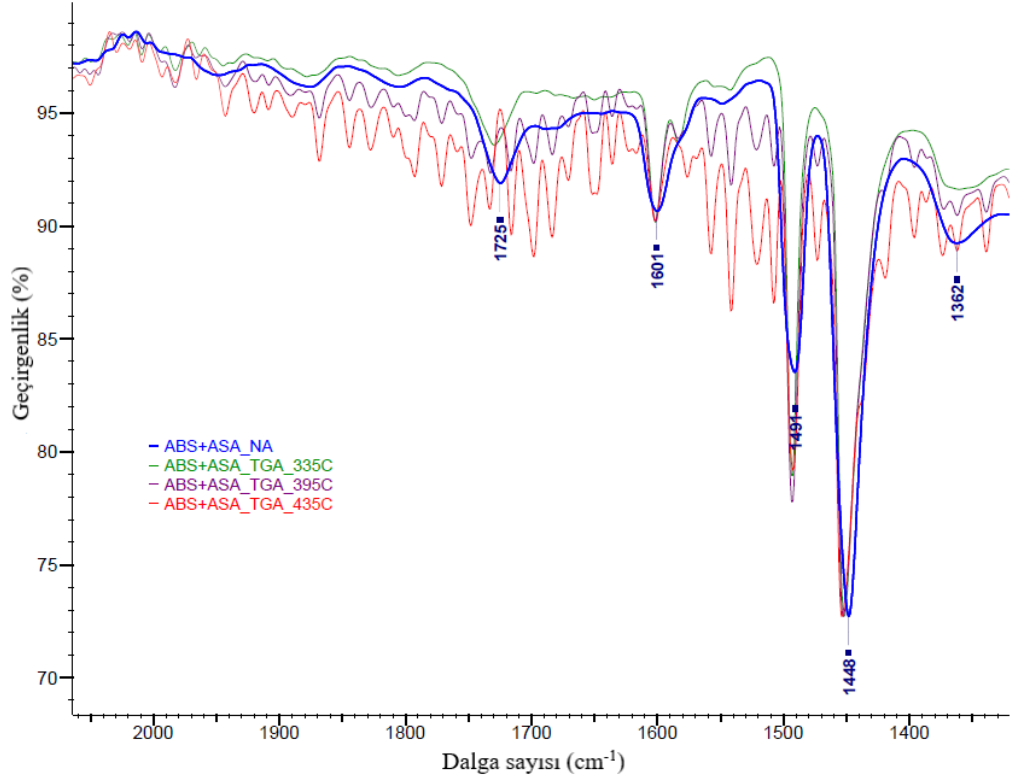
EK E



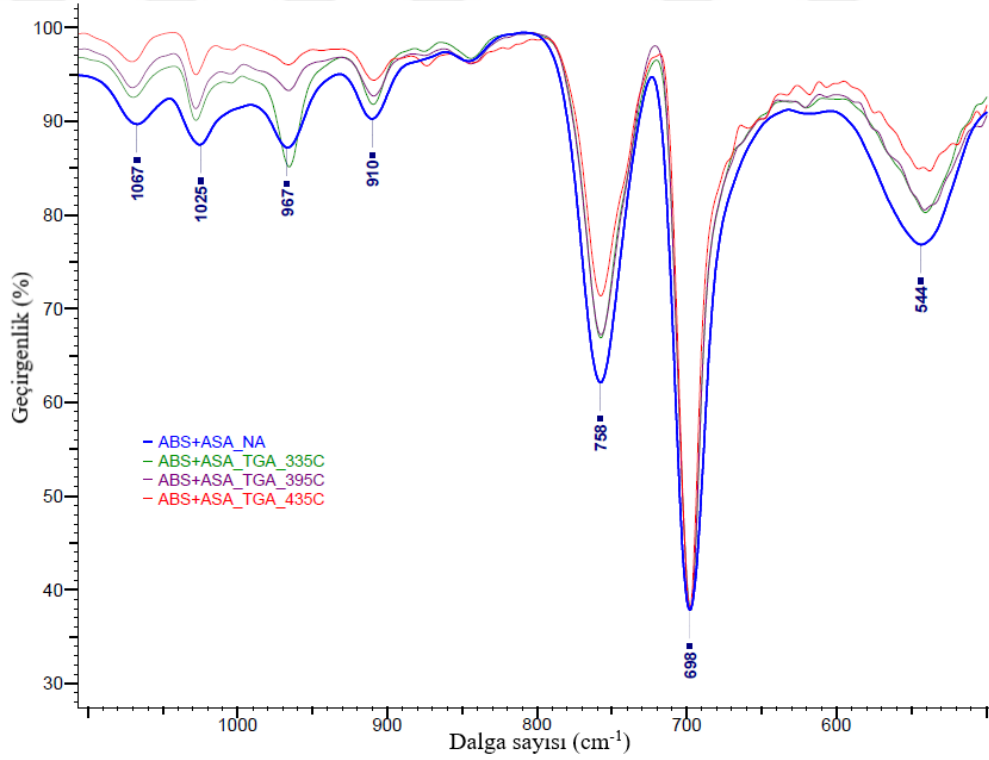
Şekil E.1 : ABS+ASA numunesinde stiren halkasının bozunma durumu için 335°C, 395°C ve 435°C'ta yapılan TGA analizleri sonrası FTIR spektrumları (Dalga sayısı: 5000-500 cm⁻¹).



Şekil E.2 : ABS+ASA numunesinde stiren halkasının bozunma durumu için 335°C, 395°C ve 435°C'ta yapılan TGA analizleri sonrası FTIR spektrumları (Dalga sayısı: 3500-2500 cm⁻¹).



Şekil E.3 : ABS+ASA numunesinde stiren halkasının bozunma durumu için 335°C, 395°C ve 435°C'ta yapılan TGA analizleri sonrası FTIR spektrumları (Dalga sayısı: 2050-1350 cm⁻¹).



Şekil E.4 : ABS+ASA numunesinde stiren halkasının bozunma durumu için 335°C, 395°C ve 435°C'ta yapılan TGA analizleri sonrası FTIR spektrumları (Dalga sayısı: 1100-500 cm⁻¹).

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Fatma Filiz YILDIRIM

Doğum Tarihi ve Yeri :

E-posta :

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 1992, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2002, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekstil Teknolojisi Bilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- TÜBİTAK Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı 1997 – Halen
(Başuzman Araştırmacı)

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Yıldırım, F. F., Sezer Hiçyılmaz, A. ve Yıldırım, K. (2021). **Savunma Araçlarındaki Dış Trim Malzemelerinin Parlaklık (Gloss) Özellikleri.** (8.ULPAS), 8. Uluslararası Lif ve Polimer Araştırmaları Sempozyumu, 18-19 Haziran 2021 (sözlü sunum, online)
- Yıldırım, F. F., Sezer Hiçyılmaz, A. ve Yıldırım, K. **The effects of the weathering methods on the properties of the ABS, ASA and PMMA polymers,** Polymer Testing, Volume 107, March 2022, 107484 (<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107484>)

DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Yıldırım, F. F., Kaynak Uraz, E., Parın, F. N. ve Yıldırım, K. **Determination of toxic combustion gases in railway trim materials by a novel method.** 7. International Technical Textiles Congress (7.ITTC), 10-12 October 2018, İzmir (sözlü sunum) (Bursa Teknik Üniversitesi No: 171N1 BAP Proje çıktısı).