



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NEFES ALMAYAN POLİETİLEN FİLMİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN
İYİLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Büşra KEPEZ
175101002

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM

OCAK 2020



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NEFES ALMAYAN POLİETİLEN FİLMİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN
İYİLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Büşra KEPEZ
175101002

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM


OCAK 2020

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 175101002 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Büşra KEPEZ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “NEFES ALMAYAN POLİETİLEN FİLMİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde sunmuş ve oy birliği ile başarılı bulunmuştur.

İmza / Kanaati
(Kabul/Red)

Tez Danışmanı :

Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM
Yalova Üniversitesi


 / KABUL

Jüri Üyeleri :

Prof. Dr. Mustafa ÖKSÜZ
Yalova Üniversitesi

 / KABUL

Prof. Dr. İsmail AYDIN
İstanbul Üniversitesi

 / KABUL

Teslim Tarihi : 18 Aralık 2019

Savunma Tarihi : 16 Ocak 2020

ÖNSÖZ

Tez çalışmamda bilgi ve deneyimlerini paylaştan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin Yıldırım'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda tez konusunun seçimi, tezin uygulama aşamaları, değerlendirilmesi sırasında yol gösteren, her türlü yardımı gösteren değerli müdürüm Sayın Almıla Çerçi İzmit'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince her türlü desteklerini esirgemeyen firmam Pelsan Tekstil ailesine ve ekip arkadaşım Sinem Tiryaki'ye ayrıca teşekkür ederim.

Paksiel Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş. firmasına yeni ürünlerimizi deneyerek, Ar-Ge desteği vermesinden dolayı teşekkür ederiz.

Tez çalışmam süresince, bana her zaman inanan ve yanımda olan aileme ve Seçkin Şimşek'e teşekkür ederim.

Ocak 2020

Büşra Kepez
(Polimer Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
	No
KISALTMALAR	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
ABSTRACT.....	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Polietilen	1
1.1.1 Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE).....	3
1.1.2 Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen (LLDPE)	4
1.1.3 Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE)	5
1.1.4 Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen (UHMWPE)	7
1.1.5 Orta Yoğunluklu Polietilen (MDPE)	8
1.2 Katkı Malzemeleri.....	8
1.2.1 Kalsiyum Karbonat (CaCO ₃)	8
1.2.2 Kaydırıcılar	9
1.2.2.1 Poliolefin waksar.....	10
1.2.2.2 Metal stearat	10
1.2.3 Antioksidanlar	11
1.2.3.1 Birincil antioksidanlar (Serbest radikal tutucular).....	11
1.2.3.2 Sekonder antioksidanlar (Peroksit tutucular).....	12
1.3 Polimer Filmler	13
1.3.1 Filmlerin Yüzey Özellikleri	16
1.3.1.1 Parlaklık	16



1.3.1.2 Pusluluk.....	16
1.3.3.3 Yüzey enerjisi.....	17
1.3.1.4 Kayma (slip).....	17
1.3.1.5 Bloklaşma.....	18
1.3.2 Filmlerin Mekanik Özellikleri	18
1.3.2.1 Çekme özellikleri	18
1.3.2.1.1 Gerinim hızı (strain rate) ve çekme özellikleri	18
1.3.2.1.2 Gerinim sertleşmesi (strain hardening).....	19
1.3.2.1.3 Gerilim gevşemesi (stress relaxation).....	19
1.3.2.1.4 Sünme.....	20
1.3.2.1.5 Patlama mukavemeti (burst strength).....	20
1.3.2.2 Darbe özellikleri	21
1.3.2.2.1 Dart delinme dayanımı (dart puncture resistance)	21
1.3.2.2.2 Çekme-yırtılma mukavemeti (tensile-tear strength)	21
1.3.2.2.3 Çekmeli çarpma (tensile impact)	21
1.3.2.3 Dinamik mekanik özellikler	21
1.3.2.4 Dielektrik özellikleri	22
1.3.2.5 Diğer özellikler.....	23
1.3.2.5.1 Kalınlık.....	23
1.3.2.5.2 Nem dayanımı	23
1.3.2.5.3 Gaz geçirgenliği	23
1.3.2.5.4 Oryantasyon	23
1.3.2.5.5 Boyutsal kararlılık.....	23
1.3.3 Kalsiyum Karbonat İçeren Polietilen Filmler	24
1.3.3.1 Geçirgenlik özellikleri.....	24
1.3.3.1.1 Gaz geçirgenliği	25
1.3.3.1.2 Su buharı geçirgenliği	28



1.3.3.2 Nefes alma mekanizması.....	30
1.3.4 Filmlerin Üretim Yöntemi	31
1.3.4.1 Cast film üretim yöntemi	31
1.3.4.2 Şişirme ile film üretim yöntemi (Blown film)	32
1.3.5 Bebek Bezi	34
1.3.5.1 Bebek bezi katmanları.....	36
1.3.5.1.1 Emici bölge	37
1.3.5.1.2 Arka yüzey film tabaka	38
1.3.5.1.3 Ön bant.....	38
1.3.5.1.4 Bel bandı	39
1.3.5.1.5 Alım ve dağıtım bölgesi.....	39
1.3.5.1.6 Üst yüzey.....	39
1.3.5.1.7 Bacak lastikleri	40
1.3.5.1.8 Bacak bariyerleri	41
1.3.5.1.9 Elastik yan paneller	41
1.3.5.1.10 Bantlar	42
1.3.5.1.11 Sıcak eriyik (hot melt) yapıştırıcılar	42
1.3.5.1.12 Üst yüzey losyon eklemeleri	42
1.3.5.1.13 Desen baskılı filmler ve ıslaklık göstergeleri.....	42
2. MATERYAL VE METOD	43
2.1 Malzemeler.....	43
2.1.1 Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE)	43
2.1.2 Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen (LLDPE)	44
2.1.3 Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE).....	44
2.1.4 Kalsiyum Karbonat (CaCO ₃)	45
2.1.5 Antioksidan	47

2.1.6 Kalsiyum Stearat (CaSt).....	48
2.1.7 PE Waks	49
2.1.8 Masterbatch	49
2.2 Cihazlar	50
2.2.1 Su Altı Kesim Kompaund Üretimi (Underwater Pelletizing Process)..	50
2.2.2 Havuzlu Kesim Kompaund Üretimi (Strand Pelletizing Process)	50
2.2.3 Cast Film Ekstrüzyonu.....	51
2.2.4 Şişirme Film Ekstrüzyonu (Blown Film).....	51
2.2.5 Çekme Kopma Testi.....	52
2.2.6 Su Buharı Geçirgenlik Hızı Testi (WVTR)	52
2.2.7 Hydrohead Testi (Sızdırmazlık).....	52
2.2.8 Eriyik Akış İndeksi Testi (MFI).....	53
3. TARTIŞMA VE SONUÇ	55
3.1 Kalsit Türüne Göre Değerlendirilmesi.....	55
3.2 Üretim Prosesine Göre Değerlendirilmesi	60
ÖNERİLER.....	62
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	65



KISALTMALAR

PE	: Polietilen
LDPE	: Düşük yoğunluklu polietilen
LLDPE	: Lineer düşük yoğunluklu polietilen
HDPE	: Yüksek yoğunluklu polietilen
UHMWPE	: Ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen
MDPE	: Orta yoğunluklu polietilen
EBS	: Etilen-bis-stearamit
GMS	: Gliserin mono stearat
FDA	: Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
WAXS	: X ışını saçılması
SAP	: Süper emici polimer
ADL	: Alım ve dağıtım bölgesi
MFI	: Eriyik akış indeksi
MD	: Makine yönü
TD	: Makine eni yönü
DTBP	: Di tert bütül peroksit
HDPE	: Yüksek yoğunluklu polietilen
CaSt	: Kalsiyum stearat
MB	: Masterbatch
COF	: Sürtünme katsayısı
WVTR	: Su buharı geçirgenlik hızı
TiO₂	: Titanyum dioksit
CPS	: Santipoise



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 1.1 Film üretiminde kullanılan poliolefinlerin yapıları ve özellikleri.....	14
Çizelge 1.2 Ambalajın geçirgenlik özellikleriyle bağlantılı ürün reaksiyonları	25
Çizelge 2.1 Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) teknik özellikleri.....	43
Çizelge 2.2 Lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) teknik özellikleri.....	44
Çizelge 2.3 Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) teknik özellikleri.....	45
Çizelge 2.4 Kalsiyum karbonatın (CaCO ₃) teknik özellikleri.....	45
Çizelge 2.5 Primer antioksidanın teknik özellikleri.....	47
Çizelge 2.6 Sekonder antioksidanın teknik özellikleri.....	48
Çizelge 2.7 Kalsiyum stereat teknik özellikleri	48
Çizelge 2.8 PE wax teknik özellikleri.....	49
Çizelge 2.9 Masterbatch teknik özellikleri.....	49
Çizelge 3.1 HDPE bazlı kompaund formülasyonu	55
Çizelge 3.2 HDPE bazlı kompaund test sonuçları	55
Çizelge 3.3 HDPE bazlı kompaund için cast film formülasyonu	56
Çizelge 3.4 HDPE bazlı kompaund için cast film üretimi test sonucu	56
Çizelge 3.5 LLDPE bazlı kompaund formülasyonu	57
Çizelge 3.6 LLDPE bazlı kompaund üretimi test sonucu	57
Çizelge 3.7 LLDPE bazlı kompaund için blown film formülasyonu.....	58
Çizelge 3.8 LLDPE bazlı kompaund için blown film üretimi test sonuçları.....	58
Çizelge 3.9 LDPE bazlı kompaund formülasyonu.....	59
Çizelge 3.10 LDPE bazlı kompaund üretimi test sonucu	59
Çizelge 3.11 LDPE bazlı kompaund üretimi için cast film formülasyonu	60
Çizelge 3.12 LDPE bazlı kompaund için film üretimi test sonucu.....	60
Çizelge 3.13 Cast film ve blown film üretimi formülasyon karşılaştırma.....	61
Çizelge 3.14 Cast film ve blown film üretimi test sonuçları karşılaştırma.....	61



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1 HDPE'nin şematik gösterimi	3
Şekil 1.2 LLDPE'nin şematik gösterimi	4
Şekil 1.3 LDPE'nin şematik gösterimi.....	5
Şekil 1.4 Tutucu oksit radikallerin mekanizması	11
Şekil 1.5 Peroksit ayrışmasının genel mekanizması	12
Şekil 1.6 Hidroperoksit sülfoksit ve sülfonlara dönüşümü.....	12
Şekil 1.7 Polimer filmlerde parlaklık ve pusluluğun doğası	16
Şekil 1.8 İlk doğrusal elastik bölgeden sonra akma stresini gösteren lineer düşük yoğunluklu polietilen için gerilme-gerinim eğrisi, daha sonra %350 gerinmeden sonra gerinim sertleşme bölgesi	19
Şekil 1.9 Sünme ve gerilim gevşemesi mekanizması için şematik gösterim.....	20
Şekil 1.10 Polipropilen için DMA eğrisi, saklama modülü- E' , kayıp modülü- E'' , sönümleme faktörü (damping factor)- $\tan\delta$	22
Şekil 1.11 Çözünme-difüzyon mekanizması.....	26
Şekil 1.12 Polietilen film yoğunluğunun gaz geçirgenliği üzerine etkisi	27
Şekil 1.13 Film kalınlığının gaz geçirgenliği üzerine etkisi	27
Şekil 1.14 LDPE filmin geçirgenliğinin sıcaklığa bağlılığı.....	28
Şekil 1.15 Su buharı geçirgenliğinin yoğunluğa göre değişimi	29
Şekil 1.16 Üretim şeklinin su buharı geçirgenliğine etkisi	29
Şekil 1.17 Nefes alma mekanizması	30
Şekil 1.18 Cast ekstrüzyon işleminin şematik gösterimi: plastikleştirme ekstrüzyonu, şekillendirme ve soğutma ve bir aşağı akış sarma işlemi	32
Şekil 1.19 Çok katmanlı blown film hattı	33
Şekil 1.20 Blown film prosesinin şematik gösterimi ve ana parametreleri.....	33
Şekil 1.21 Bebek bezi.....	35
Şekil 1.22 Bebek bezi bileşenleri	37
Şekil 1.23 Bebek bezi katmanı, emici bölge	37
Şekil 1.24 Bebek bezi katmanı, 2. arka yüzey film tabaka	38
Şekil 1.25 Bebek bezi katmanı, 3. ön bant.....	38
Şekil 1.26 Bebek bezi katmanı, 4. bel bandı	39



Şekil 1.27 Bebek bezi katmanı, 5. ADL.....	39
Şekil 1.28 Bebek bezi katmanı, 6. üst yüzey.....	40
Şekil 1.29 Bebek bezi katmanı, 7. bacak lastikleri	40
Şekil 1.30 Bebek bezi katmanı, 8. bacak bariyeri	41
Şekil 1.31 Bebek bezi katmanı, 9. elastik yan paneller.....	41
Şekil 1.32 Bebek bezi katmanı, 10. bantlar.....	42
Şekil 2.1 1 μ kalsit numunesi için tane boyut dağılım grafiği	46
Şekil 2.2 2 μ kalsit numunesi için tane boyut dağılım grafiği	46
Şekil 2.3 3 μ kalsit numunesi için tane boyut dağılım grafiği	47
Şekil 2.4 Su altı kesim kompaund üretim prosesi.....	50
Şekil 2.5 Havuzlu kesim kompaund üretim prosesi.....	50
Şekil 2.6 Cast film ekstrüzyon prosesi.....	51
Şekil 2.7 Prototip şişirme film (blown film) ekstrüzyonu.....	51
Şekil 2.8 Çekme kopma test cihazı	52
Şekil 2.9 Su buharı geçirgenlik hızı test cihazı (WVTR).....	52
Şekil 2.10 Hydrohead test cihazı (sızdırmazlık)	53
Şekil 2.11 Mfi test cihazı	53



NEFES ALMAYAN POLİETİLEN FİLMİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

ÖZET

Nefes almayan filmler özellikle hasta bezi ve çocuk bezi sektöründe sıklıkla kullanılır. Nefes almama, hem sıvının hem de su buharının geçişini engeller. Ancak mekanik özelliklerinin yetersizliğinden dolayı bir sonraki üretim aşamalarında ve müşteri uygulaması sırasında bazı sorunlara yol açmakta ve her aşama için firenin artmasına neden olmaktadır. Kalite sürekliliği açısından risk taşımaktadır. Fireyi düşürdüğünden dolayı proje çıktısının ekonomik katma değer sağlaması planlanmaktadır. Projede kullanılan hammaddeler, mekanik özellikleri daha yüksek hammaddelerden seçilmiş ve proses edilebilirlikleri açısından değerlendirilmiştir. Uygun bulunan hammaddeler belirli oranlarda karıştırılarak reçeteler elde edilmiştir. Öncelikle yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ve 1,2 ve 3 μ tanecik boyut dağılımına sahip kalsit içeren karışımlar çift vidalı ekstrüderlerde hazırlanmış ve cast film hattında denemesi gerçekleştirilmiştir. Daha sonrasında lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) ve farklı tanecik boyut dağılımına sahip kalsit içeren karışımlar hazırlanmış ve şişirme (blown) film hattında denemesi gerçekleştirilmiştir. Test değerleri incelendiğinde en iyi mekanik özelliklerin 1 μ tanecik boyut dağılımına sahip kalsit içeren karışımlara ait olduğu görülmüştür. Ardından düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve 1 μ tanecik boyut dağılımına sahip kalsit içeren karışımlar hazırlanmış ve cast film hattında denemesi yapılmıştır. Test sonuçları incelendiğinde şişirme film hattında gerçekleşen denemenin, cast film hattındaki denemelere göre daha yüksek mekanik özellikler sergilediği görülmüştür. Filmde istenilen mekanik değerlere 1 μ kalsit kullanılan compound ve şişirme film hattıyla film üretimi gerçekleştirilmesiyle ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: HDPE; LDPE; LLDPE; polietilen filmler; hijyen sektörü; kalsiyum karbonat



IMPROVING MECHANICAL PROPERTIES OF A NON BREATHABLE POLYETHYLENE FILM

ABSTRACT

The non-breathable films are frequently used in especially disposable diapers for baby and adult. The non-breathability means a barrier property against the water vapor and liquid permeability. However, it causes some issues at the next production phases and during customer practice because of the insufficiency of mechanical properties. It also leads to increase industrial waste for each phase. It has some risks in terms of quality continuity. As an outcome of the project, we planned to provide added economic value since it decreases the waste. Raw materials used in the project were chosen with better mechanical properties and were evaluated from the point of processability. Recipes were obtained by mixing raw materials in various ratios. Firstly, mixtures containing high density polyethylene (HDPE) and calcite with a particle size of 1, 2 and 3 μ were prepared at twin screw extruders, also trial was made at cast film line. Later, mixtures containing linear low density polyethylene (LLDPE) and calcite with various particle sizes were prepared and trial was made at blown film line. After the test results were examined, it was observed that mixtures containing calcite with a particle size of 1 μ have the best mechanical properties. After that, mixtures containing low density polyethylene (LDPE) and calcite with a particle size of 1 μ were prepared and trial was made at cast film line. After the test results were analyzed, it was noticed that the trial which was occurred at blown film had better mechanical properties than the trials that occurred at cast film line. Mechanical values desired in film were reached by using compound containing 1 μ calcite and by producing film with blown film line.

Keywords: HDPE; LDPE; LLDPE; Polyethylene films; hygiene sector; calcium carbonate



1. GİRİŞ

1.1 Polietilen

Polietilen (PE) günlük yaşamın temel bir parçasıdır. Raf ömrünün uzamasına ve yüksek düzeyde gıda güvenliği sağlanmasına yardımcı olduğu toplu ve perakende gıda ambalajlarında kullanılır. Elektronik, yüksek gerilim elektrik kabloları, fiber optik sistemler ve dijital iletişim ağlarında önemli bir bileşendir. Diğer altyapı uygulamaları arasında basınçlı içme suyu borusu, sulama borusu, petrol boruları ve kaplamaları ve drenaj tuğlası bulunur. PE çok yönlüdür ve ev eşyaları, çocuk oyuncakları, tüketici ambalajı, içecek kapakları, çöp torbaları ve market poşetlerinde bulunabilir. Ayrıca endüstriyel ambalajlama sistemlerinde, depolama tanklarında, yeniden kullanılabilir paletlerde, kompozit zemin kaplama malzemelerinde, güneş panelleri için sızdırmazlık malzemelerinde ve suni çimde yaygın olarak kullanılmaktadır [1].

PE dünya çapında üretilen en yüksek hacimli polimerdir. 2014 yılı için küresel PE tüketiminin bir önceki yıla göre yüzde 3,8 artarak 84 milyon ton veya yaklaşık 168 milyar lira olduğu tahmin ediliyor [1].

Ürünün 80 yıldan daha uzun bir süre önce başlamasından bu yana, PE üretim süreçleri muazzam bir evrim geçirmiştir. Polimer, 19. yüzyılın sonlarında ve 20. yüzyılın başlarında birkaç kez deneysel olarak gözlemlendi, ancak 1933'e kadar, daha sonra düşük yoğunluklu PE (LDPE) olarak bilinen şeyi ticarileştirmeyi başaran Imperial Chemical Industries (ICI) araştırmacıları tarafından "keşfedilmiş" değildi. Ürün çok dallanmış ve sınırlı fiziksel özellikler sergilemiştir, ancak yine de İngiltere'nin II. Dünya Savaşı'nın mücadele çabalarında kilit bir rol oynamıştır [1].

Takip eden yıllar boyunca, yeni katalizör ve işlem kombinasyonları, gelişmiş fiziksel özelliklere sahip olan lineer yüksek yoğunluklu ürünlerin geliştirilmesine yol açtı. 1960'larda ve 70'lerde, yeni katalizörler, ürün yoğunluğu, esneklik ve tokluğun daha da özelleştirilmesini sağlayan alken komonomerlerinin dahil edilmesini destekledi. Bir kez daha, ürün yelpazesi genişletildi [1].

Yeni teknoloji gelişmeleri, PE ürünlerinin ve proseslerinin durumunu yeniden tanımlamaya devam etti. 20. yüzyılın son on yıllarında buluş ve daha sonra metalosen/tek taraflı katalize olmuş ürünlerin ticarileştirilmesi, 0.857 ila 0.967 g/cm³ arasında yoğunlukta değişen ve elastomerik yapıdan katı gaz bariyerlerine kadar özellikler sergileyen özel bir ürün seviyesi temin etti. Moleküler ağırlık dağılımı özelliklerini ayarlamak için çoklu reaktörler kullanan ticari işlemler de ortaya çıkmıştır [1].

PE'nin bilinen ilk laboratuvar sentezi 1898'de Alman kimyager Hans von Pechmann tarafından rapor edildi. Von Pechmann, diazometanın ısınmasını içeren laboratuvarında bir deney yaparken, beyaz, mumsu bir bozunma ürünü gözlemledi. Eugene Bamberger ve Friedrich Tschirner tarafından yapılan sonraki analizde, CH₂ tekrar birimleriyle birlikte temel bir hidrojen ve karbon bileşimi olduğunu belirtti. Yeni malzemeye “polimetilen” adını verdiler. Prensi olarak, yeni tarif edilen polimetilen polimer omurgasında herhangi bir sayıda karbon içerebilirken, PE CH₂CH₂ eşleştirilmiş tekrar birimlerinden oluşur. Bu teknikliğe rağmen, von Pechmann ve meslektaşları ilk belgelenmiş PE keşfine sahip olduğuna inanılırlar [1].

1929'da Friedrich ve Profesör Carl S. Marvel, Illinois Üniversitesi'nde etilen gazı ile n-bütül lityum ve etil lityumun reaksiyonlarını araştırırken aynı mumsu beyaz malzemenin düşük molekül ağırlıklı bir formunu bildirdi. Katı materyal ayrıca analiz edilmedi, ancak yazarlar, alkil lityumun, gazsız ürünler verecek şekilde etilen polimerizasyonuna yol açtığını kabul etti [1].

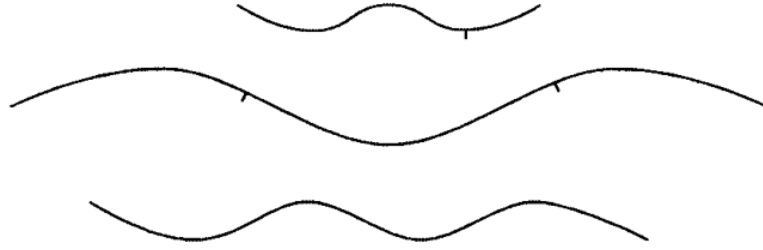
Aynı zamanda, Marvel, Wilmington'daki DuPont Deney İstasyonuna danışman olmaya davet edildi ve eski öğrencilerinden biri olan Wallace H. Carothers tarafından yönetilen küçük bir araştırma grubuyla çalışmaya başladı [1].

Carothers ve ekibinin daha sonra neopren sentetik kauçuğu, yüksek molekül ağırlıklı polyesterleri ve poliamidleri keşfettiğine inanılıyor. Bununla birlikte, 1930'da Carothers, lineer alkanların kararlılığıyla ilgilendi ve zincirde 70'e kadar karbonla kondenzasyon reaksiyonları tarafından üretilen lineer alkanları izole etmek için bir distilasyon cihazı yaptı. Carothers zincir uzunluğu ile erime noktasındaki artışı gözlemledi ve 200.000 kadar yüksek moleküler ağırlıklara sahip malzemelerin kesinlikle mümkün olduğunu ve ilginç özellikler göstereceğini belirtti [1].

PE üretimi için kondenzasyon yaklaşımı endüstriyel olarak pratik değildi, ancak Carothers'in deneyleri DuPont'un PE endüstrisine daha sonra katılması için zemin hazırladı [1].

1.1.1 Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE)

Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) yapı olarak saf polietilene en yakın olandır. Dallanmamış moleküllerden oluşur. Yüksek yoğunluklu polietilenin genel formu Şekil 1.1'de gösterilmektedir [2].



Şekil 1.1 HDPE'nin şematik gösterimi [2]

Moleküllerin düzenlenmesini engelleyen dallanmanın çok düşük olması sebebiyle yüksek bir kristallik derecesine ulaşılabilir, bu da yoğunluğu yüksek olan reçinelere neden olur(diğer polietilen türlerine göre). Bu tipteki bazı reçineler, kristallilik seviyesini biraz düşürmek için çok küçük bir 1-alken konsantrasyonu ile kopolimerize edilir. Yüksek yoğunluklu polietilen reçineleri yaklaşık olarak 0.94-0.97 g/cm³ aralığında yoğunluğa sahiptir. Çok düşük dallanma seviyesi nedeniyle, yüksek yoğunluklu polietilenlere bazen doğrusal polietilen (LPE) denir [2].

Yüksek yoğunluklu polietilenin doğrusal yapısı, tüm polietilen türleri içinde en yüksek dayanıma (stiffness) ve en düşük geçirgenliğine sahip olan yüksek kristallilik derecesinin gelişmesine izin verir [2].

Bu kombinasyon, süt ve deterjan şişeleri, kovalar, variller ve kimyasal depolama tankları gibi birçok küçük, orta ve büyük sıvı muhafaza uygulamaları için uygun olmasını sağlar [2].

Yüksek yoğunluklu polietilenin iyi çekme dayanımı, market poşetleri ve çöp tenekeleri gibi kısa süreli yük taşıyan film uygulamaları için uygundur [2].

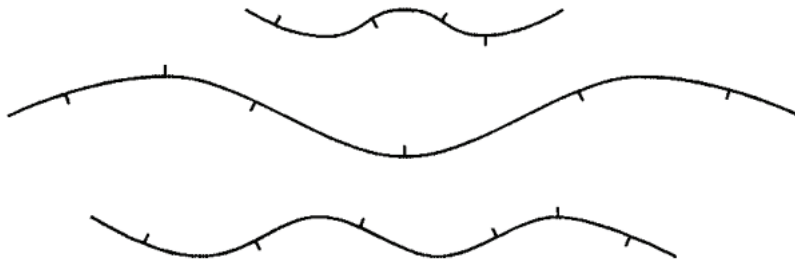
Bunların dışında, gıda saklama kapları, kasalar, paletler ve oyuncak gibi uygulamalarda kullanılır. Bu tür uygulamalarda ilave bir avantaj, yüksek aşınma direncidir [2].

Yüksek yoğunluklu polietilenin kimyasal direnci ve düşük geçirgenliği, sıvı ve katı atık depolama çukurları için bir astar tabakası olarak da kullanılmaktadır [2].

Kimyasal depolama tankları ve küçük su taşıtları gibi uygulamalarda kimyasal ve fiziksel hasarlara karşı dayanıklılıklarını daha da arttırmak için üretilen ürünler çapraz bağlanabilir [2].

1.1.2 Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen (LLDPE)

Doğrusal düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) reçineleri, rastgele aralıklarla kısa alkil grupları eklenmiş doğrusal polietilen ana zincirine sahip moleküllerden oluşur. Bu malzemeler etilenin 1-alkenlerle kopolimerizasyonu yoluyla üretilir. Doğrusal düşük yoğunluklu polietilen reçinelerin genel yapısı, Şekil 1.2'de şematik olarak gösterilmiştir [2].



Şekil 1.2 LLDPE'nin şematik gösterimi [2]

En sık rastlanan dallar etil, bütül veya heksil gruplarıdır, ancak hem doğrusal hem de dallanmış çeşitli başka alkil grupları olabilir. Ana zincirde 2 dal arasında 25-100 arası karbon atomu bulunur. Doğrusal düşük yoğunluklu polietilen reçineleri ayrıca küçük seviyelerde uzun zincirli dallanma içerebilir, ancak düşük yoğunluklu polietilende olduğu gibi aynı derecede dallanma karmaşıklığı yoktur [2].

Dallar bir dereceye kadar kristalleşmeyi engelleyerek yüksek yoğunluklu polietilene göre yoğunluğu azaltır. Yaklaşık olarak 0,90–0,94 g/cm³'lük bir yoğunluğa sahiptir [2].

Lineer düşük yoğunluklu polietilenin çoğunluğu, düşük yoğunluklu polietilen ile kapsanan yoğunluk aralığında yer alır ve bu nedenle aynı pazarların çoğunu paylaşır [2].

Film alanında üstün tokluk özelliği ile öne çıkar. Bu tür filmler, market torbaları, taze ürün paketleri, streç film, evsel çöp tenekesi ve bilimsel balonlar dahil olmak üzere birçok uygulamalarda kullanılır [2].

Ayrıca lineer düşük yoğunluklu polietilen, yüksek yoğunluklu polietilenin dayanımının (stiffness) gerektirmediği uygulamalarda kullanılmak üzere tel ve kablo yalıtımı, borular ve levha imalatında kullanılır [2].

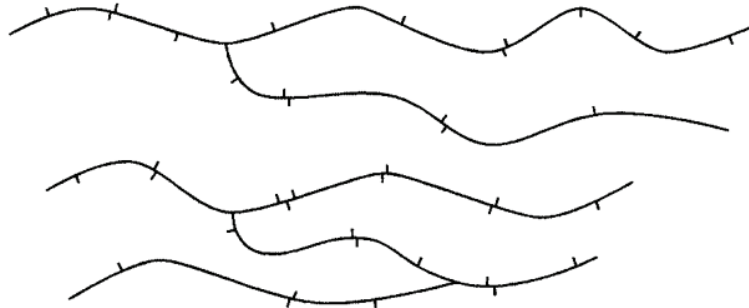
Toklukla birlikte esnekliğe ihtiyaç duyulan yiyecek kabı kapakları ve oyuncaklar gibi nesnelere enjeksiyon kalıplama yapılır [2].

Daha büyük ölçekte, lineer düşük yoğunluklu polietilen, gıda işleme kapları, depolama tankları ve otoyol yapım bariyerleri için kullanılır [2].

Bunların dışında et paketleme, medikal borular ve bebek bezi gibi alanlarda kullanılır [2].

1.1.3 Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE)

Bu tür polimerler, kristalizasyon işlemi engelleyen ve nispeten düşük yoğunluklara neden olan önemli dal konsantrasyonları içerdiğinden düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) olarak adlandırılır. Dallar temel olarak bazı uzun zincir dallarıyla birlikte etil ve bütül gruplarından oluşur. Düşük yoğunluklu polietilen yapısının şematik gösterimi şekil 1.3'de gösterilmektedir [2].



Şekil 1.3 LDPE'nin şematik gösterimi [2]

Düşük yoğunluklu polietilenin üretildiği yüksek basınçlı polimerizasyon işleminin doğası gereği, etil ve butil dalları sık sık birlikte kümelenir. Uzun zincirli dallar, ana zincirin uzunluğu boyunca rastgele aralıklarla meydana gelir. Düşük yoğunluklu polietilen moleküllerinin özelliği olan çok sayıda dal, kristalleşme yeteneklerini kısıtlar, yüksek yoğunluklu polietilene göre yoğunluğunu azaltır. Düşük yoğunluklu polietilen reçineler yaklaşık olarak $0.90-0.94 \text{ g/cm}^3$ aralığındaki yoğunluğa sahiptir [2].

Düşük yoğunluklu polietilende bulunan birçok kısa zincir dalı, kristallilik derecesini düşürerek, düşük erime noktasına sahip esnek bir ürün elde edilir. Arzu edilen işleme karakteristikleri, nispeten düşük viskozitelerle birleştiğinde uzun zincirli dallar yüksek erime dayanımları sağlar. Bu özellikler, film şişirme (blown film) prosesine büyük ölçüde katkı sağlar [2].

Başlıca uygulama alanları arasında, düşük yük kapasiteli ticari ve perakende ambalaj uygulamaları ve çöp torbaları bulunmaktadır. Diğer kullanımlar arasında bebek bezi, streç film ambalajı, buhar bariyerleri, tel ve kablo yalıtımı, esnek boru, tarımsal zemin örtüsü ve sera örtüleri bulunur [2].

Meyve suyu ve süt kutularında yaygın olarak kullanılan su geçirmez ve ısı yapışmalı bir bileşim oluşturmak için karton üzerine düşük yoğunluklu polietilen kaplanabilir [2].

Bu reçineden yapılan enjeksiyon ve şişirme ile kalıplı ürünler esnek ve makul derecede dayanıklıdır, bunlar sıkılabilen plastik şişe ve yiyecek saklama kapları gibi uygulamalar için uygundur [2].

1.1.4 Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen (UHMWPE)

UHMWPE, yoğunluğu 0.930–0.935 g/cm³ arasında değişen ve molekül ağırlığı milyonlar (2-6 milyon) seviyesinde olan bir polietilen grubudur. Yüksek molekül ağırlıklarının anlamı polimer zincirlerinin kristal yapı içinde çok sıkı bir biçimde yerleştiği veya paketlenmiştir, polimer çok serttir ve termoplastik malzemeler arasında en yüksek darbe direncine sahiptir. Uzun zincirler moleküller arası etkileşimi kuvvetlendirerek yükün polimer iskeletine daha etkin bir şekilde transferine olanak verir. Bu hal, herhangi bir yüksek darbe dirençli termoplastiğe kıyasla daha dayanıklı ve sert bir yapı oluşmasını sağlar. UHMWPE çok uzun zincirli polietilendir. Üretimde, genellikle metalosen katalizörler kullanılır [3].

UHMWPE kokusuz, tatsız ve zehirli olmayan bir polimerdir. Oksitleyici asitler dışındaki tüm korozif kimyasal maddelere karşı son derece dirençlidir. Nem absorpsiyonu çok çok düşük (moleküllerde polar gruplar bulunmadığından su absorblamaz, nemlenmez), sürtünme katsayısı çok düşük, kendi kendini yağlayıcı ve aşınmaya karşı son derece dayanıklı bir malzemedir. Sürtünme katsayısı Naylon ve Asetalden biraz daha düşük, Teflonla kıyaslanabilir seviyededir. Aşınmaya direnci Teflondan daha iyi, karbon çeliğine kıyasla ise 15 kat daha yüksektir [3].

UHMWPE imalat endüstrinde de çeşitli amaçlarla kullanımı olan bir mühendislik plastiğidir. Örneğin, PVC pencere ve kapı üretiminde PVC esaslı malzemeyi yumuşatmak için gerekli ısıyı kararlı tutmada ve çeşitli şekillerdeki PVC profiller için şekil/odacığın dolgu maddesi olarak; yataklar ve hidrolik sızdırmazlık malzemesi, su içinde yapılan orta derecelerdeki mekanik işlerde; yağ hidrolikleri, pnömatik ve yağsız uygulamalarda kullanılmaktadır. Aşınmaya dayanıklılığı çok iyidir, fakat yumuşak yüzeyler arasında daha iyi sonuçlar verir. Tel/kablo üretiminde genellikle primer tabakanın üstü, mekanik koruma sağlaması amacıyla UHMWPE izolasyon malzemesiyle kaplanır [3].

1.1.5 Orta Yoğunluklu Polietilen (MDPE)

Orta yoğunluklu polietilen (MDPE), 0.926 - 0.940 g/cm³ aralığında bir yoğunluğa sahip bir polietilen türüdür. LLDPE gibi, Ziegler-Natta veya metalosen katalizörleri gibi geçiş metali katalizörleri kullanılarak düşük basınçlı polimerizasyon teknikleriyle üretilir. HDPE'den daha az opaktır, ancak LDPE kadar berrak değildir ve HDPE'den daha iyi darbe ve çevresel çatlak direncine (environmental crack resistance) sahiptir, ancak daha az rijid (rigid) ve serttir (hard). Diğer poliolefinler gibi, mükemmel bir kimyasal dirence sahiptir, işlenmesi kolaydır ve maliyeti çok düşüktür. Bu poliolefinden yapılmış filmler genellikle LDPE'den daha güçlüdür, çok fazla gerilmez, ancak çok toktur [4].

MDPE, HDPE'den çok daha küçük bir ölçekte üretilir ve yoğunlukla çöp torbaları ve esnek tüketici ambalajları için, dik durabilen torbalar, şrink film, streç film gibi hem dayanım hem de esneklik gerektiren yerlerde kullanılır. Diğer uygulamalar arasında yakıt gazı kullanımı için, çevresel gerilim çatlama (environmental stress cracking) karşı daha yüksek direnç gerektiren esnek borular ve bağlantı parçaları bulunur [4].

1.2 Katkı Malzemeleri

1.2.1 Kalsiyum Karbonat (CaCO₃)

Kalsit, çeşitli şekillerde kristal halde bulunan camsı parlaklıkta, renksiz, sertliği Moh's skalasına göre 3, yoğunluğu ise 2,6-2,7 g/cm³ aralığında olan bir endüstriyel mineraldir. Kalsit, mikronize boyutlarda öğütüldükten sonra boya, kâğıt, plastik vb. birçok sektörde kazandırdığı özellikler nedeniyle mümkün olduğu kadar fazla kullanılan ucuz bir dolgu maddesidir [5].

Ağırlıkça kullanım baz alındığında, kalsiyum karbonat kullanımı dünya çapında %65'lik bir oranla dolgu maddeleri arasında baskın konumdadır. Kullanım alanları incelendiğinde de en yaygın kullanıma sahip dolgu maddesidir. En önemli kullanım sebepleri ucuz olması, kolay bulunabilmesi, beyazlığı ve inertliğidir [6].

Kalsit, temel birçok sanayinin ana girdisi olup titanyum dioksit gibi çok pahalı pigmentlerin daha az kullanılmasını sağladığı için gerek ekonomik gerekse çevre sağlığı açısından kullanımı yaygın bir maddedir. Boya sektöründe beyazlatıcı olarak kullanılan kalsit, daha çok 1–40 mikron boyutları arasında kuru öğütülmüş olarak

kullanılmaktadır. Mikronize kalsit ürünleri kâğıt endüstrisinde dolgu ve kaplama maddesi olarak kullanılır. Böylece yüzey sertlenir, düzlenir ve renk düzgünlüğü elde edilir. Kalsit, polimerik kompozit malzemelerde dolgu olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Dolgu malzemesi kullanmak maliyeti önemli ölçüde azaltmakta ve çoğu durumlarda kompozit malzemenin fiziksel özelliklerini iyileştirmektedir [5].

Doğal kalsiyum karbonat kaplı ve kapsız halleri ile plastik endüstrisindeki en önemli minerallerdendir. Ağır metalleri içermemesi ve yüksek kimyasal saflığa sahip olması özelliği ile polimer yaşlanmasına sebep olacak herhangi bir katalitik etkiyi ortadan kaldırması, yüksek beyazlık derecesi ile pahalı beyaz pigmentlerden tasarruf sağlaması, düşük refraktif indeks, pastel ve beyaz tonları mümkün kılması, CaCO_3 'ün şekli, düşük sertliği, düşük yüzey sürtünmesi etkisi ile makinelerin aşınmasını minimize etmesi, kokusuz tatsız ve non-toksit özelliği ile gıdaya uygun olması, kullanılan kalsitin tane boyutuna bağlı olarak ürünlerin darbe mukavemetini artırması, kararlılığı ve yaşlanmaya karşı dayanımı iyileştirmesi ve nihai malzemelerin yüzey özelliklerini geliştirmesi önemli avantajlarından sayılmaktadır [5].

1.2.2 Kaydırıcılar

Termoplastik polimerler alanında, kayganlaştırıcılar plastik işleme için yardımcı maddelerdir. Termoplastik reçineler yüksek sıcaklıklarda işlenir. Bununla birlikte, eriyik viskozitesi genellikle kolay işlemeye izin vermek için yeterli değildir. Bu nedenle, kayganlaştırıcılar eklenir. Kaydırıcılar proses sırasında birçok görevi yerine getirir. Proses sırasında erimiş bir reçinenin viskozitesini hedeflenmiş bir şekilde düşürmek ve homojen bir şekilde eritmek için kullanılırlar. Ayrıca, kaydırıcılar, polimer eriyiğinin sıcak makine parçalarına yapışmasını önler. Kaydırıcılar, plastik parçacıklar arasındaki sürtünmeyi azaltabilir, plastiklerin erimesini kolaylaştırabilir ve homojen bir akışkan eriyik oluşumunu destekleyebilir. Bu şekilde hareket eden kaydırıcılar ayrıca genel olarak iç kaydırıcılar olarak da adlandırılırlar [7].

Kaydırıcılar, bir plastik eriyiğin makine parçalarının sıcak yüzeylerine veya kalıp duvarlarına yapışmasını azaltabilir. Yapışmayı azaltmak için, plastik içine girdikten sonra plastikten yüzeye kaydırıcıların göç ettiği varsayılmaktadır. Kaydırıcılar, polimer ile sınırlı uyumluluklarından dolayı yüzeye taşınır. Bu şekilde hareket eden kaydırıcılar dış kaydırıcılar ya da kalıp ayırıcı ajanlar olarak da bilinir [7].

Prensip olarak, kayganlaştırıcıların kullanımı, plastik ürünlerin morfolojisi, homojenliği ve yüzey nitelikleri üzerinde de önemli bir etkiye sahiptir. Ayrıca, dış kaydırıcılar, bir ekstrüderdeki metal yüzey polimer eriyiği arasındaki ekstrüzyon yükünü azaltır. Yükte azalma, motor akımında bir azalma olarak gözlenir. Bir katkı maddesinin iç veya dış kaydırıcı olarak hareket edip etmediği, özellikle plastiğin yapısına ve doğasına bağlı olarak birçok faktörle ilişkilidir. Çoğu durumda, iç ve dış kaydırma etkileri birbirleriyle birlikte bile geliştirilebilir. Polietilen için ticari olarak kullanılan kaydırıcılar arasında etilen-bis-stearat (EBS), gliserin mono stearat (GMS), oleamid, erükamid (erucamide), PE wax gibi waxlar, metal stearat ve diğerleri bulunur [7].

1.2.2.1 Poliolefin Wakslar

Poliolefin waksların ve türevlerinin kullanımı, PE dahil olmak üzere termoplastiklerin işlenmesinde kullanılır. Wakslar, bir ziegler prosesi ile yüksek basınçlı bir polimerizasyonda veya degradasyon reaksiyonlarında hazırlanabilir. Metalosen katalizörleri ile hazırlanan poliolefin wakslarının plastiklerde kaydırıcı ve kalıp ayırıcı olarak özellikle uygun olduğu bulunmuştur. Poliolefin waksları ayrıca polar bir fonksiyonallite ile değiştirilebilirler. Modifikasyon bir oksidasyondan veya polar bileşiklerin graflanmasından oluşur. Böyle bir işlemde sonra, bu malzemeler daha sonra yan zincirlerinde veya sonunda oksijen içeren gruplar, hidroksi grupları veya okso grupları içerir. Örneğin, maleik anhidrit aşılınmış metalosen PE waksları vardır. İç sürtünmeyi azaltmanın yanı sıra, poliolefin wakslar polimer eriyiklerinin sıcak makine parçalarına yapışmasını, kalıp ayırıcı olarak önleyebilir. Poliolefin wakslar, bir plastiğin hazırlanması sırasında polimerizasyon işlemine sokulabilir. Ayrıca, bir proses aşamasından önce polimere eklenebilirler. Bunun için çeşitli yöntemler mümkündür: poliolefin wakslar bir soğuk veya sıcak toz karıştırma işleminde bir polimer üzerine toz haline getirilebilir, kompaund haline getirilebilir veya bir plastik içine sokulabilir [7].

1.2.2.2 Metal Stearat

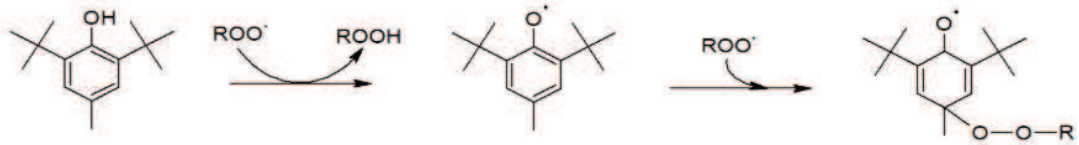
PE reçine formülasyonlarına asit nötrleştirici olarak kalsiyum stearat ve çinko stearat eklenir. Bu stearat, kaydırıcı ve kalıp ayırıcı madde olarak da kullanılır. Klorürle (Ziegler-Natta katalizör kalıntısı) reaksiyona girdikten sonra, kalsiyum stearat kaydırıcı olarak işlev görebilen stearik aside dönüştürülür [7].

1.2.3 Antioksidanlar

Polimerler radyasyona, aşırı ısıya veya aşındırıcı ortamlara maruz kaldıklarında zamanla değişecektir. Bu değişiklikler, polimerler ısıya, oksijene, ozon veya ışığa maruz kaldığında hidrojen ayrılması veya karbon karbon bağlarının homolitik ayrılması yoluyla oluşan serbest radikallerin neden olduğu oksidatif bozulmanın sonucudur. Bu değişikliklerin servis ömrü ve polimerin özellikleri üzerinde çarpıcı bir etkisi olabilir. Bozulmayı önlemek veya yavaşlatmak için, antioksidanlar ve UV stabilizatörleri sıklıkla eklenir. İki ana antioksidan sınıfı serbest radikal tutucular ve peroksit tutuculardır. Serbest radikal tutucular bazen birincil antioksidanlar veya radikal zincir sonlandırıcılar olarak adlandırılırken, peroksit tutucular genellikle ikincil antioksidanlar veya hidroperoksit ayrıştırıcılar olarak adlandırılır [8].

1.2.3.1 Birincil antioksidanlar (Serbest radikal tutucular)

Adından da anlaşılacağı gibi, serbest radikal tutucular bir zincir sonlandırma reaksiyonunda peroksi, alkoksi ve hidroksi gibi radikallerle reaksiyona girerler. Daha spesifik olmak gerekirse, bu antioksidanlar, sırasıyla inert alkol ve suya dönüşen alkoksi ve hidroksi radikallerine hidrojen verir. Ticari birincil antioksidanlar, engellenmiş fenoller ve sekonder aromatik aminlerdir. Bu bileşikler, geniş bir moleküler ağırlık, yapı ve fonksiyonallığa sahiptir. En yaygın kullanılan birincil antioksidanlar, sterikal olarak engellenmiş fenollerdir. Hem proses hem de uzun süreli termal yaşlanma sırasında çok etkili radikal tutuculardır ve genellikle renk değiştirmezler. Birçoğunun FDA (Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi) onayı vardır. Tutucu oksidatif radikallerinin mekanizması aşağıda gösterilmektedir [8].



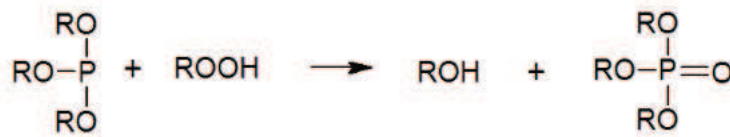
Şekil 1.4 Tutucu oksidatif radikallerinin mekanizması [8]

En etkili primer antioksidanlar ikincil aromatik aminlerdir. Bununla birlikte, gözle görülür renk bozulmalarına neden olurlar ve yalnızca karbon dolgulu kauçuk ürünler gibi renk bozulması sorun değilse kullanılabilir. Ayrıca antiozonantlar ve metal iyon deaktivatörleri olarak da işlev görürler [8].

1.2.3.2 Sekonder antioksidanlar (Peroksit tutucular)

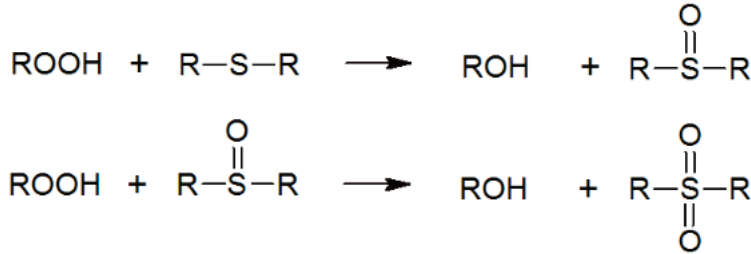
Adından da anlaşılacağı gibi, peroksit tutucular (sekonder antioksidanlar), hidroperoksitleri (ROOH), alkoksi ve hidroksi radikallerine ayrışmadan önce reaktif olmayan ürünlere ayrıştırırlar. Sinerjik bir inhibisyon etkisi elde etmek için sıklıkla serbest radikal tutucular (primer antioksidanlar) ile birlikte kullanılırlar [8].

En yaygın ikincil antioksidanlar üç değerlikli fosfor bileşikleridir (fosfit). Hidroperoksitleri karşılık gelen alkollere indirgerler ve kendilerini fosfatlara dönüştürürler. Peroksit ayrışmasının genel mekanizması aşağıda gösterilmiştir [8].



Şekil 1.5 Peroksit ayrışmasının genel mekanizması [8]

Diğer bir ikincil antioksidan sınıfı, tiyoeterler veya organik sülfürlerdir (sulfide). İki hidroperoksit molekülünü karşılık gelen alkollere ayrıştırır ve sülfoksitlere ve sülfonlara dönüştürülür [8]:



Şekil 1.6 Hidroperoksitin sülfoksit ve sülfonlara dönüşümü [8]

Organik sülfürler çok etkili hidrojenperoksit ayrıştırıcılarıdır, uzun süreli ısıtma sırasında ve sıklıkla, engellenmiş fenoller gibi proses sırasında iyi koruma sağlayan diğer antioksidanlarla birlikte kullanılır [8].

En etkili stabilizatörü seçmek için, polimerin hangi sıcaklık aralığına maruz kalacağını bilmek önemlidir. İyi bir stabilizatör, işleme sırasında reçineyi eritmek ve şekillendirmek için yüksek sıcaklıkların bulunduğu ve üst çalışma sıcaklığına maruz kaldığı süre boyunca plastiği korumalıdır [8].

Antioksidanlar (oksidlenme önleyiciler), plastik malzeme yapısını havanın oksijenini ve ışıma etkileri ile tahribatını önlemek yada geciktirmek amacı ile uygulanır.

Antioksidanlar ya doğrudan doğruya oksijeni bağlar yada plastik reçine ile kararlı bir ürün meydana getirerek oksitlenmeyi önler. Kullanım şekli plastik granül imalatı sırasında yapıya yada granülden parça basımı sırasında granüller arasına ilave edilir. Plastiğin proses sırasında veya üretim sonrası ürün aşamasında bulunduğu ortam şartları nedeniyle yapısının bozulmasını önler ve geciktirir [8].

Özellikle sentetik polimerler havadaki oksijen ile reaksiyona girebilirler. Bundan dolayı ortaya çıkan oksitlenme ürünün yapısını bozmaktadır. Önlem olarak anti oksidan katkı malzemesi kullanılmalıdır. Polimer stabilize edici antioksidanların rolü, polimerin fiziksel ve estetik özelliklerinin bozulmasına katkıda bulunan otoksidasyonun etkilerine karşı korunmasıdır. Serbest radikal oksidasyon işlemini kesmek için bir dizi farklı kimyasal kullanılabilir. Antioksidanlar etki tarzlarına bağlı olarak iki sınıfa ayrılır. Bir sınıf, radikal bir zincir kırma mekanizmasına dayanmaktadır ve birincil antioksidanlar olarak adlandırılır [8].

Diğer sınıf, önleyici veya hidroperoksit süpürme mekanizmasına dayanmaktadır ve sıklıkla ikincil antioksidanlar olarak adlandırılırlar. Bu ikincil antioksidanlar, serbest radikallere dönüşmeden önce hidroperoksitleri ayrıştırır [7].

1.3 Polimer Filmler

Bir film, iki boyutlu bir polimer şeklidir. Bir film, geniş bir yüzey alanı / hacim oranı ile belirlenir. Filmlerin kirletici maddelere bariyer özellikleri göstermesi gerekir. Bu özellik difüzyona karşı dirençtir. Bir film çok ince olduğundan, çekme dayanımı, darbe dayanımı ve yırtılma dayanımı gibi yüksek mekanik özelliklere sahip olmalıdır. Mekanik özellikler genellikle moleküler yapıya, molar kütle ve molar kütle dağılımına bağlıdır. Film boyunca görünürlük genellikle önemlidir, bu nedenle düşük pusluluk gerekecektir [9].

Filmlerde parlaklık ve baskı yapılabirlik gibi yüzey özellikleri önemlidir. Basılabilirlik, ıslanma ve iyi yapışma çalışmaları elde etmek için nispeten yüksek bir yüzey enerjisi ile ilgilidir. Modifikasyon ile uygun yüzey enerjisi elde edilebilir. Sürtünme düşükse koruma da geliştirilebilir; bu özelliğe slip denir. Eşyaları sarmak ve korumak için bir film kullanıldığında, kendisine veya içeriğe yapışma sağlaması gerekebilir. Derhal yapışma biçimine ön yapışma denir. Daha sonra, tam yapışma sağlamak için polimerin akması gerekir [9].

Bir filmin imalatı genellikle erimiş maddenin ekstrüzyonu yoluyla yapılır, bu nedenle erime reolojisi imalat işlemine uygun olmalıdır. Reoloji, kimyasal yapı, mol kütlesi ve uzun dallar tarafından kontrol edilir [9].

Filmin ekstrüzyon şekli, soğutma ile uzatılmış ve katılmış mikro yapıyı ve dolayısıyla özelliklerin çoğunu kontrol eder. Film yapımında kullanılan çeşitli poliolefinlerin bir özeti, çizelge 1.1'de verilmiştir [9].

Çizelge 1.1 Film üretiminde kullanılan poliolefinlerin yapıları ve özellikleri [9]

Poliolefin	Komonomer	Yoğunluk	Üretim Prosesi	Mekanik Özellikler	Özellikler
Yüksek Yoğunluklu veya lineer polietilen (HDPE, LPE)	Dallanma yok	0.94-0.96	Zeigler-Natta	Yüksek çekme dayanımı (tensile strength), düşük darbe dayanımı (impact strength)	Kırılgan film, iyi gaz bariyer özelliği
Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE)	Random kısa ve uzun dallar	0.91	Radikal başlatıcı,	Non-Newtonian eriyik reolojisi, iyi darbe dayanımı Eriyik reolojisi;	Esnek filmler için iyi blown ekstrüzyon karakteristiği
Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen (LLDPE)	1-Büten, 1-Hekzen 1-Okten	0.91-0.93	Zeigler-Natta	LDPE'den daha çok Newtonian akış özelliği gösterir	Yüksek berraklık, parlak film, ekstrüde etmek zor
Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen (UHMWPE)	Dallanma yok	>0,96	Zeigler-Natta	Yüksek çekme dayanımı, düşük impact strength	Kırılgan film, iyi gaz bariyer özelliği
Orta Yoğunluklu Polietilen (MDPE)		0.926 - 0.940 t/cm ³	Zeigler-Natta	İyi çevresel çatlak direnci, yüksek tokluk	Proses tedilebilirlik

İlk olarak, çeşitli poliolefin türleri ve bunların film üretimi için uygunluğu göz önünde bulundurulur. Polimerlerin reolojisi, yapısı ve özellikleri, polimer türlerine en uygun film üretim işlemlerinin türüyle ilgili olarak inceleme yapılır. Oryantasyon, yüzey kimyası ve katkı maddeleri gibi filmlerin ekstrüzyon sonrası modifikasyonları incelenir. Filmin mekanik özelliklerini, yapısını ve katkı maddelerini ölçmek için kullanılan karakterizasyon yöntemleri ve ayrıca diğer daha spesifik özellikleri tarif edilmiştir. Son olarak, özel yapılar veya modifikasyonlar gerektiren bazı önemli özel uygulamalar açıklanmaktadır [9].

Tüm poliolefinler, yarı kristalli polimerlerdir. Kristallilik, gerilme mukavemeti sağlar, ancak saydamlığı azaltır. Daha büyük kristaller ışığı yayar ve puslu bir görünüm üretir. Yüzeydeki kristaller, yüzeyin pürüzsüzlüğünü azaltır ve gelen ışığın yüzeye dağılmasına neden olur ve parlaklığı azaltır. İşleme koşulları, bu kristalleşmeye bağlı özellikleri sağlamak için her bir poliolefinin doğal eğilimini değiştirebilir. Hızlı soğutma, daha küçük kristalleri verecektir. Dolayısıyla, cast film prosesinde soğuk silindirlerin kullanımı genellikle daha küçük kristaller ve özellikle daha fazla yüzey pürüzlülüğü verir. Üfleme film işleminde, soğutulmuş bir hava akımının kullanılması kristalleşme oranını arttırır. Kristalleşme, filmin ekstrüzyon kalıbına kısa bir mesafede buğulanması olarak belgindir; buna don çizgisi (frost line) yüksekliği denir. Oryantasyon, geniş açılı X ışını saçılması (WAXS) kullanılarak ölçülebilir [9].

Kristallerin oryantasyonu, oryantasyon veya çekme yönü boyunca kristallerin eksenlerini ve buna bağlı olarak kristale bağımlı özellikleri yönlendirecektir. Genellikle filmler, önce ekstrüzyon yönüne paralel, sonra enine doğru, iki eksenli olarak iki yönde çekilerek yönlendirilir. Ekstrüzyon yönünde gerdirme, kristalizasyon gerçekleşene kadar eriyiğin soğutulmasını, ardından filmi artan diferansiyel hızda olan merdanelerin arasından geçirmeyi içerir. Enine doğru gerdirme, üretim yöntemine bağlıdır. Blown film prosesinde üfleme işlemi sırasında oryantasyon sağlanır. Cast film ileri doğru hareket ederken gerdirilir. Oryantasyon, gerdirme yönünde gelişmiş fiziksel özellikler sağlar. Film iki eksenli olarak çekildiğinde mekanik özellikleri gelişir [9].

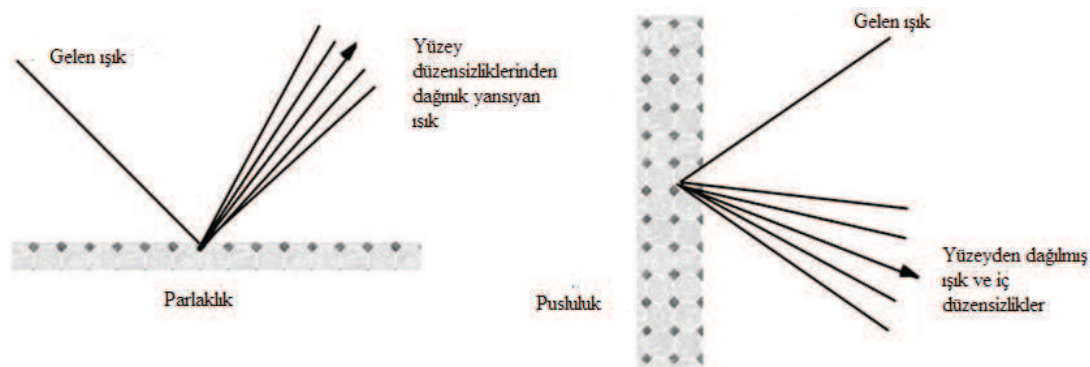
Poliolefin filmler, şişirme (blown) film ve cast film ekstrüzyonu ile üretilir. Filmler genel olarak çift eksenli oryantasyon ile güçlendirilir ve çok ince yapılabilir.

İnert poliolefin yüzeyi, yapışma için polar grupları sağlamak amacıyla oksidasyon yoluyla sıklıkla modifiye edilir. Kaymayı sağlayacak ve bloklanmayı önleyecek katkı maddeleri kullanılır. Gaz bariyeri, baskı yapılabirlik, ısıyla sızdırmazlık ve büzülme gibi özellikler, farklı kimyasal yapılara sahip filmlerin koekstrüzyonu veya laminasyonu ile elde edilir [9].

1.3.1 Filmlerin Yüzey Özellikleri

1.3.1.1 Parlaklık

Parlaklık, ışığın bir yüzeyden yansımasıdır. Parlaklık ve pusluluğun doğası şekil 1.7'de gösterilmektedir. Yüksek parlaklık, pürüzsüz bir yüzey gerektirir. Yüzey kusurları prosesten kaynaklanabilir. Gerinim sertleşmesi (strain hardening) bölgesine aşırı çekme işlemi genellikle parlaklığı azaltır. Blown film genellikle daha düşük bir parlaklığa sahiptir, çünkü filmin donma çizgisinde (frost line) kristalleşmesi, kristaller nedeniyle yüzey pürüzlülüğünü ortaya çıkarmaktadır. Filmin hızlı kristalizasyonu, kristallerin boyutunu azaltır ve parlaklığı artırır. Cast film ekstrüzyonunda, film ekstrüderden ayrıldıktan sonra soğutulmuş silindirlerden geçer. Hızlı soğutma ve silindirlerin cilalı yüzeyi çok parlak bir yüzey sağlar. Cast filmler daha yüksek parlaklığa sahiptir, ancak blown film ekstrüzyon prosesi daha düşük bir maliyetle film üretir. Polimerin reolojisi filmin yüzeyine katkıda bulunacaktır. Köpekbalığı derisi (shark skin), işleme sürecinde reolojik bir soruna uygulanan terimdir [10].



Şekil 1.7 Polimer filmlerde parlaklık ve pusluluğun doğası [10]

1.3.1.2 Pusluluk

Pusluluk içsel bir özelliktir, ancak görünümün öneminden dolayı, parlaklıkla olan ilişkisi nedeniyle yüzey özellikleri ile birlikte ele alınmıştır (Şekil 1.7).

Kristallik, optik kusurlar, balık gözleri (fish eyes), karışımların faz ayrılması, kirleticiler, jel parçacıkları ve pigmentlerin dağılması (karbon siyahı) bulanıklığı artıran yapılardır. Pus, ışığın iç saçılmasıdır. Pus, doğrudan nesneden gelen ışığa ek olarak izleyiciye rastgele yayılan ışığın girişiminin bir sonucu olarak filmde bir nesneyi açıkça görmeyi zorlaştırır [10].

Bir çekirdekleştirici ajan tarafından sağlanan daha küçük kristaller bulanıklığı azaltır. Yukarıda tarif edilen diğer olaylar, çekirdeklendirme ajanları, daha iyi formülasyon ve işleme ile azaltılabilir [10].

1.3.1.3 Yüzey enerjisi

Poliolefin filmlerin yüzey enerjisi çok düşüktür. Poliolefinlere yapışacak başka maddeler bulmak zordur. Uygun yapışma, poliolefinlerin birbirlerine erimiş yapışmasıyla elde edilebilir, ancak poliolefinlerin çok benzer olması gerekmektedir. Örneğin, polietilenler karşılıklı olarak iyi bir yapışmaya sahiptir. Düşük erime sıcaklığına sahip dallanmış polietilenler en çok kullanılır, çünkü bunlar daha hızlı bir şekilde eritilebilirler ve yapıştırıcıya akacak uygun reolojilere sahiptirler. Filmlerin eriyik yapışması, yüzey tabakasından daha yüksek erime dereceli tabakalar gerektirecektir, çünkü yüzey tabakasından daha fazla erirse, filmin yapısal bütünlüğü bozulacaktır [10].

Etilen ile vinil asetat, metil akrilat, akrilik asit, maleik asit ve diğer birçok polar monomerin kopolimerleri, daha kolay ıslanmaları için polietilenlerin yüzey enerjisini artırır. Benzer şekilde, polipropilen, diğer maddelerin buna yapışmasını artırmak için maleik anhidrit ile graflanabilir. Poliolefinlerin yüzey enerjisi de korona işlemi ile artırılır [10].

1.3.1.4 Kayma (slip)

Poliolefin filmler genellikle kusurlar ve yüzey kristal yapıları hariç, pürüzsüz bir yüzeye sahiptir. Düşük bir yüzey enerjisine sahiptir ve bu yüzden sürtünme kuvvetleri düşüktür. Dayanımlarına bağlı olarak, sürtünme kuvvetleri filmlere zarar verebilir. Slip katkıları sürtünme kuvvetlerini azaltabilir. Kötü kaymaya neden olan faktörler, baskının yapışması ve ambalajdaki diğer yüzeylere yapışma gibi diğer özellikler için sıklıkla istenmektedir. Ambalaj filmlerinin kendinden yapışkanlığını

artıran katkı maddeleri kaymayı azaltır. Bu istenen özellikler evrensel değildir, bunlar filmin kullanım amacına göre değişir [10].

1.3.1.5 Bloklama

Düşük yüzey enerjisi ve polietilenlerin yumuşaklığı, yük altında bir süre basılı tutulursa, onların yapışmasını sağlar. Bu kendinden yapışmaya bloklama denir. Poliolefinler yük altında akabilir veya sünebilir ve bu nedenle eğer basınç yeterliyse veya temas süresi uzunsa karşılıklı yapışma meydana gelebilir. Bu, büyük film rulolarında veya film çok miktarda istiflendiğinde önemli bir sorundur. Yüzey daha az pürüzsüz olduğunda bloklama azalır. Genel olarak yüksek parlaklık ve berraklığa sahip pürüzsüz bir yüzey tercih edilir, böylece bloklama ciddi bir problem olur [10].

1.3.2 Filmlerin Mekanik Özellikleri

Poliolefin filmlerin performans gereksinimlerini tanımlamak için birçok standart test yöntemi vardır. Bunlar ilgili ASTM, DIN ve ISO standartlarında belirtilmiştir. Malzeme mekanik özellikleri, polimer spesifikasyonunda belirli bir amaç için kullanılır. Mevcut birçok test vardır ve her biri tanımlanmış bir özelliği ölçer. Genellikle bir malzeme özelliği ile performansı tahmin etmek zordur ve bu nedenle ürüne özel bir test tasarlanır. Mekanik özellikler çekme ve darbe testlerine ayrılabilir, ancak yırtılma testi, aşınma direnci ve yapışma testleri gibi birçok başka test de vardır. Filmin morfolojisi mekanik özelliklerin kontrolünde büyük öneme sahiptir. Bir filmin morfolojisi, anahtar işleme değişkenleriyle güçlü bir şekilde bağlantılıdır [10].

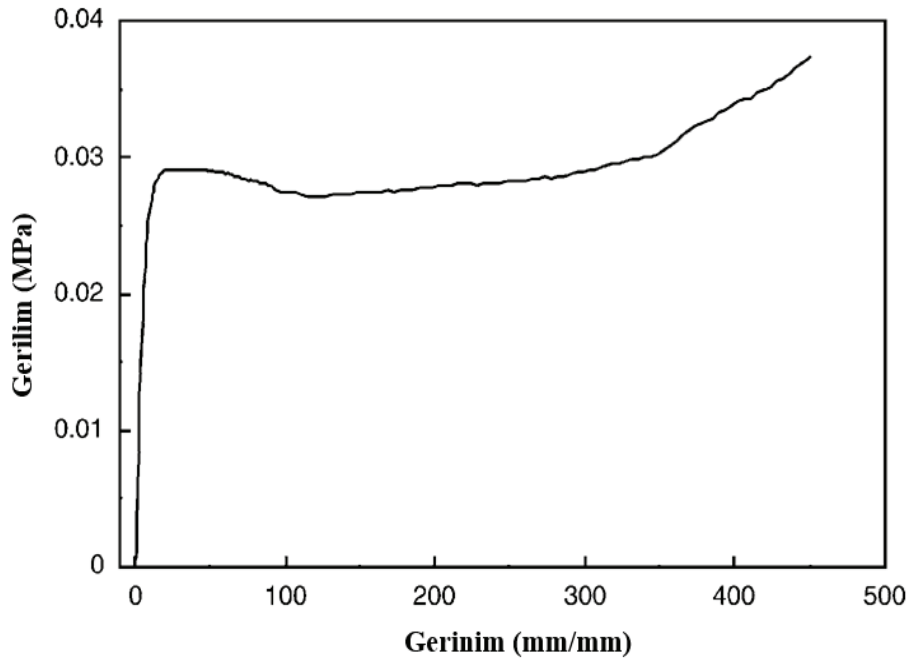
1.3.2.1 Çekme özellikleri

1.3.2.1.1 Gerinim hızı (strain rate) ve çekme özellikleri

Gerilme hızı, filmlerin çekme özelliklerini ölçmede önemlidir. Paketleme işlemleri sırasında filmler sıklıkla makinelerde aşırı yüksek gerilme hızlarına maruz kalır. Mümkünse test prosedürlerinde bu işlemler çoğaltılmalıdır. Çeşitli poliolefin yapılarını ayırt etmek için malzeme özellikleri ölçüldüğünde yavaş gerilme hızları tercih edilebilir. Çekme testinden elde edilen tipik parametreler, modül, akma gerilmesi (yield stress), kopma gerilmesi (break stress) ve kopma uzamasıdır. Gerilme-gerinim (stress-strain) eğrisi altındaki alan kırılacak enerjinin bir ölçüsü olarak kullanılır [10].

1.3.2.1.2 Gerinim sertleşmesi (strain hardening)

Bir poliolefin filmi önemli ölçüde uzatıldığında, kristal yapı oryantasyonu önemli olacaktır ve polimer daha sert hale gelecektir. Çoğunlukla bir gerinim sertleştirilmiş (strain hardened) film, deri gibi tanımlanır. Morfoloji katlanmış bir zincirden genişletilmiş bir zincir konfigürasyonuna kadar değişebilir. Bağ molekülleri tamamen uzar, böylece filmin kopması gerçekleşmeden önce daha fazla gerinim sınırlanır. Gerinim sertleşmesi, bir filmin faydalı uzun ömürlü performansı için bir sınırdır, çünkü elastisite kaybedilir. Şekil 1.8’de lineer düşük yoğunluklu polietilenin akma ve gerinim sertleşmesi bölgeleri gösterilmektedir [10].

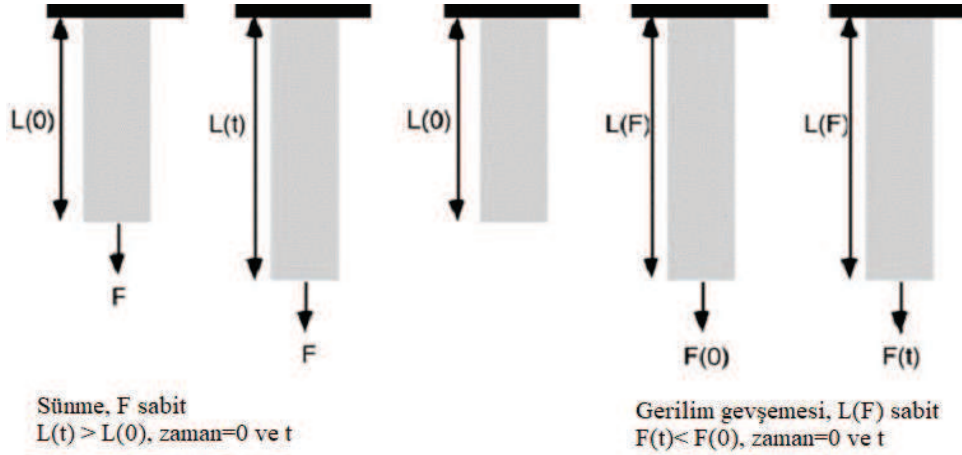


Şekil 1.8 İlk doğrusal elastik bölgeden sonra akma stresini gösteren lineer düşük yoğunluklu polietilen için gerilme-gerinim eğrisi, daha sonra % 350 gerinmeden sonra gerinim sertleşme bölgesi [10]

1.3.2.1.3 Gerilim gevşemesi (stress relaxation)

Gerilim gevşemesi, malzeme sabit gerinim (strain) altındayken gerilmedeki (stress) bir değişiklik olarak tanımlanır. Bir ambalaj filmi bir nesnenin etrafına ya da çok sayıda eşyaya gerildiğinde, filmin elastikiyeti koruma, taşıma ve kullanım kolaylığı sağlamak için eşyaları sabit tansiyon (tension) altında tutar. Gerilim gevşemesi meydana geldiğinde, ambalajın gerilimi kaybolur ve içindekiler artık bir arada tutulmaz. Stres gevşemesi, örnek sabit bir gerinim (strain) altında tutulurken stresi

zamanla ölçen standart bir çekme test cihazı ile ölçülebilir. Yüksek molar kütle ve yüksek kristalliliğe sahip poliolefinler, stres gevşemesine en dirençli olacaklardır. Stres gevşemesini kapsayan süreçlerin bir örneği, Şekil 1.8'de gösterilmektedir; önce amorf moleküller uzar, daha sonra gevşemede (relaxation) düzensiz sargı konformasyonuna dönmek için birbiri üzerinden kayarlar. [10]



Şekil 1.9 Sünme ve gerilim gevşemesi mekanizması için şematik gösterim [10]

1.3.2.1.4 Sünme

Numune sabit bir gerilime (stress) maruz kaldığında gerinimdeki (strain) değişimdir. Uzun süre basınca maruz kalan poliolefin filmler yavaş yavaş uzayacaktır. Basınç birçok ambalajın içinde ortaya çıkar ve polimer sünerek ambalajın daha büyük olmasına neden olur. Sünme, gerilim gevşemesini vurgulayan tamamlayıcı bir özelliktir ve bu nedenle aynı moleküler özellikler sünmeye karşı direnç gösterir. Sünme, şekil 1.9'de gösterilmektedir; sabit yük altında moleküller yavaş yavaş birbirlerinden kayarak uzamaya neden olurlar [10].

1.3.2.1.5 Patlama mukavemeti (burst strength)

Bir film kısa sürede yüksek bir basınç yaşadığında patlayabilir. Bu, filmin iki eksenli bir gerilim altında olması dışında, kopmadaki uzamaya benzer. Bir patlama mukavemeti testi, basınç altındaki bir film için gerilme testinden (tensile test) daha uygun olabilir. Testin kısa vadeli yapısı sünme için uzun zamanın aksinedir [10].

1.3.2.2 Darbe özellikleri

1.3.2.2.1 Dart delinme dayanımı (dart puncture resistance)

Darbe testi kısa süreli bir testtir; stres çok hızlı uygulanır. Dart testi, sabit bir mesafeden düşen bir dart veya gaz basıncı ile hareket eden bir dart içerebilir. Dart ucunun şekli testte önemli bir faktördür. Genelde yuvarlak bir uç kullanılır, ancak test, bir filmin herhangi bir özel nesneyle çarparak herhangi bir delinmeye karşı direncini ölçmek için değiştirilebilir. Düşen dart testi (falling dart test), yük için bir spesifikasyonla karşılaştırıldığında başarılı/başarısız tipinde bir sonuç verir. Cihaz, dartın filmden geçerken yavaşlamasını ölçmek üzere tasarlanabilir. Filmi koparmak için gereken enerji daha sonra dart tarafından kaybedilen enerjiden hesaplanır. Bu son durumda, dart her zaman filmi koparmak için gereklidir [10].

1.3.2.2.2 Çekme-yırtılma mukavemeti (tensile-tear strength)

Filmler genellikle gerilme (tension) yerine kayarak (shear) kopar. Bir film gerilme aletinde test edilebilir, böylece gerilme (strain) kesme (shear) koşulları altında uygulanır. Yırtılmayı yönlendirmek için filmde bir kesim yapılabilir. Testin geometrisi ve koşulları, standart koşulların kullanılması için tanımlanmıştır. Elmendorf yırtılma mukavemeti testi, filmlerin performansını ölçmek için kullanılır ve işleme koşulları ve dart darbe dayanımı ile ilgilidir [10].

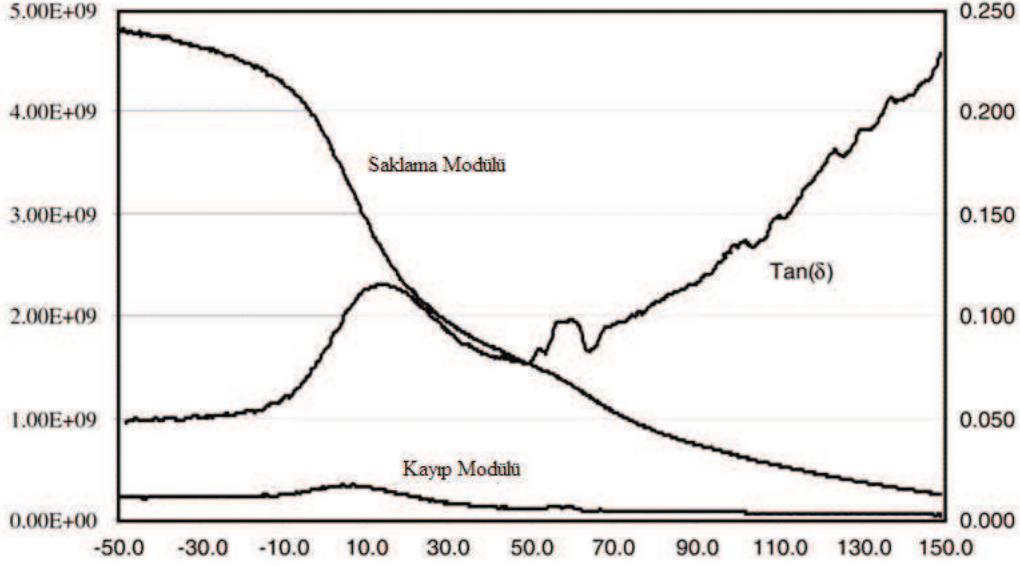
1.3.2.2.3 Çekmeli çarpma (tensile impact)

Bu, numunenin bir sarkaç test cihazına monte edildiği kısa süreli bir darbe testidir, böylece sarkaç numune tutucusuna çarparken hızlı bir gerilme kuvveti alır. Çekmeli çarpma testi filmlere uygulanabilirken, izod ve charpy testleri gibi diğer sarkaç darbeleri testi formları için daha katı örnekler gerekir. Çekmeli çarpma testi, tipik bir çekme testi cihazından daha büyük bir gerilme hızı uygulayabilir [10].

1.3.2.3 Dinamik mekanik özellikler

Dinamik mekanik analiz (DMA) malzemeye osilasyonlu bir stres uygulandığında özellikleri ölçer. Gerilim ve gerilme çoğu zaman faz dışıdır ve bu durum viskoelastik özellikleri elde etmek için kullanılabilir. Viskoz veya zamana bağlı özellikler gerilim ile faz dışı iken, elastik veya anlık özellikler gerilim ile eş fazlıdır. Eş fazlı özelliğe, elastik enerjinin depolandığı ve gerilim çıkarıldığında daha sonra serbest bırakılabildiği, saklama modülü (storage modulus) adı verilir. Faz dışı özellik, kayıp

modülü olarak adlandırılır, çünkü vizkoz akış sırasında ısı kaybedilir. Özellikler genellikle sıcaklık veya frekans ile ölçülür. Sıcaklık ve frekans, bir zaman-sıcaklık aktarımı sağlamak için birleştirilebilir, böylece uzun vadeli veya çok kısa vadeli özellikler gerçek zamanlı sınırlamalar içinde ölçülebilir. Şekil 1.10'de polipropilen için DMA eğrilerini gösterilmiştir [10].



Şekil 1.10 Polipropilen için DMA eğrisi, saklama modülü-E', kayıp modülü-E'', sönümlenme faktörü (damping factor)-tan δ [10]

1.3.2.4 Dielektrik özellikleri

Poli (etilen-ko-vinil asetat), poli (etilen-ko-metil akrilat) ve poli (etilen-ko-butil akrilat) gibi polar olefin kopolimer filmleri ve karışımlar veya laminatlar dielektrik analiz kullanılarak karakterize edilebilir. Her poliolefin tipinin dielektrik özellikleri, bu polimerlerin elektriksel uygulamaları nedeniyle önemlidir. Bununla birlikte, dielektrik analiz, mekanik kuvvetin bir voltajla değiştirildiği ve sıcaklık veya frekans değiştirilirken geçirgenliğin ölçüldüğü DMA'ya benzer şekilde de yapılabilir. Polimerin viskoelastik özellikleri, mekanik testlerden daha geniş bir frekans aralığında dielektrik tepkisi ile ölçülebilir. Dielektrik testi, polimer daha fazla polar gruba sahip olduğunda mekanik testten daha hassastır [10].

1.3.2.5 Diğer özellikler

1.3.2.5.1 Kalınlık

Kalınlık ölçü olarak bilinir. Genellikle 250 μm 'den küçük olanlar film, daha büyük kalınlıklar ise levha olarak adlandırılır. Bazı filmler 10-20 μm kalınlıkta olabilir ve çok katmanlı filmlerde ayrı katmanlar genellikle sadece 5 μm kalınlığındadır [10].

1.3.2.5.2 Nem dayanımı

Poliolefinler non-polardır, bu nedenle neme direnç göstermede özellikle etkilidirler. Yüksek yoğunluklu polietilen film, su buharına en dirençlidir, çünkü gaz molekülleri kristal yapı içerisinde yayılmakta zorluk çeker [10].

1.3.2.5.3 Gaz geçirgenliği

Filmler, diğer eşyaları korumak için kullanılır. Önemli bir özellik, gaz geçirgenliğine, özellikle oksijen, karbon dioksit ve su buharı geçirgenliğine karşı koymaktır. Poliolefinler çok zayıf bariyer katmanları sağlar. Genellikle uygun bariyer özellikleri sağlamak için başka bir polimer veya başka bir malzeme içeren çok katmanlı bir film gerekir. Yüksek kristalli polimerler kullanıldığında bariyer özellikleri artar [10].

1.3.2.5.4 Oryantasyon

Bir filmin oryantasyonu, filmi erime sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda tavlayarak ölçülebilir. Oryante filmler diğerlerinden daha fazla çeker (shrink). Büzülme genellikle filmin kısmi çapraz bağlanması ile kontrol edilir. Gıda endüstrisinde şrinkli ambalaj ürünleri için birçok uygulama vardır. Polietilen filmlerin büzüşmeli ambalajı, diğer ambalaj malzemelerinin üzerine uygulanabilir [10].

1.3.2.5.5 Boyutsal kararlılık

Boyutsal stabilite genellikle oryantasyonun bir sonucudur. Sıcak yiyeceklerin paketlenmesi sırasında yaşanabilecek ısı işlemler, yiyecekler için sterilizasyon işlemleri ve ısı yapıştırma altında, filmin boyutsal stabilitesi korunmalıdır. Nem, çok tabakalı bir filmin diğer bileşenleri veya film paketinin içeriği tarafından nemin emilmesi nedeniyle boyuttaki değişikliklere katkıda bulunabilir [10].

1.3.3 Kalsiyum Karbonat İçeren Polietilen Filmler

Dolgu malzemeleri plastik sanayinde özellikle maliyetlerin düşürülebilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Polietilen ürünlerde kullanılan %20 kalsiyum karbonat yaklaşık olarak %5-7 oranında maliyeti düşürebilmektedir. Ancak kalsiyum karbonat ve diğer bazı ucuz dolgu malzemelerinin dışındaki dolgular maliyet açısından önemli bir etki gösterememektedir. Bunun nedeni dolguların kullanımını sonucu genel olarak ortaya çıkan viskozite artışı, dispersiyon problemi ve buna bağlı olarak zorlaşan proses koşullarıdır. Bu zorlukların giderilebilmesi için gerekli olan proseslerin sağlanması, yüzey kaplama işlemlerinin uygulanması ve yardımcı ajanların eklemesi maliyeti arttırmaktadır. Polimer kompozitlerde kullanılan dolgu malzemelerinin seçimindeki bir diğer faktör de ürünün kullanım alanı ve koşullarıdır. Bunun nedeni maliyeti azaltmanın yanında kullanılan dolgunun son ürünün mekanik ve reolojik özelliklerini değiştirmesidir [6].

Bebek bezinde yer alan arka yüz (backsheet) katmanındaki filmler için maliyet düşürmenin yanı sıra, sedefimsi mat görüntü ve yumuşak tuşe (dokunuş) oluşturmak için kalsit kullanımı önemlidir.

1.3.3.1 Geçirgenlik özellikleri

Geçirgenlik özelliklerinin incelenmesi polimerik filmlerin uygulamalarında önemli yer tutmaktadır. Gıdaların saklanmasında üretilen gıda ambalajlarının gaz geçirgenliğinin kontrol edilebilmesi ürünün görüntüsünün ve kalitesinin muhafaza edilebilmesinde oldukça önemlidir (Çizelge 1.2). Bu sayede saklanan ürün daha uzun raf ömrüne sahip olmakta ve tazeliğini koruyabilmektedir [6].

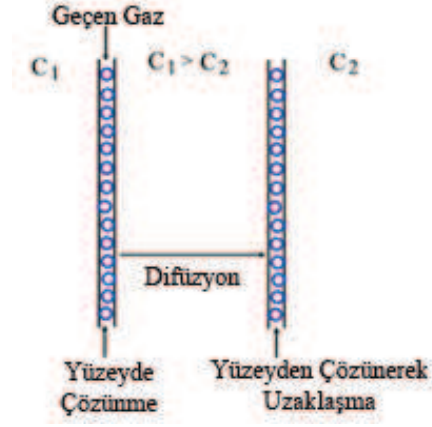
Gaz ve su buharı geçirgenliklerinin hızı ve miktarı saklanması istenen ürünün çeşidine göre farklılaştırılabilir. Her ürün farklı nem, ışık ve oksijen ortamlarına ihtiyaç duymaktadır [6].

Çizelge 1.2 Ambalajın geçirgenlik özellikleriyle bağlantılı ürün reaksiyonları [6]

Ambalaja Alınması		Ambalajdan Verilmesi
-Yumuşama veya gevreklik kaybı -Topaklanma -Kristallenme -Kimyasal reaksiyonlar -Enzimatik reaksiyonlar -Mikrobiyolojik reaksiyonlar	Su buharı	-Kuruma -Sertleşme -Yağ emülsiyonlarında su kaybı -Derin dondurulmuş ürünlerde don yanığı
-Oksidasyon -Aerobik mikroorganizma gelişiminin hızlanması -Kimyasal reaksiyonları ve yap oksidasyonu	Oksijen	-Aerobik mikroorganizmaların gelişiminin durması sonucu kusurlu olgunlaşma -Ürün dayanıklılığının uzaması -Renk kusurları
-Mikroorganizma gelişiminin baskılanması -Ürün dayanıklılığın uzaması	Karbondioksit	-Ambalajda gaz kısmi basınçlarının değişmesi sonucu gevşek paketlerde vakum etkisi
-Oksidatif tepkimelerin başlamasını ve hızlanmasını teşvik etmek	Işık	
-Yabancı kokuları çekme -Ürüne özgü aromayı olumsuz etkileme	Aroma/koku	-Tipik aromanın kaybı

1.3.3.1.1 Gaz geçirgenliği

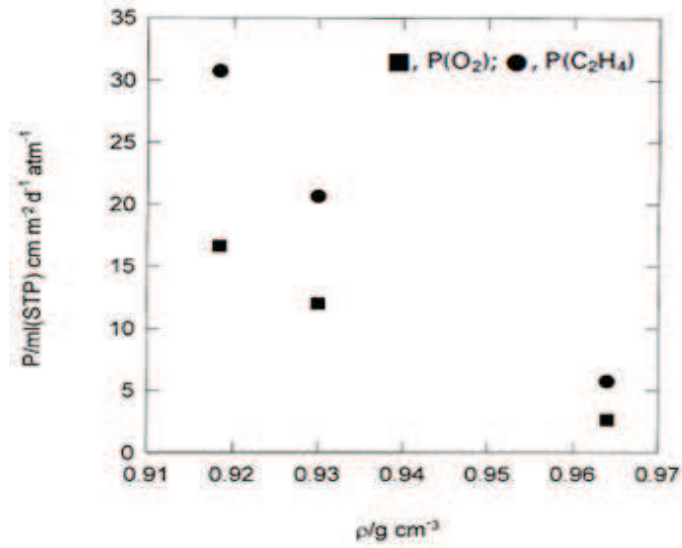
Bir film kesiti boyunca gerçekleşen gaz geçirgenliği; filmin yapısına, kalınlığına, alanına, kesit boyunca oluşan yoğunluk farkına, sıcaklığa ve basınç farkına bağlıdır. Çatlaklar, iğne delikleri ve diğer kusurların yokluğunda, gaz ve su buharı için temel mekanizma çözünme-difüzyon mekanizmasıdır. Bu mekanizmada; gaz, daha yüksek yoğunluğa sahip yüzeyde çözünerek, yoğunluk farkının etkisiyle film boyunca ilerler ve diğer yüzeyden buharlaşarak uzaklaşır (şekil 1.11). Farklı gazların çözünebilirlikleri arasındaki farklılıklar hangi gazın film boyunca daha fazla geçebileceğini belirleyebilmektedir [6].



Şekil 1.11 Çözünme-difüzyon mekanizması [6]

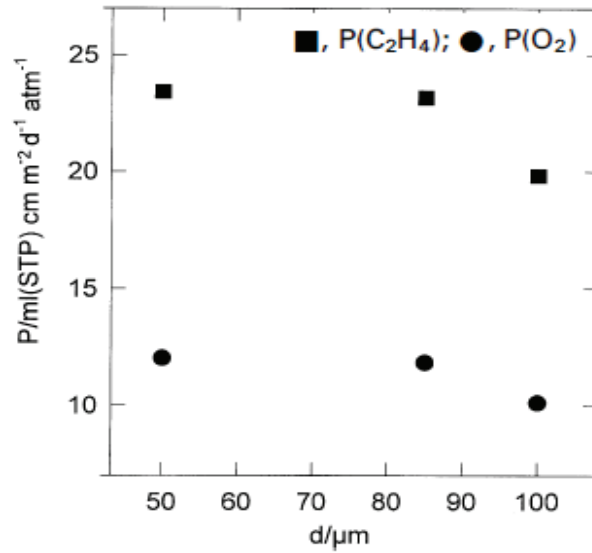
Gaz geçirgenlik prosesinin ikinci aşaması ise gaz molekülünün şekli, büyüklüğü ve polaritesine, polimerin kristalinitesine, çapraz bağlanma miktarına ve polimer matrisi içinde polimer zincirlerinin kısmi hareketlerine bağlıdır. Moleküllerin oryantasyonu da etkin olan parametreler arasındadır. Tamamen camsı polimerde, geçirgenliğin yönlenmeye bağlılığı kısmen daha azdır ve difüzyondaki bu azalma oryantasyondan daha fazla çözünebilirlikteki değişmeye bağlı olarak yorumlanmaktadır [6].

Polimerin yoğunluğu filmlerin gaz geçirgenliği üzerinde etkilidir. Şekil 1.12’de görüldüğü gibi polietilen filmlerin artan molekül ağırlıklarına bağlı olarak oksijen ve etilen geçirgenlikleri azalmaktadır. Bu etkinin nedenlerinden biri gaz geçirgenliği mekanizmasının serbest hacim ile ilişkili olması, bir diğer nedeni ise molekül ağırlığı ile artan kristalliliğin çapraz bağlanmaya benzer etki ile zincir hareketlerini azaltmasıdır. Kısıtlanan zincir hareketleri gazın difüzyonu için daha fazla mesafe kat etmesine neden olmaktadır [6].



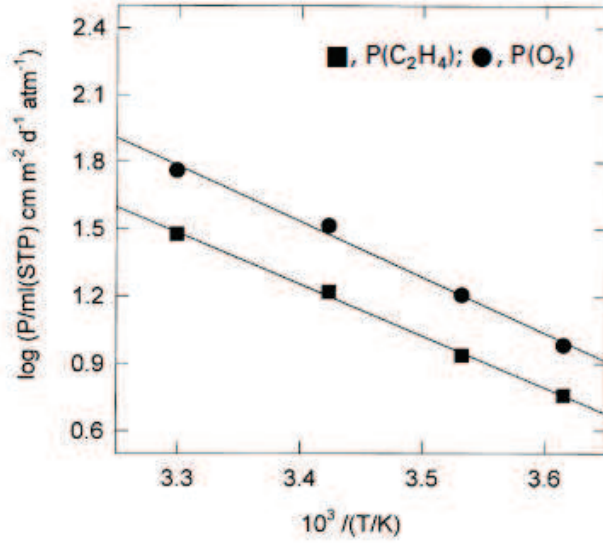
Şekil 1.12 Polietilen film yoğunluğunun gaz geçirgenliği üzerine etkisi [6]

Uygun paketlenme sistemlerin seçilebilmesi ve tasarlanabilmesi için önemli bir değişkende ambalaj filminin kalınlığıdır. Üretici firmaların amaçlarından biri iyi mekanik ve taşıma özellikleri gösterebilecek mümkün olan en ince filmleri üretmektir. Şekil 1.13’de alçak yoğunluklu polietilende film kalınlığının oksijen ve etilen gazlarının geçirgenliklerine etkisi gösterilmiştir. Polietilen film üzerinde kalınlığın etkisi düşük seviyede kalmıştır [6].



Şekil 1.13 Film kalınlığının gaz geçirgenliği üzerine etkisi [6]

Film kalınlığı ve yoğunluğunun yanında test atmosferinin sıcaklığı gaz geçirgenliği mekanizması üzerinde etkili olmaktadır. Şekil 1.14’de görüldüğü gibi artan sıcaklık ile geçirgenlik değerleri artmaktadır. Bunun nedeni gazların çözünürlük katsayılarının etkisinden çok sıcaklığın polimer zincirlerini hareketlendirmesi ile boşlukların oluşmasıdır. Oluşan bu boşluklar daha fazla gazın difüzyonu için uygun ortam oluşturmaktadır [6].

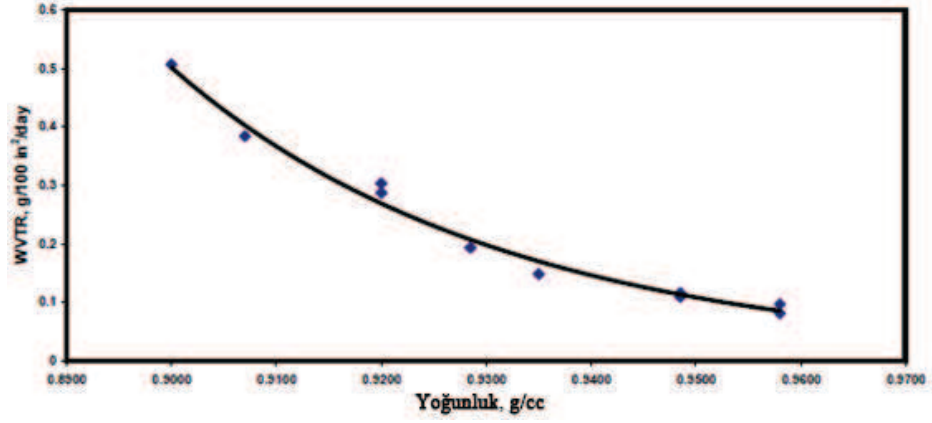


Şekil 1.14 LDPE filmin geçirgenliğinin sıcaklığa bağlılığı [6]

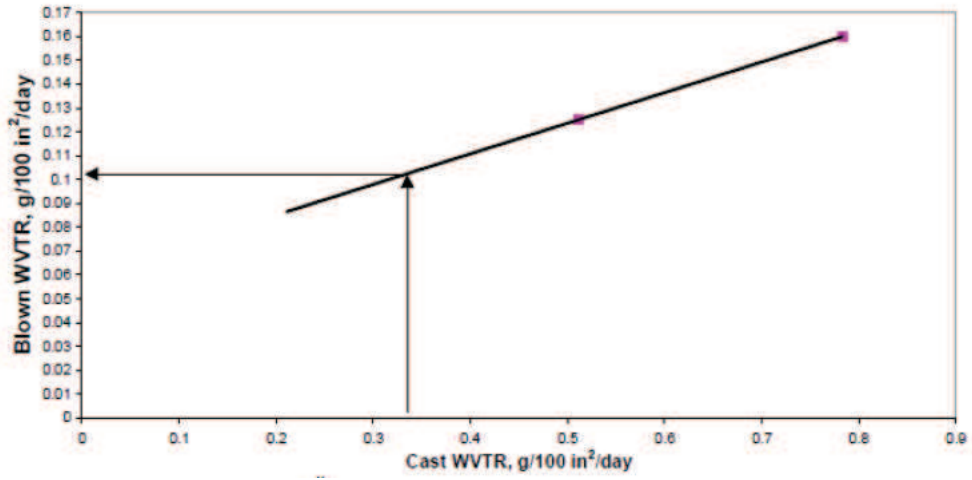
1.3.3.1.2 Su buharı geçirgenliği

Su buharı geçirgenliği film uygulamaları için önemli bir parametredir. Ortamda bulunan nemin ambalaj içerisinde istenmediği ya da solunum ile zamanla ambalajın içinde ortaya çıkan nemin dışarı atılmak istendiği durumlarda su buharı geçirgenliği kontrollü olarak yapılmalı veya engellenmelidir [6].

Gaz geçirgenliğinde olduğu gibi su buharı geçirgenliği de polimerin fiziksel özellikleriyle ilişkilidir. Şekil 1.15’de HDPE’e su buharı geçirgenliğinin artan yoğunlukla azaldığı görülmektedir [6].



Şekil 1.15 Su buharı geçirgenliğinin yoğunluğa göre değişimi [6]



Şekil 1.16 Üretim şeklinin su buharı geçirgenliğine etkisi [6]

Benzer şekilde filmlerin üretim şekli de geçirgenliği etkilemektedir (şekil 1.16). Bu etkinin temel sebebi çalışma sıcaklığı, soğutma hızı, tavlama yapılması ve film hazırlama tekniğine göre oryantasyon oluşmasına bağlı olarak malzemenin kristal yapısındaki değişikliklerdir. Günlük kullanımda gıda uygulamalarının dışında da su buharı geçirgenliğinin ölçümü sıklıkla yapılmaktadır. Özellikle montlarda, ayakkabılarda, spor ve günlük giyim ürünlerinde, çatı membranlarında, bebek bezlerinde, yetişkin hijyen ürünlerinde ve bazı tek kullanımlık hastane önlüklerinde aktif rol oynamaktadır. Bazı gıda ambalajlarındaki uygulamaların aksine tekstil alanında yüksek su buharı geçirgenliği olan nefes alabilen filmler kullanılmaktadır. Bu filmlerin en önemli özelliği suyun geçişini engellerken su buharı geçişine izin vermeleridir. Nefes alabilen filmler kullanım alanlarına göre farklı yöntemlerle ve farklı su buharı geçirgenlik değerleri ile (5000-20.000 g/m²- gün) üretilmektedir [6].

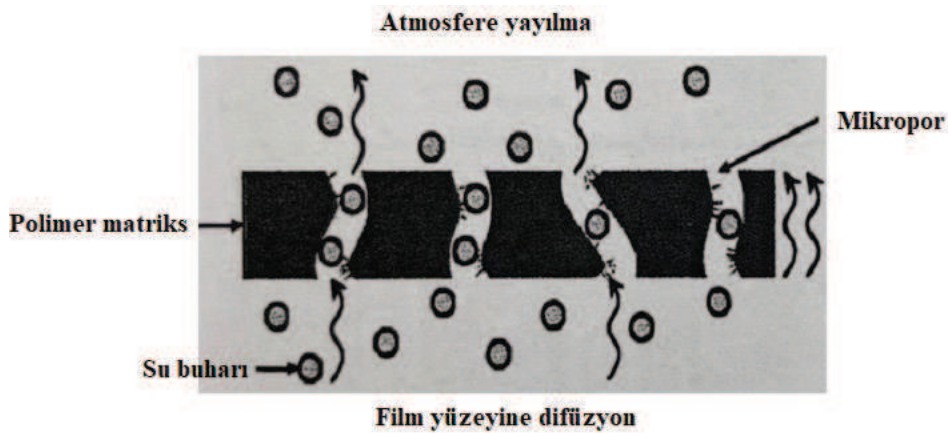
1.3.3.2 Nefes alma mekanizması

Mikro gözenekli filmler, özellikle PE ve CaCO₃ gibi inorganik dolgu maddeleri kullanılarak, poliolefin malzemeler kullanılarak maliyet etkin bir şekilde üretilir. Polietilen polimerler olarak, LDPE, HDPE, LLDPE ve metalosen LLDPE kullanılır. Genellikle, mikro gözenekli filmler, nefes alabilir kumaş benzeri bebek bezi alt tabaka (backsheet) gibi belirli özelliklere sahip kullanılabilir bir ürün yapmak için dokunmamış kumaş (nonwoven) gibi alt tabakalarla birleştirilir [11].

Filmler iki aşamalı bir işlemde hazırlanır; ilk önce dolguyu içeren bir film üretilir ve sonra boşlukları oluşturmak için ikinci aşamada gerdirilir. Boşlukların sayısı yeterince büyük olmalı ve mümkün olan maksimum su buharı geçirgenlik hızını (WVTR) elde etmek için birbirine bağlanmalıdır. Boşluklar yeterince büyük olmalı ve mümkün olan maksimum su buharı geçirgenlik hızını (WVTR) elde etmek için birbirine bağlanmalıdır.

Mikro gözenekli filmler, Şekil 1.17'de gösterildiği gibi, milyarlarca mikro gözenek içeren su bariyeri nefes alabilir malzemelerdir. Mikro gözenekler bir su damlasından daha küçüktür, bu nedenle su damlacıkları normal atmosferik basınç altında nüfuz edemez. Bununla birlikte, gözenekler su buharının nüfuz etmesi için yeterince büyüktür, bu nedenle filmi nefes alabilir hale getirir.

Genellikle nefes alabilirlik su buharı geçirgenlik hızını (WVTR) ölçerek değerlendirilir. Nefes alabilirlik, filtrasyon, çocuk bezi ve koruyucu giysiler gibi uygulamalarda istenen bir özelliktir [11].



Şekil 1.17 Nefes alma mekanizması

1.3.4 Filmlerin Üretim Yöntemi

1.3.4.1 Cast film üretim yöntemi

Cast ekstrüzyon, plastik reçinelerin eritildiği ve daha sonra bir yarık kalıbı içinden film veya tabaka haline getirilip, soğutulduğu ve daha sonra nihai rulo ürünlerine sarıldığı plastik bir imalat işlemidir [13].

Cast filmi çok ince yatay bir kalıptan geçirilir. Film ekstruderden kalender silindirleriyle çekilir. Bu işlem, kalenderlemenin ekstrüzyondan hemen sonra gerçekleşmesine rağmen, eni genişletmez veya filmin kalınlığını azaltmaz. Erimiş polimer, genellikle kalıpta kanallar kullanılarak, kalıp boyunca eşit bir şekilde dağıtılmalıdır. Kalıp, elbise askısı (coat hanger) veya balık kuyruğu (fish tail) kalıbı olarak adlandırılır [12].

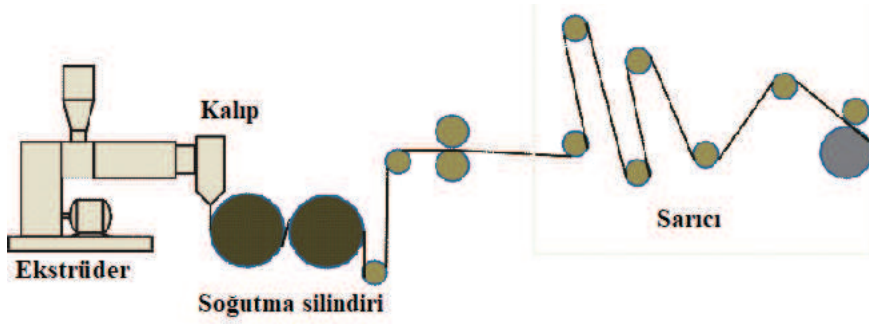
Ekstrüzyon, şekillendirme,soğutma ve aşağı yönde sarma işlemi, cast ekstrüzyon prosesinin ana işlemleridir. Ekstrüder vidaları, akış aşağı(downstream) uygulama için hız ve boşaltma sıcaklığı gereksinimlerini karşılamak üzere tasarlanmıştır. Ekstrüzyon kalıpları, kalıp çıkışındaki ince dikdörtgen profil boyunca üniform kalınlığa ulaşmak için tasarlanmıştır. Kalıptan çekilmiş erimiş polimerlerin, daha yüksek üretim hızları ve ayrıca istenen film özellikleri için soğutma silindirleri, kalender silindirleri veya bir söndürme tankı kullanılarak uygun bir şekilde soğutulması gerekir [13].

Kalender silindirleri, şişirilmiş film işleminden daha küçük kristaller veren bir eriyik söndürme sağlamak için soğutulur. Film kalenderleme işlemi nedeniyle çok düzgün bir yüzeye sahiptir. Pürüzsüz yüzey, filmin kendiliğinden yapışmasına neden olabilir, bu bloklaşma (blocking) diye adlandırılır. Bloklaşmayı azaltmak için bir anti-bloke edici ajan eklenebilir [12].

Cast filmlerde, erimiş reçine kalıptan boşaltılır ve katılma gerçekleşmeden önce makine yönünde gerilir. Böylece, film makine yönünde oryantasyona sahiptir [2]. Cast filmler, blown filmlere kıyasla genellikle üstün parlaklığa ve düşük pusluluğa sahiptir [12].

Ölçüm değişimi, kenar kararsızlığı, film kopması, eriyik kırılması (melt fracture) ve polimer degradasyonu, cast film ekstrüzyonu için yaygın olarak görülen işleme problemleridir [13].

Şekil 1.18’de cast film ekstrüzyonunun şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 1.18 Cast ekstrüzyon işleminin şematik gösterimi: plastikleştirme ekstrüzyonu, şekillendirme ve soğutma ve bir aşağı akış sarma işlemi [13]

Cast film ekstrüzyon işlemi üç ana işlemden oluşur: plastikleştirme ekstrüzyonu, şekillendirme ve soğutma, aşağı akış sarma işlemidir. Şekil 1.18’de gösterildiği gibi katıların iletilmesi, yumuşatılması (eritilmesi) ve sonra erimiş reçinenin istenen oranda pompalanması ve kabul edilebilir bir basınç ve sıcaklık ile boşaltılması için tek vidalı bir ekstrüder kullanılır. Erimiş plastikler bir kalıp içinden geçirilir, film veya levha profillerine biçimlendirilir. Ekstrüde profiller bir soğutma silindirinde veya başka bir soğutma ekipmanında soğutulur ve katılaşmış filmler veya levhalar, bitmiş ürünler olarak bir rulo üzerine sarılır. Sonuncu büyük soğutma rulosu ve sarıcı arasında yerleştirilmiş olan ara işlem ruloları, gerilme cihazları, kenar düzeltme istasyonu ve kırışıklık içermeyen bir filmi muhafaza eden cihazlar yerleştirmek için yer sağlar [13]

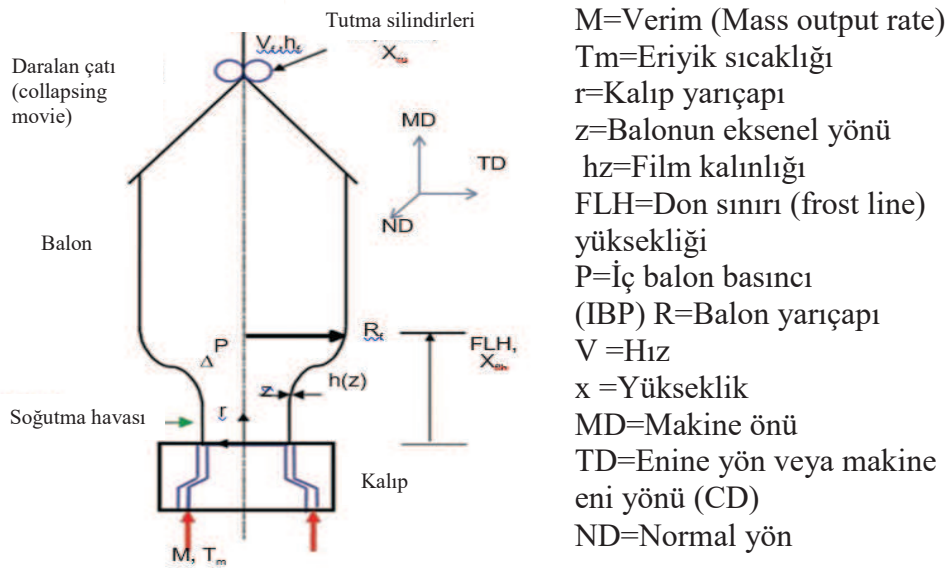
1.3.4.2 Şişirme ile film üretim yöntemi (Blown film)

Blown film prosesi, PE reçinelerinden ve diğer reçinelerden çok katmanlı konfigürasyonlarda çift eksenli olarak gerilmiş ince filmler üretmek için yaygın olarak kullanılan bir işlemdir. Çok katmanlı blown film hattının bir fotoğrafı şekil 1.19’da gösterilmiştir [14].



Şekil 1.19 Çok katmanlı blown film hattı

Burada reçineler tek vidalı ekstrüderler kullanılarak plastikleştirilir, halka şeklindeki bir film kalıbından geçirilir ve sonra yukarı doğru üflenir. Film kalıptan uzaklaştıkça, film soğutulur, gerilir ve katılaştırılır. Kabarcık çerçevesinin tepesinde, daralan bir çerçeve ve filmi satılabilir ürün haline getirilebilecek düz tabakalara katlamak (collapse) için kullanılan bir dizi tutma silindiri bulunur. Film bir tüp olarak satılabilir veya iki ayrı filmin çekilmesine izin verecek şekilde kenarlar kesilebilir. Kenar kesimi genellikle prosese geri dönüş yapar, çoğunlukla öğütülmüş film olarak kullanılır. Film iki eksenli olarak gerildiği için, filmin fiziksel özellikleri, cast film prosesi kullanılarak yapılan filme kıyasla daha uniform olma eğilimindedir. Şekil 1.20'de blown film işleminin parametreleri gösterilmiştir [14].



Şekil 1.20 Blown film prosesinin şematik gösterimi ve ana parametreleri [14]

Tek vidalı ekstrüderden kalıba kadar olan besleme, ekstrüder vida hızının ayarlanması ve kovan bölge sıcaklık profilinin ayarlanmasıyla kontrol edilir. Kalıbın amacı, polimer akışını dairesel bir forma eşit şekilde dağıtmaktır. Blown filmde, balonu istenen çapa genişletmek için balonun içine enjekte edilen basınçlı hava kullanılır ve kulenin tepesindeki tutma silindirlere (nip rolls), balonun içindeki havayı yakalar ve film kalınlığını hedef ölçüye çeker. Hava halkası kalıbın üstüne dayanır ve polimer eriyiğinin, balonda gerilmeler veya kırışıklıklar olmadan katlanmasına izin veren bir sıcaklığa kadar soğutulmasını sağlar. Film daha sonra istenen son kullanım uygulaması için hazır bir film rulosu üretmek adına kuleden aşağı sarıcıya döndürülür [14].

1.3.5 Bebek Bezi

1930'lardan önce çocuk bezi temel olarak ya pamuk tabanlı nervürlü havlu ya da pamuk muslin tipi malzemeden üretilmiştir. Kare şeklindeki bu bezler bebeğin etrafına sarılarak ve güvenli tutaçlarla sabitlenerek kullanıldı. Bebek bezi sonra elastik bacak arası olan yeniden kullanılabilir plastik veya kauçuk pantolonla kaplandı. 1930'ların sonlarında bezin aralarında kullanılan dokunun (tissue) ilk şekilleri İsveç'te tanıtıldı. 1936 ve 1942 arasında Pauliström Bruk tarafından kauçuk pantolon şeklindeki bu bezlerin selülozik ped içeren değişik dizaynları ortaya çıkarıldı. 1950 yılında şirket kauçuk pantolon şeklindeki bezin içine yerleştirilmiş ve dış katmanı ağ tabanlı olan ağartılmış selülozik vatka içeren yeni bir sürümünü tanıttı. Aynı yıl Johnson & Johnson, plastik alt tabakalı ve ıslak mukavemeti yüksek dokulu selülozik vatmaya dayalı dikdörtgen pedini tanıttı. 1957'de Mölnlycke örülmüş ağla kaplı paralanmış odun hamurundan (selülozdan) oluşan ara tabakayı tanıttı. Bebek bezindeki en yeni buluş ise 1950'de duş perdesini keserek bezin etrafına plastik kılıf yapan Marion Donovan isimli kişinin bezin bebeği üzerinden kaymasını önlemek için çıt çıt kullanması olmuştur. Bezin bu şekli önemli bir başarıydı ve zamanla çalışan annelerin artmasıyla kabul gördü. 1961 yılında Procter & Gamble ABD tarafından plastik alt tabaka (backsheets) ve nonwoven üst tabaka (topsheets) arasına yerleştirilen selüloz vatkalı bez tipleri tanıtılmaya başlandı. Sonraki gelişmeler, yapışkan bant ekleme ve plastik alt tabaka (backsheets) kullanımıyla devam etti [15].

1980'lerin ortalarındaki gelişmeler ise odun hamuruna eklenen geliştirilmiş süper emici polimerlerin ilavesi ve bunların yanı sıra ön ve yan bantlar, elastik bel gibi yenilikler oldu. 1989 yılında Kimberly-Clark tarafından ilk alıştıırma külotunun tanıtılmasıyla 1991 yılında bu ürünler çocuğun tuvalet eğitimi aşamasında pazara girmiştir. Alıştıırma külotu ve çocuk bezi arasındaki ayırım emme kapasitesi ile ilgili olup alıştıırma külotu daha sınırlı emme kapasitesine sahiptir. Tek kullanımlık bebek bezleri (şekil 1.21) bugün öncekilere göre çok daha ince ve emici olup sonuç olarak daha etkilidir [15].



Şekil 1.21 Bebek bezi [15]

Bu yeni geliştirilen ürünler, bebek ve anne için daha fazla kullanım kolaylığı sağlamaktadır. Ayrıca, bu ürünleri kullanan çocuklarda cilt tahrişi belirgin olarak azalmış ve bakım ortamlarında çocuklar arasında bulaşıcı hastalıkların yayılmasında bir düşüş gözlenmiştir. Bunun yanı sıra beze uygulanan koku apreleri de bezin güzel kokmasını ve ürün değerinin artmasını temin etmektedir. Bebek bezi ile ilgili son çalışmalar bebeğin sağlığını koruma ve konforunu artırma açısından kullanılabilir hammadde üzerine yoğunlaşmıştır. Yapılan bir çalışmada kitosan karışımı liflerden spun-lace metoduyla elde edilen dokunmamış (nonwoven) materyallerin iyi geçirgenlik, su iletimi, yalıtım, antibiyotik koruma, koku önleme, antimikrobiyal etki fonksiyonları sağladığı için bebek bezinde iç tabaka olarak kullanılabilirliği belirtilmiştir [15].

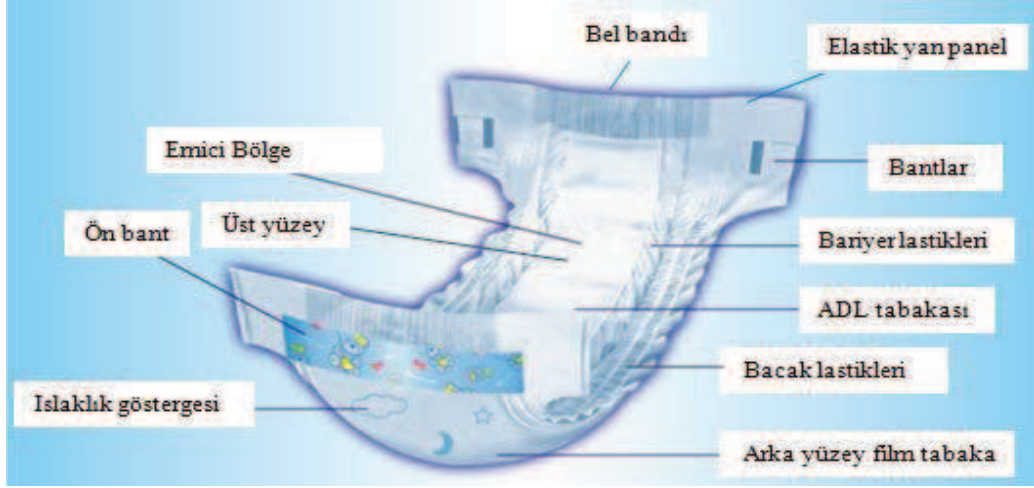
Bebek bezinin temel fonksiyonu, bebeğin 2-3 yaşına kadar idrar ve dışkısını emerek kuru bir yüzey sağlamasıdır. Günümüzde Avrupa pazarının %90'ı yapışkanlı bezlerden oluşmaktadır. Alıştıırma külotları ve pantolon şeklindeki bezler bebeklere tuvalet alışkanlığının kazandırıldığı zamanlarda kullanılır [15].

Günümüzdeki ürünler her tabakanın farklı fonksiyonları yerine getirdiği değişik katmanlardan oluşur. Bir bebek bezinde alt ve üst dokunmamış kumaş arasında emici bir tabaka bulunur. Bu tabakada bulunan süper emici polimerler, idrar ve dışkı enzimlerinin bebeğin cildinden uzak tutulmasını sağlarlar. Bez çok adımlı bir işlemlerle üretilir. Birinci adımda emici tabaka istenilen emiciliğe getirilir. 2. adımda bu tabaka geçirgen üst tabaka ve geçirgen olmayan alt tabaka katmanlarının arasına yerleştirilir. Tabakalar ısı veya ultrasonik titreşimle yapıştırılır. Tabakaların kenarları bebeğin kalçasını ve bacağına düzgün bir şekilde sarması için elastik fiberlerle sabitlenir [15].

Bebek bezi üreticileri katma değerli özellikler sunarken çevreye dost düşük maliyetli dizaynlar üretme yolunda dokunmamış yüzey kullanımını önemli ölçüde artırmışlardır. Bebek bezlerindeki dokunmamış yüzey tüketimi esas olarak, genelde termal bağlama veya giderek artan bir biçimde tela (spunbond) polipropilen kumaşlar olan, üst yüz (topsheet) ve alt yüzden (backsheet) oluşmaktadır. Fakat bebek bezinde giderek artan biçimde SMS (Spunbond-Meltblown-Spunbond) prosesi ile üretilen kumaştan yapılan bacak kenarı bariyerleri, havalı serme (airlaid) kompozit kumaştan üretilen çeşitli emici katmanları ve kalça bağcığı, streç panelleri gibi bazı küçük alanlar ve diğer kısımlarında da dokunmamış yüzeyler kullanılır. Kullanılan bütün kumaşların fonksiyonlarını yerine getirmek için önemli özellikleri vardır. En önemlisi bu kumaşlar ya sıvıyı itmek için hidrofob ya da kuruluğu sağlamak amacıyla hidrofildir [15].

1.3.5.1 Bebek bezi katmanları

Bebek bezi bileşenleri; üst tabaka (topsheet), dağıtıcı tabaka (acquisition/distribution layer-ADL), örtücü kumaş tabaka (tissue/core wrap layer), emici tabaka (absorbent core structure), arka tabaka (backsheet), yapıştırıcılar (adhesives), lastikler (elastics), yan bantlar (lateral tapes) ve ön bant (frontal tape), üst tabakaya eklenen losyonlar ve dekoratif dış tabaka olarak sıralanmaktadır [15].

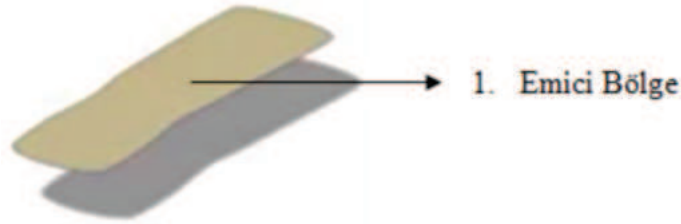


Şekil 1.22 Bebek bezi bileşenleri [16]

1.3.5.1.1 Emici bölge

Emici bölge bebek bezinin sıvıyı emen ve depolayan ana kısmıdır. Emici bölge; selüloz ve süper emici polimerlerin (super absorbent polymer-SAP) oluşturduğu karışımın dokusuz yüzey kumaşla sarılmasıyla oluşturulmaktadır (Şekil 1.23). Bu bölgeyi oluşturan bileşenlerin görevleri şu şekilde özetlenebilmektedir;

- SAP; kendi ağırlığının 30-40 kat sıvıyı emip hapseder, sıvıyı basınç altında bile geri vermez.
- Selüloz; sıvıyı emer ve sıvının emici bölge boyunca iletimini sağlar.
- Emici bölge sargı dokusuz yüzeyi; emici bölgenin bütünlüğünü ve sağlamlığını sağlar [16].

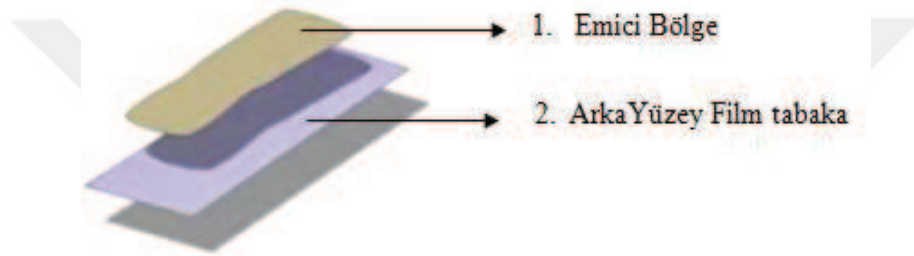


Şekil 1.23 Bebek bezi katmanı, emici bölge [16]

1.3.5.1.2 Arka yüzey film tabaka

Bebek bezlerinde tüm sıvının bezde hapsolüp dışarı sızmasını engelleyen film tabakadır. Genellikle düşük yoğunluklu polietilenden (LDPE) üretilmektedir (Şekil 1.24).

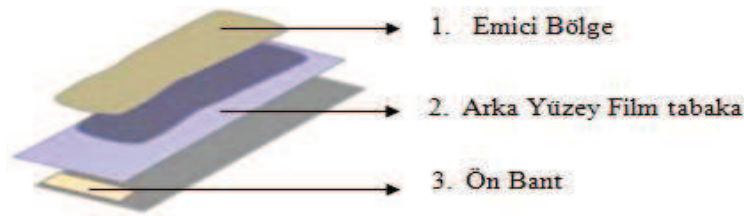
Bebek bezlerinin daha konforlu olması için bu film tabakaya hava geçirgenliği özelliği verilebilmekte ve üzerine polipropilen (PP) dokusuz yüzey kumaş lamine edilerek kumaş hissi veren doku özelliği kazandırılmaktadır. Düz yüzeyli, mikro kabartmalı ve perforeli film tabakaları çeşitli karakterlerin baskıları eklenerek kullanılmaktadır [16].



Şekil 1.24 Bebek bezi katmanı, 2. arka yüzey film tabaka [16]

1.3.5.1.3 Ön bant

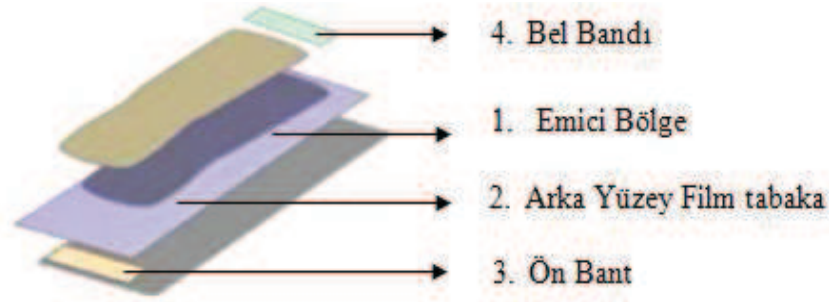
Bebek bezinin yan bantlarının yapıştırıldığı bölgedir (Şekil 1.25). Genellikle polipropilenden üretilen ön bantlar arka yüzeyin alt bölgesine ortalanarak yapıştırılır. Ön bant kullanımıyla, yan bantların tekrar tekrar açılıp kapanmasında arka yüzeyin yırtılması önlenmektedir. Günümüzde fırçalanmış dokusuz yüzey kullanılarak yumuşak tekstüre yapı ve güçlü tutum sağlanmıştır [16].



Şekil 1.25 Bebek bezi katmanı, 3. ön bant [16]

1.3.5.1.4 Bel bandı

Bel bandı bebek bezinin arka yüzeyinin üst bölgesine eklenmektedir. Bel bandı oldukça yumuşak dokulu elastik filmlerden ya da lastik ve film laminasyonundan oluşmakta, bebek bezinin bel bölgesinde düzgün durmasını, kolay hareket edebilmeyi sağlamakta, ayrıca bel bölgesinden sızıntıları engellemeye yardımcı olmaktadır (Şekil 1.26) [16].



Şekil 1.26 Bebek bezi katmanı, 4. bel bandı [16]

1.3.5.1.5 Alım ve dağıtım bölgesi

Alım ve dağıtım bölgesi (ADL); bezin ıslandığı bölgede kullanılan üst yüzey ile emici bölge arasındaki ara katmandır (Şekil 1.27). Hijyenik ürünlerde sıvı dağılımını iyileştirmek için geliştirilmiştir. Bebek bezi, yetişkin bezi, kadın hijyen ürünlerinde emilim ve dağılımı hızlandıran bu tabaka, sıvının en çok depolandığı bölgeye parça olarak yerleştirilirken bazen tüm ürün boyunca da kullanılabilirler [16].



Şekil 1.27 Bebek bezi katmanı, 5. ADL [16]

1.3.5.1.6 Üst yüzey

Bebek cildiyle temas eden üst ana yüzeydir (Şekil 1.28). Ana fonksiyonu; sıvıyı alt yüzeylere iletmektir. Ayrıca bebek cildine yumuşaklık ve kuruluk duygusu sağlaması beklenmektedir. Genellikle polipropilen lifinden elde edilen dokusuz yüzey kumaşlar

bu tabakada kullanılmaktadır. Bebek bezi üretimi sırasında bu yüzeye cilt koruyucu losyon ve krem eklenebilmektedir [16].



Şekil 1.28 Bebek bezi katmanı, 6. üst yüzey [16]

1.3.5.1.7 Bacak lastikleri

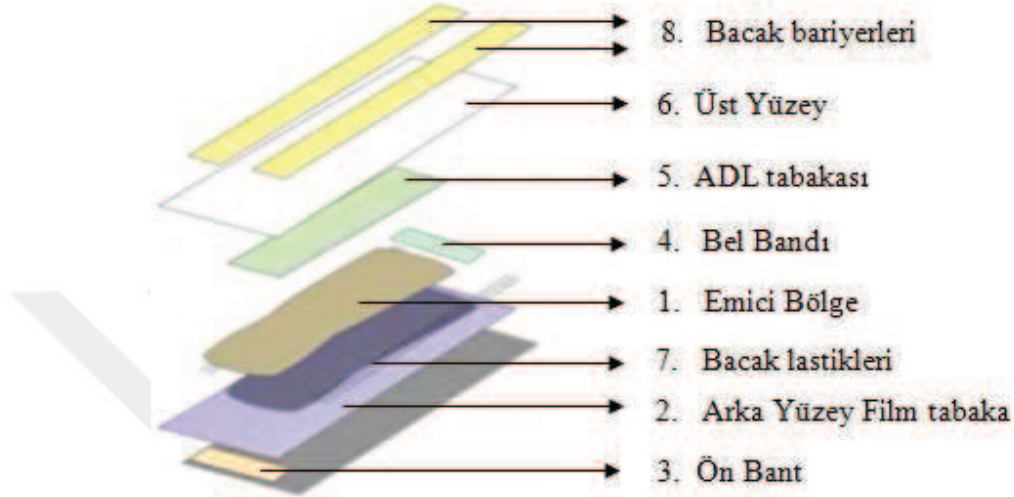
Bebek bezinin bacak çevresine eklenen lastik şeritler bezin fit, konforlu durmasını sağlamakta ve sızmayı engellemeye oldukça önemli rol oynamaktadır. Genellikle poliüretan veya poliester esaslı köpük ya da sentetik kauçuk; likra kullanılarak üretilen elastik bantlar bebek bezlerinde gerildiğinde uzunluklarının üç katı kadar uzayan lastik yapılı şeritlerdir. Deri tahrişini engellemek ve sıvı tutma gücünü bölmek için her iki yana 2 ya da 3 lastik şerit eklenebilmektedir (Şekil 1.29) [16].



Şekil 1.29 Bebek bezi katmanı, 7. bacak lastikleri [16]

1.3.5.1.8 Bacak bariyerleri

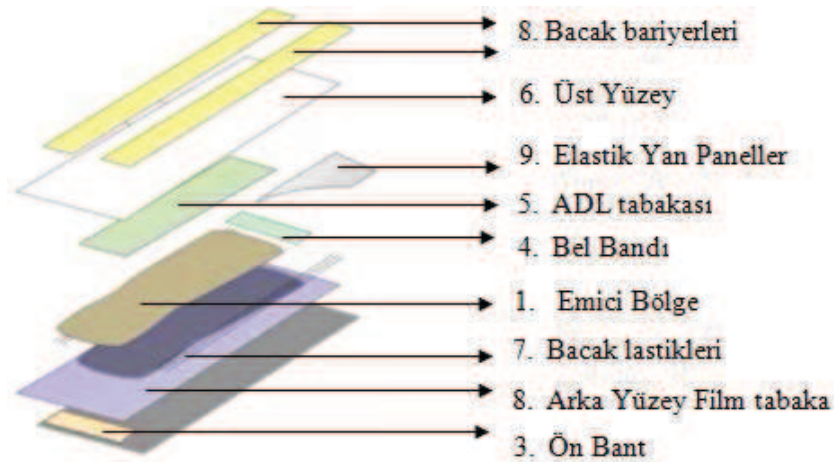
Katı dışkının dışarı sızmasını önlemede kullanılan bacak bariyerlerinde hidrofobik polipropilen dokusuz yüzey kumaş kullanılmaktadır. Bacak bariyerlerinin dış katlamasına 1 ya da 2 çift lastik şerit eklenerek bariyerlerin bez çevresinde daha sağlam durması ve sızıntıyı engellemesi sağlanmaktadır (Şekil 1.30) [16].



Şekil 1.30 Bebek bezi katmanı, 8. bacak bariyeri [16]

1.3.5.1.9 Elastik yan paneller

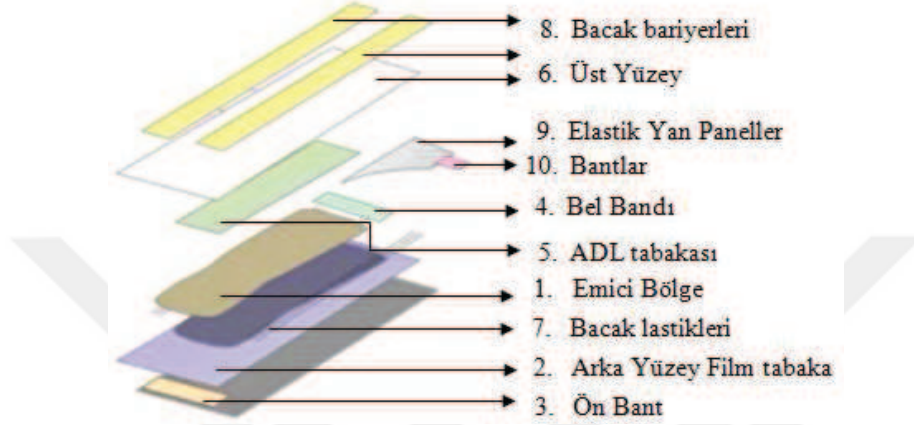
Elastik yan paneller bel bölgesine esneklik vererek bebeğin konforunun artmasına yardımcı olmaktadır (Şekil 1.31). Bu yüzeylerin yumuşak olması en önemli beklenti olup, kullanılan malzemenin performansı, kalitesi oldukça önemlidir. Genellikle elastik filmlere dokusuz yüzey laminasyonu yapılarak imal edilmektedirler [16].



Şekil 1.31 Bebek bezi katmanı, 9. elastik yan paneller [16]

1.3.5.1.10 Bantlar

Günümüzde elastik panele yerleştirilen polipropilenden elde edilen yüksek mukavemetli dokusuz yüzey şeritler bant olarak kullanılmakta, ayrıca laminasyon tekniğiyle üretilen bantlar da kullanılabilir (Şekil 1.32). Her bandın dış yüzeyinde bir parça bağlama bölgesi vardır. Bu bağlama bölgesi ön banda yapıştırılarak bebek bezinin tekrarlı olarak açılıp kapatılması sağlanmaktadır [16].



Şekil 1.32 Bebek bezi katmanı, 10. Bantlar [16]

1.3.5.1.11 Sıcak eriyik (hot melt) yapıştırıcılar

Bebek bezinde tüm katmanlar yapıştırıcı kullanılarak birbirlerine yapıştırılmakta olup, bu yapıştırıcılar reçine, yağ ve tutturucu karışımlarından oluşmaktadır. Eritilmiş şekilde uygulanan yapıştırıcılar soğuduklarında katmanlar ve diğer materyallerle gerekli bağ kuvvetine ulaşabilmektedir [16].

1.3.5.1.12 Üst yüzey losyon eklemeleri

Günümüzde ürün geliştirme amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda bebek bezindeki üst yüzey dokusuz yüzey kumaşa losyon eklenmeye başlanmıştır. Bebek bezlerine aloe vera, vitamin E, vazelin, badem yağı, vitamin D, jojoba yağı gibi losyonlar eklenmektedir. Bazı firmalar gümüş tozu, tersiyer amonyak gibi antibakteriyel losyonlar da kullanmaktadır [16].

1.3.5.1.13 Desen baskılı filmler ve ıslaklık göstergeleri

Bebek bezlerine görsellik kazandırmak amacıyla arka yüzeyde üzerinde çizgi film karakterleri baskıları bulunan film tabakalar kullanılmaktadır. Bazı bebek bezi üreticileri ıslaklık göstergeleri de kullanmaktadır. Bu gösterge yardımıyla bezin değiştirilmesi gerektiği kolayca görülebilmektedir [16].

2. MATERYAL ve METOD

2.1 Malzemeler

2.1.1 Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE)

LDPE numunesi ExxonMobil firmasından granül formunda temin edilmiştir. Özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) teknik özellikleri

	Birim	Değer	Standart
Yoğunluk	g/cm ³	0,923	ASTM D1505
MFI (Eriyik Akış İndeksi) (190°C/2,16kg)	g/10dk	2,8	ASTM D1238
Erime Aralığı, DSC pik	°C	120	ExxonMobil Method
MD Çekme Mukavemeti (at Yield)	MPa	11	ASTM D882
TD Çekme Mukavemeti (at Yield)	MPa	11	ASTM D882
MD Çekme Mukavemeti (at Break)	MPa	25	ASTM D882
TD Çekme Mukavemeti (at Break)	MPa	22	ASTM D882
MD Kopma Uzaması	%	330	ASTM D882
TD Kopma Uzaması	%	550	ASTM D882
Sekant Modülü MD – 1% Sekant	MPa	210	ASTM D882
Sekant Modülü TD – 1% Sekant	MPa	230	ASTM D882
Elmendorf Yırtılma Mukavemeti MD	g	150	ASTM D1922
Elmendorf Yırtılma Mukavemeti TD	g	120	ASTM D1922
Parlaklık	45°	63	ASTM D2457
Pusluluk (haze)	%	6,1	ASTM D1003

2.1.2 Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen (LLDPE)

LLDPE numunesi Exxon Mobil firmasından granül formunda temin edilmiştir. Özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) teknik özellikleri

	Birim	Değer	Standart
Yoğunluk	g/cm ³	0,918	ASTM D1505
MFI (190°C/2,16kg)	g/10 dk	2,8	ASTM D1238
Erime Aralığı, DSC pik	°C	120	ExxonMobil Method
MD Çekme Mukavemeti (at Break)	MPa	50	ASTM D882
TD Çekme Mukavemeti (at Break)	MPa	23	ASTM D882
MD Kopma Uzaması	%	530	ASTM D882
TD Kopma Uzaması	%	840	ASTM D882
Sekant Modülü MD – 1% Sekant	MPa	140	ASTM D882
Sekant Modülü TD – 1% Sekant	MPa	150	ASTM D882
Elmendorf Yırtılma Mukavemeti MD	g	40	ASTM D1922
Elmendorf Yırtılma Mukavemeti TD	g	40	ASTM D1922
Parlaklık	45°	95	ASTM D2457
Pusluluk	%	1,7	ASTM D1003

2.1.3 Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE)

HDPE numunesi Dow Chemical firmasından granül formunda temin edilmiştir. Özellikleri Çizelge 2.3’te verilmiştir.

Çizelge 2.3 Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) teknik özellikleri

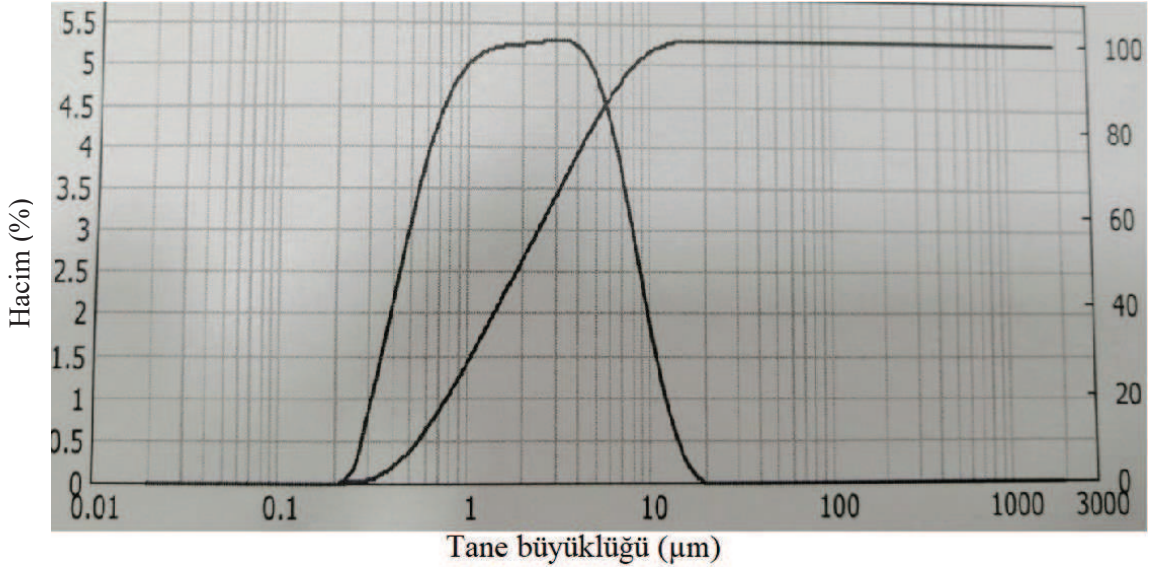
	Birim	Değer	Standart
Yoğunluk	g/cm ³	0,955	ASTM D792
MFI (190°C/2,160 kg)	g/10dk	4,0	ISO 1133
Çekme Mukavemeti	MPa	25	ASTM D638
Akma (yield), Basınçla kalıplama			
Çekme Mukavemeti	MPa	27	ASTM D638
Akma (yield), Basınçla kalıplama			
Çekme Uzaması	%	>1600	ASTM D638
Kopma (break), Basınçla kalıplama			
Eğilme Modülü (flexural modulus) %2 Sekant	MPa	850	ASTM D790
Çekmeli Çarpma Dayanımı (Tensile Impact Strength)	kJ/m ²	85	ASTM D1822
Basınçla kalıplama			
Sertlik (Shore D, basınçla kalıplama)		65	ISO 868
Vicat Yumuşama Noktası	°C	128	ISO 307/A

2.1.4 Kalsiyum Karbonat (CaCO₃)

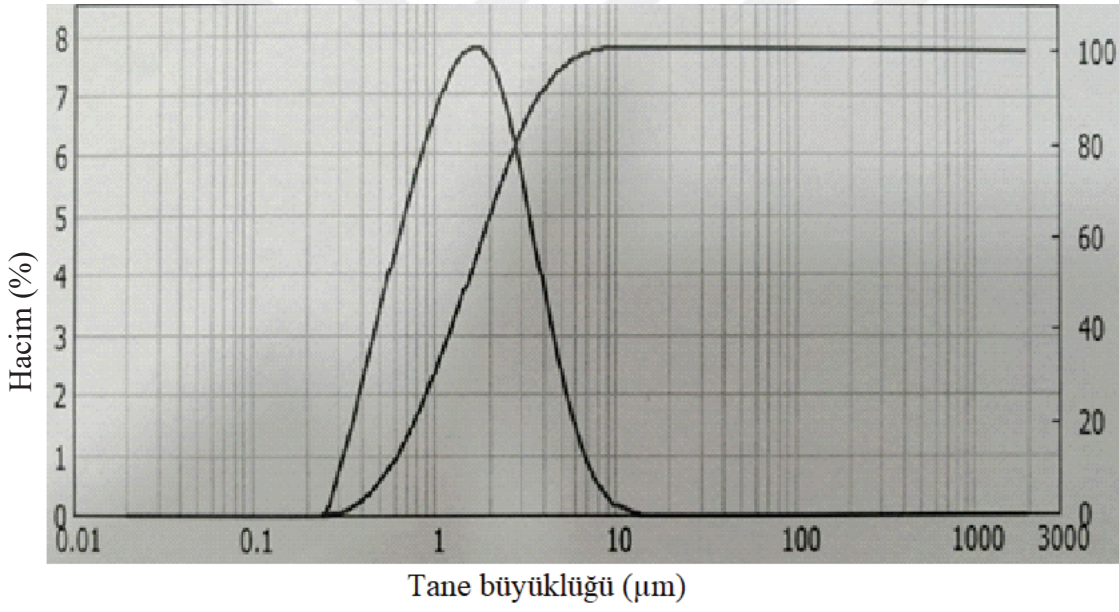
1,2 ve 3 µ ortalama tanecik boyut dağılımına sahip kalsit numuneleri Esen Kalsit firmasından toz formunda temin edilmiştir. Özellikleri Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4 Kalsiyum karbonatın (CaCO₃) teknik özellikleri

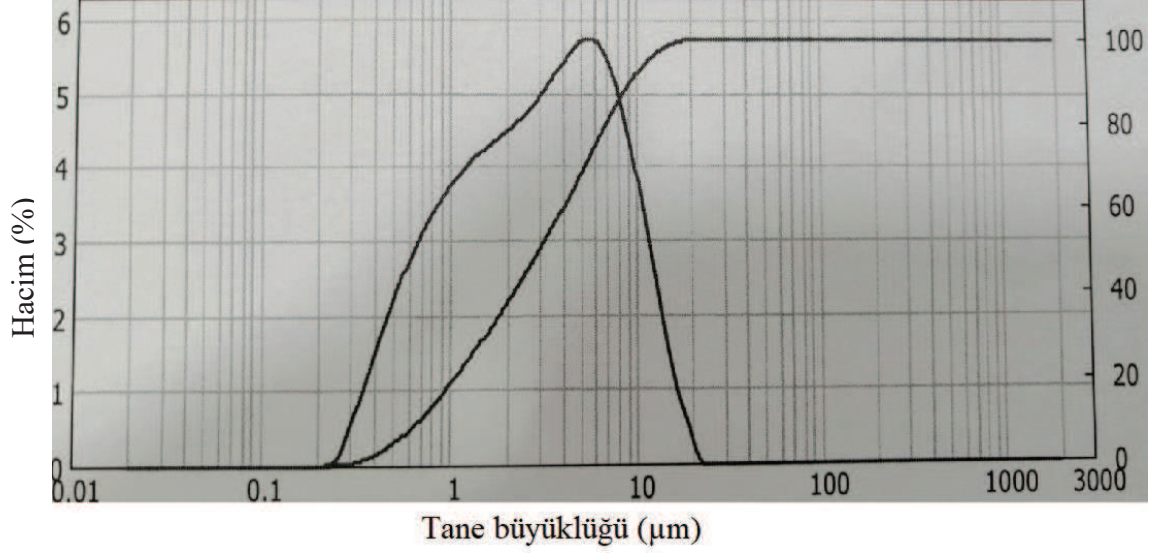
	Birim	1µ kalsit	2µ kalsit	3µ kalsit
D50 Ortalama Tane Boyutu	µm	1,52	2,02	3,02
D97 En Büyük Tane Boyutu	µm	5,67	6,82	9,52



Şekil 2.1 1μ kalsit numunesi için tane boyut dağılım grafiği



Şekil 2.2 2μ kalsit numunesi için tane boyut dağılım grafiği



Şekil 2.3 3µ kalsit numunesi için tane boyut dağılım grafiği

2.1.5 Antioksidan

İki tane antioksidan kullanılmıştır. Numuneler Songwon firmasından toz halinde tedarik edilmiştir. Antioksidanların özellikleri Çizelge 2.5 ve Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.5 Primer antioksidanın teknik özellikleri

	Birim	Değer
Erime Aralığı	°C	110-125
Kül	%	Max 0,10
Uçucu Kaybı	%	Max 0,50
Çözelti Rengi 425 nm	%	Min 95,0
Çözelti Rengi 500 nm	%	Min 98,0
Ayar (assay)	%	Min 98,0
Safılık	%	Min 95,0

Çizelge 2.6 Sekonder antioksidanın teknik özellikleri

	Birim	Değer
Erime Aralığı	°C	181-187
Uçucu Kaybı	%	Max 0,30
Çözelti Rengi 425 nm	%	Min 98,0
Çözelti Rengi 500 nm	%	Min 98,0
Ayar (assay)	%	Min 99,0
Asit Değeri	mgKOH/g	Max 0,30
2,4-Di tert bütül peroksit (DTBP) İçeriği	%	Max 0,25

2.1.6 Kalsiyum Stearat (CaSt)

Kalsiyum stearat numunesi Baerlocher firmasından toz halinde tedarik edilmiştir. Özellikleri Çizelge 2.7’de verilmiştir.

Çizelge 2.7 Kalsiyum stearat teknik özellikleri

	Birim	Değer
Kül	%	%9,2-10,2
Serbest Yağ Asidi	%	Max %0,5
Nem	%	Max %3,0
Erime Aralığı	°C	150-160
45 µm’de elek üstü kalıntısı (325 meş)	%	Max %1,0
Filtrason İndeksi	bar/kg	Max 18

2.1.7 PE Wax

PE Wax numunesi Alsa Kimya firmasından toz formunda tedarik edilmiştir. Özellikleri Çizelge 2.8’de verilmiştir.

Çizelge 2.8 PE wax teknik özellikleri

	Birim	Değer	Standart
Hacimsel yoğunluk (bulk density) (20°C)	gr/dm ³	500±25	ISO R 60
Yoğunluk (120 °C)	gr/dm ³	950±25	ISO R 60
Erime Aralığı	°C	100±10	ASTM D-3418
Asit Değeri	mgKOH/gr	0	ASTM D-1386 ISO 2114
Vizkozite (130°C, Brookfield)	santipoises (cps)	20±10	DIN 53018
Kül (750 °C)	%	0,01	
Vicat Penetrasyon Test(A*0,1 mm, 25 °C)	mm	5,0±1,0	ASTM 13221-10

2.1.8 Masterbatch

Masterbatch numunesi Schulman firmasından granül formunda tedarik edilmiştir. Özellikleri çizelge 2.9’da verilmiştir.

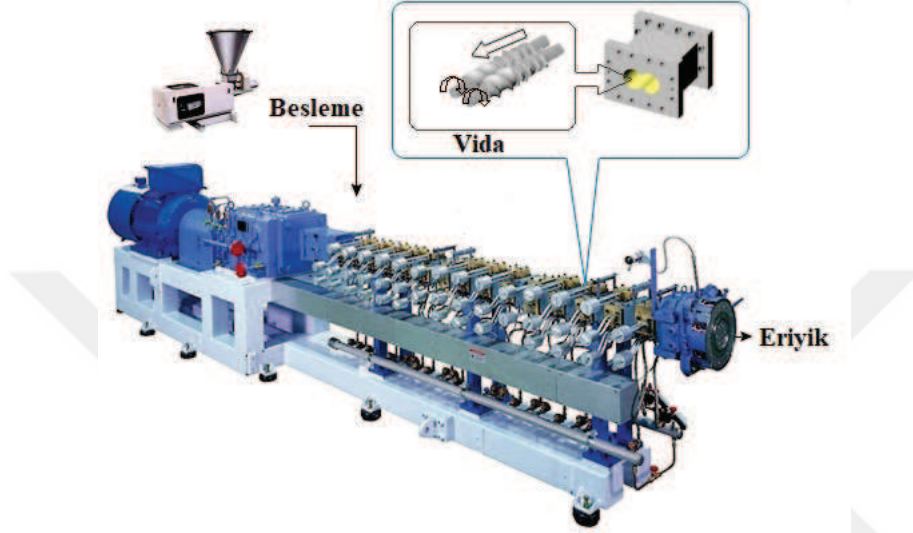
Çizelge 2.9 Masterbatch teknik özellikleri

	Birim	Değer
Eriyik Akış İndeksi (190°C/2,16 kg)	g/10 dk.	10,9
Hacimsel Eriyik Akış Hızı (190°C/2,16 kg)	cm ³ /10 dk	6,6
Kül (600 °C)	%	69,9
Hacimsel yoğunluk (bulk density)	kg/m ³	1192
Nem	ppm	232

2.2 Cihazlar

2.2.1 Su Altı Kesim Kompaund Üretimi (Underwater Pelletizing Process)

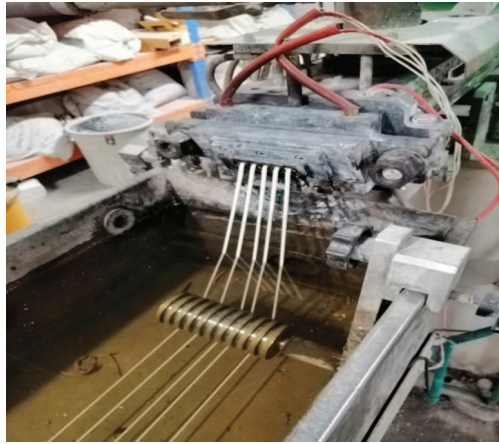
Telasis Tekstil’de bulunan Coperion marka 72 L/D oranına sahip çift vidalı su altı kesim (underwater pelletizing process) kompaund makinesi kullanılarak kompaund üretimi yapılmıştır. Su altı kesim kompaund üretim prosesi şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4 Su altı kesim kompaund üretim prosesi

2.2.2 Havuzlu Kesim Kompaund Üretimi (Strand Pelletizing Process)

Polipro Plastik’te bulunan Werner Pflleider markalı 48 L/D oranına sahip çift vidalı havuzlu kesim (strand pelletizing process) kompaund makinesi kullanılarak kompaund üretimi yapılmıştır. Havuzlu kesim kompaund üretim prosesi şekil 2.5’de verilmiştir.



Şekil 2.5 Havuzlu kesim kompaund üretim prosesi

2.2.3 Cast Film Ekstrüzyonu

Pelsan Tekstil’de bulunan Omipa markalı 33 L/D oranına sahip cast film hattında film üretimi gerçekleştirilmiştir. Cast film prosesi şekil 2.6’da verilmiştir.



Şekil 2.6 Cast film ekstrüzyon prosesi

2.2.4 Şişirme Film Ekstrüzyonu (Blown Film)

Pelsan Tekstil’de bulunan Lab Tech markalı 30 L/D oranına sahip blown film makinesi kullanılarak film üretimi gerçekleştirilmiştir. Şişirme film ekstrüzyon prosesi şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.7 Prototip şişirme film (blown film) ekstrüzyonu

2.2.5 Çekme Kopma Testi

Pelsan Tekstil’de bulunan Zwick markalı çekme kopma test cihazı ile filmlere mekanik testler uygulanmıştır. Çekme kopma test cihazı şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.8 Çekme kopma test cihazı

2.2.6 Su Buharı Geçirgenlik Hızı Testi (WVTR)

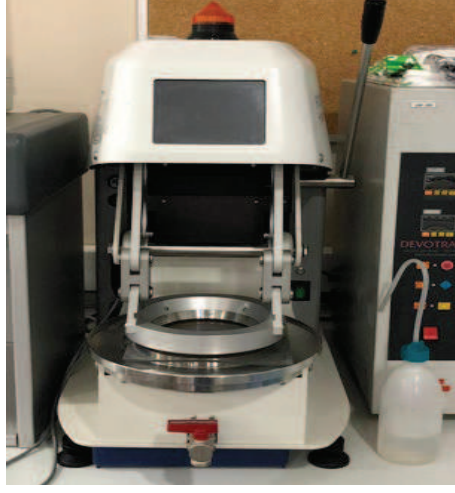
Pelsan Tekstil’de bulunan Mocon markalı Su buharı geçirgenlik hızı test cihazı kullanılarak filmlerin su buharı geçirgenlik özelliklerine bakılmıştır. Su buharı geçirgenlik hızı test cihazı şekil 2.9’da verilmiştir.



Şekil 2.9 Su buharı geçirgenlik hızı test cihazı (WVTR)

2.2.7 Hydrohead Testi (Sızdırmazlık)

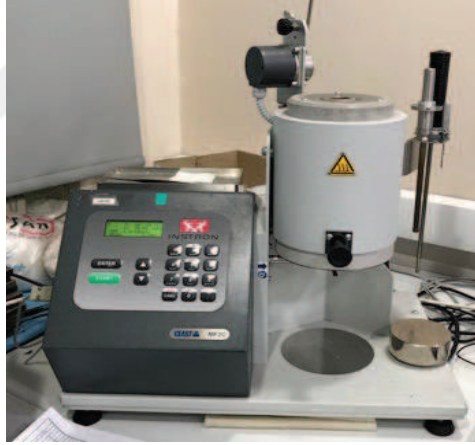
Pelsan Tekstil’de bulunan Textest markalı hydrohead cihazı ile filmlere sızdırmazlık testleri yapılmıştır. Hydrohead test cihazı şekil 2.10’da verilmiştir.



Şekil 2.10 Hydrohead test cihazı (sızdırmazlık)

2.2.8 Eriyik Akış İndeksi Testi (MFI)

Pelsan Tekstil’de bulunan Instron markalı MFI cihazı ile filmlerin eriyik akış özellikleri incelenmiştir. MFI test cihazı şekil 2.11’de verilmiştir.



Şekil 2.11 Mfi test cihazı



3. TARTIŞMA ve SONUÇ

3.1 Kalsit Türüne Göre Değerlendirilmesi

%70 Kalsit içeren HDPE bazlı 3 farklı kompaund yapıldı.

1,2 ve 3µ boyutlarına sahip 3 farklı tanecik boyutuna sahip kalsit kullanıldı.

Çizelge 3.1 HDPE bazlı kompaund formülasyonu

Hammaddeler	Numune 1 (%)	Numune 2 (%)	Numune 3 (%)
HDPE	28,5	28,5	28,5
1 µ kalsit	70	-	-
2 µ kalsit	-	70	-
3 µ kalsit	-	-	70
PE Wax	0,7	0,7	0,7
Kalsiyum Stearat (CaSt)	0,5	0,5	0,5
Primer Antioksidan	0,1	0,1	0,1
Sekonder Antioksidan	0,2	0,2	0,2

Çizelge 3.2 HDPE bazlı kompaund test sonuçları

	Birim	Numune 1	Numune 2	Numune 3
Nem	%	0,06	0,04	0,04
Kalsit Oranı	%	69,9	69,7	69,9
MFI	g/10dk	1,732	1,741	1,636
Yoğunluk	g/10cm ³	1,708	1,714	1,708

Üretilen HDPE bazlı kompaundlar kullanılarak cast film üretildi.

Çizelge 3.3 HDPE bazlı kompaund için cast film formülasyonu

Hammaddeler	Numune 1 (%)	Numune 2 (%)	Numune 3 (%)
LDPE	29	29	29
LLDPE	15	15	15
HDPE	33	33	33
Masterbatch (MB)	3	3	3
Kompaund	20	-	-
Kompaund	-	20	-
Kompaund	-	-	20

Çizelge 3.4 HDPE bazlı kompaund için cast film üretimi test sonucu

	Birim	Numune 1	Numune 2	Numune 3
Gramaj (basis weight)	g/m ²	19,2	19,3	19,4
MD Çekme Mukavemeti	N	18,1	16,8	15,8
TD Çekme Mukavemeti	N	9,3	8,5	8,2
MD Kopma Uzaması	%	318,6	195,2	144,1
TD Kopma Uzaması	%	546,6	534,1	519,1
Hydrohead	Milimetre su sütunu (mmH ₂ O)	700	650	600
Sürtünme Katsayısı (COF)	N	1,26	1,24	1,26
Su Buharı Geçirgenlik Hızı (WVTR)	gm/(m ² - gün)	0	0	0

Daha sonra %70 kalsit içeren LLDPE bazlı 3 farklı kompaund yapıldı. 1,2 ve 3 μ boyutlarına sahip 3 farklı kalsit türü kullanıldı.

Çizelge 3.5 LLDPE bazlı kompaund formülasyonu

Hammaddeler	Numune 1 (%)	Numune 2 (%)	Numune 3 (%)
LLDPE	28,5	28,5	28,5
1 μ kalsit	70	-	-
2 μ kalsit	-	70	-
3 μ kalsit	-	-	70
PE Wax	0,7	0,7	0,7
CaSt	0,5	0,5	0,5
Primer Antioksidan	0,1	0,1	0,1
Sekonder Antioksidan	0,2	0,2	0,2

Çizelge 3.6 LLDPE bazlı kompaund üretimi test sonucu

	Birim	Numune 1	Numune 2	Numune 3
Nem	%	0,09	0,08	0,08
Kalsit Oranı	%	69,7	69,7	69,8
MFI	g/10dk	0,504	0,491	0,502
Yoğunluk	g/10cm ³	1,670	1,662	1,668

Üretilen LLDPE bazlı kompaundlar kullanılarak blown film üretildi.

Çizelge 3.7 LLDPE bazlı kompaund için blown film formülasyonu

Hammaddeler		Numune 1 (%)	Numune 2 (%)	Numune 3 (%)
LLDPE		65	65	65
Kompaund	1 µ kalsitli kompaund	32	-	-
Kompaund	2 µ kalsitli kompaund	-	32	-
Kompaund	3 µ kalsitli kompaund	-	-	32
MB		3	3	3

Çizelge 3.8 LLDPE bazlı kompaund için blown film üretimi test sonuçları

	Birim	Numune 1	Numune 2	Numune 3
Gramaj (basis weight)	g/m ²	19	19	19
MD Çekme Mukavemeti	N	30,8	28	26,7
TD Çekme Mukavemeti	N	13,7	13,3	11,9
MD Kopma Uzaması	%	367,3	365,1	344,2
TD Kopma Uzaması	%	704,3	688,3	662,8
Hydrohead	Milimetre su sütunu (mmH ₂ O)	695	665	600
COF	N	1,02	1,03	1,02
Su Buharı Geçirgenlik Hızı (WVTR)	gm/(m ² -gün)	0	0	0

%70 kalsit içeren LDPE bazlı kompaund yapıldı. 1 μ boyutuna sahip kalsit kullanıldı.

Çizelge 3.9 LDPE bazlı kompaund formülasyonu

Hammaddeler	Numune 1 (%)
LDPE	28,5
1 μ kalsit	70
PE Wax	0,7
CaSt	0,5
Primer Antioksidan	0,1
Sekonder Antioksidan	0,2

Çizelge 3.10 LDPE bazlı kompaund üretimi test sonucu

	Birim	Numune 1
Nem	%	0,07
Kalsit Oranı	%	69,7
MFI	g/10dk	3,2
Yoğunluk	g/10cm ³	1,67

Üretilen LDPE bazlı kompaundlar kullanılarak cast film üretildi.

Çizelge 3.11 LDPE bazlı kompaund üretimi için cast film formülasyonu

Hammaddeler	Numune 1 (%)	
LDPE	29	
LLDPE	15	
HDPE	33	
Kompaund	1 µ kalsitli kompaund	20
MB	3	

Çizelge 3.12 LDPE bazlı kompaund için film üretimi test sonucu

	Birim	Numune 1
Gramaj (basis weight)	g/m ²	19,1
MD Çekme Mukavemeti	N	16,6
TD Çekme Mukavemeti	N	8,6
MD Kopma Uzaması	%	244,1
TD Kopma Uzaması	%	501
Hydrohead	Milimetre su sütunu (mmH ₂ O)	600
COF	N	1,02
Su Buharı Geçirgenlik Hızı (WVTR)	gm/(m ² -gün)	0

3.2 Üretim Prosesine Göre Değerlendirilmesi

Cast ve blown film hattında yapılan denemelerin test sonuçlarına göre; 2 hatta da en iyi mekanik sonuçlar 1µ kalsit ile kompaund ile üretilen filmlerde görülmüştür.

Cast ve blown film teknolojisi olarak kıyaslama yapacak olursak blown film teknolojisi ile daha yüksek test sonuçları elde edilmiştir. Karşılaştırma tabloları aşağıdaki gibidir:

Çizelge 3.13 Cast film ve blown film üretimi formülasyon karşılaştırma

	Cast Film	Blown Film
Polimer (%)	84	75,5
Kalsit (%)	14	22,5
TiO ₂ (%)	2	2

Çizelge 3.14 Cast film ve blown film üretimi test sonuçları karşılaştırma

	Birim	Cast Film	Blown Film
		HDPE Bazlı Kompaund İle Yapılan Deneme	LDPE Bazlı Kompaund İle Yapılan Deneme
			LLDPE Bazlı Kompaund İle Yapılan Deneme
Gramaj (basis weight)	g/m ²	19,2	19,1
MD Çekme Mukavemeti	N	18,1	16,6
TD Çekme Mukavemeti	N	9,3	8,6
MD Kopma Uzaması	%	318,6	244,1
TD Kopma Uzaması	%	546,6	501
Hydrohead	Milimetre su sütunu (mmH ₂ O)	700	600
COF	N	1,26	1,02
Su Buharı Geçirgenlik Hızı (WVTR)	gm/(m ² -gün)	0	0

1, 2, 3 μ tanecik boyutuna sahip kalsitler kullanılarak LDPE, LLDPE ve HDPE polimerleri ile kompaund yapılıp film üretimi gerçekleştirilmiştir.

Hedeflenen MD ve TD mukavemet değerlerine 1 μ tanecik boyutu dağılımına sahip kalsit ile ulaşılmıştır. D50 ve D90 değerleri büyüdükçe mekanik özelliklerinde düşüş gözlenmiştir.

Blown film teknolojisiyle üretilen film numunelerinin cast film üretim teknolojisine göre üretilen filmlere göre mekanik özellikleri daha iyidir. MD ve TD yönündeki çekme mukavemeti ve kopma uzama değerleri daha yüksektir.

Filmin 1 μ kalsit (D50) kullanılarak ve blown film hattında üretilmesine karar verilmiştir.

Deneme sonucu ortaya çıkan filmler müşterimiz tarafından denenmiş ve onaylanmıştır. 2019 Mayıs ayı içerisinde sipariş alınmış ve seri üretime geçilmiştir.

ÖNERİLER

Polietilen kalsit dolgulu filmlerde mekanik özellik iyileştirmek için tanecik boyut dağılımı daha küçük kalsitler tercih edilebilir (0,1-1 μ). D97'si 1 μ olan bir kalsitle bu çalışma tekrarlanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] C. Dobbin, Handbook of industrial polyethylene and technology, in: M.A. Spalding, A. M. Chatterjee (Eds.), An Industrial Chronology of Polyethylene, Scrivener Publishing LLC, Beverly, 2018, pp. 4-5.
- [2] A. J. Peacock, Handbook of Polyethylene Structures Properties and Applications, tenth ed., Marcel Dekker Inc., New York, 2000.
- [3] Mühendislik Plastikleri, Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen http://besergil.cbu.tr/9_muh_plast_UHMWPE.pdf, 2019.
- [4] Polymer Properties Database, Medium-density polyethylene (MDPE) properties and applications. <http://polymerdatabase.com/Polymer%Brands/MDPE.html>, 2019
- [5] M. Uçurum, Kaplı kalsit üretimi ve ürün özellikleri, Yer Altı Kaynakları Dergisi. 6 (2014) 1-10.
- [6] K. Yurdakul, Kalsiyum karbonat (CaCO_3) dolgulu polietilen filmlerin hazırlanması ve geçirgenlik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi 305337 (2011) 23-28.
- [7] J. Fink, Handbook of industrial polyethylene and technology, in: M.A. Spalding, A. M. Chatterjee (Eds.), Lubricants of Polyethylene, Scrivener Publishing LLC, Beverly, 2018, pp. 878-882.
- [8] Polymer Properties Database, Antioxidants. <http://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/MDPE.html>, 2019
- [9] R. Shanks, Handbook of plastic films, in: E. M. Abdel Bary (Ed.), Technology of Polyolefin Film Production, Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2003, pp. 5-10.
- [10] R. Shanks, Handbook of plastic films, in: E.M. Abdel Bary (Ed.), Technology of Polyolefin Film Production, Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2003, pp. 19-30.

- [11] S. R. Malkan, Handbook of industrial polyethylene and technology, in: M. A. Spalding, A. M. Chatterjee (Eds.), Textile, Hygiene, Health, and Geosynthetic Applications of Polyethylene, Scrivener Publishing LLC, 2018, pp. 1190.
- [12] R. Shanks, Handbook of plastic films, in: E.M. Abdel Bary (Ed.), Technology of Polyolefin Film Production, Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2003, pp. 16-17.
- [13] H. Kim, M. A. Spalding, K. A. Koppi, W. Hobson, J. Dooley, Handbook of industrial polyethylene and technology, in: M.A. Spalding, A. M. Chatterjee (Eds.), Cast Film Extrusion of Polyethylene, Scrivener Publishing LLC, pp. 412-413.
- [14] T. I. Butler, Handbook of industrial polyethylene and technology, in: M. A. Spalding, A. M. Chatterjee (Eds.), Blown Film Processing, Scrivener Publishing LLC, pp. 382-384.
- [15] S. Uyanık, P. D. Baykal, Bebek bezi üretimi, Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 31(2), Aralık, 327-341.
- [16] E. O. Gündüz, Bebek bezlerinin performansını etkileyen özelliklerinin araştırılması ve performans özelliklerinin karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi 504773 (2018) 8-15.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Büşra Kepez
Doğum Yeri ve Tarihi: Mersin 13/09/1994
E-Posta: buskepez@gmail.com
Lisans: Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

B. Kepez, A. İzmit, H. Yıldırım, Nefes Almayan Polietilen Filmin Mekanik Özelliklerinin İyileştirilmesi, 31. Ulusal Kimya Kongresi, 2019, İstanbul, Türkiye